

УДК 533.6.011

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМОЙ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

С.А. Головятинский*Черкасский институт пожарной безопасности имени Героев Чернобыля, г.Черкассы, ул. Оноприенка, 8*

Поступила в редакцию 15 марта 2004 г.

Плазменная активация поверхности диэлектриков осуществляется импульсным высоковольтным ВЧ-разрядом при атмосферном давлении, создающим неравновесную плазму на обрабатываемой поверхности. Времена процесса плазменной обработки находятся в диапазоне от 0,01 до 0,1 секунд. Разработанное устройство генерирует газовый разряд типа длинной плазменной «струны» и позволяет проводить однородную и высокоэффективную обработку больших поверхностей. Обсуждаются результаты тестов активации поверхности полимеров по краевому углу смачивания и химического анализа поверхности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: активация, поверхностная энергия, диэлектрик, плазма атмосферного давления, ВЧ, высоковольтный разряд, импульсная обработка.

Как правило, полимерные материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются растворителями, плохо склеиваются, имеют низкую адгезию к наносимым слоям металлов и т.п. Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров является воздействие плазмы, которое позволяет изменить свойства поверхностей этих материалов в широких пределах и значительно расширить области их использования [1].

Экологически чистые современные плазмохимические методы значительно выигрывают по сравнению с химической модификацией, при которой используются такие агрессивные реагенты, как кислоты, гидроксиды, щелочноземельные металлы и их соединения и т. п.

Наиболее важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов, определяющей особый интерес к этому методу, является то, что изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого, по разным оценкам, составляет от 100 Å до нескольких микрон. Основная же масса полимера не изменяется, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства модифицируемого материала.

Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять, в основном, его контактные свойства (смачивание, адгезию к тонким слоям металла, наносимого как с помощью вакуумного распыления, так и другими методами, способность к склеиванию, адгезию используемых при печати красителей и т.п.) Как правило, улучшение адгезионных свойств полимеров под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Если в качестве рабочего газа плазмы используется кислород или воздух, то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие полярные группы. Под воздействием плазмы поверхность полимера может становиться как более гидрофильной, так и более гидрофобной.

Активными компонентами плазмы, способными инициировать химические реакции в поверхностных слоях полимера, являются свободные электроны, свободные атомы и радикалы (СА и СР), возбужденные частицы, ультрафиолетовое (УФ) излучение.

Пограничный слой на поверхности, диффузия активных частиц плазмы на поверхность определяет также скорость протекания процесса. Идеальным является процесс генерации активных частиц плазмы на поверхности или в непосредственной близости от нее. Желательно, чтобы плазма была преимущественно сгенерированна в неравновесном состоянии.

Существует множество типов плазмы, различающихся по диапазонам используемых частот, мощностей, токов, давлений. Энтальпия вакуумной плазмы и плотность потока частиц относительно низки, так что плазмохимические реакции не интенсивны, и, как результат этого, длительность процесса вакуумной обработки должна быть достаточно большой, чтобы быть эффективной (обычно минуты, десятки минут).

При атмосферном давлении для получения неравновесной плазмы необходимы короткие импульсы или наличие больших градиентов температуры, концентрации и скорости масс-потоков (в пограничных слоях). Электронная бомбардировка ограничена из-за относительно малой длины свободного пробега, но плазмохимические реакции (в плазме и с поверхностью) и УФ излучение интенсивны. Как следствие, длительность обработки поверхности может быть малой (десятки миллисекунд).

Другим преимуществом использования атмосферной плазмы является относительная легкость инсталляции и адаптации к реальным промышленным применениям [2, 3].

Однако имеются и недостатки при использовании атмосферной плазмы: высокая концентрация активных частиц в дуговой плазме атмосферного давления сопровождается сильным тепловым потоком, мощный ультрафиолет способен вызывать деградацию полимеров на поверхности и на некоторую глубину. Поэтому требуется обеспечивать минимально необходимое время взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью. Два возможных способа решения этой проблемы: 1) высокая скорость перемещения поверхности относительно плазмы и 2) создание импульсной плазмы с короткими временами.

