

УДК: 621.315.592; 539.141:537.868.531

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИФТОРОЛЕФИНОВ
В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА****М.С. Пискарев, М.Р. Батуашвили, М.Ю. Яблоков, А.Б. Гильман, А.А. Кузнецов**

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

E-mail: plasma@ispm.ru

Аннотация

Исследовано воздействие тлеющего низкотемпературного разряда постоянного тока на модифицирование поверхностных свойств пленок полифторолефинов. Характеристики поверхностных свойств модифицированных пленок были исследованы посредством измерений угла смачивания, XPS, FTIR-спектроскопии и Т-испытаний. Было показано, что обработка разрядом постоянного тока полифторолефинов приводит к значительному уменьшению углов смачивания, улучшению свойств адгезии и появлению новых кислород-содержащих групп. Предложен механизм взаимодействия между разрядом постоянного тока и поверхностью пленок полифторолефинов.

Ключевые слова: пленки, тлеющий разряд, плазма, спектроскопия

Введение

Полифторолефины (ПФО) находят широкое применение в электротехнике, микроэлектронике, космической технике, медицине. Области использования ПФО обусловлены сочетанием высоких диэлектрических характеристик, термо- и химической стойкости, низкого коэффициента трения, биосовместимости. Отличительной чертой ПФО является также крайне низкая поверхностная энергия и как следствие плохие контактные свойства по отношению к другим материалам. Для ряда применений требуется обеспечить хороший адгезионный контакт ПФО по отношению к металлам, полимерным связующим и другим материалам. Для улучшения контактных свойств поверхности ПФО используют химическое травление [1], а также воздействие газовых разрядов:

- коронного [2],
- диэлектрического барьерного разряда [3],
- ВЧ-разряда (13.56 МГц) [4],
- СВЧ-разряда (2.45 ГГц) [5],
- НЧ-разряда (50 Гц) [6].

В виду химической инертности, обусловленной прочностью связи С-Ф, ПФО трудно поддаются поверхностному модифицированию и на сегодняшний день, например, пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) в промышленности обрабатываются только химическим методом, несмотря на неудобства, связанные с

использованием растворителей и агрессивных сред. Наиболее современным и экологически чистым способом улучшения контактных свойств ПФО является воздействие низкотемпературной плазмы (НТП), но на сегодняшний день обработка ПФО в газовых разрядах не позволяет достичь результатов, сравнимых по эффективности модифицирования и сохранности модифицированных свойств при хранении с химическим способом обработки.

Таким образом, актуальной является задача оптимизации процесса обработки ПФО в НТП для эффективного модифицирования их поверхностных свойств. В данной работе было исследовано воздействие тлеющего разряда постоянного тока на поверхностные свойства пленок ПФО в зависимости от параметров разряда, положения образца относительно электродов, химической структуры полимера.

Результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования использовали пленки ПФО:

- ✓ ПТФЭ,
- ✓ сополимер тетрафторэтилена с гексафтопропиленом (Ф4МБ),
- ✓ сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом (Ф42),
- ✓ сополимер тетрафторэтилена с этиленом (Ф40),
- ✓ поливинилиденфторид (ПВДФ) и
- ✓ сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом (Ф62).

Методика обработки пленок в разряде постоянного тока подробно описана в [7].

Изменение свойств поверхности характеризовали значениям краевого угла смачивания (Θ), которые определяли гониометрическим методом (точность $\pm 1^\circ$) по двум рабочим жидкостям – воде (бидистиллят) и

глицерину. На основании полученных результатов согласно методике [8] рассчитывали величину полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов. На рис.1 представлена зависимость изменения величины Θ пленки ПТФЭ от времени обработки (t).

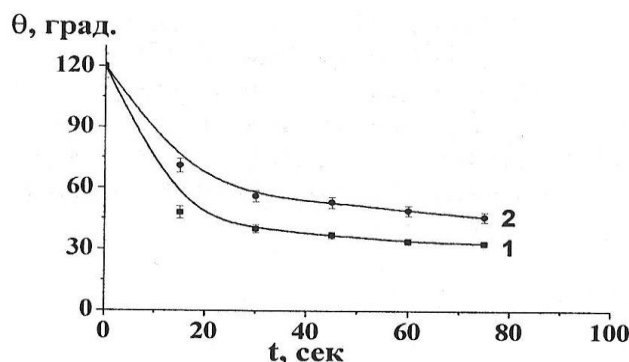


Рис. 1 – Зависимость Θ для пленки ПТФЭ от времени обработки в разряде постоянного тока ($I=50$ мА) на аноде (1) и катоде (2)

Видно, что основные изменения Θ при обработке как на аноде (1), так и на катоде (2), происходят в течение первых 30 с, затем Θ уменьшается незначительно и достигает минимального значения ($\Theta = 33^\circ$ на аноде и $\Theta = 49^\circ$ на катоде) при $t=60$ с.

