

УДК 533.924:544.72

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУИ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2022 г. Б. Б. Балданов*

Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670031 Россия

**E-mail: baibat@mail.ru*

Поступила в редакцию 21.11.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Показано изменение поверхностных свойств пленок политетрафторэтилена под воздействием нетермической неравновесной плазмы генерируемой плазменными струями атмосферного давления. Интенсивное и однородное улучшение смачиваемости поверхности полимера наблюдается на достаточно обширной области подвергнутой плазменной обработке в течение первых секунд воздействию плазменной струи. В области воздействия плазменных струй, в отличие от исходной поверхности, имеются выраженные неоднородные поверхностные микроструктуры, на границе раздела наблюдается резкое изменение смачиваемости поверхности.

Ключевые слова: плазменная струя, политетрафторэтилен, смачиваемость, контактный угол, шероховатость поверхности

DOI: 10.31857/S0023119322030032

ВВЕДЕНИЕ

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) благодаря своим уникальным характеристикам и химической устойчивости является одним из наиболее востребованных полимеров и находит широкое применение в химической, электротехнической, медицинской и пищевой промышленности. В последнее время наблюдается активное применение тонких пленок политетрафторэтилена в таких отраслях, как нанофотоника и нанооптоэлектроника, электроника на гибких подложках для создания органических светоизлучающих диодов и органических полевых транзисторов [1, 2]. С другой стороны, поверхность ПТФЭ характеризуется низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачивается растворителями, имеет низкую адгезию к напыленным слоям металлов, обладают химически инертными и непористыми поверхностями с низким поверхностным натяжением.

Для повышения поверхностной энергии ПТФЭ применяются различные методы модификации поверхности, такие как химическое травление, УФ-лазеры, облучение электронными и ионными пучками и плазменная модификация [3–6]. При этом важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов, является то, что изменениям подвергается только поверхность полимера и тонкий поверх-

ностный слой толщиной ~10–1000 нм [7–9]. Структурно-химические превращения в поверхностном слое, вызванные воздействием плазмы, ведут к изменениям электрофизических, физико-механических, оптических и других свойств поверхности полимера [10–12].

В последние годы интенсивно развиваются исследования, направленные на развитие физических принципов создания и путей технической реализации принципиально новых типов источников нетермической плазмы на основе плазменных струй атмосферного давления (в англ. “atmosphere pressure plasma jets (APPJ)”) [13], и их использованию для обработки поверхности полимеров [14–17]. Плазменные струи атмосферного давления позволяют эффективно обрабатывать трехмерные структуры, модифицировать локальные области поверхности, в связи с чем открываются новые перспективные направления в биомедицинских исследованиях [18–21].

Особый интерес представляют источники плазменных струй атмосферного давления, где в роли рабочего газа выступают гелий, аргон и/или их смеси с кислородом или азотом. В работах [22, 23] обнаружено образование кольцевых зон на поверхности различных полимеров после воздействия плазменных струй на основе инертных газов, диаметр которых увеличивался с увеличением времени обработки. В [24, 25] показано увеличение

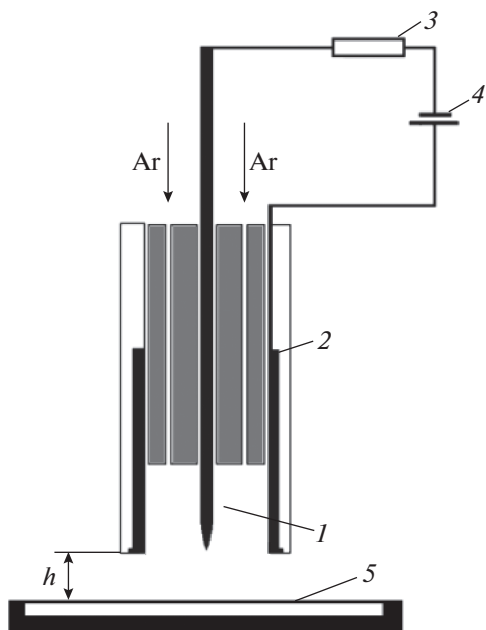


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – острый катод; 2 – цилиндрический анод; 3 – балластное сопротивление; 4 – источник питания; 5 – полимерная пленка ПТФЭ.

