

УДК 541.64:547.673.5+621.384.5

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ, ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 2019 г. М. С. Пискарев^{а, *}, А. Б. Гильман^{а, **}, А. К. Гатин^б,
А. И. Гайдар^с, Т. С. Куркин^а, А. А. Кузнецов^а

^а Институт Синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,
Россия 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

^б Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Россия 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

^с Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий
Россия 105187 Москва, ул. Щербаковская, 53

*E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com;

**E-mail: plasma@ispm.ru

Поступила в редакцию 31.05.2018 г.

После доработки 23.08.2018 г.

Принята к публикации 30.08.2018 г.

Исследованы контактные свойства, химическая структура и морфология поверхности пленок полиэтилентерефталата, модифицированных в разряде постоянного тока на катоде и аноде. Показано существенное улучшение смачиваемости, увеличение полной поверхностной энергии и ее полярного компонента, сохраняющиеся во времени при хранении пленок на воздухе при комнатных условиях. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии изучено изменение химической структуры модифицированных в плазме пленок и показано образование на поверхности значительного количества кислородсодержащих групп. Исследование модифицированных пленок методами атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии свидетельствует об изменении морфологии поверхности и увеличении ее шероховатости.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, разряд постоянного тока, модифицирование на аноде и катоде, смачиваемость, химическая структура, морфология поверхности пленок

DOI: 10.1134/S002311931901011X

Известно, что пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) находят широкое применение для изоляции проводов и кабелей, обмоток электродвигателей, а также в составе ламинатов для пазовой изоляции высоковольтных электрических машин [1]. Для использования ПЭТФ в качестве компонента ламинированного материала нами были проведены работы по модифицированию пленок ПЭТФ под воздействием низкочастотного тлеющего разряда с целью увеличения их адгезии к пропитываемым составам [2, 3]. В последние годы пленки полимера находят применение в элементах солнечных батарей, причем ламинированный материал на их основе служит в качестве задней панели устройства [4]. Использование такого ламината по сравнению с альтернативной трехслойной структурой ПВДФ/ПЭТФ/ПВДФ (ПВДФ – поливинилиденфторид) позволяет улучшить электроизоляционные свойства, уменьшить проникновение влаги, а также заметно снизить стоимость эле-

мента [5]. По-видимому, именно с такого рода применением связан интерес, проявляемый в настоящее время к изучению процесса модифицирования поверхности пленок ПЭТФ.

Известно, что наиболее технологичным и экологически чистым методом, позволяющим существенно улучшить контактные свойства пленок полимеров за счет изменения химической структуры и морфологии поверхности, не затрагивая объемных характеристик, является воздействие низкотемпературной плазмы [6–9].

Например, было установлено, что обработка пленок ПЭТФ толщиной 100 мкм (M/S Garware Polyesters & Fibres Ltd., India) в высокочастотном разряде (13.56 МГц) в плазме O₂ приводила к улучшению их контактных свойств [10]. Величина краевого угла смачивания для исходного образца составляла по воде $\theta_{\text{в}} = 76^\circ$ и по глицерину $\theta_{\text{гл}} = 66^\circ$. Обработка в плазме в течение 30 мин при-

водила к уменьшению этих величин до 33° и 31° , соответственно. При этом значения полной поверхностной энергии (γ) возрастали от 32 до 61 мДж/м², а величина полярного компонента (γ^p) от 11 до 40 мДж/м². Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии было показано увеличение количества кислородсодержащих групп на поверхности модифицированной пленки, а с помощью метода атомно-силовой микроскопии было установлено увеличение ее шероховатости. Кроме того, было найдено, что обработка в ВЧ-разряде приводила к деструкции пленок, а потеря веса при времени воздействия 30 мин составляла $\sim 10\%$.