В настоящей работе была предпринята попытка объединить эти два решения. Основное внимание было обращено на применение и исследование атмосферного плазменного процесса для максимально возможной быстрой активации диэлектрических поверхностей, таких как полимеры, с помощью импульсной высоковольтной дуги в диапазоне токов от 300 мА до 5 А.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проведены на следующих пленочных полимерных материалах: POM-C (полиоксиметилен ко-полимер); PC (поликарбонат); PP (полипропилен); PE-LD (полиэтилен малой плотности); PET (полиэтилен терефталат); PS (полистирол); силиконовая резина. Скорость перемещения пленки варьирована в диапазоне от 0,1 до 2 м/с, толщина образцов - от 0,1 до 0,5 мм, ширина образцов материала составляла 40 см.

Экспериментальная установка, показана на рис. 1. Она состоит из ВЧ генератора (13,56 МГц, мощность до 10 кВт) и генератора импульсной плазмы атмосферного давления. Импульсная дуга горит между высоковольтным поджиговым электродом и низкопотенциальным электродом в протяженной разрядной камере между двумя керамическими блоками. Часть тока проходит параллельно заземленному электроду, находящемуся в водоохлаждающемся нижнем изоляторе, и идет на низкопотенциальный электрод; величину этой части тока можно регулировать с помощью ограничительного переменного конденсатора. Вторая часть тока проходит сквозь обрабатываемую диэлектрическую поверхность и керамику нижнего блока на заземленный электрод. Толщина керамики над заземленным электродом уменьшается в сторону низкопотенциального электрода, что уменьшает соответствующее распределенное электрическое сопротивление и, компенсируя падение напряжения на дуге, создает равномерное распределение плотности тока сквозь обрабатываемый диэлектрик по всей его ширине [4]. Длительность импульсов плазмы во время исследований лежала в диапазоне от 0,5 до 2 мсек, скважность импульсов – от 1/3 до 1/15. Заземленный электрод и плазменная камера стабилизируют в пространстве импульсную дугу.

Расстояние между двумя блоками может варьироваться в зависимости от толщины обрабатываемого диэлектрика, расстояние (d) от обрабатываемой поверхности до верхнего блока составляет ~0,1 мм. Зазоры между блоками со стороны торцевых поверхностей закрыты, что позволяет активному газу, прошедшему сквозь разряд выходить только в узкие щели вдоль обрабатываемой поверхности, по ходу и против ее движения. Активация поверхности происходит не только в зоне взаимодействия плазма-поверхность, но и, дополнительно, за счет взаимодействия активный газ-поверхность. Для облегчения поджига, охлаждения разряда и усиления его неравновесности в плазменную камеру подается аргон (скорость подачи от 1 до 5 л/мин). Импульсная дуга горит в воздушно-аргоновой среде: частично воздух вносится обрабатываемой поверхностью, частично, при больших скважностях импульсов, за счет импульсного термического подсоса.

Результаты экспериментов с основными параметрами процесса и их обсуждение приведены далее.

