

Полимерные электреты в пленках политетрафторэтилена, модифицированных в разряде постоянного тока

М.Ю. Яблоков, А.Б. Гильман, А.А. Кузнецов
Москва, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Профсоюзная, 70
E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

Исследовано влияние обработки в плазме на свойства поверхности пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ), модифицированных в разряде постоянного тока. В работе рассматривается соотношение между образованием электретных состояний и контактными свойствами обработанных в разряде пленок ПТФЭ.

Polymer electrets in polytetrafluoroethylene films modified by direct-current discharge. M.Yu. Yablokov, A.B. Gilman, A.A. Kuznetsov. The effect of plasma treatment on the surface properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) films modified by direct current glow discharge was investigated. The relationship between the formation of the electret charges and wettability of PTFE films treated by glow discharge plasma was viewed.

Ранее нами было показано, что обработка в разряде постоянного тока является эффективным методом модифицирования поверхности политетрафторэтилена (ПТФЭ) [1, 2], который широко используется в качестве диэлектрического материала в различных областях техники. Модифицирование в плазме приводит к существенной и устойчивой во времени гидрофиллизации поверхности полимера и улучшению его адгезионных характеристик. Было также установлено, что под воздействием разряда постоянного тока в пленках ПТФЭ формируются устойчивые во времени электретные состояния [3–5] и существует корреляция между контактными, адгезионными и электретными свойствами модифицированных пленок [6]. Практически одновременно появились работы [7–9], посвященные воздействию ВЧ-разряда на пленки полиэтилена и полипропилена, представившие теоретическую модель, описывающую смачивание полимерной пленки, обладающей электретным зарядом после воздействия плазмы. Анализ данных, полученных нами в работе [6] с помощью модели [7] показал, что информации о релаксации электретного потенциала имеется недостаточно, и для оценки возможности использования указанных выше теоретических представлений для пленок ПТФЭ требуется проведение дополнительных исследований.

Методики и установки для модифицирования пленок ПТФЭ в плазме и измерения электретного заряда

В работе использовали пленки ПТФЭ производства ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург (толщина 60 мкм). Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили по методике и на установке, описанным нами в [3], образцы помещали на аноде и катоде, рабочим газом служил фильтрованный воздух, давление в системе составляло ~10 Па, ток разряда 50 мА и время обработки 60 с.

Величину краевого угла смачивания по деионизованной воде (θ) измеряли помощью прибора EasyDrop DSA100 (KRUSS, Германия) с точностью $\pm 2^\circ$. Значение θ для исходной пленки ПТФЭ составляло 110° . Образцы обработанных в разряде постоянного тока пленок хранили на воздухе при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $50 \pm 3\%$. Температуру и влажность контролировали с помощью термогигрометра ИВА-6Б2 («Микрофор», Россия).

Электретные свойства пленок ПТФЭ изучали, измеряя величину электретного потенциала компенсационным методом с использованием динамического конденсатора на установке, описанной нами в [10]. Схема установки представлена на рис. 1.

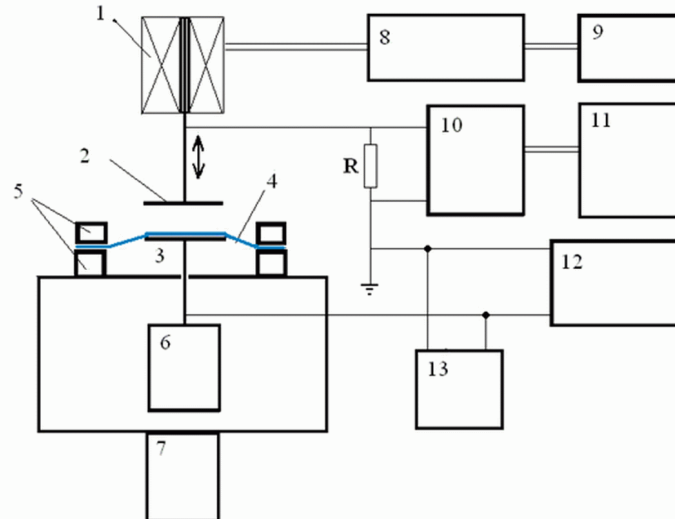


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения величины электретного потенциала методом динамического конденсатора : 1 – электромагнит, 2 – вибрирующий электрод, 3 – нижний электрод, 4 – измеряемая полимерная пленка, 5 – прижимные кольца, 6 – винт перемещения нижнего электрода, 7 – микровинт, 8 – усилитель, 9 – генератор, 10 – селективный усилитель, 11 – осциллограф, 12 – высоковольтный источник питания, 13 – цифровой вольтметр, R – измерительный резистор 10 кОм.