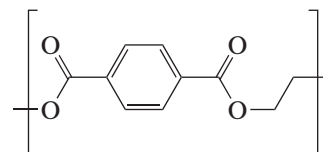
Использование для модифицирования поверхности образцов ПЭТФ толщиной 2 мм (Ensinger GmbH, Germany) диэлектрического барьерного разряда (БР) вызывало уменьшение θ_w с 71° до 30° , однако этот эффект оказался неустойчивым и хранения в течение 48 ч на воздухе при комнатных условиях приводило к увеличению θ_w до 65° [11]. При обработке пленок ПЭТФ (20 мкм, Eastman Chem. Co., USA) в БР на промышленной установке APP system (APJeT™, USA), которая позволяет модифицировать пленки в процессе перематки со скоростью от 15 до 200 см/мин, величина θ_w уменьшалась от 84° до 25° (при использовании в качестве рабочего газа He с добавкой N₂), до 35° с добавкой O₂ и до 45° в атмосфере чистого He [12].

Ранее нами были проведены исследования процесса модифицирования пленок ПЭТФ в низкочастотном тлеющем разряде промышленной частоты в атмосфере воздуха [13, 14]. Было установлено, что такое воздействие приводило к улучшению контактных свойств пленок – величина краевого угла смачивания по воде в оптимальных условиях обработки уменьшалась от 66° до 6° (практически полное растекание), а значения γ и γ^p возрастали в ~ 1.8 и 3.5 раза соответственно. Однако, при хранении модифицированных пленок со временем наблюдалось заметное и быстрое увеличение θ_w .

В связи с вышесказанным, несомненный интерес представляет исследование процесса модифицирования пленок ПЭТФ в разряде постоянного тока, а также изучение изменения их контактных свойств, химической структуры и морфологии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служила промышленная двухосноориентированная пленка ПЭТФ марки PETLAIN BT 1010 E (“Superfilm”, Турция) толщиной 40 мкм. Перед использованием образцы обезжиривали этиловым спиртом и сушили при комнатных условиях. Структурная формула элементарного звена полимера приведена ниже.



Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили по методике и на установке, подробно описанным нами в [15]. Образцы пленки ПЭТФ размером 5×5 см² помещали на аноде или катоде, рабочим газом служил фильтрованный атмосферный воздух, давление в системе составляло $p \sim 10$ Па, ток разряда $I = 50$ мА, время обработки варьировали от 10 до 180 с.

Контактные свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания (θ), измеренных с помощью прибора Easy Drop DSA100 (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 по двум рабочим жидкостям – деионизованной воде (θ_w) и глицерину ($\theta_{гг}$) (погрешность $\pm 1^\circ$). Измерения проводили как непосредственно после модифицирования пленок, так и после их хранения в течение 14 сут на воздухе при комнатных условиях. Величину полной поверхностной энергии, ее полярного и дисперсионного компонентов рассчитывали по методике [16] на основании полученных экспериментально величин θ .

Изменение химической структуры пленок изучали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС получали с помощью спектрометра “PHI 5500 VersaProbeII”. Эксперименты проводили в сверхвысоком вакууме 5×10^{-8} Па с использованием монохроматического излучения AlK _{α} ($h\nu = 1486.6$ эВ, мощность 50 Вт), диаметр области анализа составлял 200 мкм. Энергии связи C1s и O1s определяли по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг, аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца. Калибровку шкалы энергии связи (E) проводили по Au 4f – 84.0 эВ и Cu 2p_{3/2} – 932.6 эВ и корректировали по $E = 284.7$ эВ пика C1s от ароматических СН-групп спектра [17, 18]. Погрешность определения E составляла ± 0.1 эВ.