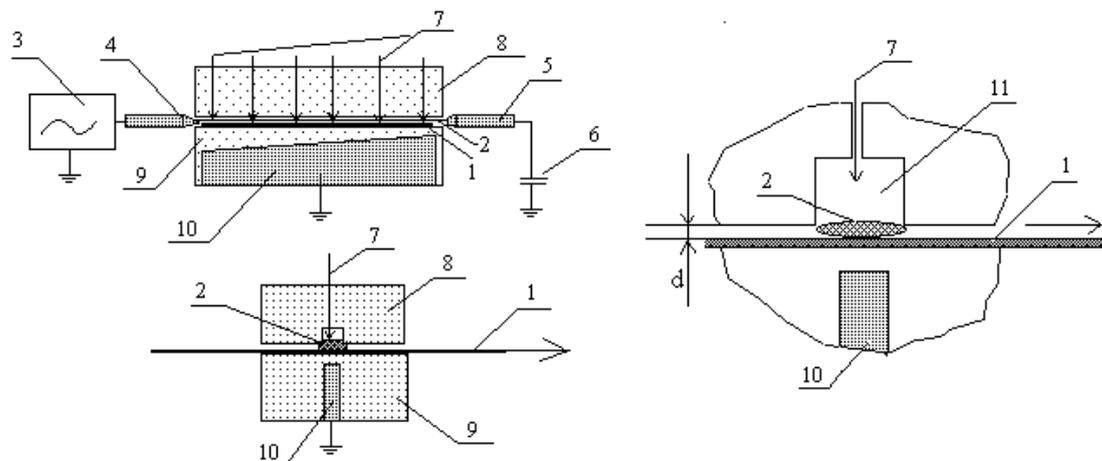


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки в двух плоскостях с дополнительным сечением в зоне плазменного канала

1 - обрабатываемый движущийся плоский диэлектрик, 2 - импульсная плазма атмосферного давления, 3 - ВЧ генератор, 4 - высоковольтный поджиговый электрод, 5 - низкопотенциальный электрод, 6 - ограничительный переменный конденсатор, 7 - ввод газа, 8 - верхний керамический блок, 9 - нижний керамический блок / изолятор, 10 - заземленный электрод, 11 - плазменная камера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальным критерием характера поверхности является величина контактного (краевого) угла смачивания (θ), измеряемая гониометрическим методом для ряда жидкостей (полярных и неполярных) (рис. 2). На основании значений θ для двух жидкостей (одной полярной и одной неполярной) можно рассчитать работу адгезии (W_a), а также величину поверхностной энергии (γ), включая ее полярный (γ^p) и дисперсионный (γ^d) компоненты [1, 5, 6]. Обработка в разряде приводит как к увеличению W_a и γ , так и к существенному росту γ^p .

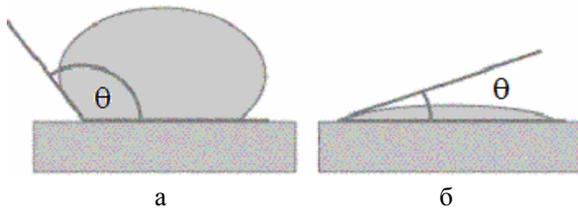


Рис. 2. Контактный угол капли
а) на необработанной поверхности, б) на поверхности активированного плазмой полимера.

сохраняется и через 30 суток, а поверхность PE остается гидрофильной ($\theta < 50^\circ$) в течение 12 месяцев. Увеличение θ со временем происходит, в основном, в первые 10 суток хранения, а затем скорость этого процесса существенно уменьшается. Для некоторых материалов увеличение θ со временем происходит очень быстро, как, например, для силиконовой резины (рис. 4).

В данных экспериментах для измерений использовалась дистиллированная вода. На рис. 3 приведен пример зависимости контактного угла смачивания поверхности от скорости перемещения для некоторых полимеров. Точность измерения контактного угла смачивания θ для гладкой поверхности составляла $\pm 0,25^\circ$, а в случае силиконовой резины $\pm 0,5^\circ$.

С точки зрения практического использования модифицированных полимеров важным является сохранение гидрофильности в течение длительного времени. Плазмохимическая обработка позволяет получить устойчивую гидрофилизацию, например: для PP $\theta < 60^\circ$

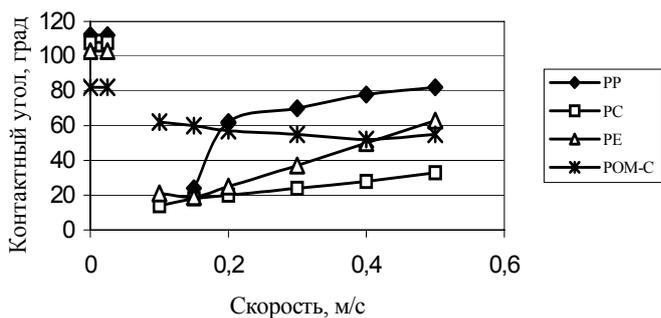


Рис. 3. Зависимость контактных углов смачивания водой для различных пластиков от скорости движения обрабатываемой поверхности

В верхнем левом углу диаграммы показаны контактные углы смачивания поверхности для необработанных полимеров.

