

УДК533.9

Модифицирование поверхности пленок политетрафторэтилена в плазме слабotoчного поверхностного разряда

Б.Б. Балданов, Ц.В. Ранжуров

Представлены результаты экспериментальных исследований отрицательной короны постоянного напряжения, возбуждаемой металлическим острием над плоскостью открытой диэлектриком. Установлено, что обработка поверхности пленок ПТФЭ слабotoчным поверхностным разрядом приводит к существенному улучшению контактных свойств и увеличению работы адгезии.

PACS: 52.80.Mg

Ключевые слова: острие-плоскость, поверхностный разряд, аргон, адгезия, полимерная пленка, политетрафторэтилен

Введение

Обладая уникальными физическими и химическими свойствами, фторсодержащие полимеры характеризуются низкими значениями поверхностной энергии и, как следствие этого, 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 фиксация 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 10–1000 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].

В настоящее время известен ряд газоразрядных методик, используемых в создании технологий обработки поверхностей полимеров: коронный, барьерный, тлеющий низкочастотный (НЧ,

50 Гц — 1 кГц), высокочастотный (ВЧ, 13,56 МГц), микроволновый (СВЧ, 2,45 ГГц) разряды [9–12]. Однако, несмотря на целый ряд достигнутых положительных эффектов взаимодействия системы плазма-полимер, в т.ч. реализованных в промышленности, механизм и соответственно технология плазменной обработки полимеров разработаны недостаточно. В частности, представляет интерес исследование возможностей *поверхностного разряда* в указанной проблеме.

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

Экспериментальная техника и методика

Исследования проводились в разрядной камере с вмонтированными электродами типа «острие—плоскость» (см. рис. 1).. Катод (острие 1) представляет собой стальной стержень с радиусом закругления вершины конуса $r = 25$ мкм. Плоский электрод 2 в данной конфигурации электродов представляет конструкцию из стальной пластины площадью $S = 96$ см². На плоский электрод помещалась полимерная пленка (политетрафторэтилен, толщина $d = 60$ мкм), которая зажималась по краям специальными зажимами. Расстояние от вершины острия до диэлектрической пленки составляет 30 мм.

Максимальное напряжение регулируемого высоковольтного источника ВС-20–10 составляло 20 кВ. Для стабилизации разряда острие нагружалось регулируемым большим сопротивлением $R_0 > 1$ МОм. В целях сохранения паспортной чистоты аргона все эксперименты проводились при слабой прокачке газа через разрядную камеру. Расход аргона G измеряется с помощью ротаметра РМ-А-0,16 ГУЗ до $5 \cdot 10^{-5}$ кг/с.

Балданов Баир Батоевич, ст. научный сотрудник.
Ранжуров Цыремпил Валерьевич, мл. научн. сотр.
Институт физического материаловедения СО РАН.
Россия, 670031, Республика Бурятия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьянова, 6.
Тел.: (3012) 43–45–67. E-mail: baihat@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2013 г.

© Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В., 2014

Свойства поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания θ (по воде). На основании полученных данных по методике [13] проводили расчеты работы адгезии. Измерение поверхностного потенциала полимерных электретов проводилось методом динамического конденсатора (рис. 2).

Экспериментальный процесс

Отрицательная корона с диэлектрическим барьером на аноде реализуется путем подачи постоянного напряжения U на электродную систему острие—плоскость и его повышения до некоторого критического значения напряжения, а именно, напряжения зажигания U^* . Визуальная картина свечения отрицательной короны с барьером качественно соответствует общепринятому определению короны и характеризуется слабовыраженным свечением генерационной зоны, которая располагается вблизи острия, при этом дрейфовая область остается практически темной [14]. При дальнейшем повышении напряжения до U_1 на поверхности диэлектрика начинают формироваться яркие поверхностные разряды — стримеры. На рис. 3. представлена фотография, иллюстрирующая эволюцию развития поверхностного разряда, возбуждаемого коронирующим острием отрицательной полярности над полимерной пленкой толщиной 60 мкм.