Морфологию поверхности образцов пленок изучали с помощью атомно-силового микроскопа “Solver HV” (НТ-МДТ, Россия) в атмосфере воздуха при нормальных условиях с использованием стандартных кантилеверов марки HA-NC (НТ-МДТ, Россия) с радиусом закругления острия иглы 10 нм. Измерения проводили в полу-контактном режиме с построением топографии и фазового контраста поверхности. Величины средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) определяли с использованием программно-

Таблица 1. Изменение контактных углов смачивания и поверхностной энергии пленок ПЭТФ, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде (10 Па, 50 мА, 50 с) и после хранения в течение 14 сут

Образец	Хранение, сут	Угол смачивания, град		Поверхностная энергия, мДж/м ²		
		$\theta_{\text{в}}$	$\theta_{\text{гл}}$	γ	γ^{p}	$\gamma^{\text{д}}$
Исходный	—	80	73	26.5	12.4	14.1
Обработан на аноде	—	12	10	71.6	55.0	16.6
	14	46	40	52.4	34.3	18.1
Обработан на катоде	—	10	9	72.2	55.8	16.4
	14	56	50	44.6	27.6	17.0

го обеспечения NOVA версии 1.1.0.1851 (НТ-МДТ, Россия).

Для изучения морфологии поверхности пленок ПЭТФ использовали также метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Эксперименты проводили с помощью прибора “Zeiss EVO 40” с кремниевым дрейфовым детектором X-Flash 1106. Для обеспечения стока заряда и повышения теплопроводности на поверхность исследуемых образцов методом высоковакуумного термического испарения напыляли тонкий проводящий слой алюминия (~20 нм). Рабочее давление в камере микроскопа составляло 6×10^{-4} Па. Измерения проводили в режиме высокого разрешения при ускоряющем напряжении 15 кВ, минимальном зондирующем токе от 15 до 50 пА и минимальном рабочем расстоянии 5–15 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены экспериментальные кривые зависимости краевого угла смачивания $\theta_{\text{в}}$ для пленок ПЭТФ, модифицированных на аноде (1) и катоде (2) от времени обработки (t) при токе разряда 50 мА и давлении рабочего газа – воздуха ~10 Па. Указанные значения тока разряда и давления в реакционной камере были выбраны в результате предварительных опытов в качестве оптимальных, обеспечивающих получение максимальных экспериментальных величин θ . Видно, что в течение 40–45 с воздействия наблюдаются основные изменения: величина $\theta_{\text{в}}$ быстро уменьшается с увеличением времени обработки, а после 50 с выходит на плато. Следует отметить, что различие в значениях $\theta_{\text{в}}$ для пленок, модифицированных на аноде и катоде, невелико и наблюдается, в основном, при малых временах воздействия разряда. Аналогичные зависимости были получены для смачивания поверхности модифицированных образцов глицерином ($\theta_{\text{гл}}$). В табл. 1 приведены значения $\theta_{\text{в}}$ и $\theta_{\text{гл}}$ для исходной пленки ПЭТФ и пленок после обработки в разряде на аноде и катоде (50 мА, 10 Па, 50 с). Представлены

рассчитанные значения полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^{p}) и дисперсионного ($\gamma^{\text{д}}$) компонентов для исходной и модифицированных на аноде и катоде пленок, а также аналогичные данные для обработанных в разряде образцов после хранения на воздухе при комнатных условиях в течение 14 сут. Видно, что модифицирование пленок приводит к значительному уменьшению θ и существенной гидрофилизации поверхности, сохраняющейся в течение длительного времени. Величина γ непосредственно после обработки в плазме возрастает в ~2.7 раза, а γ^{p} в ~4.5 раза. После хранения в течение 14 сут значения θ увеличиваются, однако модифицированные пленки остаются гидрофильными ($\theta < 60^\circ$) [19].

