

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Пискарев М.С., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю, Кечекьян
А.С., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов им.
Н.С. Ениколопова Российской академии наук
plasma@ispm.ru

Свойства ПТФЭ

Структурная формула: $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$

- Высокие диэлектрические характеристики
- Высокие термо- и химическая стойкость
- Низкий коэффициент трения
- *Низкая поверхностная энергия*



Цель работы

- Изучение воздействия разряда постоянного тока на химическую структуру и свойства пленки ПТФЭ
- Разработка высокоэффективного процесса модифицирования поверхности пленки ПТФЭ

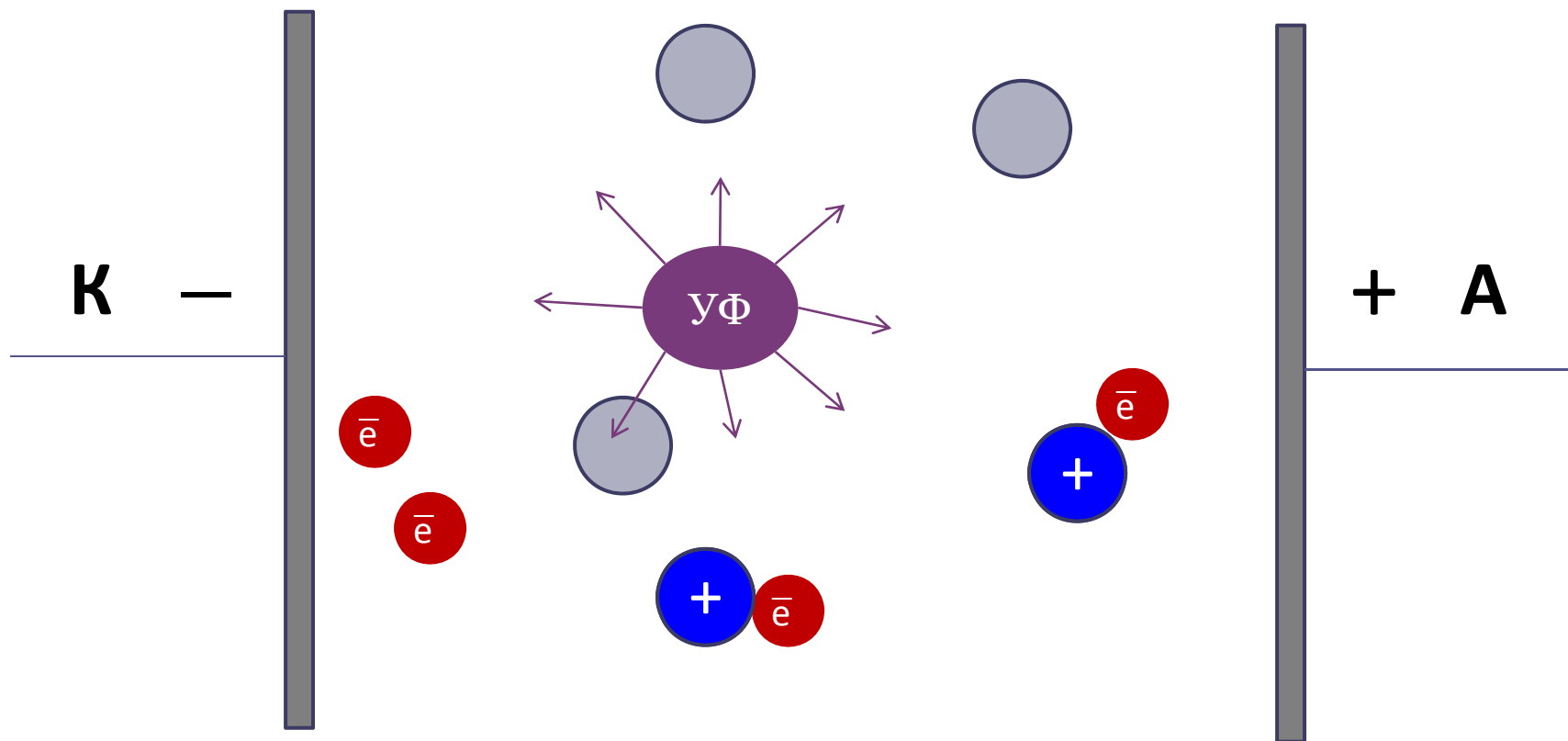
Обработка в разряде постоянного тока



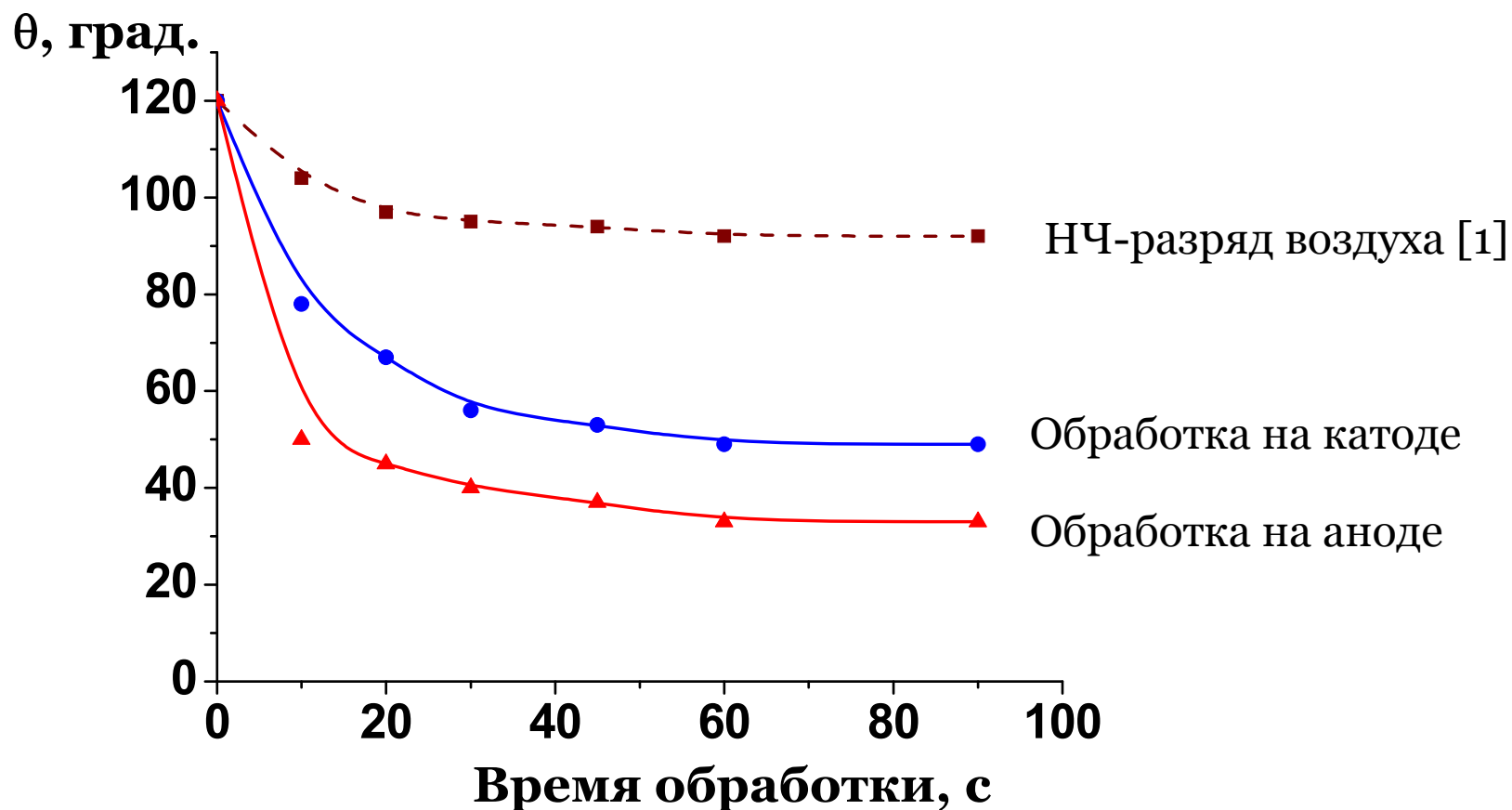
Условия обработки:

- Рабочий газ – воздух
- Давление в рабочей камере – 13 Па
- Ток разряда – 10 – 50 мА
- Время обработки – 10 – 60 с