Как видно, стримеры формируются на краю диэлектрической пленки, при этом имеется как контрагированная, так и диффузная форма разряда (см. рис. 3, а). Первичные стримеры, зарождающиеся на краю диэлектрика, имеют контрагированную форму разряда, которые при дальнейшем распространении по поверхности диэлектрика начинают сильно ветвиться. На расстоянии l "

1,5—2 см на поверхности диэлектрика относительно оси острие—плоскость стримеры полностью распадаются, и на площади $S = 3 \text{ см}^2$ формируется объемная диффузная плазменная область. Дальнейшее повышение напряжения U приводит к увеличению частоты следования поверхностных стримеров, одновременно при этом усиливается свечение и сужается площадь, занимаемая диффузной плазменной областью. В данном режиме формирования разряда стримеры характеризуются сложной пространственной структурой, однако при этом имеют выраженную периодичность формирования и частоту следования (рис. 4). Отметим, что слаботочные поверхностные разряды характеризуются малой плотностью тока (не более 10 мА/см^2) на поверхности и невысокой плотностью мощности (не более 10 Вт/см^2).

При достижении напряжения U_2 в сформированной плазменной диффузной области зарождаются отдельные стримеры, которые затем вытягиваются из плазменной области в сторону коронирующего острия (рис. 3, б). При замыкании разрядного промежутка острие—плоскость стримерами разряд переходит в режим контрагированного плазменного разряда, характеризующегося ярким однородным свечением в пределах плазменного канала. 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. 3, с).

Результаты воздействия

Для характеристики свойств модифицированной поверхности полимерных пленок ПТФЭ

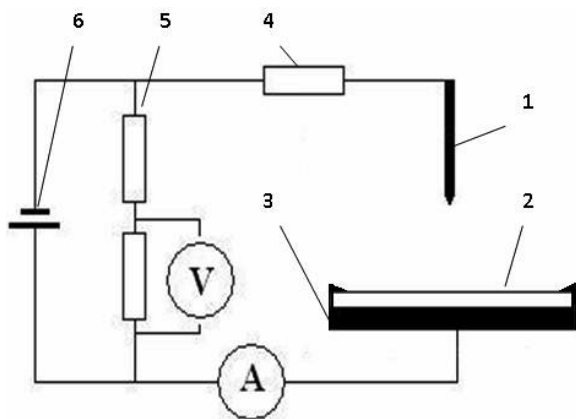


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — острие; 2 — плоский электрод; 3 — диэлектрический барьер из полимерной пленки; 4 — балластное сопротивление; 5 — делитель напряжения; 6 — источник питания.

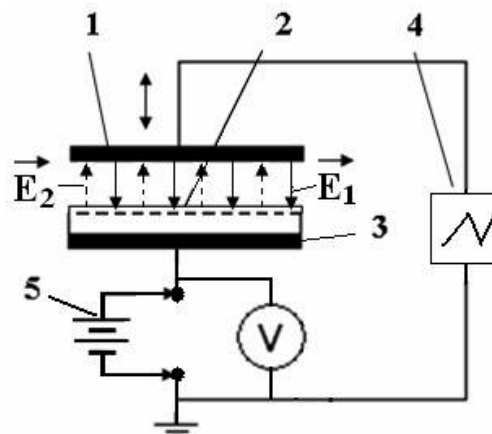


Рис. 2. Схема измерения поверхностного потенциала методом вибрирующего электрода. 1 — вибрирующий электрод; 2 — электрет; 3 — неподвижный электрод; 4 — осциллограф; 5 — источник питания.

