

УДК 541.64+621.384.5

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕННАФТАЛАТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2022 г. М. С. Пискарев^{а, *}, А. В. Зиновьев^а, Е. А. Скрылева^б, Б. Р. Сенатулин^б,
А. Б. Гильман^{а, **, ***}, А. А. Кузнецов^а

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

^б Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский проспект, 4, Москва, 119049 Россия

*E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

**E-mail: plasma@ispm.ru

***E-mail: gilmanab@gmail.com

Поступила в редакцию 06.07.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

Представлены результаты экспериментального исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии химического состава поверхности пленок полиэтиленнафталата, модифицированных в разряде постоянного тока пониженного давления на аноде и катоде. В качестве рабочего газа использован фильтрованный атмосферный воздух. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии изучено изменение химической структуры модифицированных в плазме пленок и показано образование на поверхности полимера значительного количества кислородсодержащих групп.

Ключевые слова: полиэтиленнафталат, модифицирование поверхности, разряд постоянного тока, метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии, химический состав поверхности

DOI: 10.31857/S0023119322060158

Полиэтиленнафталат (ПЭН) – полиэфир, обладающий хорошими механическими свойствами и достаточной теплостойкостью (120°C), перерабатывается литьем под давлением, экструзией и раздувным формованием с двухосной ориентацией. В настоящее время гибкие и прозрачные пленки ПЭН с отличными газобарьерными свойствами востребованы в области электроники и являются перспективным материалом в качестве подложек для большинства картриджей Linear Tare-Open (LTO), гибких интегральных схем, дисплеев и органических светодиодов (OLED) [1–3], а также электрохимических сенсоров [4, 5]. Показана возможность получения на основе ПЭН трековых мембран [6].

Однако поверхность ПЭН, как и большинства полимеров, является гидрофобной, и для использования в электронике необходимо существенное улучшение контактных характеристик. В настоящее время одним из наиболее технологичных и экологически чистых методов, обеспечивающих существенное улучшение указанных свойств полимеров, является воздействие низкотемпературной плазмы [7, 8]. Как правило, улучшение кон-

тактных свойств полимеров связано с изменением морфологии – увеличением шероховатости поверхности, и при обработке в плазме с использованием в качестве рабочего газа кислорода или воздуха – с образованием значительного количества кислородсодержащих групп [9, 10].

Проведенные нами исследования показали, что после воздействия разряда постоянного тока пониженного давления с использованием в качестве рабочего газа фильтрованного атмосферного воздуха пленки ПЭН приобретают свойство гидрофильности, сохраняющееся на высоком уровне в течение 60 сут [11]. Методом атомно-силовой микроскопии было также установлено, что после обработки в плазме на аноде и катоде ($p \sim 15$ Па, $I = 50$ мА, $t = 60$ с) наблюдается значительное увеличение шероховатости поверхности пленок. Если для исходных образцов величины средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) составляли 1.9 и 2.6 нм, соответственно, то после модифицирования на аноде шероховатость пленок возрастала до $R_a = 2.1$ и $R_{ms} = 2.8$ нм, а после обработки на катоде эти величины значительно

увеличивались и составляли $R_a = 2.5$ и $R_{ms} = 3.1$ нм [11].

В литературе представлен ряд исследований химического состава поверхности исходных и модифицированных в плазме пленок ПЭН методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [12–14].

В работе [12] пленки ПЭН (Teonex Q51) толщиной 250 мкм модифицировали в ВЧ-разряде (13.56 МГц, рабочий газ – воздух, 45 Вт, 1 мин). После такого воздействия величина краевого угла смачивания по воде уменьшалась от 80° до 10° . Методом РФЭС было показано, что содержание углерода на поверхности пленок уменьшалось от 78.7 до 73%, а количество кислорода возрастало от 21.3 до 28.5%. Авторы полагали, что после обработки в плазме увеличивалось количество кислородсодержащих групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ и $-\text{CO}_2\text{H}$. В химическом составе поверхности модифицированных пленок был также найден N (1%).

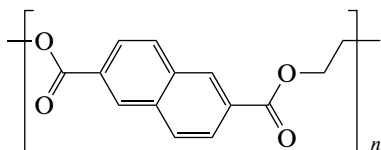
Пленки ПЭН (Imper. Chem. Ind.) толщиной 100 мкм модифицировали в плазме азота (40 кГц, 0.6–3 с, 60–600 Вт, 7–20 Па) [13]. Если для исходного образца наблюдали два основных пика C1s при 285 эВ и O1s при 532 эВ, то после воздействия плазмы в атмосфере азота появлялся новый интенсивный пик N1s при 400 эВ и одновременно уменьшалось количество углерода.