Исследование химической структуры исходной и модифицированных в разряде пленок ПЭТФ проводили методом РФЭС. На рис. 2а представлен спектр C1s исходной пленки. Он состоит из трех основных компонентов: первый с

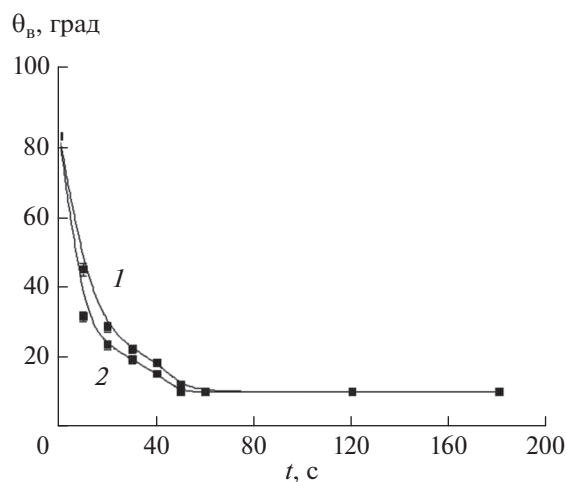


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\text{в}}$) пленок ПЭТФ от времени обработки (t) в разряде постоянного тока ($p = 10$ Па, $I = 50$ мА): 1 – на аноде, 2 – на катоде.

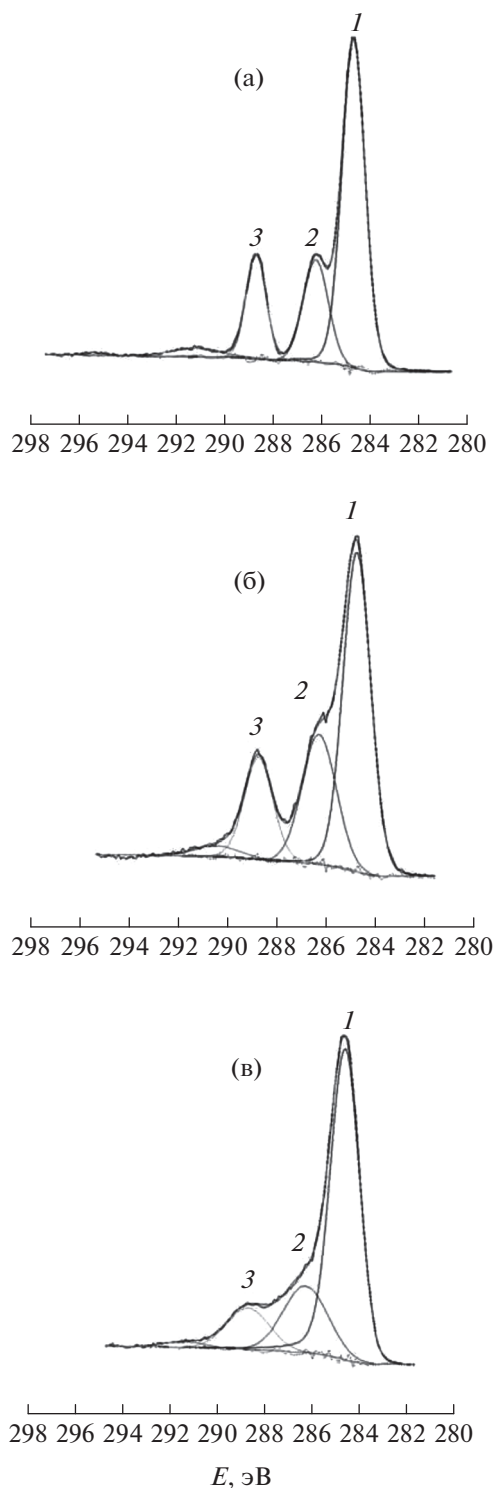


Рис. 2. Рентгенофотоэлектронные $C1s$ спектры исходной пленки ПЭТФ (а) и пленок, модифицированных в разряде постоянного тока ($p = 10$ Па, $I = 50$ мА, 50 с) на катоде (б) и аноде (в).

энергией связи 284.8 эВ (атомы углерода ароматического кольца), второй с $E = 286.5$ эВ (атомы углерода в группе C–O) и третий с $E = 288.9$ эВ

(атомы углерода в группе O=C–O). Отношение их интенсивностей составляет 63 : 20 : 17%. Кроме того присутствует небольшой широкий пик в области 290–292 эВ, отвечающий π - π^* переходу в ароматическом кольце полимера. Спектр и соотношение пиков соответствуют аналогичным данным, известным из литературы [17, 20]. Спектр $O1s$ исходной пленки (рис. 3а) представлен двумя пиками – первый отвечает $E = 531.6$ эВ (O=C–O), а второй $E = 533.2$ эВ (C–O).