Структура разряда постоянного тока

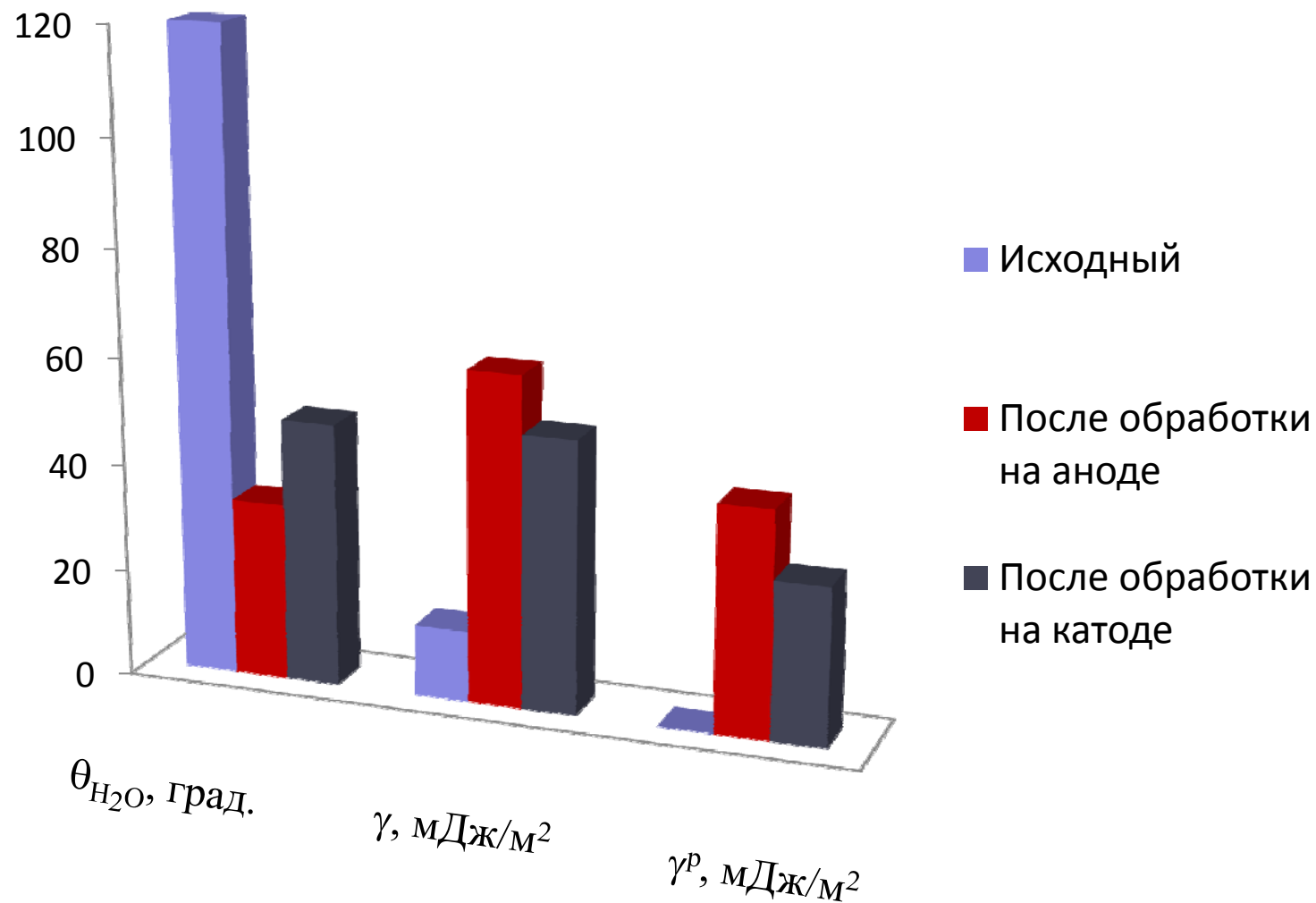


Зависимость краевого угла смачивания пленки ПТФЭ от времени обработки в разряде постоянного тока

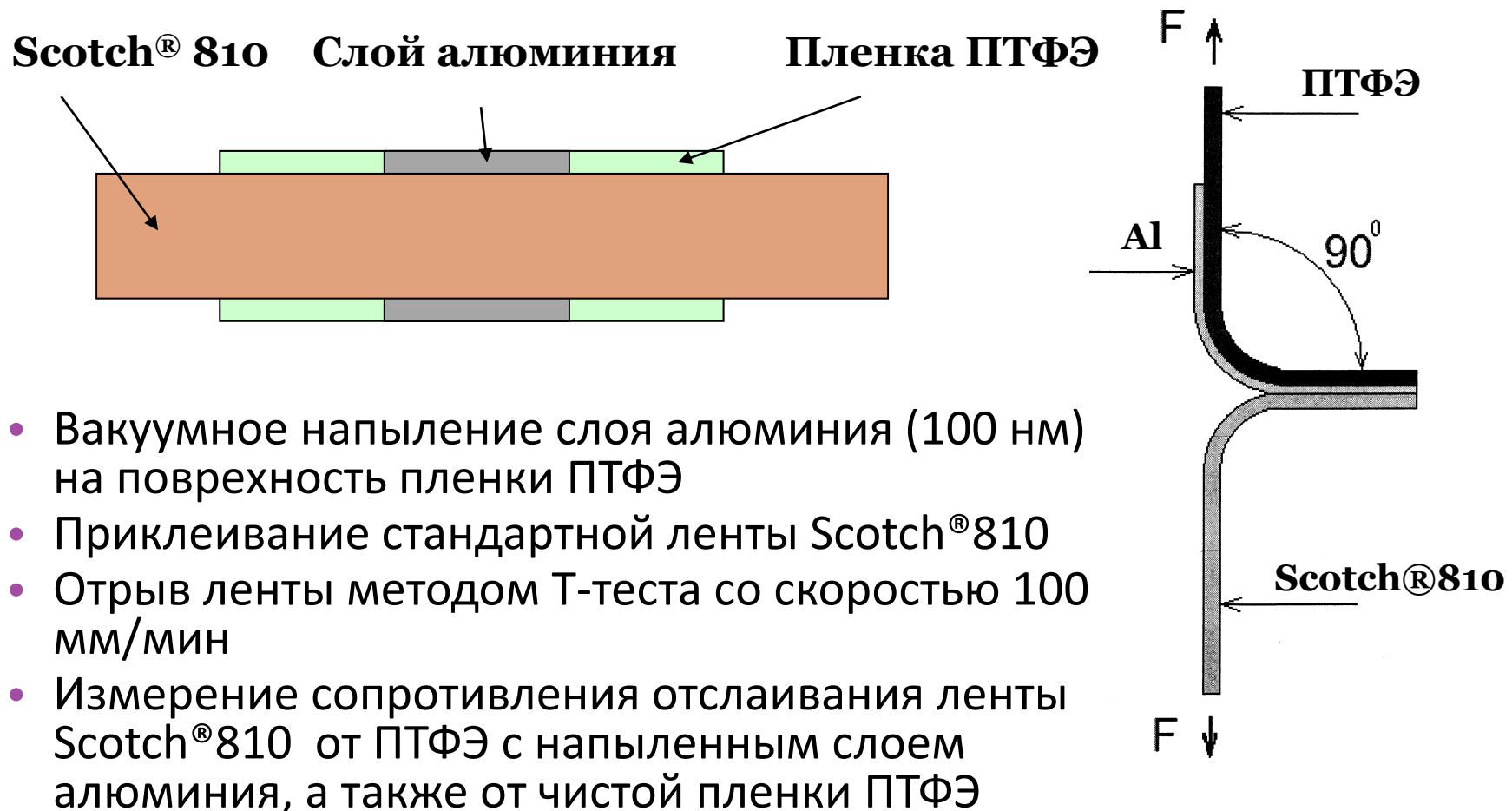


1. Гольдштейн Д.В. Физико-химические аспекты плазмохимической модификации политетрафторэтилена в тлеющем НЧ-разряде // Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. **1990**. Москва

Поверхностные характеристики пленки ПТФЭ



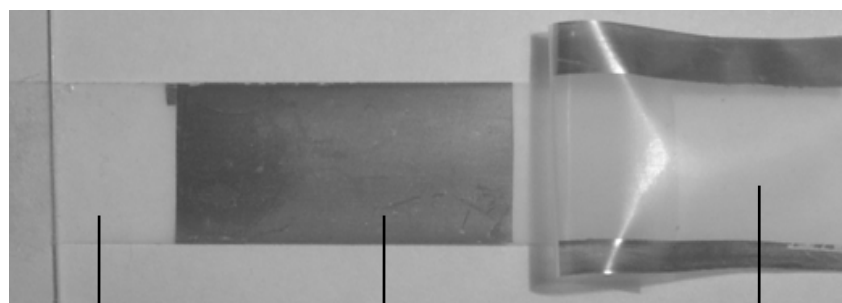
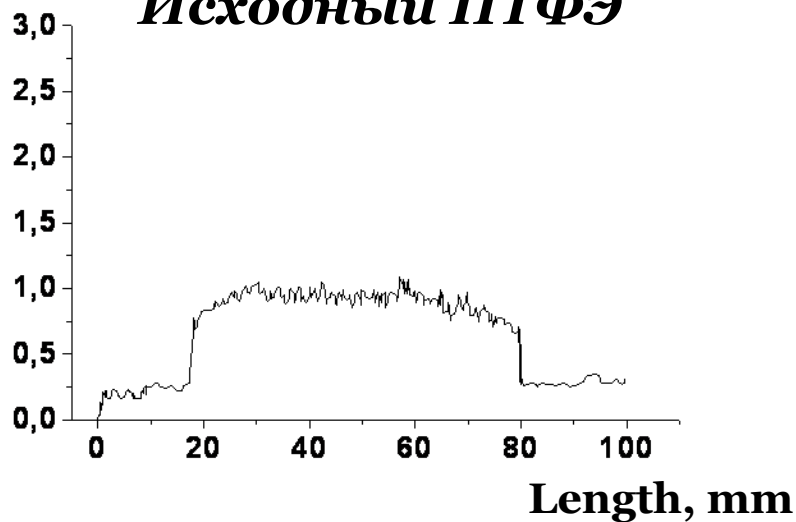
Измерение адгезионных характеристик методом Т-теста