Условия эксперимента: средний ток в импульсе - 0,5 А, длительность импульсов - 2 мсек, скважность - 1/5, аргон - 1,5 л/мин.

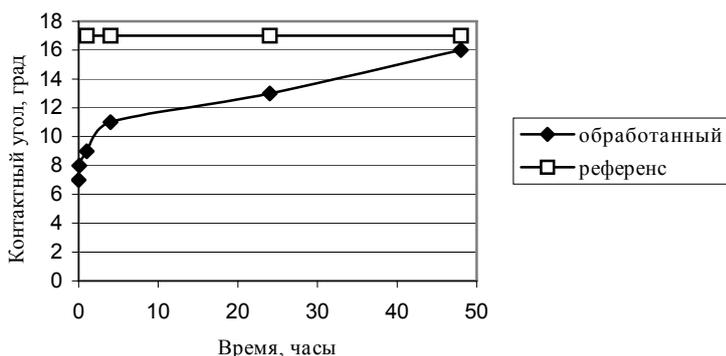


Рис. 4. Зависимость контактного угла смачивания от времени выдержки после плазменной обработки для силиконовой резины.

Измерения химического состава поверхности с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали значительное увеличение концентрации кислорода и азота на поверхности полимеров после плазменной обработки при атмосферном давлении, до 19÷23% и 3,5÷5%, соответственно, от общего количества атомов. На рис. 5 приведен один из примеров: изменение химического состава поверхности полистирена. Происходит плазмохимическое окисление и азотирование поверхности полимеров.

Взаимодействие с кислородной или кислородсодержащей плазмой приводит к образованию полярных групп в поверхностном слое полимера. Это приводит к росту поверхностной энергии полимера и, как следствие, к увеличению смачиваемости и величины адгезии к металлам и органическим веществам.