Для образца пленки ПЭТФ, модифицированного на катоде, положение пиков на спектрах $C1s$ (рис. 2б) и $O1s$ (рис. 3б) сохраняется, однако наблюдается их заметное уширение, а пик, отвечающий π - π^* переходу в ароматическом кольце полимера, смещается в область более низких энергий. Спектр показывает увеличение второго пика, что свидетельствует о возрастании в полимере количества кислородсодержащих групп C–O. Изменяется и соотношение пиков в спектре $C1s$, оно составляет 56 : 26 : 18%. Аналогичные изменения наблюдаются в спектре $O1s$ – заметно возрастает интенсивность второго пика, отвечающего группам C–O (рис. 3б).

Для образца, модифицированного на аноде, положение трех пиков спектра $C1s$ также сохраняется, однако они еще более уширяются и исчезает пик, отвечающий π - π^* переходу в ароматическом кольце полимера (рис. 2в). Наблюдается увеличение первого пика (связи C–C), и заметное уменьшение третьего, а отношение пиков составляет 65 : 22 : 13%. Возможным объяснением такого вида спектра является травление пленки, происходящее в процессе разряда, с последующим осаждением продуктов на ее поверхности. Вероятно, в этом процессе уменьшается количество эфирных групп, входящих в состав полимера, и возрастает количество в группе C–O, связанных с окислением осажденных продуктов. Это предположение подтверждает вид спектра $O1s$ – уменьшается интенсивность пика при 531.6 эВ (O=C–O), тогда как пик при 533.2 эВ (C–O) заметно уширяется и площадь его увеличивается (рис. 3в). В результате, несмотря на схожесть элементного состава такой пленки с исходной, химическая структура ее поверхности значительно отличается.

Таким образом, данные РФЭС свидетельствуют о том, что на поверхности пленки ПЭТФ, модифицированной в разряде постоянного тока на катоде и на аноде, образуется значительное количество новых кислородсодержащих групп.

Следует отметить, что на поверхности модифицированных образцов ПЭТФ было обнаружено незначительное (<2%) содержание азота и алюминия. Наличие азота, вероятно, в виде азотсодержащих функциональностей типа N–COO или ОС–N–CO, наблюдалось в ряде ра-

