———— ПЛАЗМОХИМИЯ ——

УДК 533.924:544.72

КОНТАКТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В НЕТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В АРГОНЕ

© 2022 г. Б. Б. Балданов*

Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 6670031 Россия *E-mail: baibat@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2022 г. После доработки 04.03.2022 г. Принята к публикации 05.03.2022 г.

Показано, что плазменная обработка поверхности пленки политетрафторэтилена в нетермической плазме тлеющего разряда атмосферного давления позволяет получить низкие значения краевого угла смачивания, добиться высокой однородности свойств обработанной поверхности, существенно увеличить работу адгезии. Воздействие нетермической плазмы тлеющего разряда атмосферного давления приводит к формированию на поверхности пленки политетрафторэтилена стабильного во времени электретного состояния.

Ключевые слова: тлеющий разряд, политетрафторэтилен, контактный угол, электрет, аргон **DOI:** 10.31857/S0023119322040027

введение

Широкое использование в современных технологиях материалов из политетрафторэтилена (ПТФЭ) связано с его уникальными свойствами, такими как высокая термическая и химическая устойчивость. В настоящее время для расширения области применения ПТФЭ, предлагаются различные методы модификации поверхности с использованием химических технологий, различных типов электрического разряда, плазмы низкого давления и УФ-облучения, которые позволяют улучшить контактные свойства пленок ПТФЭ для широкого спектра применения в электронике, биомедицинской, сельскохозяйственной и авиационной промышленности [1–4].

Плазменная модификация представляет собой наиболее эффективный способ улучшения смачиваемости поверхности ПТФЭ [3–10] за счет изменения поверхностных химических свойств и/или шероховатости поверхности [10–20]. Возможность использования плазмы обусловлена содержанием в ней различных типов активных частиц, таких как ионы, радикалы и электроны инициирующие эффекты травления и активации, приводящие к улучшению смачиваемости поверхности [20, 21]. Изменение гидрофобной поверхности ПТФЭ на гидрофильную или супергидрофобную является ключевым показателем его возможного использования. Одной из актуальных и нерешенных является проблема "старения" поверхности обработанной в плазме, т.е. потеря со временем приданного поверхности свойства гидрофильности [22]. В [23, 24] показано, что обработка полимеров в инертных газах приводит к образованию большого числа сшивок в поверхностном слое, что существенно увеличивает время старения модифицированной поверхности. Под воздействием тлеющего НЧ-разряда и разряда постоянного тока обнаружена корреляция между величиной краевого угла смачивания и образованием долгоживущего электретного состояния для полимеров различной химической природы [25, 26].

Целью данной работы является экспериментальное исследование воздействия нетермической плазмы тлеющего разряда атмосферного давления на поверхностные свойства пленки ПТФЭ в атмосфере аргона.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тлеющий разряд атмосферного давления (ТРАД) создается в специальной электродной конструкции с штыревыми катодами *1* и плоским металлическим анодом *4* (рис. 1) [27].

Плоский анод представляет собой металлическую пластину площадью 672 см². Параллельно аноду установлено катодное плато *1*. На площади 420 см² катодной платы закреплены штыревые



Рис. 1. Источник объемной нетермической неравновесной плазмы на основе ТРАД. (а) Схема экспериментальной установки: 1 – многоострийный катод; 2 – балластное сопротивление; 3 – полимерная пленка ПТФЭ; 4 – плоский металлический анод; 5 – источник питания; (б) фотография свечения тлеющего разряда атмосферного давления.

катоды и нагружены на балластные сопротивления. Плотность катодных штырей на катодной плате – один на площадь 1 см². Штыревые католы 1 ориентированы перпенликулярно плоскости анода 4. Диаметр штырей 1.5 мм. Радиус закругления остриев торцевых срезов штыревых катодов составлял 50 мкм. Для стабильного зажигания и устойчивого горения тлеющего разряда каждый штыревой катод нагружался регулируемым в диапазоне 1-9 МОм балластным сопротивлением 2. Устойчивость разряда относительно перехода разряда в искровой пробой разрядного промежутка достигается слабой прокачкой аргона через разрядный промежуток. Аргон продувался перпендикулярно катодным штырям и направлению электрического тока пробиваемого промежутка. Расход нагнетаемого аргона 5×10^{-5} кг/с.