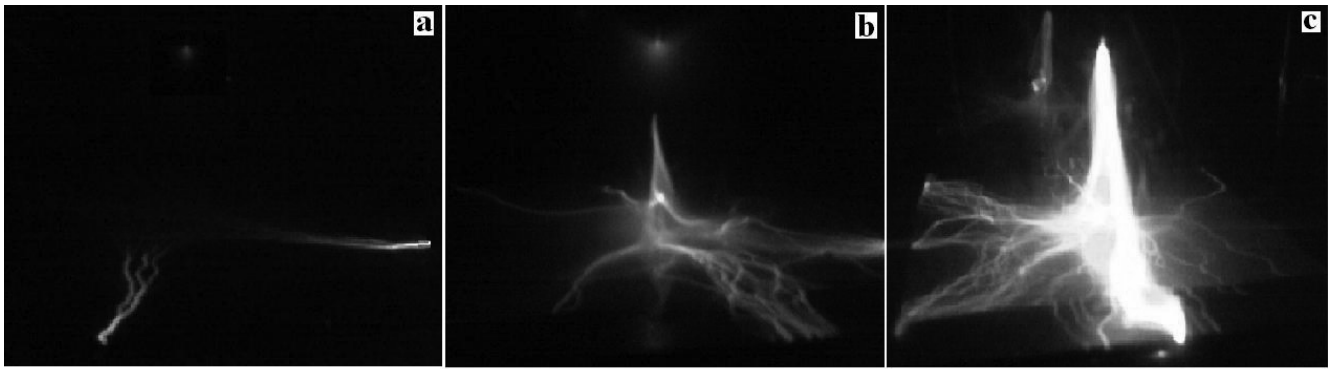


Рис. 3. Фотографии иллюстрирующие эволюцию горения отрицательной короны с диэлектрическим барьером. Диэлектрический барьер — полимерная пленка, толщина $d = 60$ мкм.

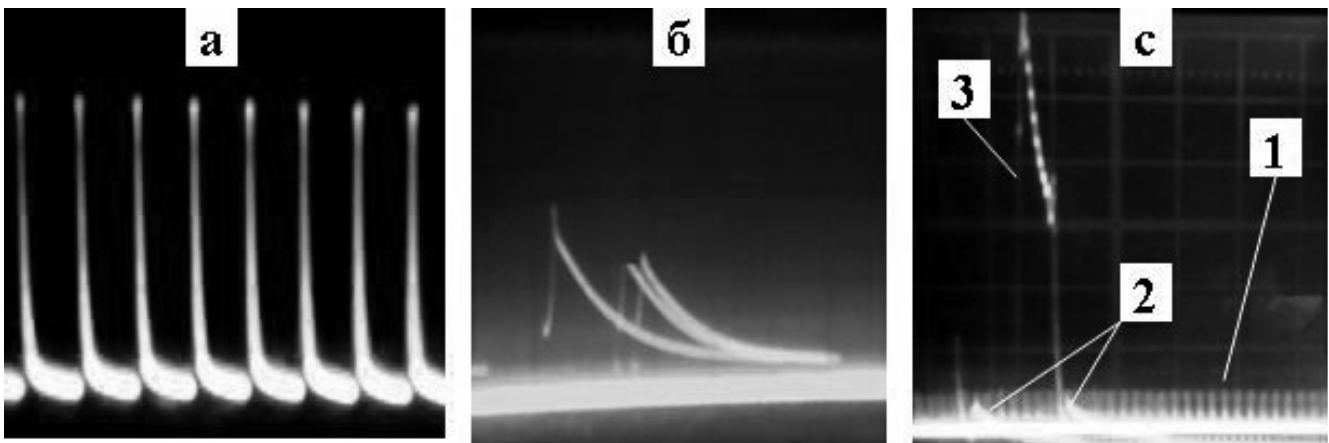


Рис. 4. Осциллограммы импульсов тока: а — отрицательной короны с диэлектрическим барьером ($I = 184$ мкА, $T = 40$ мкс); б — слаботоочного поверхностного разряда ($I = 44$ мкА, $T = 1,2$ мс); с — 1 — импульсы тока отрицательной короны; 2 — импульсы тока поверхностного разряда; 3 — импульс тока стримерного разряда ($I = 1,4$ мА, $T = 0,3$ мс).

в плазме слаботоочного поверхностного разряда использовали величины краевых углов смачивания θ , определенные по воде. Исходная пленка ПТФЭ характеризуется значением краевого угла смачивания: $\theta = 104^\circ$ (по воде). Проведенные расчеты показали, что величина работы адгезии исходной пленки составляет $W_a = 58$ мДж/м², после плазменной модификации пленок в атмосфере аргона наблюдается уменьшение величины угла смачивания до значения $\theta = 67^\circ$, а также увеличение работы адгезии до величины $W_a = 116$ мДж/м².