Дальнейшее увеличение времени обработки не приводит к уменьшению величины Θ .

По-видимому, в течение первых 30-60с обработки преобладает процесс функционализации поверхности полимера, при увеличении времени устанавливается равновесие между процессами функционализации и травления, вследствие чего угол смачивания более не меняется. Было установлено, что оптимальный режим обработки пленок ПФО – $I=50$ мА, $t=60$ с, давление в камере $p=13$ Па.

В таблице 1 приведены поверхностные характеристики исследованных пленок ПФО, модифицированных в разряде постоянного тока в оптимальном режиме.

После обработки в разряде поверхность всех исследованных пленок становится гидрофильной; существенно возрастает их поверхностная энергия, причем основные изменения происходят за счет увеличения ее полярного компонента.

Анализ данных таблицы позволяет разделить модифицированные пленки ПФО на две группы: перфторированные полифторолефины (ППФО) и полифторолефины, в со-

став которых входят атомы водорода (ВПФО).

Для ППФО (ПТФЭ, Ф4МБ) более низкие значения Θ достигаются при обработке на аноде, в то время как для пленок ВПФО, за исключением Ф42, более низкие значения Θ были получены при обработке на катоде. Можно заключить, что наличие атомов водорода в структуре полимера позволяет, по-видимому, реализовать новый канал реакций с участием положительных ионов.

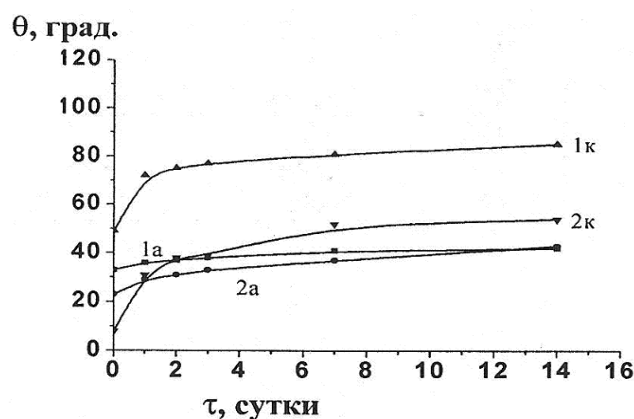
Установлено, что при хранении пленок ПФО, обработанных как на аноде, так и на катоде, величина Θ постепенно увеличивается, причем основные изменения происходят в течение первых 3 суток. При дальнейшем увеличении времени кривая выходит на плато и значения Θ , достигнутые через 14 суток, не изменяются затем в течение нескольких месяцев.

Для пленок ПФО, модифицированных на аноде, независимо от химической структуры полимера, величина Θ увеличивается в меньшей степени.

Проведенные расчеты показали, что увеличение угла смачивания, наблюдаемое при хранении модифицированных в разряде постоянного тока пленок ПФО, не может быть связано с диффузией низкомолекулярных веществ в поверхностном слое полимера.

Таблица 1 – Поверхностные характеристики пленок ПФО

Полимер	Обработка	Θ, град.		W _a по воде, мДж/м ²	Поверхностная энергия, мДж/м ²		
		по воде	по глицерину		γ	γ ^p	γ ^d
ПТФЭ	–	120	106	36.4	13.18	0.03	13.15
	анод	33	26	133.9	61.5	42.0	19.5
	катод	49	40	120.6	50.7	29.3	21.4
Ф4МБ	–	108	94	50.3	18.1	0.6	17.5
	анод	20	17	141.2	68.7	51.8	16.9
	катод	49	44	120.6	50.0	33.3	16.7
ПВДФ	–	80	70	85.4	17.7	8.8	8.9
	анод	23	17	139.8	67.2	48.7	18.5
	катод	10	8	144.5	72.1	55.5	16.6
Ф40	–	85	69	79.1	32.9	4.1	28.8
	анод	15	10	143.1	70.6	53.0	17.6
	катод	9	8	144.7	72.4	56.0	16.4
Ф42	–	90	73	72.8	31.8	2.4	29.4
	анод	20	10	125.8	68.4	48.7	19.7
	катод	30	21	122.6	63.4	42.5	20.9
Ф62	–	81	75	84.2	25.3	12.8	12.5
	анод	21	12	141.2	68.4	49.4	19.0
	катод	15	10	143.1	70.4	52.7	17.7