Эффективную плотность поверхностного заряда (σ) вычисляли на основании измеренной величины электретного потенциала U по формуле: $\sigma = \epsilon_0 \epsilon U / L$, где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, L – толщина полимерной пленки. Диэлектрическая проницаемость образцов принята равной $\epsilon = 2$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Ранее нами было установлено, что воздействие разряда постоянного тока на пленки ПТФЭ, обработанные на аноде и катоде, приводит к существенному уменьшению значений θ . Пленки, модифицированные на аноде характеризуются более низкими значениями $\theta=33^\circ$ при токе 50 мА и времени воздействия 60 с, чем пленки, обработанные на катоде $\theta=49^\circ$ [11]. Изучение изменений величины θ от времени хранения на воздухе при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $50 \pm 3\%$ показало, что в обоих случаях наблюдается постепенное увеличение краевого угла смачивания с выходом на плато при времени хранения ≥ 200 час. Полученные данные приведены на рис. 2, видно, что значения θ для пленок, модифицированных на аноде (1) остаются более низкими, чем для пленок, модифицированных на катоде (2), а пленка обладает свойством гидрофильности.

Изучение образования электретных состояний в пленках ПТФЭ, модифицированных в разряде постоянного тока, показало, что при обработке на аноде пленки приобретают отрицательный заряд, а при обработке на катоде – положительный. Это может быть связано с различными механизмами накопления эффективного заряда в пленках при их обработке в плазме – присутствием носителей заряда различного знака в прикатодной и прианодной областях тлеющего разряда постоянного тока.

На рис. 3 приведены данные по релаксации эффективного электретного заряда пленок ПТФЭ (σ), обработанных на аноде (а) и катоде (б), в зависимости от времени их хранения в указанных выше условиях. Данные, приведенные на рис. 2 и 3, получены синхронизованно.

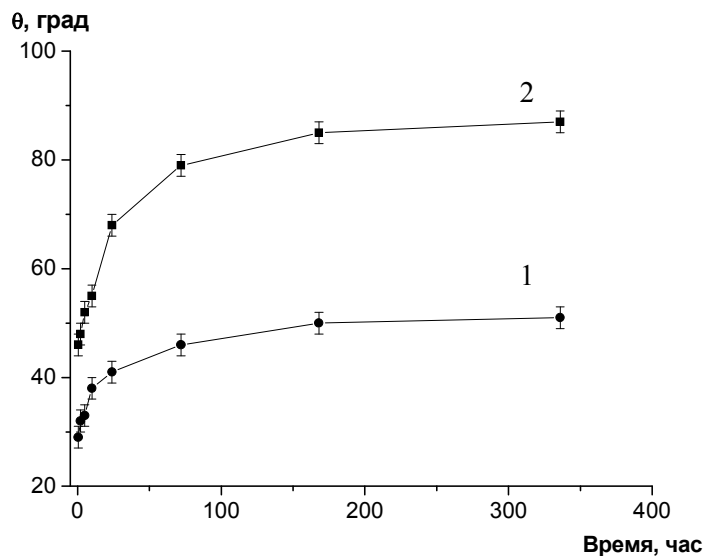


Рис. 2. Изменение θ от времени хранения пленок ПТФЭ, обработанных на аноде (1) и катоде (2).

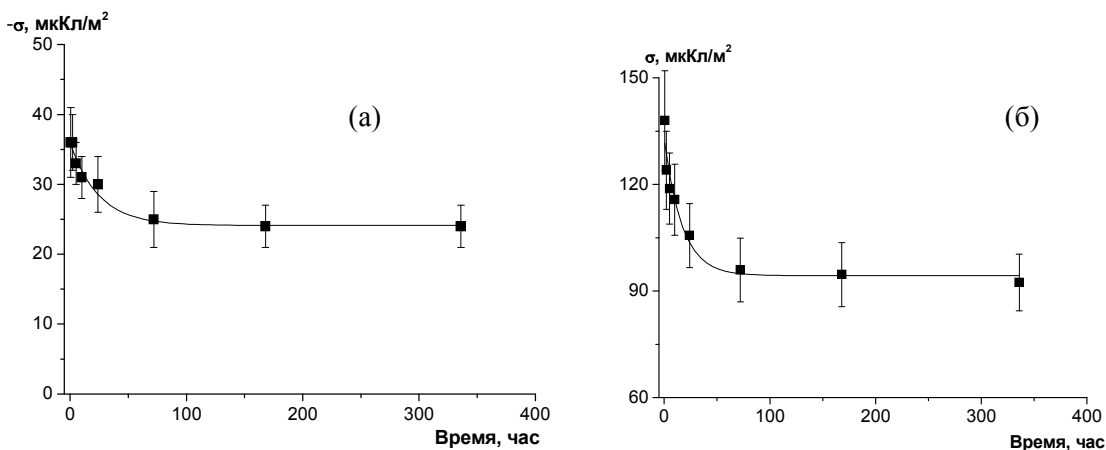


Рис. 3. Релаксация эффективного поверхностного заряда пленок ПТФЭ (σ), модифицированных на аноде (а) и катоде (б) в зависимости от времени хранения.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии несомненной антибатной корреляции между величинами эффективного поверхностного заряда модифицированных в плазме пленок ПТФЭ и краевого угла смачивания.