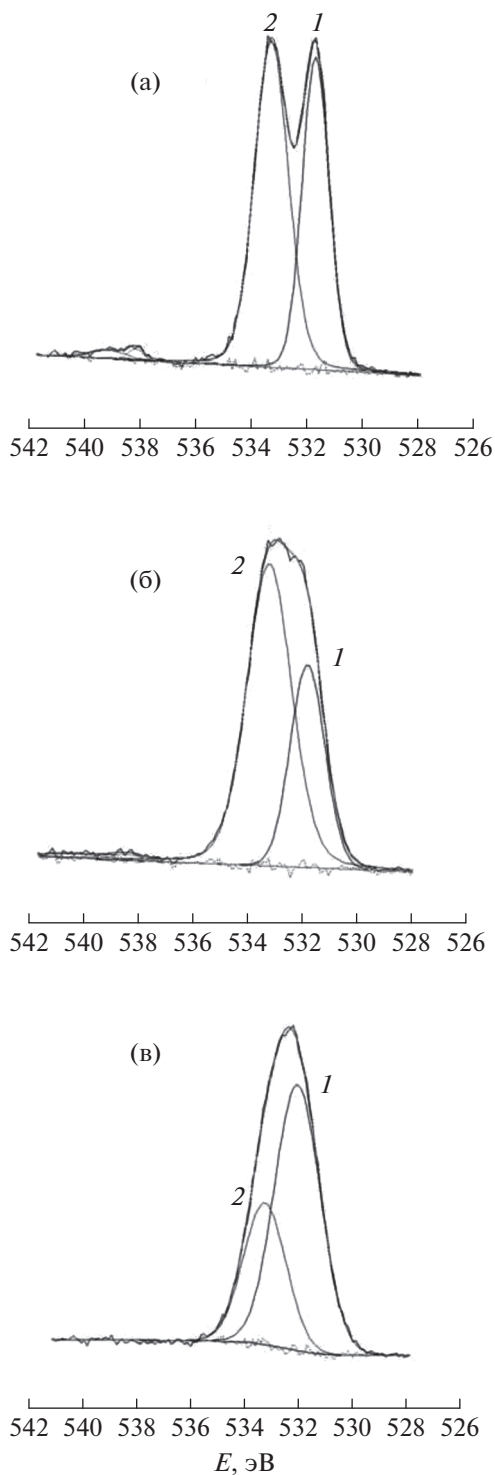


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные O1s спектры исходной пленки ПЭТФ (а) и пленок, модифицированных в разряде постоянного тока ($p = 10$ Па, $I = 50$ мА, 50 с) на катоде (б) и аноде (в).

бот, посвященных изучению процесса модифицирования ПЭТФ в разрядах различных типов при использовании в качестве рабочего газа воздуха, и связано с активностью образующихся в

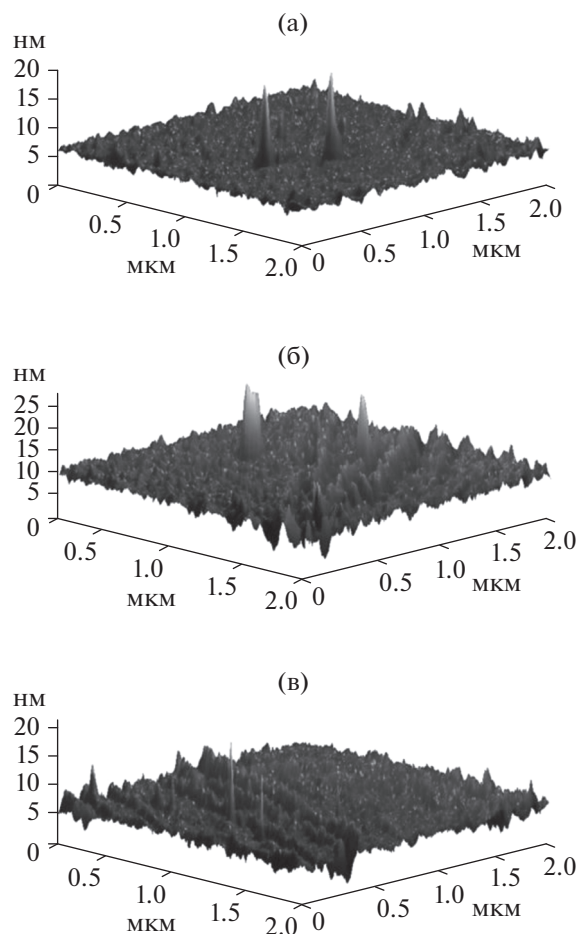


Рис. 4. Трехмерное АСМ изображение поверхности исходной пленки ПЭТФ (а) и пленок, модифицированных в разряде постоянного тока ($p = 10$ Па, $I = 50$ мА, 50 с) на катоде (б) и аноде (в).

плазме ионов азота [11, 21, 22]. Присутствие алюминия, по-видимому, следует отнести за счет образования его соединений с кислородом [18] при распылении алюминиевого электрода вследствие бомбардировки положительными ионами. Подобные результаты наблюдались нами ранее при изучении процесса модифицирования пленок полиэфирсульфона в разряде постоянного тока [23].