СВЧ-разряд в парах аммиака (2.45 ГГц, 10 Па, 700 Вт, 77 с) использовали для гидрофилизации и образования азотсодержащих групп на поверхности пленок ПЭН (Goodfellow, ES 301 445) [14]. С помощью метода РФЭС было показано, что ~5% поверхности были покрыты функциональными группами, содержащими азот, и около 50% от общего количества этих функциональных групп составляли аминогруппы.

В данной работе будут представлены результаты исследования химического состава пленок ПЭН, модифицированных в разряде постоянного тока пониженного давления в среде рабочего газа–воздуха на катоде и аноде. Подобных исследований методом РФЭС ранее не проводилось.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использовали пленки полиэтиленафталата (ПЭН) Teonex Q15 (Япония) толщиной 12 мкм. Структурная формула полимера приведена ниже.



Перед проведением экспериментов образцы пленок обезжиривали этиловым спиртом, сушили и хранили в эксикаторе.

Процесс модифицирования осуществляли по методике и на установке, подробно описанным нами в [15]. Образцы пленок помещали на аноде или катоде и модифицировали при оптимальных условиях, которые обеспечивали максимальную гидрофилизацию поверхности полимера (рабочий газ – фильтрованный атмосферный воздух, $p \sim 15$ Па, $I = 50$ мА, $t = 30$ с).

Исследование химического состава поверхности исходного и модифицированного в плазме образцов пленок ПЭН проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры регистрировали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500-VersaProbeII с монохроматическим излучением $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 50 Вт, диаметр области анализа – 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности, а энергии связи спектров C1s, O1s и N1s – по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ/23.5 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/0.2 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца, калибровку шкалы энергии связи (E), проводили по $\text{Au}4f - 83.96$ эВ и $\text{Cu}2p3 - 932.63$ эВ. Шкалу энергий связи корректировали по $E_{\text{св}}$ пика спектра C1s от ароматических СН групп ПЭН (284.7 эВ) [16]. Погрешность определения энергий связи составляет ± 0.1 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения изменений химического состава поверхности пленок ПЭН под воздействием разряда постоянного тока был использован метод РФЭС. На рис. 1 приведены обзорные спектры исходной (а), обработанной в плазме на аноде (б) и катоде (в) пленок. Методом факторов относительной элементной чувствительности были определены атомные концентрации химических элементов на поверхности исходной и модифицированных пленок, полученные данные приведены в табл. 1.

Хорошо видно различие для исходной и модифицированных пленок – увеличение содержания кислорода и уменьшение содержания углерода. Было найдено также некоторое количество азота – 0.8% для образца, модифицированного на аноде, и 1.4% для пленки, обработанной на катоде. Этот результат коррелирует с данными, полученными для пленки ПЭН, модифицированной под воздействием ВЧ-разряда с рабочим газом – воздухом [12]. Наличие азота в количестве 1% авторы