Данные Т-теста

Сопротивление отслаиванию, Н/см

Исходный ПТФЭ



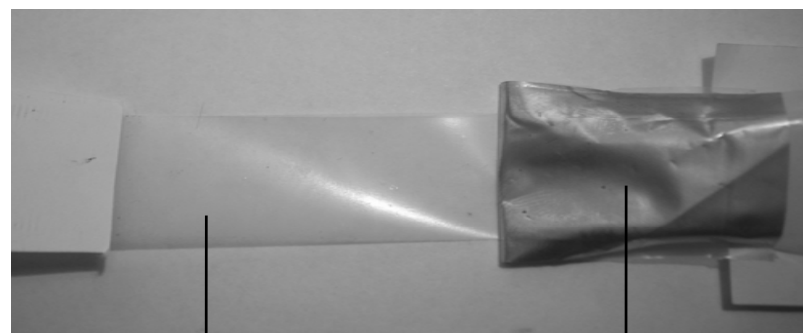
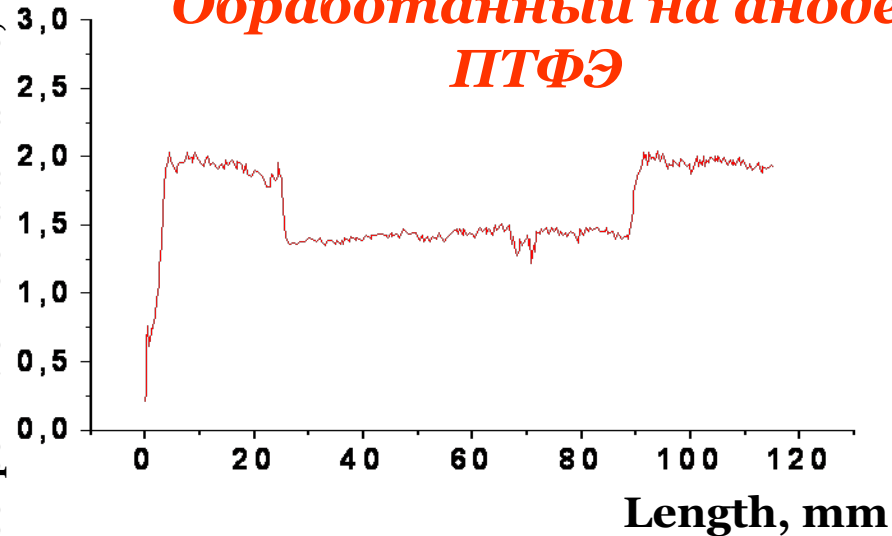
Scotch

Scotch with
Al layer

PTFE
film

Сопротивление отслаиванию, Н/см

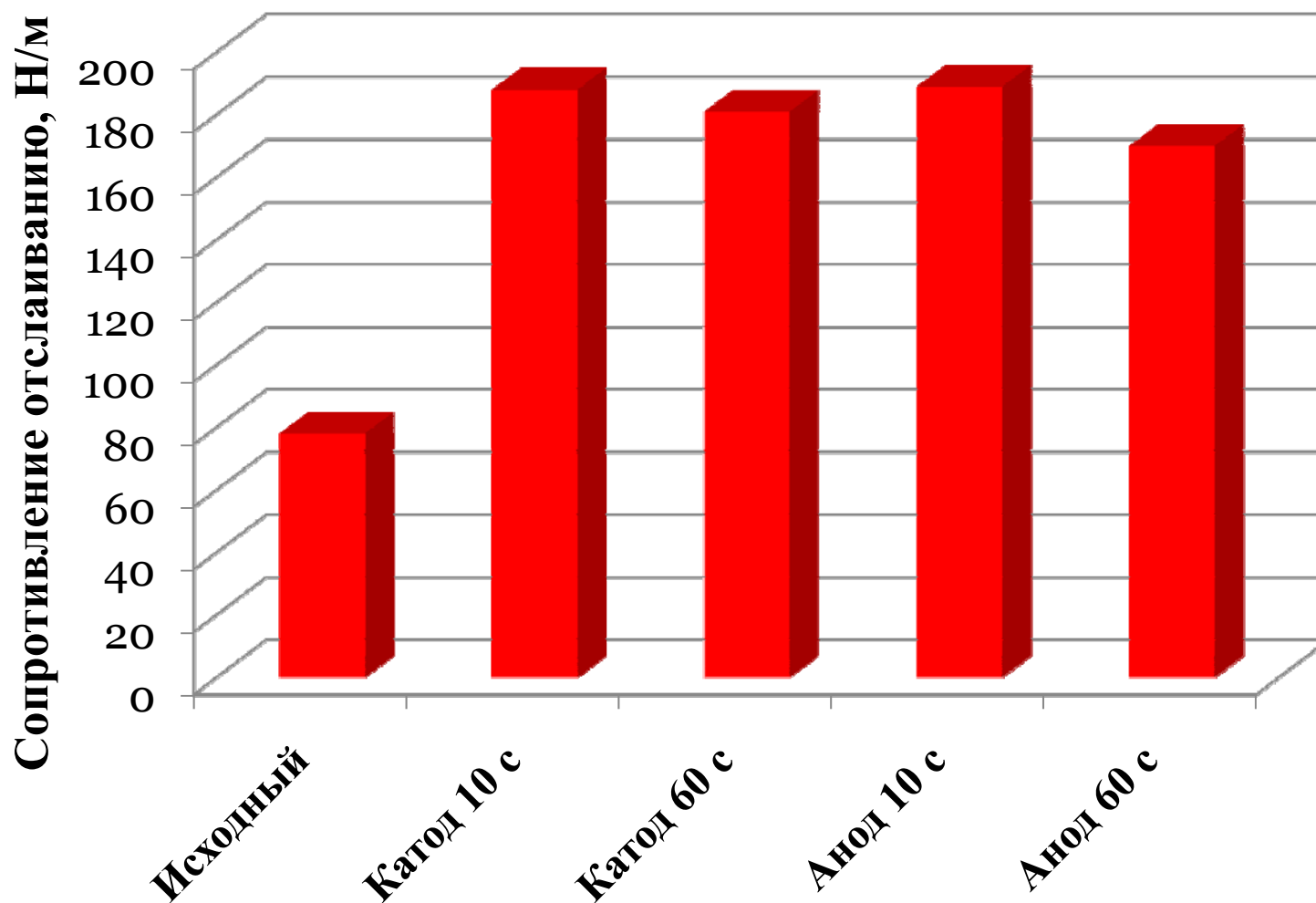
*Обработанный на аноде
ПТФЭ*



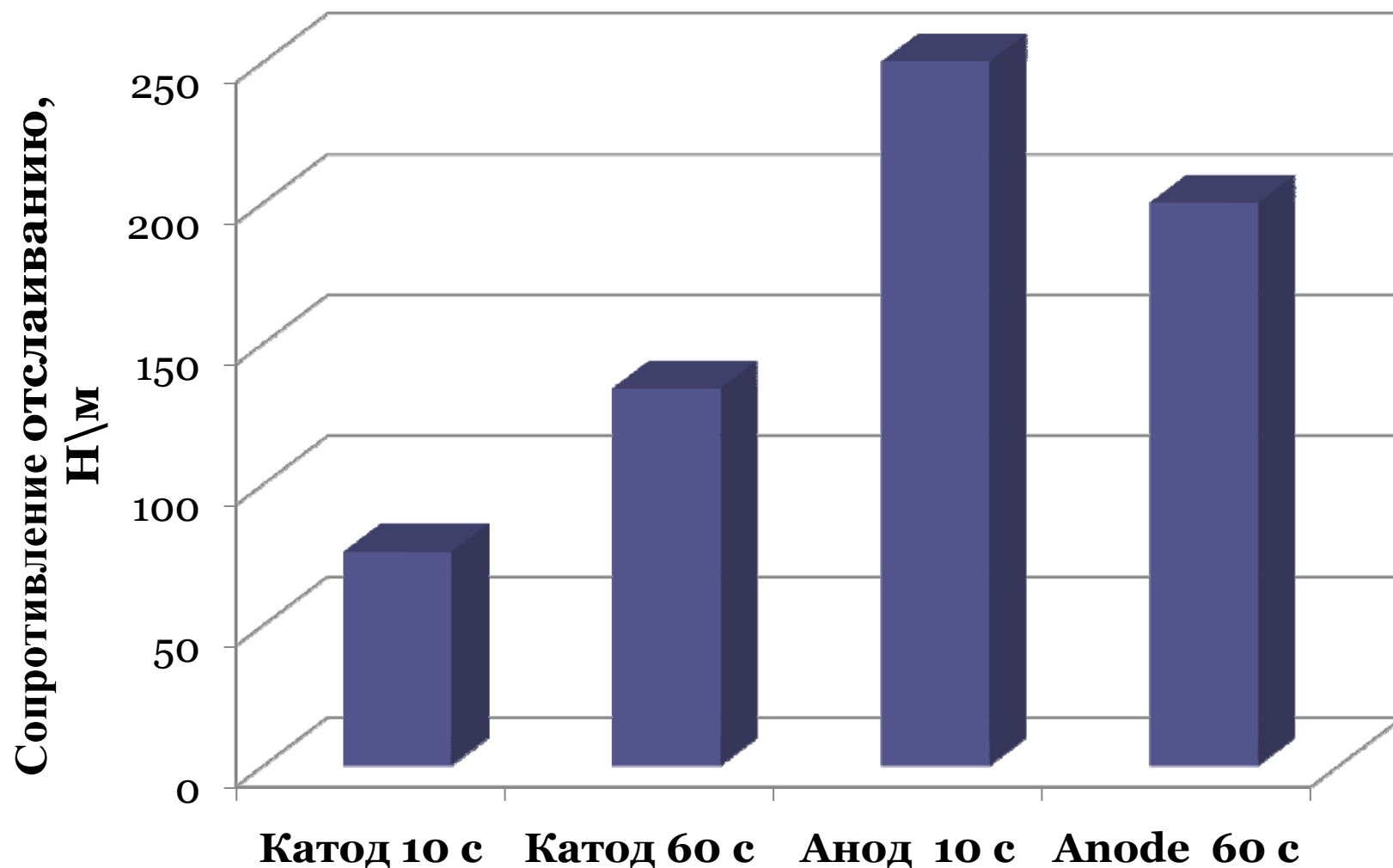
Scotch

PTFE film with
Al layer

Данные Т-теста (отрыв ленты Scotch от алюминия, напыленного на ПТФЭ)