Авторы работ [7–9] предложили рассмотреть влияние электретенного заряда полимерной пленки на смачивание с помощью феноменологической модели в предположении, что релаксация электретенных зарядов, приобретенных пленкой при обработке в плазме, приводит к изменению ее смачиваемости. Из рассмотрения уравнения Дюпре-Юнга

$$\cos \theta(\sigma) = \frac{\gamma_{SA}(\sigma) - \gamma_{SL}(\sigma)}{\gamma} \quad (1)$$

где γ_{SA} – межфазная энергия поверхности раздела твердое тело/газ, γ_{SL} – межфазная энергия поверхности раздела твердое тело/жидкость, γ – межфазная энергия поверхности раздела жидкость/газ, т.е. коэффициент поверхностного натяжения жидкости, θ – краевой угол смачивания, σ – плотность поверхностного заряда, следует, что межфазная энергия поверхностей раздела зависит от плотности поверхностного заряда, в этом случае величина краевого угла смачивания также будет зависеть от плотности поверхностного заряда.

Явное выражение для этой зависимости находится из разложения функций межфазной поверхностной энергии в ряд Тейлора по степеням σ . В этом ряду имеются только члены с четными степенями σ , поскольку поверхностная энергия не зависит от знака заряда. Оставляя в разложении только квадратичный член по σ и отбрасывая члены с высшими степенями, получим выражение:

$$\cos\theta(\sigma) = \cos\theta_Y + \frac{\sigma^2}{2\gamma C_0} \quad (2)$$

Здесь θ_Y – равновесный (Юнговский) краевой угол смачивания, C_0 – феноменологический параметр, имеющий размерность удельной электрической емкости ($\Phi/\text{м}^2$):

$$C_0 = \left[\left(\frac{\partial^2 \gamma_{SA}(\sigma)}{\partial \sigma^2} \right)_{\sigma=0} - \left(\frac{\partial^2 \gamma_{SL}(\sigma)}{\partial \sigma^2} \right)_{\sigma=0} \right]^{-1} \quad (3)$$

Выражение (2) позволяет сопоставить электретные свойства и смачивание материалов. Релаксация эффективного электретного заряда аппроксимируется выражением:

$$\sigma(t) = \sigma_{sat} + (\sigma_0 - \sigma_{sat})e^{-t/\tau} \quad (4)$$

где τ – время релаксации поверхностной плотности эффективного заряда, σ_0 – значение эффективной плотности электретного заряда непосредственно после обработки в тлеющем разряде, σ_{sat} – значение эффективной плотности электретного заряда после хранения.

Методами Фурье-ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии нами было показано, что под воздействием разряда на поверхности пленок ПТФЭ, обработанных на аноде и катоде, заметно возрастает количество кислородсодержащих групп, таких как перфторкетонные группы или группы –C(O)–F– [11].

Известно [5, 12], что определяемая экспериментально величина эффективной плотности поверхностного заряда является интегральной характеристикой электретного состояния и представляет собой сумму гомо- и гетерозарядов. При обработке полимеров в разряде постоянного тока гомозаряд образуется за счет инжекции электронов или ионов из плазмы в зависимости от режимов обработки и положения полимерной пленки относительно электродов. Образование гетерозаряда возможно за счет возникновения поляризованных состояний полярных групп, ориентированных в электрическом поле, создаваемом в разрядном промежутке. Эти полярные группы образуются в поверхностном слое полимера в результате химических превращений в процессе его модифицирования в плазме. Таким образом, природа электретного состояния, возникающего в полимерной пленке под воздействием разряда постоянного тока, может быть связана не только непосредственно с захваченными зарядами, но и с ориентированными диполями, находящимися на поверхности. В случае модифицирования пленок ПТФЭ в разряде постоянного тока существенную роль играет, по-видимому, поляризация образовавшихся кислородсодержащих полярных групп [11]. В этой связи релаксация поверхностного заряда связана, вероятно, с двумя процессами – релаксацией захваченных пленкой из плазмы электронов и ионов (в зависимости от знака заряда поверхности) и с релаксацией диполей поляризованных состояний кислородсодержащих групп.