смачиваемости поверхности (70%) на расстояниях (≤ 15 см) между соплом источника и поверхностью полимера.

Значительно труднее сформировать плазменные струи атмосферного давления в азоте и воздухе. В этом случае образуется больше химически активных частиц, но плазменный поток становится чувствительным к скорости прокачки газа и возрастает его температура. Соответственно, источник плазмы уже нельзя назвать низкотемпературным. Важно и то, что сформировать протяженную плазменную струю не удастся [26]. Свечение формируется лишь в приэлектродной зоне и быстро затухает в свободном пространстве вне ее.

Целью данной работы является экспериментальное исследование воздействия нетермической плазменной струи атмосферного давления на смачиваемость пленок политетрафторэтилена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для генерации низкотемпературной неравновесной плазмы разработан источник нетермической аргоновой плазмы на основе плазменных струй атмосферного давления [27].

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Разрядная камера содержит острый катод 1 с радиусом закруления острия 30 мкм. Катод установлен на оси изолятора в диэлектрическом корпусе, имеющем форму цилиндра диаметром 2 см. Анод 2 представляет собой металлический

цилиндр длиной 1.5 см и внутренним диаметром 2.5 см, коаксиально охватывающий острый катод. Для стабилизации разряда острый катод нагружался регулируемым балластным сопротивлением 3. Изолятор снабжен продольными проходными отверстиями для подачи аргона. От регулируемого высоковольтного источника 4 подается постоянное напряжение до 10 кВ. Величина балластного сопротивления 3 во внешней цепи варьировалась от 10 до 63 МОм. Расход аргона G измеряется с помощью ротаметров до 28×10^{-3} кг/с.

В работе использовалась немодифицированная неориентированная пленка ПТФЭ (ГОСТ 24222-80) толщиной 60 ± 3 мкм. Расстояние h от генератора плазмы до диэлектрической пленки составляло 5–10 мм.

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания θ , которые определяли по методу лежащей капли с помощью микроскопа по воде (бидистилляту). Величины углов смачивания определялись с помощью программного пакета DropSnake – LB-ADSA. Топография поверхности полимерных пленок исследовалась с помощью электронного микроскопа SEM TM-1000 с системой микроанализа Hitachi TM1000. Состав исходных и модифицированных пленок ПТФЭ получены с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV JEOL с системой микроанализа INCA Energy 350, Oxford Instruments.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При достижении критического напряжения U , подаваемого на острый катод через балластное сопротивление большой величины (> 1 МОм), возбуждается комбинированный тип разряда – тлеющий разряд на который накладываются слаботочные стримерные разряды (рис. 2) [27].

Пространственная структура разряда представляет собой слабосветящуюся область диффузного тлеющего разряда с микроразрядами, направленными от центрального высоковольтного электрода к периферийному кольцевому электроду, равномерно распределенных по всей площади сопла источника (рис. 2б). При увеличении напряжения U на разрядном промежутке наблюдается более плотное заполнение разрядного промежутка микроразрядами. Сформированная таким образом нетермическая неравновесная плазма потоком аргона в виде плазменной струи (диаметр сформированной плазменной струи составляет 2.5 см, длина струи 1–2 см, при небольших расходах газа ($G < 15 \times 10^{-3}$ кг/с)) выносится из разрядного промежутка на поверхность пленки ПТФЭ. Температура аргонового факела на рассто-