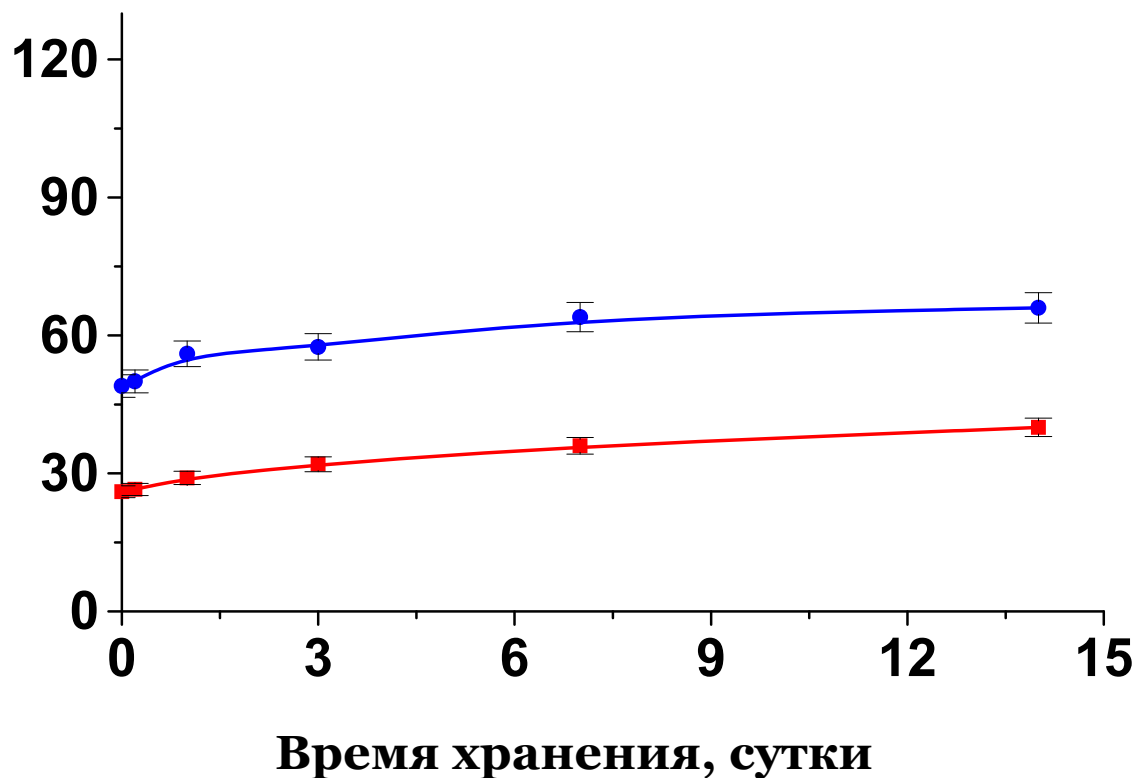


Данные Т-теста. Отрыв ленты Scotch от чистого ПТФЭ



Зависимость краевого угла смачивания пленки ПТФЭ, обработанной в разряде постоянного тока от времени хранения на воздухе

$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$, град.

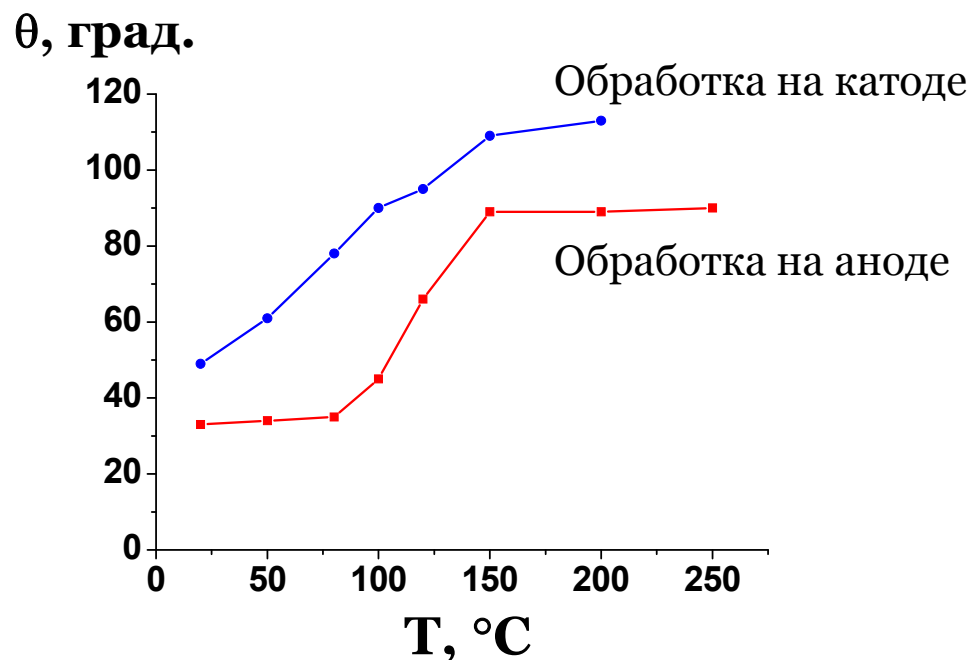


Процессы, ответственные за увеличение значений θ модифицированных пленок при хранении

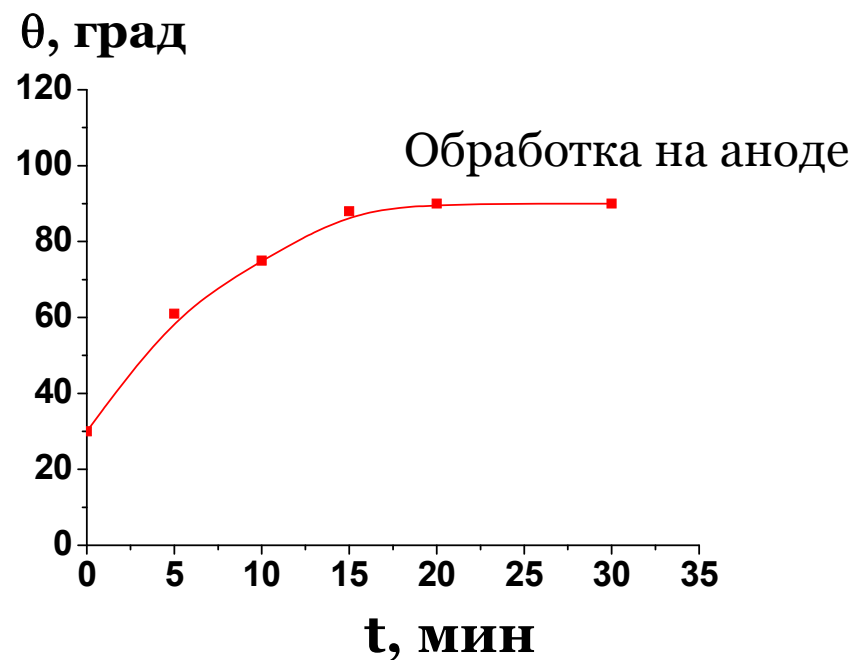
- Термодинамическая релаксация – уход функциональных групп с высокой поверхностной энергией с поверхности в объем.
- Процессы, связанные со взаимодействием свободных радикалов и других активных частиц, образовавшихся в результате обработки в разряде, друг с другом и с окружающей средой.
- Диффузия низкомолекулярных примесей и олигомеров из объема на поверхность.