Следует отметить, что авторы работ [7–9] не изучали изменение химического состава поверхности пленок полипропилена (ПП) и полиэтилена низкой плотности (ПЭ), модифицированных в ВЧ-разряде. Однако в литературе представлен ряд работ, в которых с

помощью методов Фурье-ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии было показано, что на поверхности пленок ПП и ПЭ под воздействием ВЧ-разряда образуется значительное количество кислородсодержащих полярных групп (карбокислых, кетонных), а также двойных связей [13–16]. Эти изменения связаны, по-видимому, с процессами деструкции и окисления на поверхности полимера, которые происходят за счет сравнительно легкого отрыва атома водорода от третичного атома углерода и последующей эволюции образовавшихся свободных углеводородных радикалов, которая происходит путем реакций рекомбинации, диспропорционирования, фрагментации и взаимодействия с кислородом [13, 14].

Таким образом, на основании приведенных выше данных при рассмотрении и описании процесса релаксации поверхностного заряда следует учитывать релаксацию диполей поляризованных состояний кислородсодержащих групп.

Литература

1. Gilman A. B., Piskarev M. S., Yablokov M. Yu., Kuznetsov A. A. Surface modification of polyfluoroolefin films by glow discharge. // *Rus. J. General Chem.* 2015. V. 85. № 5. P. 1302
2. Gilman A., Piskarev M., Yablokov M., Kechek'yan A., Kuznetsov A. Adhesive properties of PTFE modified by DC discharge. // *J. Physics: Conf. Ser.* 2014. V. 516. P. 012012.
3. Richkov D., Yablokov M., Richkov A. Chemical and physical surface modification of PTFE films – an approach to produce stable electrets. // *Appl. Phys. A.* 2012. V. 107. № 3. P. 589.
4. Рычков А.А., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.Е., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Электретные свойства пленок сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, модифицированных в тлеющем разряде. // *Химия высоких энергий.* 2010. Т. 44. № 4. С. 375.
5. Рычков Д.А., Кузнецов А.Е., Рычков А.А. Стабилизация заряда полимерных электретов. 2013. С-Пб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена. 159 с.
6. Яблоков М.Ю., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А. Взаимосвязь адгезионных, контактных и электретных свойств пленок политetraфторэтилена, модифицированных в разряде постоянного тока. // *Химия высоких энергий.* 2015. Т. 49. № 3. С. 235.
7. Bormashenko E., Multanen V., Chaniel G., Gryniov R., Shulzinger E., Pogreb R., Whyman G. Phenomenological model of wetting charged dielectric surfaces and its testing with plasma-treated polymer films and inflatable balloons. // *Colloids & Surf. A: Physicochem. & Engin. Aspects.* 2015. V. 487. P. 162.
8. Bormashenko E., Pogreb R., Chaniel G., Multanen V., Malkin A. Y. Temporal electret behavior of polymer films exposed to cold radiofrequency plasma. // *Adv. Eng. Mater.* 2015. V. 17. № 8. P. 1175.
9. Bormashenko E., Whyman G., Multanen V., Shulzinger E., Chaniel G. Physical mechanisms of interaction of cold plasma with polymer surfaces. // *J Colloid Interface Sci.* 2015. V. 448. P. 175.
10. Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Гильман А.Б., Озерин А.Н. Электретные свойства нанокпозиционных материалов на основе полипропилена. // *Нанотехника.* 2011. № 2 (26). P. 86.
11. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А. Воздействие разряда постоянного тока на пленки ПТФЭ. // *Химия высоких энергий.* 2008. Т. 42. № 2. С. 169.
12. *Electrets.* // Ed by Sessler G.M. 1998. Morgan Hill: Laplacian Press, 472 p.
13. Bhat N.V., Upadhyay D.J. Plasma-induced surface modification and adhesion enhancement of polypropylene surface. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. № 4. P. 925.
14. Гильман А.Б., Пискарев М.С., Стариченко О.В., Шмакова Н.А., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А. Модификация пленок полипропилена в разряде постоянного тока. // *Химия высоких энергий.* 1997. Т. 31. № 2. С. 141.
15. López-García J., Lehocký M., Junkar I., Mozetič M., Sowe M. Enhanced printability of polyethylene through air plasma treatment. // *Vacuum.* 2013. V. 95. P. 43.
16. Van Deynse A., Cools P., Leys C., Morent R., De Geyter N. Surface modification of polyethylene in an argon atmospheric pressure plasma jet. // *Surf. & Coat. Techn.* 2015. V. 276. P. 384.