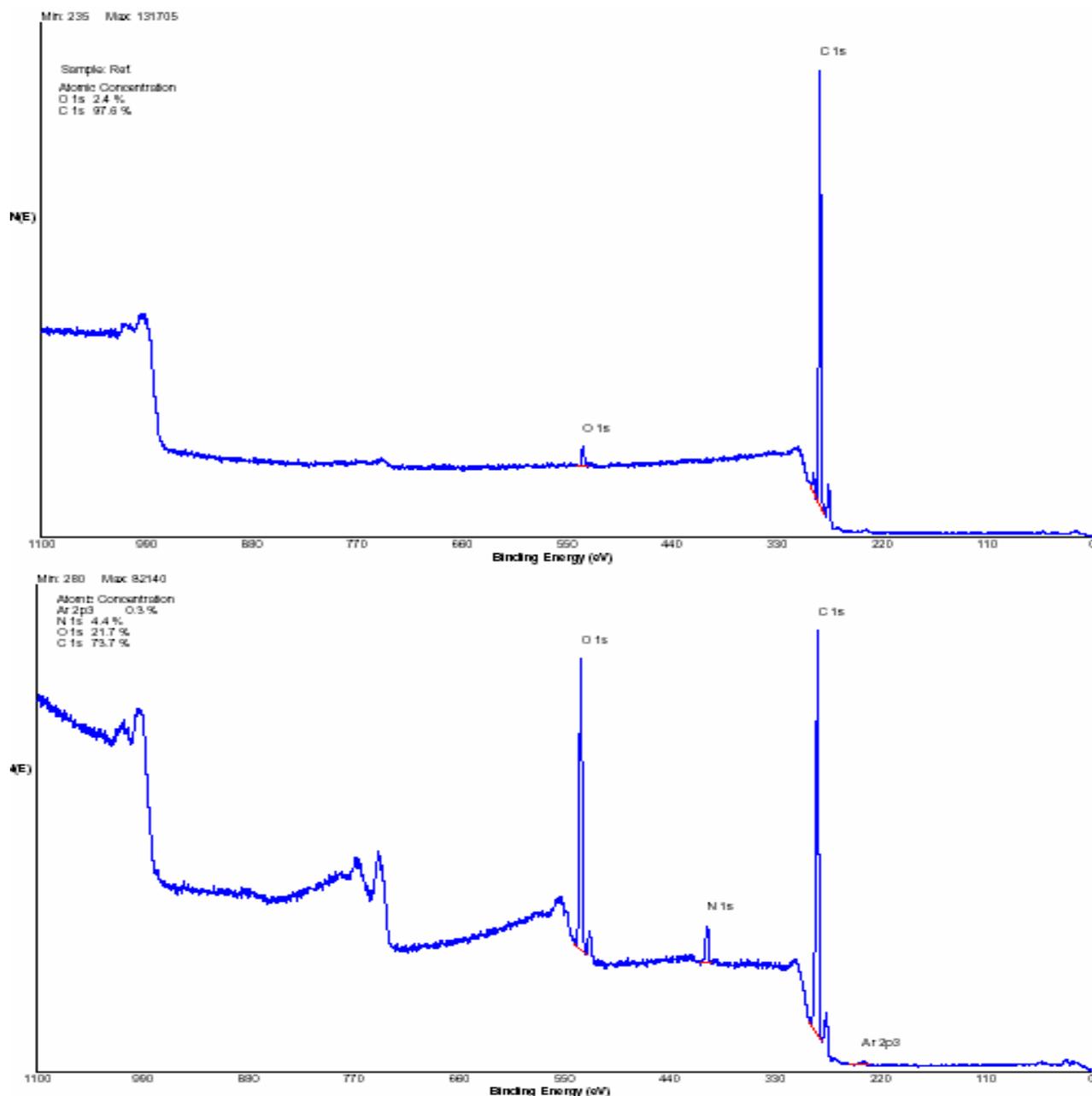
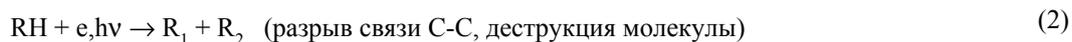
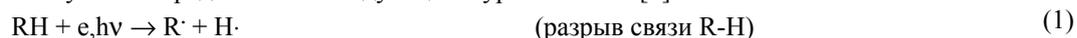
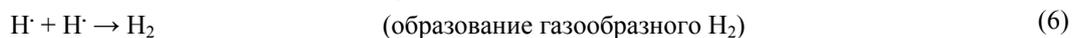
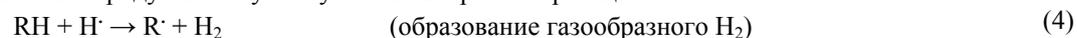


Рис. 5. Рентгеновский фотоэлектронный спектр для полистирена.
 Вверху - до обработки; внизу - после плазменной обработки.

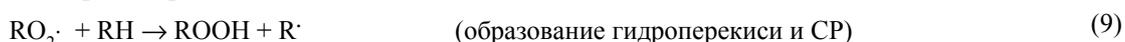
Для наиболее простых по химическому строению полимеров - полиолефинов основными продуктами взаимодействия электронов и УФ излучения являются СР (свободные радикалы), ненасыщенные соединения, межмолекулярные сшивки, газообразные продукты - преимущественно H_2 . Соответствующие первичные химические реакции могут быть представлены следующими уравнениями [7]:



Активные первичные продукты могут вступать во вторичные реакции:



При наличии молекулярного кислорода O_2 в составе плазмообразующего газа характерны следующие вторичные реакции с участием свободных радикалов:



Принимая во внимание сравнительно небольшие возможные энергии электронов и, в особенности, ионов в газоразрядной плазме, априори можно ожидать, что образование новых продуктов будет иметь место в сравнительно тонких поверхностных слоях полимера, контактирующего с плазмой.

При плазмохимическом окислении всегда наблюдается конкуренция двух процессов: травления с образованием газообразных продуктов и генерации кислородсодержащих групп в поверхностном слое полимера. Как результат этого, степень окисления поверхности полимера существенно зависит от его химического состава и может варьироваться с помощью таких параметров процесса как время обработки и мощность разряда [1,7].