Влияние температуры на краевой угол смачивания пленок полифторолефинов

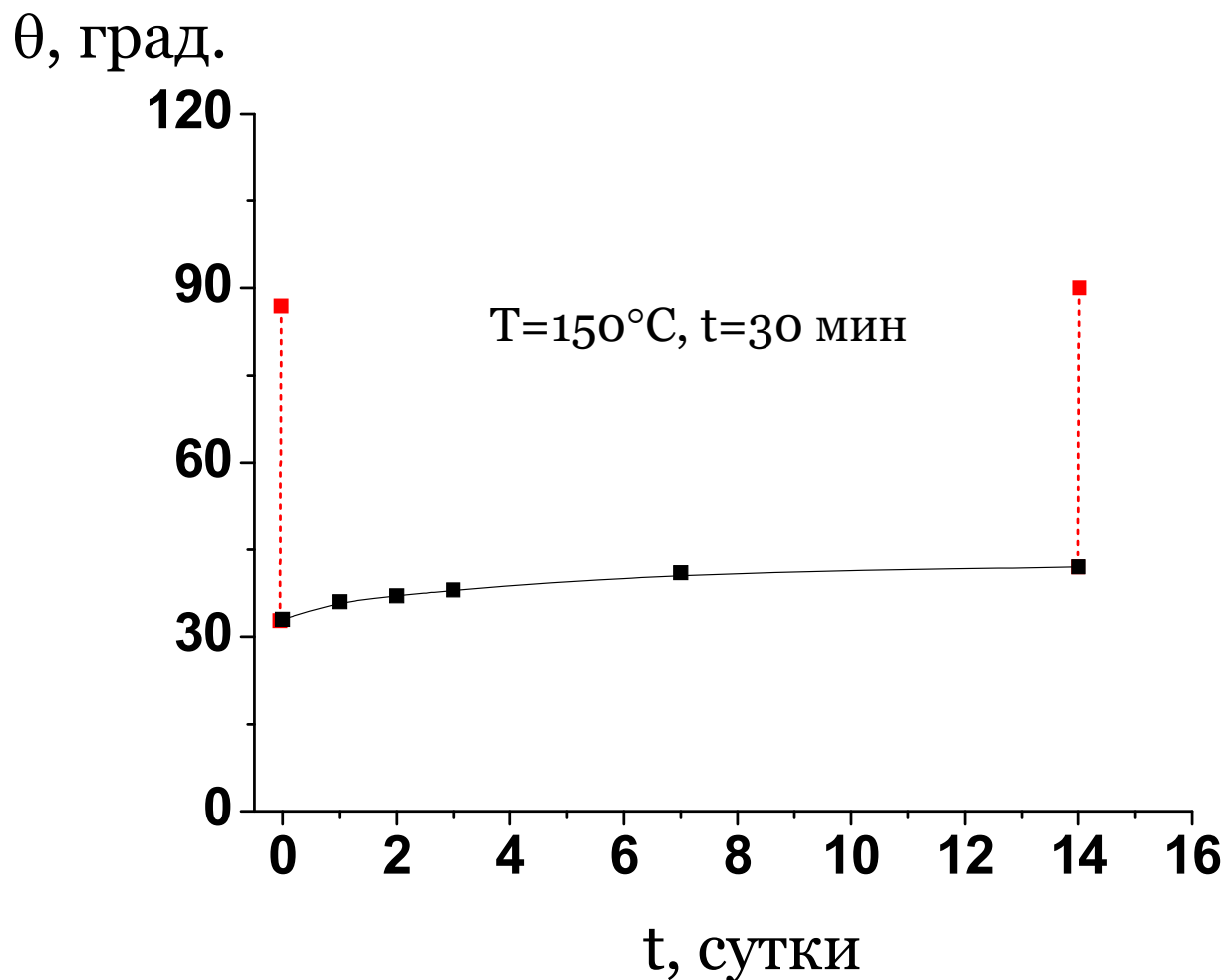
ПТФЭ, время прогрева - 30 мин



ПТФЭ, температура прогрева - 150°C

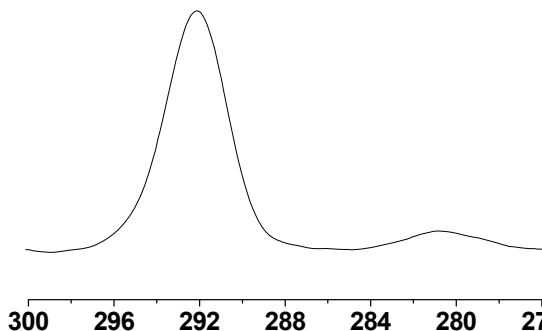


Зависимость краевого угла смачивания пленки ПТФЭ, обработанной от времени хранения



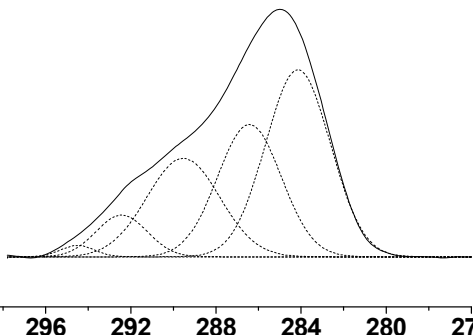
Данные РФЭС для пленки ПТФЭ

C1s. Исходный



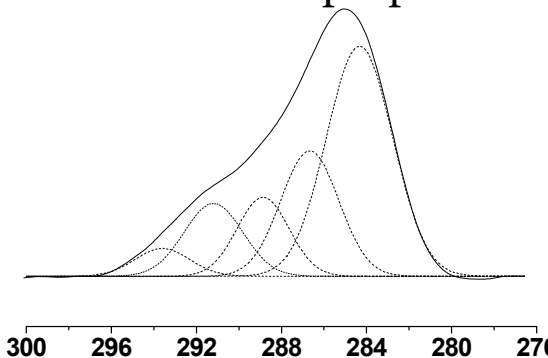
E, эВ

C1s. После обработки на аноде



E, эВ

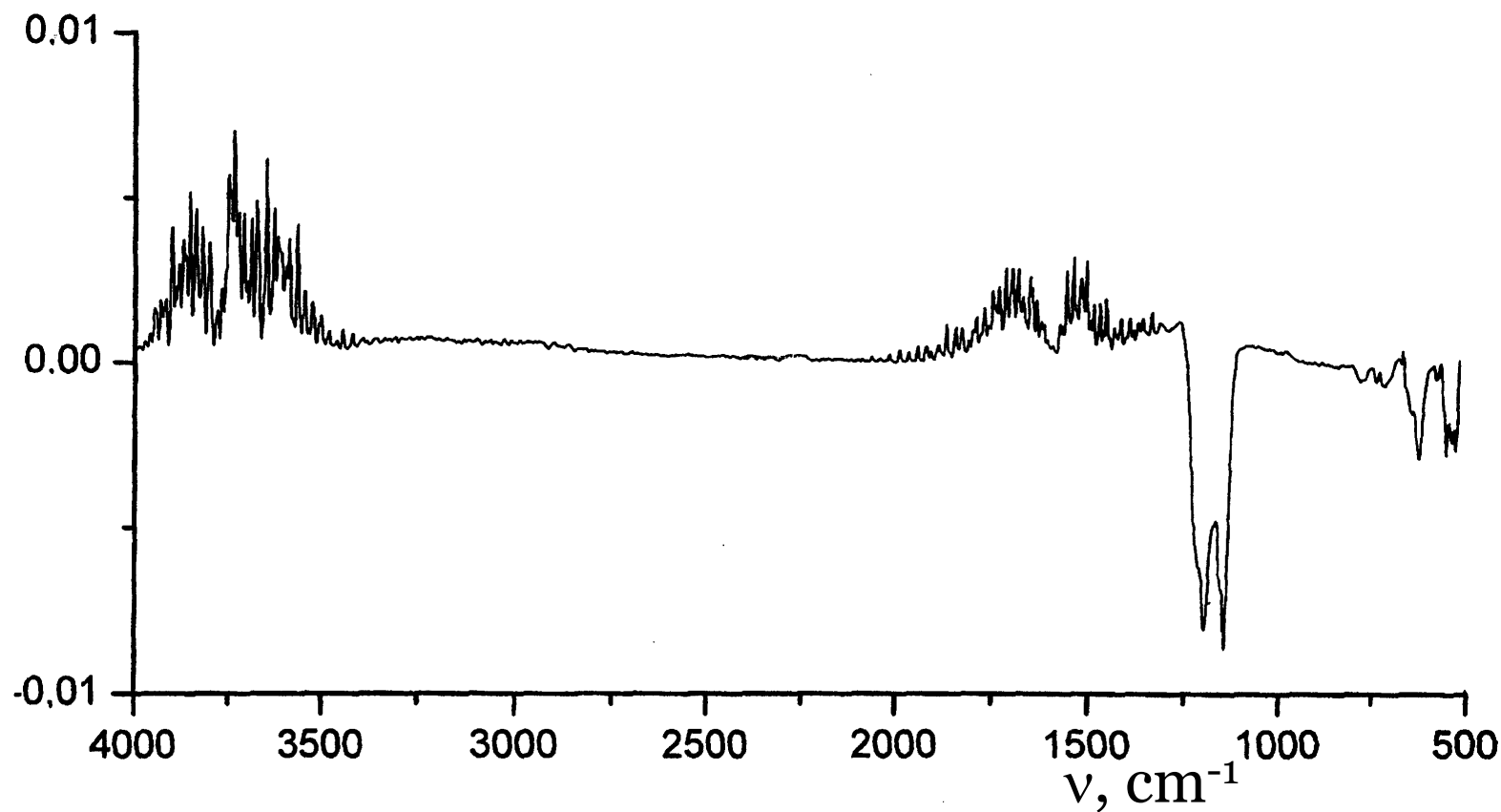
C1s. После прогрева



E, эВ

Образец	Атомные концентрации, %			
	C	O	F	N
Исходный	31,8	-	62,2	-
После обработки на аноде	51,5	12,1	30,7	5,7
После прогрева обработанного образца (150°, 30 мин)	52,3	13,5	28,9	5,2