Рис. 2 – Зависимость Θ от времени хранения (t) на воздухе модифицированных в разряде постоянного тока пленок ПТФЭ (1) и ПВДФ (2), обработанных на аноде (а) и катоде (к) ($I = 0.2 \text{ мА/см}^2$, $\tau = 60 \text{ с}$).

Вероятно, причиной данного эффекта является термодинамическая релаксация полимерных макромолекул.

Данные по изменению химического состава и структуры тонких поверхностных слоев пленок ПФО были получены методом РФЭС. Спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu ESCA 3400 с монохроматическим источником $\text{MgK}\alpha$, (5 кВ, 20 мА). Положение пиков (энергии связи) калибровали по стандартному пику C_{1s} (284.6 эВ). В таблице 2 приведены данные РФЭС для ряда пленок ПФО до и после обработки в разряде постоянного тока на аноде и на катоде.

Установлено, что при обработке пленок в разряде на аноде существенно умень-

шается атомное содержание фтора, повышается атомное содержание углерода, появляются новые кислородсодержащие группы. При модификации пленок на катоде наблюдаются качественно аналогичные изменения, но несколько меньшие по абсолютной величине. В спектре ПТФЭ, обработанного на аноде, можно выделить 4 пика: 292 эВ – CF_2 ; 289.7 эВ – CF , C=O ; 287.1 эВ – C-O , C-O-O , C(O)F и 284.2 эВ – C-C , C-H , C=C . Наиболее интенсивным является пик при 287.1 эВ. Спектр ПТФЭ, обработанного на катоде, также можно разложить на 4 пика: 294 эВ (CF_3), 291.2 эВ (CF_2), 287.1 эВ и 284.2 эВ. Наиболее интенсивным также является пик при 287.1 эВ.

Таблица 2 – Данные РФЭС для пленок ПФО

Полимер	Обработка	Атомное отношение	
		F/C	O/C
ПТФЭ	—	1.89	-
	анод	1.15	0.32
	катод	1.79	0.36
Ф4МБ	—	1.86	-
	анод	1	0.41
	катод	1.72	0.23
Ф40	—	1	-
	анод	0.39	0.32
	катод	0.58	0.31
ПВДФ	—	0.98	0.02
	анод	0.91	0.09
	катод	0.89	0.11
Ф62	—	1.31	0.09
	анод	0.32	0.47
	катод	1.1	0.38

Однако интенсивность пиков в области 290-294 эВ для пленки, модифицированной на катоде, заметно выше, чем у пленки, обработанной на аноде, что связано с большим остаточным атомным содержанием фтора на поверхности. Анализ данных РФЭС позволяет заключить, что обработка в разряде постоянного тока приводит к образованию перекисных и карбонильных групп, а также сопряженных и полисопряженных фрагментов в поверхностном слое пленок. По-видимому, эти химические изменения и обуславливают столь значительное изменение поверхностных свойств пленок ПФО, модифицированных в разряде постоянного тока. Была разработана методика определения адгезионных характеристик тонких пленок полимеров, в том числе модифицированных под воздействием низкотемпературной плазмы, с использованием липкой адгезионной ленты Scotch®810. Подробно методика описана в [9]. С помощью этой методики было установлено, что обработка в разряде постоянно-

го тока позволяет существенно увеличить сопротивление отслаивания (A) модифицированных пленок ПФО по отношению к напыленному слою алюминия и непосредственно к Scotch®810. В таблице 3 представлены адгезионные характеристики исходной и обработанной на аноде пленки ПТФЭ. При отрыве ленты Scotch®810 от исходной пленки с нанесенным методом вакуумного термораспыления слоем алюминия весь металл переходит на Scotch®810, в то время как в случае модифицированной на аноде пленки весь металлический слой остается на ПТФЭ. Отслаивание ленты Scotch®810 непосредственно от пленки ПТФЭ показало, что максимальные значения A достигаются при обработке в течение 10 с.