Процесс образования кислородсодержащих групп доминирует на начальной стадии обработки, после чего перекрывается процессом травления, приводящим преимущественно к образованию газообразных продуктов.

Окисление может происходить также в результате обработки полимера в плазме инертных газов и последующего контакта с кислородом воздуха. В этом случае кислородсодержащие группы являются результатом вторичных реакций CP, образующихся при действии плазмы с кислородом воздуха.

Взаимодействие с азотной или азотсодержащей плазмой (в нашем случае – это воздух) приводит к образованию азотсодержащих групп в поверхностном слое полимера в форме имидных (соединения, содержащие два ацильных остатка RCO, связанных с группой NH) и уретанных (RNHOCOR) групп. Поверхностное модифицирование полимеров в азотсодержащей плазме широко используется для повышения их биосовместимости.

Состав и пространственное распределение продуктов, образующихся на поверхности и в поверхностном слое полимера при взаимодействии с плазмой, могут изменяться во времени после прекращения процесса. Этот эффект называется процессом “старения” и зависит от времени хранения, структуры полимера, состава окружающей среды и температуры. Можно выделить четыре основных механизма процесса “старения”: 1) переориентация полярных групп с поверхности вглубь образца вследствие термодинамической релаксации; 2) диффузия низкомолекулярных примесей из объема полимера на поверхность; 3) образование низкомолекулярных продуктов в поверхностном слое во время плазменной обработки и последующая их диффузия на поверхность; 4) пост-процессы с участием свободных радикалов и других активных частиц, реагирующих как между собой так и с компонентами окружающей среды. Обычно эффект “старения” является результатом одновременного протекания всех вышеперечисленных процессов [7].

Эффект “старения” для углеводородных полимеров, обработанных в кислородной плазме исследовали в работе [9]. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии не было обнаружено существенных изменений в составе поверхностного слоя PP. Однако методом ВИМС (вторичной ионной масс-спектрометрии), который отличается существенно меньшей глубиной зондирования, сравнимой с толщиной монослоя, было получено, что содержание полярных кислородсодержащих групп на поверхности существенно уменьшается при хранении.

За уменьшение смачиваемости в данном случае отвечает преимущественно переориентация полярных групп с поверхности вглубь полимера в монослое вследствие термодинамической релаксации. При этом конечное состояние поверхности формируется в результате конкуренции двух противодействующих процессов. Стремление к минимуму поверхностной энергии приводит к выходу на поверхность углеводородных групп, а образование водородных связей между кислородсодержащими группами препятствует этому [7-9].

Исследования влияния структуры полимера на скорость процесса “старения” после обработки в кислородной плазме [8] показали, что более всего процессу “старения” подвержен PP, несколько меньшая скорость “старения” наблюдается для обработанного в тех же условиях PET, а наиболее стойкими к “старению” являются PE и полиимид. В общем случае с увеличением степени кристалличности снижается подвижность полимерных цепей и, как следствие, уменьшается скорость “старения” по механизму переориентации полярных групп [10].

При токе в дуге свыше 3 А происходит „полирование“ поверхности полимеров. Растровая электронная микроскопия (рис. 6) демонстрирует этот эффект изменения морфологии поверхности для PET материала.

Визуально заметны просветление прозрачных полимеров или глянец для непрозрачных. По всей видимости, происходит очень быстрое травление полимера и, возможно, оплавление тончайшего поверхностного слоя за короткое время взаимодействия плазмы с поверхностью (от 0,01 секунды).

Результаты экспериментов показали, что при наличии одних только токов смещения, проходящих сквозь поверхность полимера, этот эффект не наблюдается. Ответственной за этот эффект является, возможно, часть тока импульсной дуги, идущая параллельно вдоль поверхности на низкопотенциальный электрод. Специальные дополнительные исследования по объяснению эффекта плазменного полирования поверхности полимеров не

проводились, но этот эффект может иметь некоторые потенциальные применения.