В качестве объекта исследования использовалась пленка политетрафторэтилена (ПТФЭ) толщиной 60 мкм (ГОСТ 24222-80). Расстояние *h* от генератора плазмы до поверхности полимерной пленки составляло 20 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 [28]. Измерение потенциала поверхности электретов V_3 проводили методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид ТРАД в аргоне в конфигурации многоострийный электродов катол-плоский анод представлен на рис. 16. ТРАД реализуется в виде однородных самостоятельных разрядов, заполняющих большую часть разрядной области и перекрывающих все межэлектродное расстояние. Поперечное сечение плазмы разряда наблюдается в виде расширяющихся цилиндрических каналов, вершины которых располагались в области острий, а основание около плоского анода (рис. 1б). Вольтамперная характеристика ТРАД в геометрии многоострийный катод-плоский анод является возрастающей, свидетельствующая о стабильности и устойчивости разряда.

В результате воздействия нетермической плазмы ТРАД на поверхность ПТФЭ, контактный угол смачивания исходной пленки $\theta = 102^{\circ}$ (по воде) значительно снижается до значения $\theta = 63^{\circ}$. Улучшение смачиваемости поверхности ПТФЭ после плазменной обработки показано на рис. 2.

Работа адгезии W_a ($W_a = 58 \text{ мДж/м}^2 - \text{исход$ $ная пленка}$), рассчитанная согласно уравнению Дюпре–Юнга, на основе данных величины кра-



Рис. 2. Фотография капли (вода) на исходной поверхности пленки ПТФЭ (а) и на поверхности пленки модифицированной в плазме ТРАД (б). Толщина пленки *d* = 60 мкм.



Рис. 3. Распределение контактного угла по поверхности пленки ПТФЭ. Ширина пленки d = 17 см; время экспозиции t = 60 с.

евого угла смачивания θ , увеличивается до $W_a = 106 \text{ мДж/м}^2$. Как видно, воздействие нетермической плазмы ТРАД приводит к существенному возрастанию работы адгезии W_a , свидетельствующее о значительном улучшении контактных свойств поверхности пленок ПТФЭ.

Необходимо отметить, что в пределах площади пленки ПТФЭ подвергнутой воздействию плазмы ТРАД наблюдается высокая однородность свойств обработанной поверхности пленки (рис. 3).

Как известно, что качество модифицированной поверхности полимерных пленок характеризуется как величиной контактного угла θ , измеренной как непосредственно после плазменного воздействия на поверхность, так и способностью пленки сохранять низкие значения контактного угла в течение длительного времени хранения пленок [26, 29].

Установлена корреляция изменения контактных свойств поверхности θ и изменения плотности поверхностного заряда σ от времени их хранения *t*.

Как следует из экспериментальных данных, обработка поверхности ПТФЭ в нетермической плазме ТРАД приводит к формированию стабильного электретного состояния (рис. 4).

На рис. 5 представлена зависимость краевого угла смачивания от времени хранения после плазменной обработки в термической плазме ТРАД. При хранении пленок величина поверхностного заряда σ уменьшается, а величина краевого угла смачивания θ увеличивается, основные изменения поверхностного заряда σ и краевого угла смачивания θ происходят в течение первых 3-х и 4-х суток. При дальнейшем увеличении времени кривые выходят на плато и достигнутые через 7 суток значения плотности поверхностного заряда σ и



Рис. 4. Зависимость плотности поверхностного заряда Q от времени хранения *t*. Плотность тока $j = 1.4 \text{ мкA/cm}^2$, время экспозиции t = 60 c.