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют, что обработка в разряде постоянного тока в атмосфере остаточного воздуха является эффективным способом улучшения адгезионных свойств пленок ПФО.

Таблица 3 – Сопротивление отслаиванию (A) для исходной и модифицированной в разряде постоянного тока пленки ПТФЭ

Образец		A , Н/м	
		Scotch®810 / Al	Scotch®810 / ПТФЭ
Исходный		78±18*	30±6
Обработка на катоде	10 с	188±6**	76±3
	60 с	181±5**	134±4
Обработка на аноде	10 с	189±13**	250±20
	60 с	169±15**	200±10
Scotch®810 / Scotch®810		198±5	

*– при отрыве Scotch®810 100% Al остается на липкой ленте,

**– при отрыве Scotch®810 100% Al остается на поверхности ПТФЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума РАН 7П «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-4371.2010.3 и Госконтракта № 02.740.11.0143.

Литература

1. Kim S.R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol.77. p. 1913.
2. Поциус А. Клеи, адгезия, технология склеивания. СПб: Профессия. 2007.
3. Liu Ch., Cui N., Brown N.M.D., Meenan B.J.// *Surface & Coating Technology*. 2004. Vol.185. p. 311.

4. Park Y.W., Tasaka S., Inagaki N. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 83. p. 1258.
5. Badey J.P., Urbaczewski-Espuche E., Jugnet Y., Sage D., Duc T.M., Chabert B. // *Polymer*. 1994. Vol. 35. p. 2472.
6. Гильман А.Б., Драчев А.И., Кузнецов А.А., Лопухова Г.В., Павлов С.А., Потапов В.К.// *Химия высоких энергий*. 1996. Т.30. С.373.
7. Гильман А.Б., Драчев А.И., Кузнецов А.А., Потапов В.К. // *Химия высоких энергий*. 1998. Т. 32. С.50.
8. Wu S. *Polymer Interfaces and Adhesion*. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. p. 318.
9. Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // *Химия высоких энергий*. 2009. Т. 43. С. 569.

MODIFICATION OF SURFACE FILMS OF POLIFTOROLEFINS IN GLOW OF DISCHARGE OF DC

M.S. Piskarev, M.R. Batuasvili, M.Yu. Yablokov, A.B. Gil'man, A.A. Kuznetsov

N.S. Enikolopova Institute of synthetic polymeric materials RAS
117393, 70, Profsoyuznaya str., Moscow, E-mail: plasma@ispm.ru

Abstract

The effect of treatment in a low-pressure dc discharge on the surface properties of polyfluoroolefine films was examined. Surface characteristics of modified films were investigated by means of the contact angle measurements, XPS, FTIR spectroscopy and T-test. It was shown that dc discharge treatment of polyfluoroolefine films results in significant decrease of contact angles, improvement of adhesion properties, defluorination of surface layer and creation of new oxygen-containing groups. The mechanism of interaction between the dc discharge and the surface of polyfluoroolefine films was suggested.

ТҰРАҚТЫ ТОКТА ПОЛИФТОРОЛЕФИНДЕРДІҢ ҚАБАТТАРЫНЫҢ БЕТІН МОДИФИЦИРЛЕУ

М.С. Пискарев, М.Р. Батуашвили, М.Ю. Яблоков, А.Б. Гильман, А.А. Кузнецов

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail: plasma@ispm.ru

Аннотация

Модифицированный полифторолефин кабықша қасиеттеріне төмен температуралық тұрақты ток разрядының әсері зерттелген. Модифицированный кабықша беттерінің сипаттамаларының қасиеттері XPS, FTIR-спектроскопия и Т-сынақтарынан өткізілді. Бұл тұрақты ток разряд реагенттер емдеу адгезиясы қасиеттері мен жаңа құрамында оттегі бар топтар көрінісін жақсартты, байланыс бұрыштарының айтарлықтай азаюына әкеледі деп көрсетілген. Тұрақты ток разряд және жер үсті полифторолефин кабықшаларының реагенттер арасындағы өзара іс-қимыл тетігі механизмі ұсынылды.