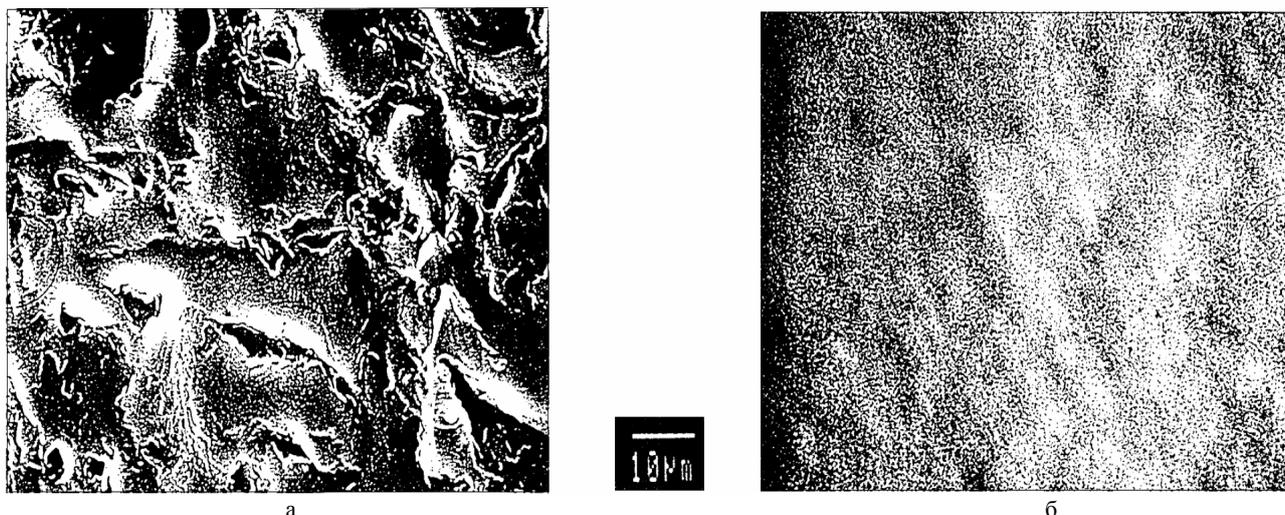


Рис. 6. Морфология поверхности PET материала
а) не обработанной, б) после плазменной обработки.
РЭМ, масштаб 10мкм

Газовый разряд генерировал электромагнитное излучение не только на рабочей частоте источника питания (13,56 МГц), но и «белый шум» в диапазоне от килогерц до гигагерц. Измерения излучения проведены с точки зрения электромагнитной аппаратной совместимости, существенного прямого воздействия на процессы на поверхности выявлено не было.

Опосредованное влияние на процесс оказывает электромагнитное излучение плазмы за счет токов смещения на поверхности. Плазменная «струна» выступает в роли распределенного по длине высоковольтного электрода. Эксперименты с изменением толщины и материала диэлектрика 9 (с различными значениями диэлектрической проницаемости), покрывающего заземленный электрод 10 (рис.1), показали, что плотность токов смещения оказывает существенное влияние как на пространственную стабилизацию импульсного газового разряда, так и на степень обработки поверхности (активацию и очистку).

Увеличение плотности токов смещения выше определенного уровня вызывает прижатие разряда к обрабатываемой поверхности и резкого усиления эффективности обработки поверхности. Однородность распределения плотности токов смещения по длине разряда измерена с помощью секционированного электрода, каждая секция имела одинаковое сечение и была заземлена отдельно через схему измерения тока. Измеряемые токи были обработаны многоканальным АЦП и зарегистрированы. Важным оказалось также соотношение величин прямого тока вдоль поверхности и токов смещения. Так для стабилизации разряда с прямым током 500 мА требовался минимальный суммарный ток смещения на уровне 15÷20 мА, для прямого тока 2 А был необходим ток смещения не менее 100÷150 мА.