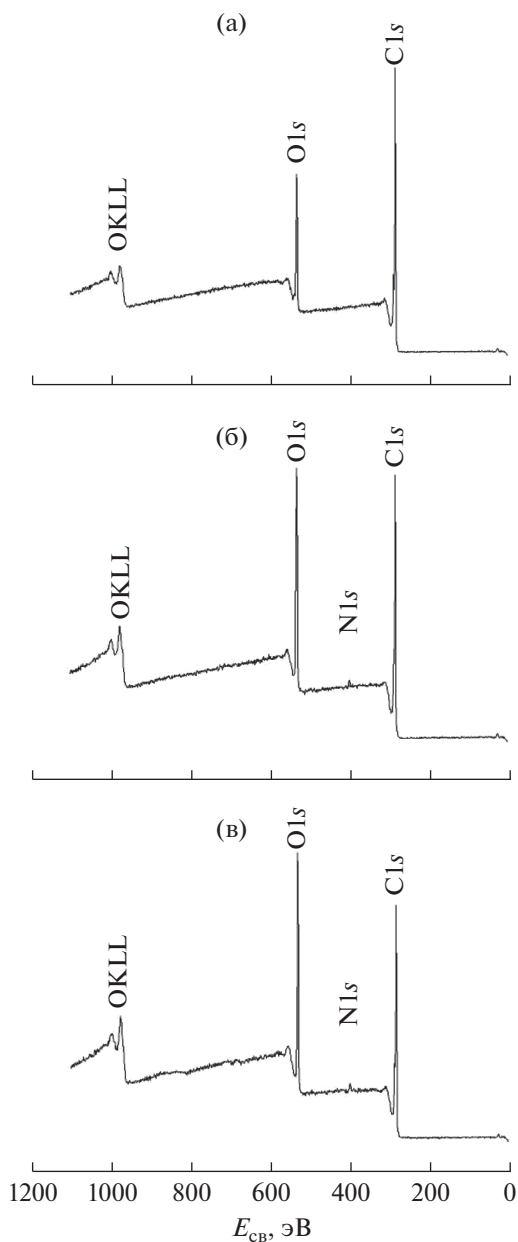


Рис. 1. Обзорные спектры РФЭС исходной (а) и обработанных в разряде постоянного тока в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в) пленок ПЭН.

связывают с активностью образующихся в плазме ионов азота [17].

В спектрах наблюдалось также присутствие малых количеств алюминия, которое, вероятно, следует отнести за счет образования его соединений с кислородом при распылении алюминиевого электрода вследствие бомбардировки положительными ионами в процессе модифицирования в плазме. Подобные результаты наблюдались нами ранее при изучении процесса модифицирования пле-

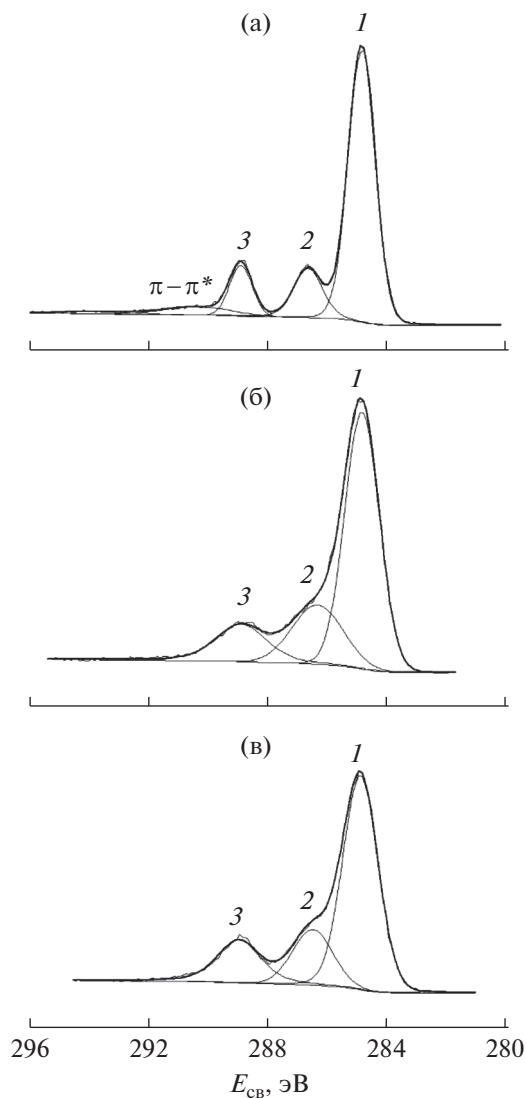


Рис. 2. Спектры C1s исходной (а) и модифицированной на аноде (б) и катоде (в) пленок ПЭН.

нок полиэтилентерефталата в разряде постоянного тока [18].

На рис. 2 представлены спектры высокого разрешения C1s, на рис. 3 для O1s исходного и обработанных в плазме пленок ПЭН, а в табл. 2 приведены параметры аппроксимации спектров высокого разрешения.

Разложение спектра C1s исходного полимера (рис. 2а) дает 3 пика: 1 – 284.7 эВ (69%) – атомы углерода в ароматических кольцах, 2 – 286.5 эВ (13%) – атомы углерода с одинарной связью с кислородом –O–CH₂–, 3 – 288.75 эВ (11%) – атомы углерода группы –COO–, а также характерные для ароматических полимеров пики сателлитов (shake-up) (7%). В спектре O1s (рис. 2б) присутствует 2 пика: 1 – 531.7 эВ (39.5%) – двойная связь O=C, 2 –

Таблица 1. Данные РФЭС для пленок ПЭН, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде при $p \sim 15$ Па, $I = 50$ мА, $t = 30$ с

Образец	Содержание элементов, ат. %			O/C
	C	O	N	
Исходный	79.0	21.0	–	0.27
Обработка на аноде	73.9	25.3	0.8	0.34
Обработка на катоде	71.4	27.1	1.5	0.38

533.4 эВ (56.6%) – одинарная связь – O–C–, а в области 539 эВ заметен спутник.