Данные ИК-спектроскопии



Разностный спектр пленки ПТФЭ, обработанной на аноде, по сравнению со спектром исходной пленки

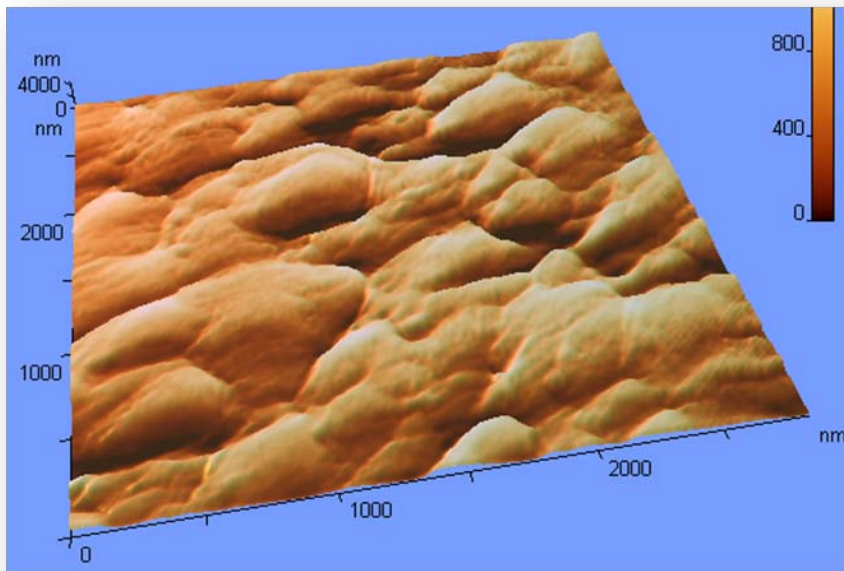
Выводы

- Установлено, что воздействие тлеющего разряда постоянного тока пониженного давления при использовании в качестве рабочего газа воздуха является эффективным способом поверхностного модифицирования пленок политетрафторэтилена, позволяющим при малой экспозиции достичь высоких значений поверхностной энергии.
- Установлено, что улучшение контактных свойств пленок полифторолефинов, обработанных в разряде постоянного тока, сопровождается изменением химического строения их поверхности: уменьшением атомного содержания фтора, образованием ненасыщенных и полисопряженных фрагментов цепи, образованием кислородсодержащих групп.
- Установлено, что наибольшее изменение химического состава и свойств поверхности политетрафторэтилена наблюдается при воздействии отрицательно заряженной составляющей разряда (обработка на аноде).
- Предложен экспресс-метод количественной оценки адгезионных свойств модифицированных пленок полифторолефинов. Установлено, что обработка пленок политетрафторэтилена в разряде постоянного тока приводит к возрастанию его адгезионных характеристик. Прочность отслаивания напыленного слоя алюминия толщиной 100 нм от модифицированной пленки ПТФЭ превышает 180 Н/м.
- Установлено, что в обычных условиях хранения пленок полифторолефинов, обработанных в разряде постоянного тока, эффект поверхностного модифицирования сохраняется как минимум в течение трех месяцев (для пленки ПТФЭ $\theta=45^\circ$). Для всех полифторолефинов, независимо от их химического строения, обработанные на аноде пленки сохраняют эффект модифицирования лучше, чем обработанные на катоде.

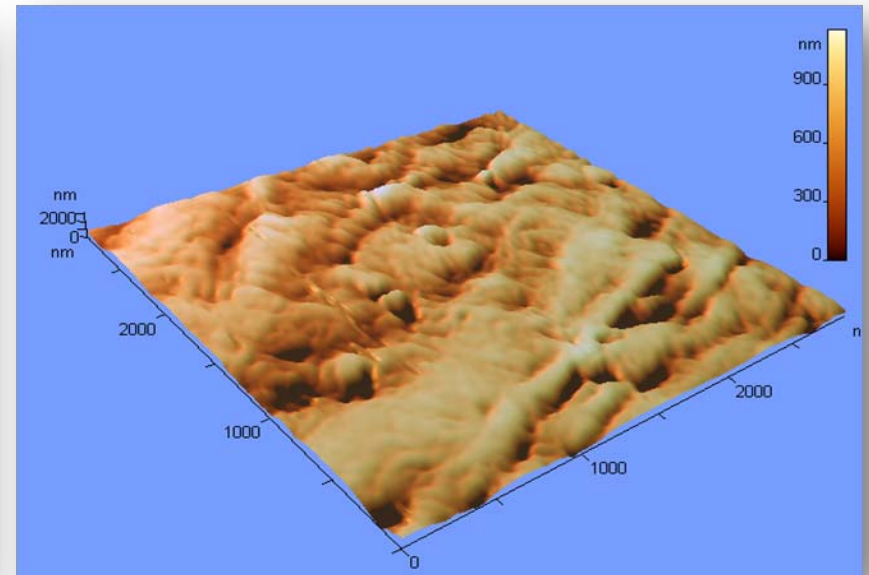
Спасибо за внимание!

**Работа выполнена при финансовой поддержке Программы
Президиума РАН № 7, гранта Президента РФ НШ-4371.2010.3 и
Госконтракта 02.740.11.0143.**