ВЫВОДЫ

Разработана экспериментальная установка, генерирующая импульсный высоковольтный ВЧ-разряд, позволяющая создавать при атмосферном давлении плазму с формой длинной «струны». Конструкция генератора плазмы обеспечивает однородное распределение плотности токов смещения на обрабатываемой поверхности вдоль длины газового разряда и его пространственную стабилизацию. Большая плотность активных частиц плазмы атмосферного давления обуславливает высокоэффективную обработку при скоростях относительного перемещения плазма/поверхность до 1 м/с в случае активации поверхности полимеров. Сильный тепловой поток со стороны плазмы на поверхность, ее нагрев регулируется динамическим способом обработки, скоростью перемещения образцов и управлением импульсами высоковольтного напряжения.

Экспериментально получена однородная плазменная обработка больших поверхностей пленочных диэлектрических материалов для процессов активации и очистки поверхности. Уровень активации поверхности полимеров превышает в некоторых случаях до двух раз результаты, достигаемые с применением коронного разряда атмосферного давления или плазменных технологий низкого давления. Однородность обработки поверхности обуславливается равномерным распределением электрических и газодинамических характеристик разряда по его длине, что дает разработанному устройству преимущества по сравнению с генераторами плазменных струй атмосферного давления, имеющих изначальную принципиальную пространственную неоднородность параметров.

Исследованы морфологические и химические изменения поверхности полимеров в процессе активации поверхности. В ряде случаев отмечено «полирование» поверхности. Химические изменения поверхности схожи с описанными в литературе результатами, полученными с использованием других источников воздушной плазмы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.Б. Гильман. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов // Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. – Иваново: ИГХТУ, 1999. (http://www.isuct.ru/rus/nich/konfer/plasma/LECTIONS/Gilman_lecture.html)
2. A. Schütze, Y. Leong and all. The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources // IEEE Transactions on plasma science. - 1998. - V.26. - N.6, December. – P.1685-1694. (<http://www.seas.ucla.edu/prosurf/Publications/paper22-IEEE.pdf>)
3. D. Chrysostomou, S. Goloviatinskii. A new design in atmospheric plasma generation improves versatility for surface treatment applications in industry // AVS Science and Technology Society 49th International Symposium. - Denver, USA, November, 2002. – P.1121.
4. S. Goloviatinskii, S. Begounov. Method for treating the surface of a material or an object and implementing device. - Patent WO9946964, 2002. (<http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=US6423924>)
5. D.H. Kaelble. Physical Chemistry of Adhesion. N.Y.: Wiley Inc. 1971. - P.141.
6. S. Wu. Polymer Interfaces and Adhesion. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. - P.342.
7. А.Н. Пономарев, В.Н. Василец Кинетика и механизм химического взаимодействия НТП с полимерами. // Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. – Иваново: ИГХТУ, 1999. (http://www.isuct.ru/rus/nich/konfer/plasma/LECTIONS/Ponomarev_Vasiletc_lecture.html)
8. F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello (Eds.), Polymer Surfaces. From Physics to Technology, Wiley & Sons, New York, 1994. – P.522-526.
9. E. Occhiello, M. Morra, G. Morini, F. Garbassi, and P. Humphrey J. // Applied Polymer Science. – 1991. – V.42. – P.341.
10. W.J. Brennan, W.J. Feast, H.S. Munro, and S.A. Walker // Polymer. – 1991. – V.32. – P.1527-1530.

ATMOSPHERIC PRESSURE PULSED PLASMA POLYMER SURFACE MODIFICATION

S.A. Goloviatinski

Institute of Fire-Safety, Cherkasy, Onoprienko 8

Dielectric surface plasma activation is carried out by using of pulsed high voltage RF-discharge at atmospheric pressure. This gas discharge creates the non-equilibrium plasma on the treated surface. Process times are in 0,01-0,1 sec range. Developed device generates the gas discharge in the form of long plasma “string” and can be used for an uniform and high effective treatment of large dielectric surfaces. The results of polymer surface activation by wettability modification and surface chemical analyses are discussed. **KEY WORDS:** activation, surface energy, dielectric, atmospheric pressure plasma, RF, high voltage gas discharge, pulsed treatment