Изучение морфологии поверхности пленок проводили с помощью методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На рис. 4 представлено трехмерное АСМ изображение поверхности исходной пленки ПЭТФ (а) и пленок, модифицированных в разряде постоянного тока на катоде (б) и аноде (в) при $I = 50$ мА в течение 50 с. Расчеты величин средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) показали, что для исходной пленки они составляют 0.51 и 0.89 нм соответственно. После обработки в

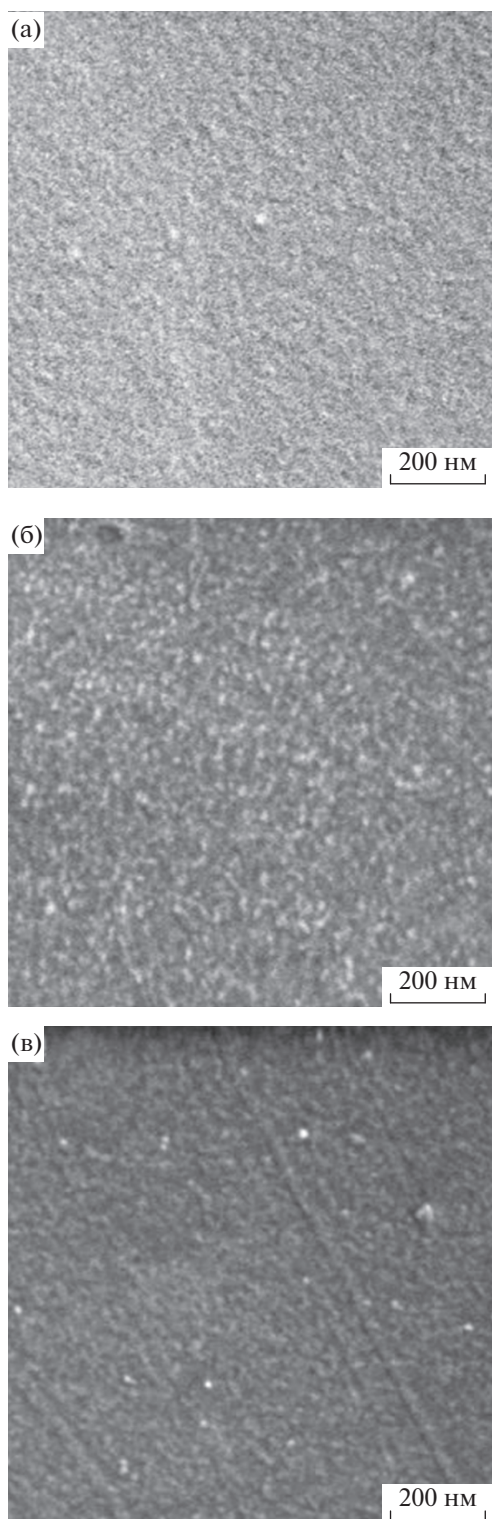


Рис. 5. СЭМ изображения поверхности исходной пленки ПЭТФ (а) и пленок, модифицированных в разряде постоянного тока ($p = 10$ Па, $I = 50$ мА, 50 с) на катоде (б) и аноде (в).

плазме шероховатость пленок возрастает как на катоде до $R_a = 1.21$ нм, $R_{ms} = 1.72$ нм, так и на аноде до $R_a = 0.89$ нм, $R_{ms} = 1.25$ нм. Данные СЭМ при-

