Применение барьерного коронного разряда постоянного напряжения для обработки полимерных пленок

Б.Б. Балданов, А.П. Семенов, Ц.В. Ранжуров

Институт физического материаловедения СО РАН
670047 Улан-Удэ, Россия
e-mail: ts_ranjurov@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-143-147

Установлено, что обработка поверхности пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ) слаботочным поверхностным разрядом отрицательной короны постоянного напряжения, возбуждаемой металлическим острием над плоскостью покрытой диэлектриком, приводит к существенному улучшению контактных свойств поверхности полимера и увеличению работы адгезии.

Введение

Обладая уникальными физическими и химическими свойствами, фторсодержащие полимеры характеризуются низкими значениями поверхностной энергии и, как следствие, плохо смачиваются жидкостями, не склеиваются, имеют низкую адгезию к напыленным слоям металлов. Для расширения области применения полимерных материалов необходимо улучшение контактных свойств, поскольку в целом ряде технических приложений предполагается закрепление полимерной пленки на различных подложках.

Одним из наиболее эффективных и технологичных методов улучшения контактных свойств поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной неравновесной плазмы [1]. При этом важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов является то, что изменениям подвергается только поверхность полимера и тонкий поверхностный слой толщиной $10\text{--}10^3$ нм [2]. Структурно-химические превращения в поверхностном слое, вызванные воздействием плазмы, ведут к изменениям электрофизических, физико-механических, оптических и других свойств поверхности полимера [3–8].

Однако, несмотря на целый ряд достигнутых положительных эффектов взаимодействия системы плазма-полимер, реализованных в промышленности, механизм и соответственно технология

плазменной обработки полимеров разработаны недостаточно.

Целью данной работы является изучение влияния воздействия плазмы слаботочного поверхностного разряда на контактные свойства пленок политетрафторэтилена.

1. Методика эксперимента

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания θ , которые определяли по методу лежащей капли (точность $\pm 1^\circ$) с помощью микроскопа по двум рабочим жидкостям – дистиллированной воде и глицерину.

Рис. 1. Схема измерения поверхностного потенциала методом вибрирующего электрода: 1 – вибрирующий электрод; 2 – электрет; 3 – неподвижный электрод; 4 – осциллограф; 5 – источник питания

Величины углов смачивания определялись с помощью программного пакета DropSnake – LB-ADSA. На основании полученных результатов по методу Оуэнса-Вендта [9] рассчитывали полную поверхностную энергию γ , ее полярный γ^p и дисперсионный γ^d компоненты. Для расчетов использовали величины работы адгезии, полученные на основании экспериментальных значений краевого угла смачивания и формулы Дюпре–Юнга.

Рис. 2. Отрицательный коронный разряд с диэлектрическим барьером

Измерение поверхностного потенциала полимерных электретов проводилось методом динамического конденсатора, рис. 1. Измерения сопротивления отслаиванию A были проведены методом Т-теста [10]. Топография поверхности полимерных пленок исследовалась с помощью электронного микроскопа SEM TM-1000 с системой микроанализа Hitachi TM-1000. Состав исходных и модифицированных пленок ПТФЭ получены с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV JEOL с системой микроанализа INCA Energy 350, Oxford Instruments.

В режиме плазменного контрагированного разряда поверхность диэлектрика практически полностью заполняется поверхностным разрядом, состоящим из множества стримеров различного диаметра и диффузной плазмы,

заполняющей пространство между стримерами, рис. 2 [11].

2. Результаты и обсуждение

Для получения количественных данных по изменению адгезионных характеристик [12] тонких пленок ПТФЭ были проведены измерения сопротивления отслаиванию A методом Т-теста для исходных и модифицированных в комбинированном разряде.

Рис. 3. Измерение сопротивления отслаивания (A) от исходной (1) и модифицированной (2) поверхности ПТФЭ: а – схематическое изображение Т-теста на отслаивание; б – $I = 750$ мкА, $t = 10$ мин.

Из данных, приведенных на рис. 3 видно, что исходная пленка ПТФЭ (1) имеет низкое сопротивление отслаиванию в системе Scotch/полимер. Модификация тонких пленок ПТФЭ в плазме поверхностного разряда позволило существенно увеличить значение

сопротивления отслаиванию A в системе Scotch/полимер.

Исследовано влияние обработки поверхности пленок ПТФЭ поверхностным разрядом на электретные свойства полимера. Под воздействием неравновесной плазмы поверхностного разряда в пленках ПТФЭ наблюдается образование стабильного электретного состояния, связанное с инжекцией в поверхностные слои материала электронов из плазмы и их локализацией в ловушках [13]. После модификации поверхности в

Рис. 4. Зависимость спада относительного потенциала поверхности электрета V/V_0 от времени хранения t

Рис. 5. Зависимость плотности поверхностного заряда σ от времени хранения t : 1 – $I = 10$ мкА; 2 – $I = 30$ мкА

разряде на плоском аноде значение поверхностного потенциала V_0 составляет в среднем – 850 В, что соответствует эффективной поверхностной плотности

локализованного отрицательного заряда $\sigma \sim -26$ нКл/см². Данный заряд достаточно стабилен, о чем свидетельствуют данные, представленные на рис. 4 и 5.