Обработка на аноде приводит к заметному изменению формы спектров C1s (рис. 2б) и O1s (рис. 3б). В спектре углерода ПШПВ всех пиков увеличилась, особенно для пика 2, его доля возросла с 13 до 20%. $E_{св}$ и доля пика 3, отвечающие

группе –COO–, не изменялись. Доля спутников уменьшилась, заметен только один спутник. Разложение спектра O1s показывает наличие пика 1 от связей O=C–. В результате наблюдается уменьшение количества двойных связей с кислородом и увеличение одинарных, при этом $E_{св}$ пика 2 от одинарных связей уменьшалась. Анализ спектров C1s и O1s указывает на образование групп –C–OH. Эти группы дают пики в спектре C1s, которые практически совпадают с положением пика 2 в исходном ПЭН, с чем вероятно и связано расширение и увеличение интенсивности данного пика.

После обработки пленки ПЭН на катоде в спектрах C1s (рис. 2в) и O1s (рис. 3в) происходят изменения, качественно и количественно похожие на результаты обработки на аноде, однако, следует отметить, что значения ПШПВ всех пиков увеличиваются в меньшей степени.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных методом РФЭС экспериментальных данных можно заключить, что модифицирование пленок ПЭН под действием разряда постоянного тока на аноде и катоде приводит к существенным изменениям химического состава поверхности полимера. После обработки пленок в плазме на аноде и катоде наблюдается увеличение количества кислородсодержащих групп, а также увеличение значений ПШПВ всех пиков. Следует, однако, отметить, что для пленок, модифицированных на катоде, величины ПШПВ увеличиваются в меньшей степени, а химическая структура поверхности, обработанной на аноде, отличается, по-видимому, за счет травления пленки, происходящего в плазме, с последующим осаждением продуктов на ее поверхность. Наблюдаемые изменения связаны с действием активных частиц плазмы, локализованным в тонком приповерхностном слое полимера [19, 20].

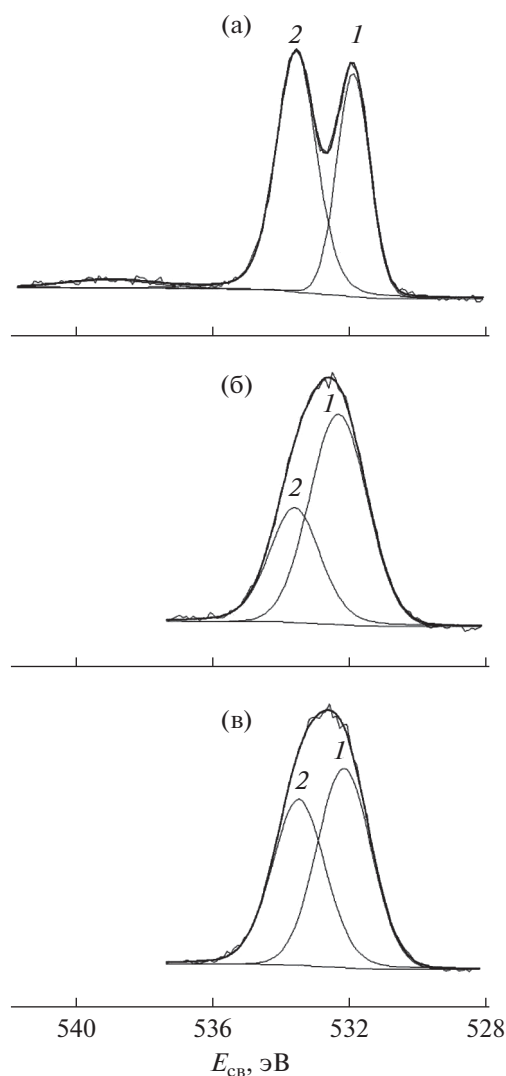


Рис. 3. Спектры O1s исходной (а) и модифицированной на аноде (б) и катоде (в) пленок ПЭН.