ведены на рис. 5 для исходной (а) и модифицированных на катоде (б) и аноде (в) пленок. Они свидетельствуют, что воздействие плазмы в обоих случаях приводит к увеличению шероховатости образцов по сравнению с исходными величинами. Следует отметить, что характер изменения шероховатости в случае катода и анода различается. После обработки пленок на аноде величины R_a и R_{ms} меньше, чем на катоде, однако появляются полосы, которые, вероятно, могли образоваться в процессе ориентационной вытяжки пленок ПЭТФ и стали заметны в результате травления поверхности в процессе обработки в плазме. Возможно, что с особенностями морфологии связана лучшая сохранность контактных свойств пленок, модифицированных на аноде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании приведенных результатов можно заключить, что модифицирование пленок ПЭТФ под действием разряда постоянного тока на аноде и катоде приводит к значительной гидрофилизации поверхности, сохраняющейся в течение длительного времени. Данный эффект объясняется существенными изменениями химической структуры и морфологии поверхности пленок, исследованными с помощью методов РФЭС, АСМ и СЭМ. На модифицированной на катоде и аноде поверхности пленок в обоих случаях наблюдается увеличение количества кислородсодержащих групп. Однако химическая структура поверхности, обработанной на аноде, отличается, по-видимому, за счет травления пленки, происходящего в плазме, с последующим осаждением продуктов на ее поверхность. По данным АСМ и СЭМ наблюдается заметное увеличение шероховатости поверхности пленок. Химические и морфологические изменения в поверхностном слое связаны с поглощенной в плазме дозой облучения, локализованной в тонком приповерхностном слое полимера [24].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00901 (исследования методами РФЭС, АСМ и СЭМ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пак В.М., Трубаев С.Г. Новые материалы и системы изоляции высоковольтных электрических машин. М.: Энергоатомиздат. 2007. 415 с.
2. Драчев А.И., Пак В.М., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Электротехника. 2002. № 4. С. 19.
3. Драчев А.И., Пак В.М., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Электротехника. 2003. № 4. С. 35.
4. Endo T., Reddy L., Nishikawa H., Kaneko S., Nakamura Y., Endo K. // Procedia Eng. J. 2017. V. 171. P. 88.
5. De Bergalis M. // J. Fluorine Chem. 2004. V. 125. P. 1255.

6. *Vesel A., Mozetic M.* // J. Phys. D Appl. Phys. 2017. V. 50. № 29. P. 112536R1.
7. *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion / Ed. Mittal K.L.* Utrecht (The Netherlands): VSP. 2009. 394 p.
8. *Friedrich J.* The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design. 2012. Weinheim: Wiley. 473 p.
9. *Поцуус А.* Клеи, Адгезия, Технология склеивания. С-Пб.: Профессия. 2007. 376 с.
10. *Deshmukh R.R., Bhat N.V.* // Mater. Res. Innovat. 2003. V. 7. № 5. P. 283.
11. *Al-Maliki H., Zsidai L., Samyn P., Szakal Z., Keresztes R., Kalacska G.* // Polym. Eng. Sci. 2017. doi 10.1002/pen.24689
12. *Rezaei F., Dickey M.D., Bourham M., Hauser P.J.* // Surf. Coat. Techn. 2017. V. 309. P. 371.
13. *Драчев А.И., Гильман А.Б., Пак В.М., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 2. С. 143.
14. *Драчев А.И., Гильман А.Б., Пак В.М., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 6. С. 466.
15. *Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B., Zaytseva-Zotova D.S., Markvicheva E.A., Akopova T.A., Zelenetskii A.N.* // Plasma Proc. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 710.
16. *Wu S.* Polymer Interfaces and Adhesion. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. P. 152
17. *Beamson G., Briggs D.* High resolution XPS of organic polymers: the scienta ESCA300 database. N.Y.: Wiley. 1992. 306 p.
18. *Briggs D.* Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 1998. 198 p.
19. *Wade W.L., Mammone R.J., Binder M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 43. № 9. P. 1589.
20. *Rezaei F., Dickey M.D., Bourham M., Hauser P.J.* // Surf. Coat. Techn. 2017. V. 309. P. 371.
21. *Vesel A., Mozetic M., Zalar A.* // Vacuum. 2008. V. 82. P. 248.
22. *Deshmukh R.R., Bhat N.V.* // Mat. Res. Innovat. 2003. V. 7. P. 283.
23. *Пискарев М.С., Гильман А.Б., Ионов А.М., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 2. С. 160.
24. *Яблоков М.Ю., Соколов И.В., Малиновская О.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 1. С. 76.