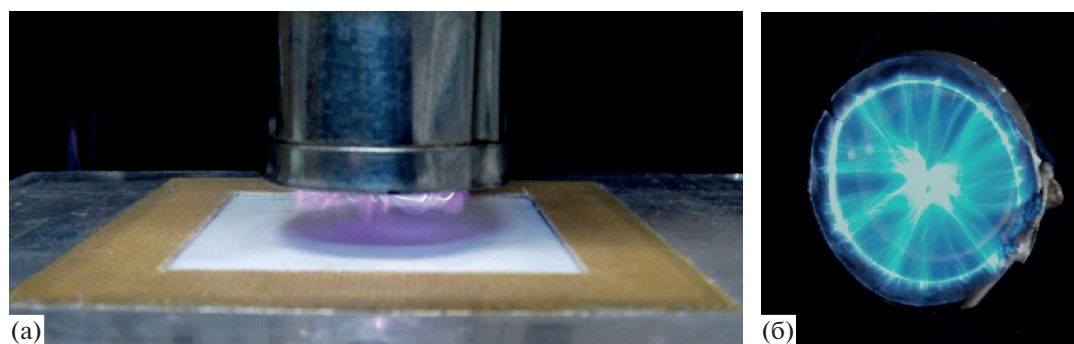


Рис. 2. Источник низкотемпературной неравновесной аргонной плазмы на основе плазменных струй. а – обработка пленки ПТФЭ, б – вид разряда с торца.

янии 0.5 см от сопла генератора равна комнатной температуре (18–20°C).

При воздействии плазменной струи на поверхность пленок ПТФЭ, расположенных на расстоянии 0.5 см от сопла генератора, наблюдается значительное (>45%) снижение краевого угла смачивания. Зависимость краевого угла смачивания θ пленки ПТФЭ от времени обработки представлена на рис. 3.

С увеличением времени воздействия контактный угол θ снижается в течение первых секунд, при дальнейшем увеличении времени обработки угол смачивания изменяется незначительно и достигает минимального значения $\theta = 63^\circ$ при $t = 60$ с.

При стационарном расположении плазменной струи относительно поверхности ПТФЭ обработанная поверхность представляет собой окружность, расположенную под соплом генератора (рис. 2). Для оценки размеров модифицированной поверхности проведено радиальное сканирование обработанных образцов (рис. 4).

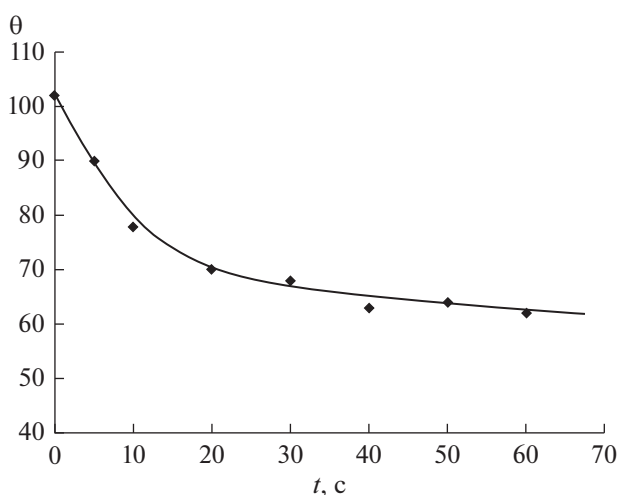


Рис. 3. Зависимость величины θ пленки ПТФЭ от времени обработки.

Как видно из рис. 4, наиболее интенсивное и однородное улучшение смачиваемости поверхности полимера наблюдается в достаточно обширной области подвергнутой воздействию плазменной струи. Величина контактного угла исходного ПТФЭ составляет $\theta = 102^\circ$ при воздействии плазменных струй контактный угол θ снижается до 65° в области воздействия. Площадь модифицированной поверхности незначительно расширяется с увеличением времени обработки. Насыщается центральная область образца диаметром порядка 3 см, на границе раздела наблюдается резкое изменение смачиваемости поверхности, где контактный угол увеличивается с 65° до 100° на радиальном расстоянии 0.5 см.