Для характеристики свойств обработанной поверхности полимерных пленок ПТФЭ в плазме слабotoчного поверхностного разряда использовали величины краевых углов смачивания θ (дистиллированная вода и глицерин). В табл. 1 представлены поверхностные характеристики исследованных пленок ПТФЭ до и после воздействия слабotoчного поверхностного разряда. Как видно, поверхность исходного образца ПТФЭ характеризуется сравнительно высокими значениями угла смачивания и низкой поверхностной энергией $\gamma = 21$ мДж/м².

Рис. 6. Поверхность исходного (а) и модифицированного (б) ПТФЭ. Увеличение $1,5 \cdot 10^3$

В результате воздействия поверхностного разряда поверхность

исследованных пленок становится гидрофильной и характеризуется низкими значениями углов смачивания (табл. 1), существенно возрастает величина работы

адгезии W_a и поверхностная энергия γ , основные изменения происходят за счет многократного увеличения полярной компоненты γ^p .

Таблица 1. Значения краевых углов смачивания, работы адгезии и поверхностной энергии пленки ПТФЭ

Полимер	Состояние	θ , град		W_a , мДж/м ²		γ , мДж/м ²		
		вода	глицерин	вода	глицерин	γ	γ^p	γ^d
ПТФЭ	Исходный	102	90	55,7	63,4	21,0	0,7	20,3
	Модифицированный	67	63	101,2	92,2	35,2	22,4	12,8

Кроме того, под воздействием поверхностного разряда наблюдается изменение рельефа поверхности образца, заключающееся в росте его шероховатости. Микрофотография поверхностей исходного и обработанных в плазме поверхностного разряда образцов пленок ПТФЭ представлены на рис. 6. В отличие от исходной поверхности ПТФЭ, возникновение микрообразований на поверхности пленки после модифицирования в плазме поверхностного разряда приводит к увеличению шероховатости поверхности ПТФЭ [5]. Анализ микроструктуры поверхности образцов показывает, что шероховатость поверхности растет с увеличением времени обработки.

снижается до 1.55. Это обстоятельство свидетельствует о том, что произошла деструкция полимера, обеднение поверхности фтором.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют, что обработка поверхности пленок ПТФЭ слаботочным поверхностным разрядом приводит к существенному улучшению контактных свойств и увеличению работы адгезии. Экспериментально установлено увеличение силы отслаивания в системе Scotch/полимер для модифицированных образцов.

Литература

Таблица 2. Характеристики поверхности исходных и обработанных в плазме пленок ПТФЭ

ПТФЭ	Атомное отношение, %		
	F	C	F/C
Исходный	66,12	33,88	1,95
Модифицированный	60,72	39,28	1,55

Для ПТФЭ при обработке поверхностным разрядом отмечается увеличение процентного содержания углерода C и уменьшение процентного содержания фтора F , табл. 2. Воздействие плазмы поверхностного разряда существенно изменяет химический состав на поверхности ПТФЭ. В исходных образцах ПТФЭ отношение $F/C \sim 1.95$, после плазменной обработки величина F/C

[1]. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. / Под ред Фортова В.Е. Вводный том IV. // Гильман А.Б. Взаимодействие химически активной плазмы с поверхностью полимерных материалов. М.: Наука. 2000. С. 393-399.

[2]. Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 20-26.

[3]. Гильман А.Б., Потапов В.К. // Прикладная физика. 1995. №3-4. С. 14-21.

[4]. Рычков А.А., Малыгин А.А., Трифонов С.А., Рычков Д.А. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. №2. С. 280-284.

[5]. Pelagade S.M., Singh N. L., Rane R. S., Mukherjee S., Deshpande U.P., Ganesan V., Shripathi T. // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. 2012. No. 2. P. 132-136.

[6]. Kim S.R. // Journal of Applied Polymer Science, 2000. V. 77. No. 9. P. 1913-1920.

[7]. Guzman L., Man B.Y., Miotello A. // Thin Solid Film. 2002. V. 420. P. 565-570.

[8]. Njatawidjaja E., Kodama M., Matsuzaki K. // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201. No. 3-4. P. 699-706.

[9]. Owens D., Wendt R. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741–1747.

[10]. Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 569-572.

[11]. Дандарон Г.-Н.Б., Балданов Б.Б. // Физика плазмы, 2007. Т. 33. № 3. С. 273-279.

[12]. Jie-Rong C., Wakida T. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. No. 13. P. 1733-1739.

[13]. Шемякин И.А., Королев Ю.Д., Касьянов В.С., Гейман В.Г., Болотов А.В., Франц О.Б., Ландль Н.В. // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57. №10/3. С. 312-316.