AFM Data for PTFE Films

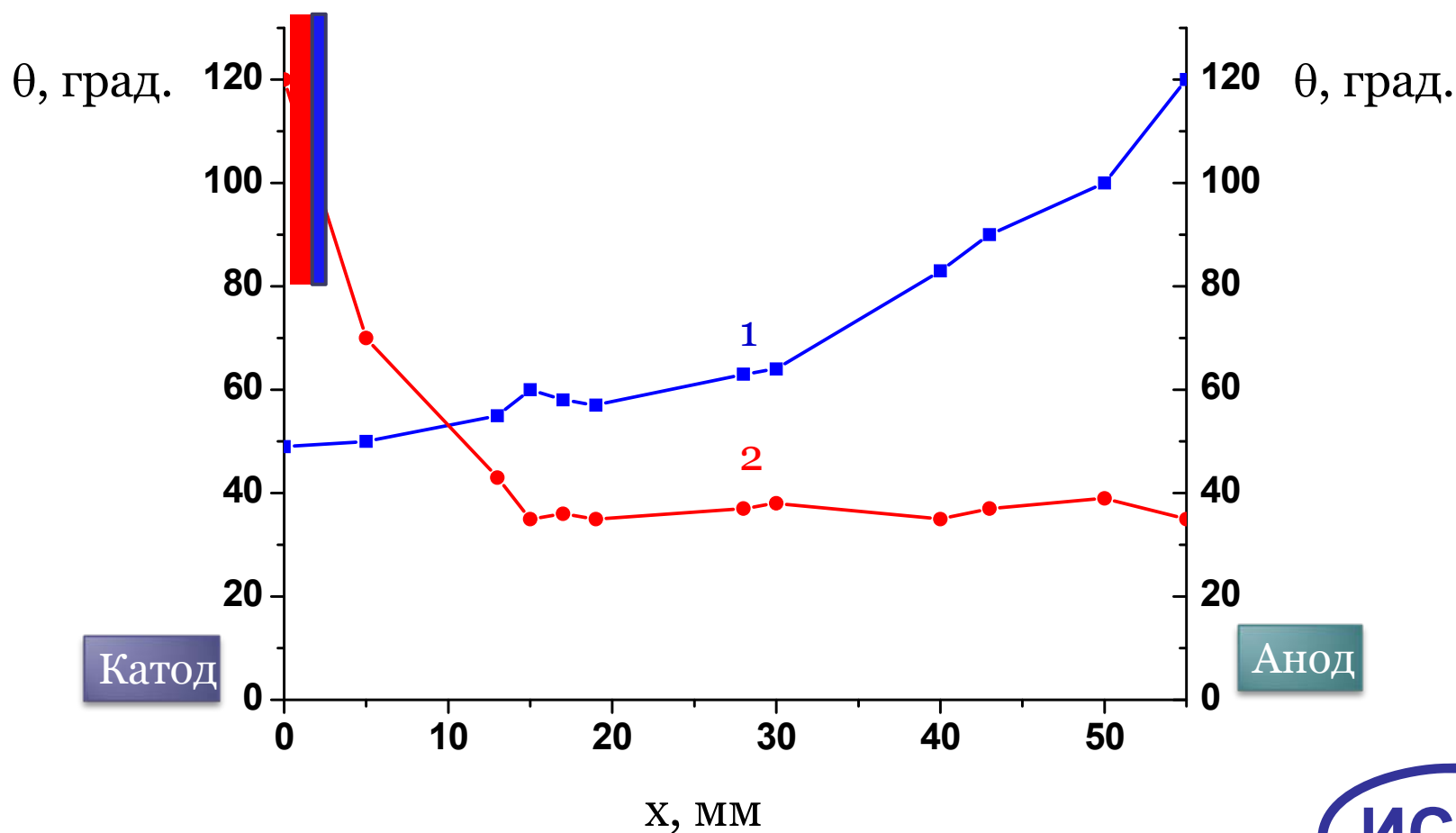


Untreated

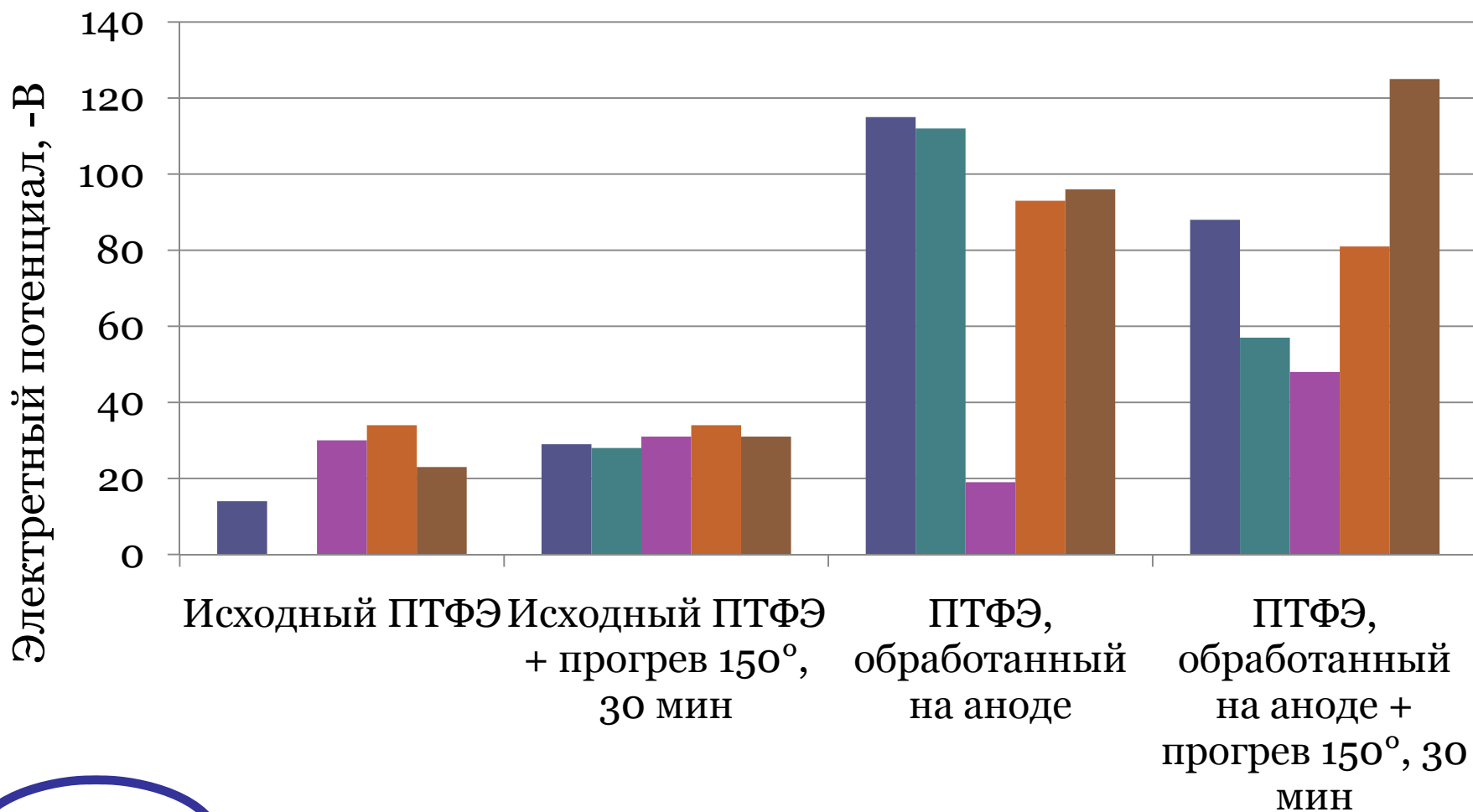


Anode treated

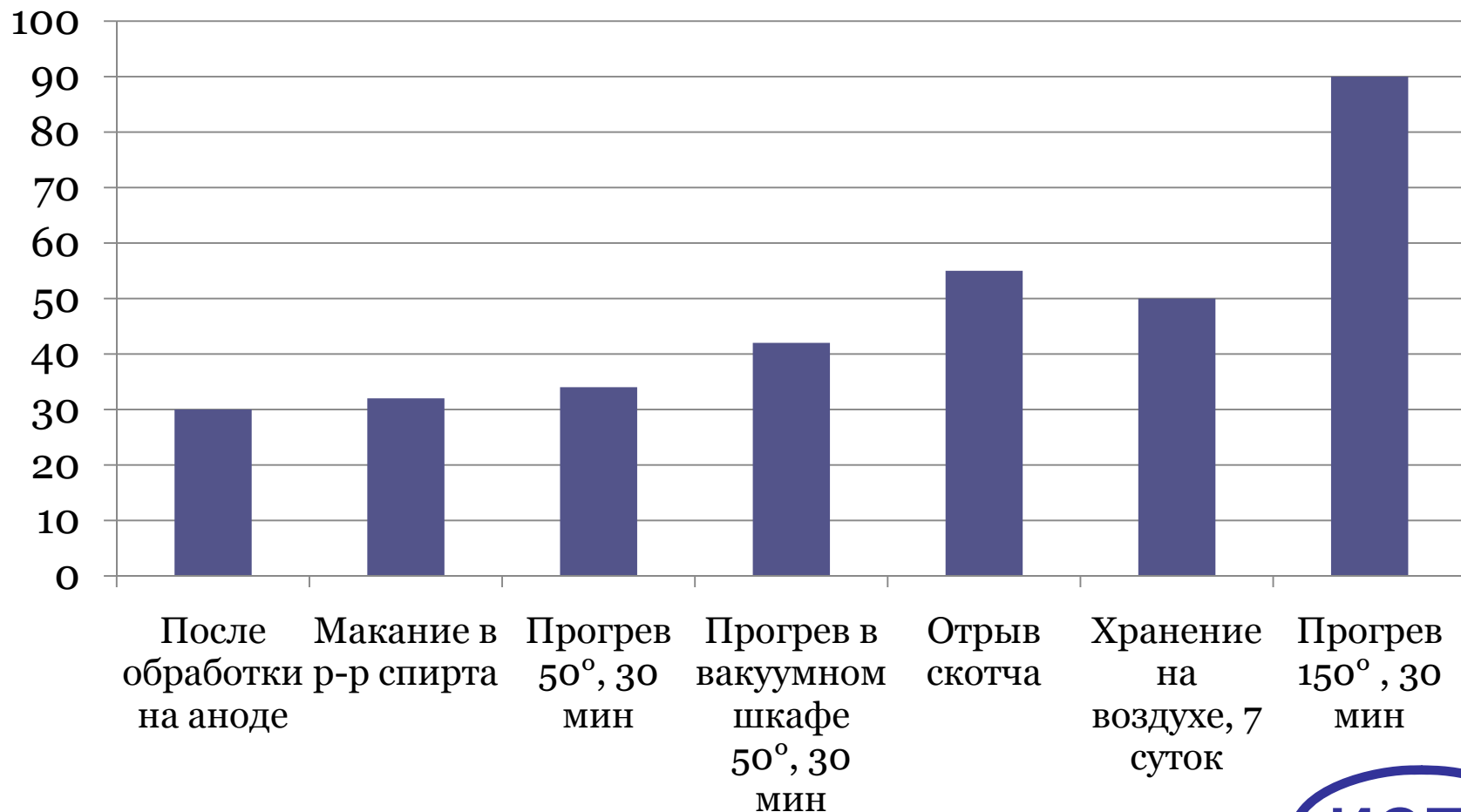
Зависимость краевого угла смачивания пленки ПТФЭ от расположения образца относительно электродов