На рис. 5 представлены изображения поверхности исходного (рис. 5а) и модифицированного (рис. 5б) образцов ПТФЭ. В области воздействия плазменных струй атмосферного давления, в отличие от исходной поверхности, имеются выраженные неоднородные поверхностные микрострукту-

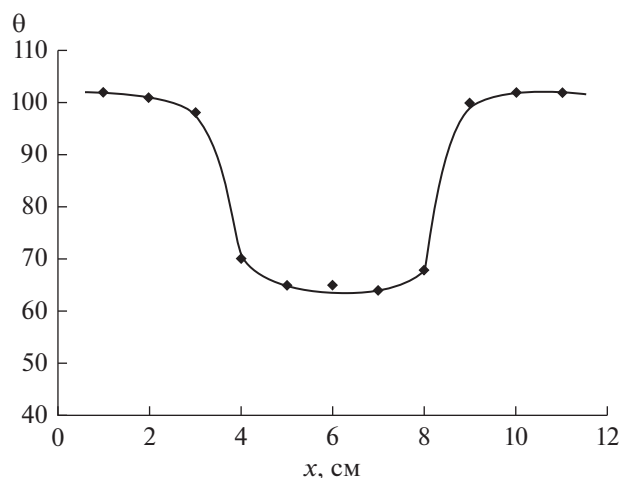


Рис. 4. Радиальное распределение контактного угла θ по поверхности ПТФЭ. Расстояние $h = 0.5$ см, время экспозиции $t = 40$ с.

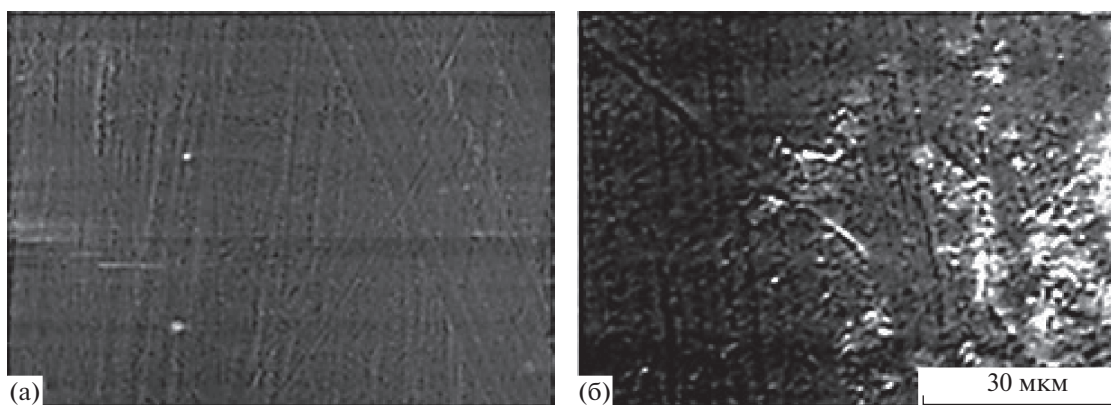


Рис. 5. Микрофотография поверхности ПТФЭ: а – исходная; б – после плазменной обработки (2000×). Время обработки $t = 30$ с.

ры, которые свидетельствуют о росте шероховатости поверхности, что согласуется с результатами в [28, 29]. Увеличение времени воздействия приводит к нарастанию плотности и размеров неоднородных поверхностных микроструктур, а также к дискретности областей, в которых формируются микроструктуры. Структурные изменения поверхности пленки ПТФЭ сопровождаются изменением химического строения поверхности. В исходных образцах ПТФЭ отношение $F/C \approx 1.95$, после плазменной обработки величина F/C снижается до 1.59. Согласно модели Венцеля [30], смачиваемость гидрофильной поверхности улучшается, если поверхность становится более шероховатой.

Улучшение поверхностных свойств пленки ПТФЭ сопровождается изменением химического строения поверхности. В исходных образцах ПТФЭ отношение $F/C \approx 1.95$, после плазменной обработки величина F/C снижается до 1.59.