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

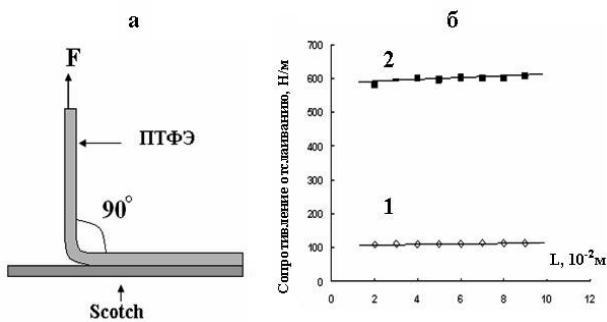


Рис. 5. Измерение сопротивления отслаивания A от исходной (1) и модифицированной (2) поверхности ПТФЭ. а — схематическое изображение Т-теста на отслаивание; б — $I = 750$ мкА, $t = 10$ мин.

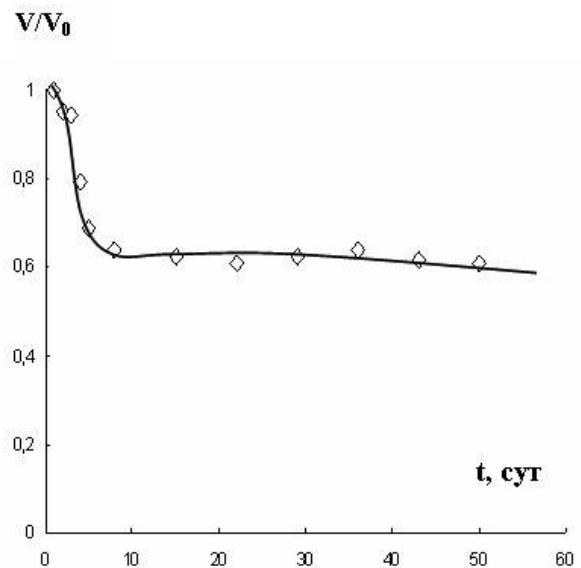


Рис. 6. Зависимость спада относительного потенциала поверхности электрета V_j от времени хранения t .

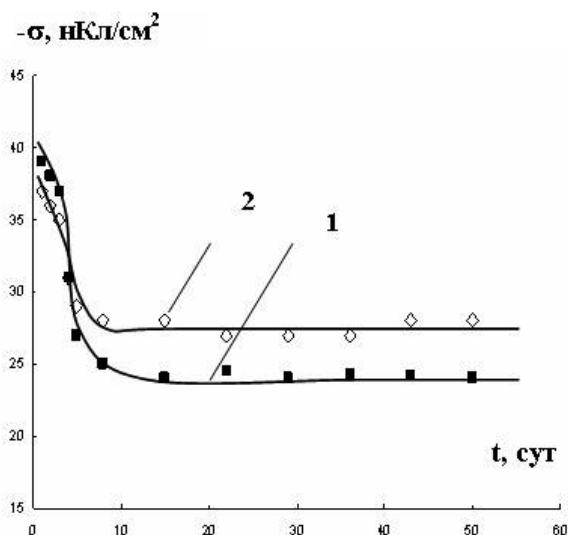


Рис. 7. Зависимость плотности поверхностного заряда σ от времени хранения t . 1 — $I = 10$ мкА; 2 — $I = 30$ мкА.