Таблица 2. Параметры аппроксимации спектров высокого разрешения исходной и обработанных в плазме на аноде и катоде пленок ПЭН ($p \sim 15$ Па, $I = 50$ мА, $t = 30$ с)

Образец	Параметры	C1s				O1s		
		1	2	3	спутники	1	2	спутники
Исходный	E_{CB} , эВ	284.7	286.5	288.75	290.2 293.5	531.7	533.4	538.9
	ПШПВ, эВ	1.07	1.13	0.89	2.7 и 3.0	1.14	1.38	2.9
	%	69	13	11	7	39.5	56.6	3.9
Обработан на аноде	E_{CB} , эВ	284.7	286.3	288.71	290.2	531.7	533.0	—
	ПШПВ, эВ	1.37	2.0	1.5	2.7	1.66	2.0	—
	%	66	20	11	3	30	70	—
Обработан на катоде	E_{CB} , эВ	284.7	286.3	288.74	290.1	531.7	533.0	—
	ПШПВ, эВ	1.38	1.69	1.4	2.7	1.67	2.0	—
	%	63	22	12	3	36	64	—

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ номер темы FFSM-2021-0006. Исследования методом РФЭС проведены на оборудовании центра коллективного пользования "Материаловедение и металлургия" НИТУ МИСиС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weltmann K.-D., Kolb J.F., Holub M., Uhrlandt D., Šimek M. // Plasma Proc. Polym. : Special Issue – The Future of Plasma Science. 2019. V. 16. № 1. 1800118.
2. Zardetto V., Brown T.M., Reale A., Di Carlo A. // Polym. Phys. 2011. V. 49. P. 638.
3. Souk J.H., Lee W. // J. Soc. Inform. Displ. 2010. V. 18. № 4. P. 258.
4. Steinberg M.D., Kassal P., Murkovicr-Steinberg I. // Electroanalysis. 2016. V. 28. № 6. P. 1149.
5. Lorwongtragool P., Sowade E., Watthanawisuth N., Baumann R.R., Kerdcharoen T. // Sensors. 2014. V. 14. № 10. P. 19700.
6. Molokanova L.G., Nechaev A.N., Apel P. // Colloid. Journ. 2014. V. 76. № 2. P. 170.
7. Modification of Polymer Properties / Eds. C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny, 2017. William Andrew. 232 p.
8. Plasma Science and Technology—Progress in Physical States and Chemical Reactions / Ed. by Mieno T., 2016. InTech. 574 p.
9. Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 2. С. 117. [Gilman A.B., Piskarev M.S., Kuznetsov A.A. // High Energy Chemistry. V. 55. № 2. P. 114].
10. Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // Известия Академии наук, сер. химич. 2020. № 8. P. 1409. [Gilman A.B., Piskarev M.S., Kuznetsov A.A. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 8. P. 1409.]
11. Пискарев М.С., Шапран Ю.В., Зиновьев А.В., Кечекьян А.С., Гатин А.К., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Перспективные матер. 2022. № 4. С. 63.
12. Tamai T., Watanabe M., Kobayashi Y., Nakahara Y., Yajima S. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 33155.
13. Gerenser L.J., Grace J.M., Apai G., Thompson P.M. // Surf. Interface Anal. 2000. V. 29. P. 12.
14. Schroder K., Meyer-Plath A., Keller D., Besch W., Babucke G., Ohl A. // Contrib. Plasma Phys. 2001. V. 41. № 6. P. 562.
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. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ECA300 Database. 1992. N.Y.: Wiley.
17. Deshmukh R.R., Bhat N.V. // Mat. Res. Innovat. 2003. V. 7. P. 283.
18. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Гатин А.К., Гайдар А.И., Куркин Т.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 57. № 1. С. 64. [Piskarev M.S., Gilman A.B., Gatin A.K., Gaidar A.I., Kurkin T.S., Kuznetsov A.A. // High Energy Chemistry. 2019. V. 57. № 1. p. 76.]
19. Пискарев М.С., Скрялева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 325. [Piskarev M.S., Skryleva E.A., Senatulin B.R., Gilman A.B., Kuznetsov A.A. // High Energy Chem. 2020. V. 54. № 4. P. 299.]
20. Piskarev M., Skryleva E., Gilman A., Senatulin B., Zinovev A., Syrtsova D., Teplyakov V., Kuznetsov A. // Coatings. 2021. V. 11(11). 1317.