краевого угла смачивания θ не изменяются в течение нескольких месяцев.

Полученные результаты свидетельствуют, что плазменная обработка поверхности пленки ПТФЭ, с помощью объемной нетермической плазмы ТРАД, позволят получить низкие значения краевого угла смачивания, добиться высокой однородности свойств обработанной поверхности, существенно увеличить работу адгезии W_a , что свидетельствует о значительном улучшении контактных свойств поверхности. Воздействие нетермической плазмы ТРАД приводит к формированию на поверхности пленки ПТФЭ стабильного во времени электретного состояния.



Рис. 5. Зависимость краевого угла смачивания пленок ПТФЭ от времени хранения.

том 56

2022

<u>№</u> 4

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sabbatovskii K.G., Dutschk V., Nitschke M., et al. // Colloid Journal. 2004. V. 66. P. 239.
- Cho C.-C., Wallace R.M., Files-Sesler L.A. // J. Electron. Mater. 1994. V. 23. P. 827.
- Takahashi T., Hirano Y., Takasawa Y., et al. // Radiat. Phys. Chem. 2011. V. 80. P. 253.
- Salapare III H.S., Blantocas G.Q., Noguera V.R. et al. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. P. 2951.
- Morra M., Occhiello E., Garbassi F. // Langmuir. 1989. P. 5872.
- Salapare III H.S., Blantocas G.Q., Noguera V.R. et al. // Contact Angle Wettability and Adhesion, in: K.L. Mittal (Ed.), V. 6, VSP/Brill, Leiden, 2009, pp. 207–216.
- 7. Salapare III H.S., Blantocas G.Q., Rivera W.L. et al. // Plasma Fusion Res., 2011. V. 62. P. 406043.
- Пискарев М.С., Гильман А.Б., Шмакова Н.А. и др. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 2. С. 169.
- 9. Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 1. С. 64.
- Yan Y.Y., Gao N., Bartholott W. // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. V. 169. P. 80.
- 11. Lafuma A., Quéré D. // Nat. Mater. 2003. V. 2. P. 457.
- 12. Darmanin T., Guittard F., Amigoni S., et al. // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 1053.
- 13. Bellanger H., Darmanin T., Guittard F. // Langmuir. 2012. V. 28. P. 186.
- Sheen Y.C., Huang Y.C., Liao C.S. et al. // J. Polym. Sci. 2008. B 46. P. 1984.

- Sarkar D.K., Saleema N. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. P. 2483.
- *Zhang X., Shi F., Niu J. et al.* // J. Mater. Chem. 2008.
 V. 18. P. 621.
- 17. Amigoni S., Taffin de Givenchy E., Dufay M. et al. // Langmuir. 2009. V. 25. P. 11073.
- Ryan M.E., Badyal J.P.S. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 1377.
- 19. Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженов С.Л. и др. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 2. С. 169.
- 20. Celia E., Taffin de Givenchy E., Amigoni S., et al. // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 10057.
- 21. Inagaki N., Narushima K., Lim S.K. et al. // Nucl. Instrum. Methods. 2003. B 208. P. 277.
- 22. Chen I.-J., Lindner E. // Langmuir., 2007. V. 23. P. 3118.
- 23. Clark D. T. Dilks A. // J. of Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed., 1978. V. 16. P. 911.
- 24. Shahidzadeh-Ahmadi N., Arefi-Khonsari F., Amouroux J. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 229.
- Гольдштейн Д.В., Гильман А.Б., Потапов В.К. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 3. С. 188.
- 26. Драчев А.И., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 5. С. 342.
- 27. *Семенов А.П., Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 2. С. 149.
- Rasband W.S. // ImageJ. U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA. 1997–2014. http://imagej.nih.gov/ij/.
- 29. Акишев Ю.С., Грушин М.Е., Монич А.Е. и др. // Химия высоких энергий., 2003. Т. 37. № 5. С. 330.