Из данных, приведенных на рис. 5 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 А 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 [15]. После модификации поверхности в разряде на плоском аноде значение поверхностного потенциала V_0 составляет в среднем — 850 В, что соответствует эффективной поверхностной плотности локализованного отрицательного заряда $\sigma \approx -26$ нКл/см². Данный заряд достаточно стабилен, о чем свидетельствуют данные, представленные на рис. 6 и 7.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют, что обработка поверхности пленок ПТФЭ слабوتочным 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

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: Наука, 2000.
2. Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 22.
3. Гильман А.Б. // Прикладная физика. 1995. № 3–4. С. 14.
4. Рычков А.А., Малыгин А.А., Трифонов С.А. и др. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 2. С. 280.
5. Pelagade S.M., Singh N. L., Rane R. S., et al. // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. 2012. No. 2. P. 132.
6. Kim S.R. // Journal of Applied Polymer Science, 2000. V. 77. No. 9. P. 1913.
7. Guzman L., Man B.Y., Miotello A. // Thin Solid Film. 2002. V. 420. P. 565.
8. Njatawidjaja E., Kodama M., Matsuzaki K. // Surface and Coatings Technolog. 2006. V. 201. No. 3–4. P. 699.
9. Lui C.Z., Wu J.Q., Ren I.Q., et al. // Materials Chemistry and Physics. 2004. V. 85. P. 340.
10. Jie-Rong C., Wakida T. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. No. 13. P. 1733.
11. Xu H., Hu Z., Wu S., et al. // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 80. P. 278.
12. Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженов С.Л. и др. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 569.
13. S. Wu. Polymer Interfaces and Adhesion. — N.Y.: Marcel Dekker. 1982.
14. Дандарон Г.— Н.Б., Балданов Б.Б. // Физика плазмы, 2007. Т. 33. № 3. С. 273.
15. Гольдштейн Д.В., Гильман А.Б., Потанов В.К. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 3. С. 188.

Change of contact properties of the surface of films polytetrafluoroethylene modified in plasma of the low-current surface discharge

B. B. Baldanov and Ts. V. Ranjyrov

Institute of Physical Materials Science of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences (IPMS SB RAS)
6 Sakhyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia
E-mail: baibat@mail.ru

Received December 15, 2013

Results of experimental researches of a negative corona of the DC voltage raised by the metal edge over the plane covered the polymer films are presented. Treatment of the surface of the films PTFE by a low-current surface discharge is established to leads to significant improvement of contact properties and increase in work of adhesion.

PACS: 52.80.Mg

Keywords: point—plane, surface discharge, argon, adhesion, polymer film, polytetrafluoroethylene.

References

1. *Encyclopedia of Low-Temperature Plasma*, Ed. by V. E. Fortov (Nauka, Moscow, 2000) [in Russian].
2. A. B. Gil'man, *High Energy Chem.*, **37**, 22 (2003).
3. A. B. Gil'man, *Prikladnaya Fizika*, No. 3–4, 14 (1995).
4. A. A. Rychkov, A. A. Malygin, S. A. Trifonov, et al., *Russ. J. Appl. Chem.*, **77**, 280 (2004).
5. S. M. Pelagade, N. L. Singh., R. S. Rane, et al., *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, No. 2. 132 (2012).
6. S. R. Kim, *Journal of Applied Polymer Science* **77**, 1913 (2000).
7. L. Guzman, B. Y. Man, and A. Miotello, *Thin Solid Film* **420**, 565 (2002).
8. E. Njatawidjaja, M. Kodama, and K. Matsuzaki, *Surface and Coatings Technolog.*, **201**, 699 (2006).
9. C. Z. Lui, J. Q. Wu, I. Q. Ren, et al., *Materials Chemistry and Physics* **85**, 340 (2004).
10. C. Jie-Rong and T. Wakida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1733 (1997).
11. H. Xu, Z. Hu, S. Wu, et al., *Materials Chemistry and Physics* **80**, 278 (2003).
12. M. Yu. Yablokov, A. S. Kechek'yan, S. L. Bazhenov, et al., *High Energy Chem.*, **43**, 569 (2009).
13. S. Wu. *Polymer Interfaces and Adhesion*.— N.Y.: Marcel Dekker. 1982.
14. G.— N. B. Dandaron and B. B. Baldanov, *Plasma Physics Reports* **33**, 273 (2007).
15. D. V. Gol'dshtain, A. B. Gil'man, and V. K. Potapov, *High Energy Chem.*, **24**, 188 (1990).