Измерение электрического потенциала пленок ПТФЭ

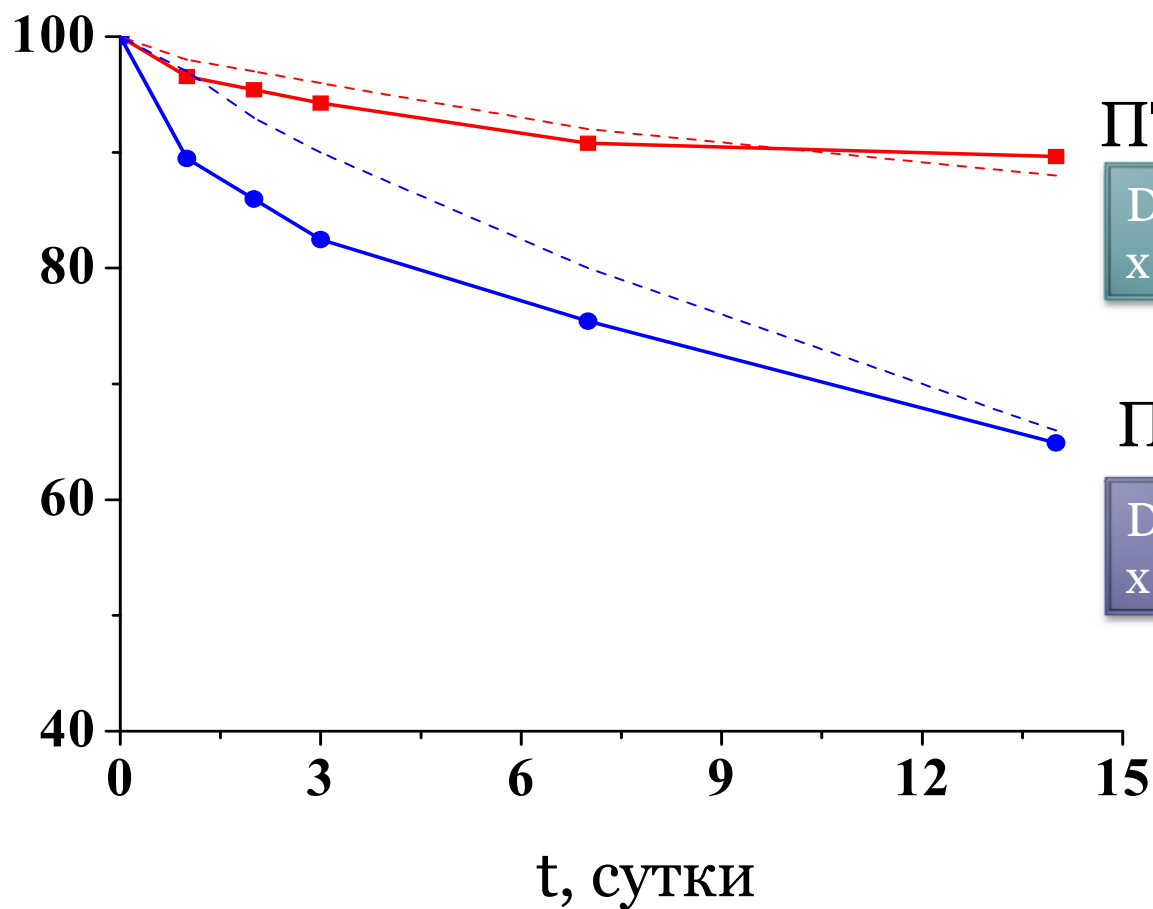


Краевой угол смачивания пленки ПТФЭ, обработанной в разряде постоянного тока θ , град.



Оценка коэффициента диффузии

С а,t, %



ПТФЭ

$D=3 \times 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$
 $x=500 \text{ нм}$

ПВДФ

$D=1 \times 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$
 $x=500 \text{ нм}$

Оценка поглощенной энергии

Примем, что:

- Толщина обработанного слоя $h=10$ нм,
- Средняя энергия электронов, достигающих поверхности полимера, $E_{cp}=4$ эВ,
- Плотность потока электронов (j) на образец полимера равна плотности тока между электродами.

Оценка поглощенной энергии

Плотность тока при обработке в разряде постоянного тока составляла $I = 0.2 \text{ мА/см}^2$. Исходя из того, что $1\text{А} = 1\text{Кл/с}$ и заряд одного электрона равен $q_e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$, получаем плотность потока электронов на полимер площадью 1см^2 :

$$j = \frac{I}{q_e} = \frac{2 \times 10^{-4} \text{ Кл/с}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ Кл}} = 1.25 \times 10^{15} \text{ эл./см}^2 \text{ с}$$

Принимая $E_{\text{ср}} = 4 \text{ эВ}$, получаем энергию, поглощенную образцом за 30 с обработки:

$$E = j \times E_{\text{ср}} \times 30 \text{ с} = 1.5 \times 10^{17} \text{ эВ/см}^2$$

Т.к. $1\text{эВ} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Дж}$, то $E = 2.4 \times 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$.

Масса образца ПТФЭ площадью 1см^2 при толщине слоя 10 нм составляет:

$$m = \rho V = 2200 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \times 10^{-12} \text{ м}^3 = 2.2 \times 10^{-9} \text{ кг}$$

Тогда:

$D = 10.9 \text{ МГр}$ - локальная поглощенная доза

Расчет энергетического выхода

Количество вещества в рассматриваемом объеме:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{2.2 \times 10^{-6} \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 2.2 \times 10^{-8} \text{ моль},$$

Количество звеньев $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ в рассматриваемом объеме:

$$n = N \nu = 6.02 \times 10^{23} \times 2.2 \times 10^{-8} = 1.32 \times 10^{16} \text{ звеньев}$$

Соответственно, за 30 с обработки на каждое звено поглощается:

$$\frac{E}{n} = \frac{1.5 \times 10^{17}}{1.32 \times 10^{16}} = 11.4 \text{ эВ/звено}$$

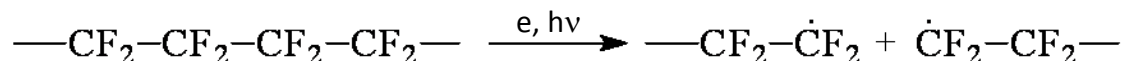
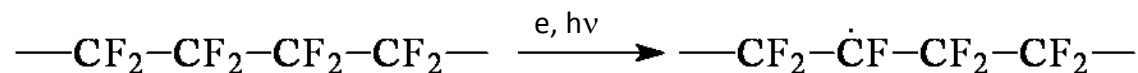
По данным РФЭС реакция произошла в каждом звене. Тогда радиационный выход G (на 100 эВ поглощенной энергии) будет составлять:

$$\begin{aligned} G &\approx 10 \text{ при толщине слоя } h=10 \text{ нм}, \\ G &\approx 1 \text{ при толщине } h=100 \text{ нм}, \\ G &\approx 0.1 \text{ при толщине } h=1000 \text{ нм}. \end{aligned}$$

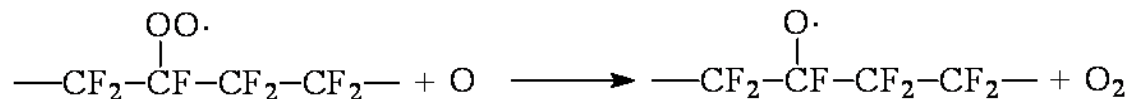
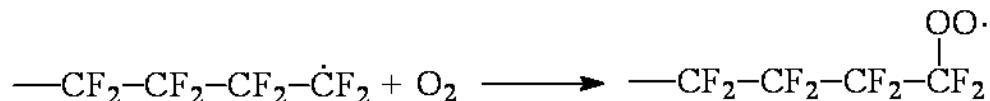
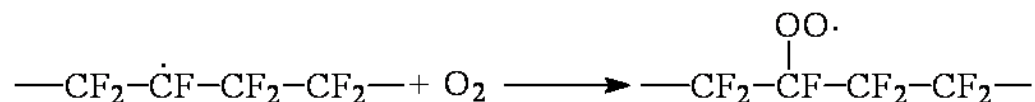
Таким образом, радиационный выход находится в разумных пределах для радиационно-индуцированных процессов в полимерах.

Реакции, протекающие при взаимодействии низкотемпературной плазмы с поверхностью полифторолефинов

1. Образование фторалкильных радикалов

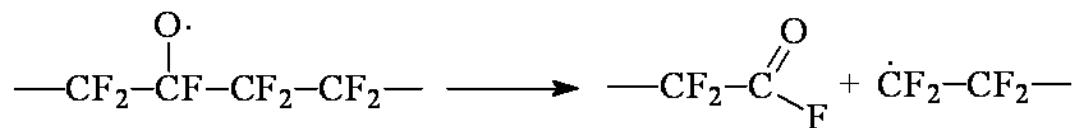


2. Образование перекисных и алкоксильных радикалов

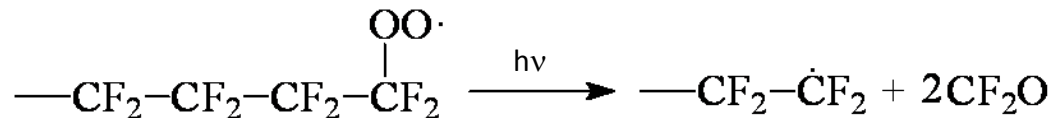
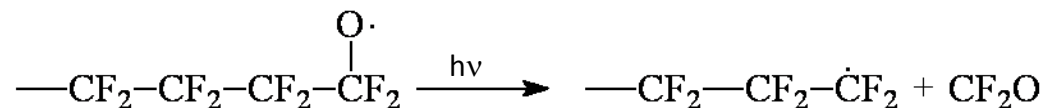


Реакции, протекающие при взаимодействии низкотемпературной плазмы с поверхностью полифторолефинов

3. Образование стабильных групп

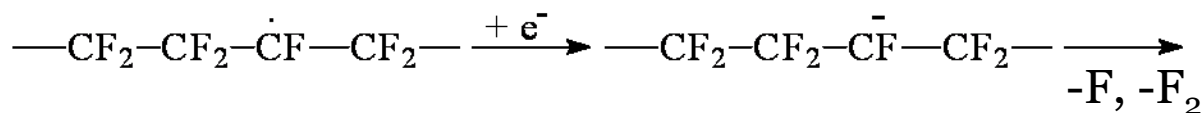
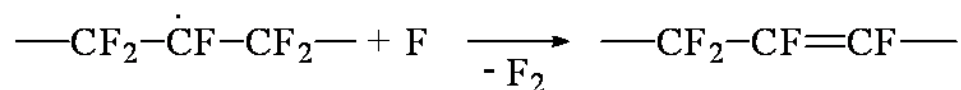
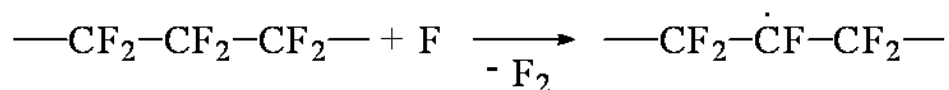


4. Травление



Реакции, протекающие при взаимодействии низкотемпературной плазмы с поверхностью полифторолефинов

5. Дефторирование, образование непереломных фрагментов цепи



→ Непереломные продукты