ВЫВОДЫ

Изучено изменение поверхностных свойств пленок политетрафторэтилена при воздействии нетермической неравновесной плазмы, генерируемой плазменными струями атмосферного давления. Интенсивное и однородное улучшение смачиваемости поверхности полимера наблюдается в достаточно обширной области, подвергнутой воздействию плазменной струи. Контактный угол θ снижается с увеличением времени обработки в течение первых секунд при дальнейшем увеличении времени обработки угол смачивания изменяется незначительно. В области воздействия плазменных струй атмосферного давления, в отличие от исходной поверхности, имеются выраженные неоднородные поверхностные микроструктуры, на границе раздела наблюдается резкое изменение смачиваемости поверхности. На обширной поверхности ПТФЭ в области воздействия плаз-

менных струй отмечается увеличение процентного содержания углерода и уменьшение процентного содержания фтора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panemann C., Diekmann T., Hilleringmann U. et al. // In: Proc. IEEE "Polytronic", 2005. P. 63.
2. Gao Y., Wang L., Zhang D. et al. // Appl. Phys. Lett., 2003. V. 82. P. 155.
3. Kim S.R. // J. Appl. Polym. Sci., 2000. V. 77. P. 1913.
4. Zou X.P., Kang E.T., Neoh K.G. // Surf. Coatings Technol. 2002. V. 149. P. 119.
5. Pappas D.D., Bujanda A.A., Orlicki J.A. et al. // Surf. Coatings Technol. 2008. V. 203. № 5–7. P. 830.
6. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под. Ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000.
7. Zhang H.J., Zhang Z.Z., Guo F. // J. Appl. Polym. Sci., 2009. V. 114. P. 3980.
8. Huang C.Y., Lu W.L., Feng Y.C. // Surf. Coatings Technol. 2003. P. 167.
9. Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 22.
10. Pelagade S.M., Singh N. L., Rane R. S. et al. // J. Surface Engineered Materials and Advanced Technology. 2012. № 2. P. 132.
11. Kim S.R. // J. Applied Polymer Science. 2000. V. 77. № 9. P. 1913.
12. Njatawidjaja E., Kodama M., Matsuzaki K. // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201. № 3–4. P. 699.
13. Korolev Yu.D. // Russian J. General Chemistry. 2015. V. 85. P. 1311.
14. Boselli M., Chiavari C., Colombo V. et al. // Plasma Process. Polym. 2017. V. 14. P. 1600027.
15. Schäfer J., Fricke K., Mika F., et al. // Thin Solid Films. 2017. V. 630. P. 71.
16. Reuter S., von Woedtke T., Weltmann K.-D. // J. Phys. D Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 233001.
17. Kredl J., Kolb J.F., Schnabel U. et al. // Materials. 2016. V. 9. P. 274.

18. Ulrich C., Kluschke F., Patzelt A. et al. // *J. Wound Care*. 2015. V. 24. P. 196.
19. Daeschlein G., von Woedtke T., Kindel E. et al. // *Plasma Process. Polym.* 2010. V. 7. P. 224.
20. Daeschlein G., Scholz S., Arnold A. et al. // *Plasma Process. Polym.* 2012. V. 9. P. 380.
21. Privat-Maldonado A., O'Connell D., Welch E. et al. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 35646.
22. Birer Ö. // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 354. P. 420.
23. Kostov K.G., Nishime T.M.C., Castro A.H.R. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 314. P. 367.
24. Jofre-Reche J.A., Pulpytel J., Fakhouri H. et al. // *Plasma Process. Polym.* 2016. V. 13. P. 459.
25. Van Deynse A., Cools P., Leys C. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 276. P. 384.
26. Lacoste D.A., Bourdon A., Kuribara K. et al. // *Plasma Sources Science and Technology*. 2014. V. 23. № 6. P. 062006.
27. Семенов А.П., Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В. // *Приборы и техника эксперимента*. 2019. № 3. С. 130.
28. Sarani A., De Geyter N., Nikiforov A.Yu. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 206. № 8/9. P. 2226.
29. Gotoh K., Kobayashi Y., Yasukawa A. et al. // *Colloid Polym. Sci.* 2012. V. 290. № 11. P. 1005.
30. Marmur A. // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 20. P. 8343.