

УДК 621.315.592

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МНОГОКРАТНОЙ ОБРАБОТКИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

О. А. САРКИСОВ, А. М. МИХАЛКО

Учреждение образования «Белорусский государственный университет транспорта», г. Гомель

В. А. ЛАПИЦКАЯ, Т. А. КУЗНЕЦОВА

Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси», г. Минск

П. Н. ГРАКОВИЧ

Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси», г. Гомель

А. А. РОГАЧЕВ

Государственное научное учреждение «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси», г. Минск

Установлены закономерности влияния многократной обработки полиэтилена в плазме барьерного разряда при атмосферном давлении на протекающие в поверхностных слоях структурные и морфологические изменения, определена высокая эффективность ее использования с целью достижения заданного активационного эффекта. Установлено, что при обработке в поверхностных и приповерхностных слоях образуются гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы, содержание которых, а также значение поверхностной энергии наиболее высоки при 4-кратной обработке. При таких режимах обработки установлено увеличение шероховатости образца в 2,8 раза, а также повышение однородности поверхности. Показано, что при увеличении кратности обработки в слоях толщиной до 300–800 нм наблюдается значительное повышение нанотвердости, которое объясняется повышением полярности поверхностных слоев, протеканием процессов молекулярной сшивки.

Ключевые слова: плазма, диэлектрический барьерный разряд, атомная силовая микроскопия, шероховатость, поверхностная энергия, полимерный материал.

MORPHOLOGICAL, PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF REPEATED PROCESSING OF POLYETHYLENE FILMS IN BARRIER DISCHARGE PLASMA

O. A. SARKISOV, A. M. MIKHALKO

Educational institution “Belarusian State University of Transport”, Gomel

V. A. LAPITSKAYA, T. A. KUZNETSOVA

State Scientific Institution “A. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus”, Minsk

P. N. GRAKOVICH

State Scientific Institution "Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus", Gomel

A. A. ROGACHEV

The State Scientific Institution "The Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus", Minsk

The regularities of the influence of repeated processing of polyethylene in the plasma of a barrier discharge at atmospheric pressure on the structural and morphological changes occurring in the surface layers have been established, and the high efficiency of its use has been determined in order to achieve a given activation effect. It has been established that during processing in the surface and near-surface layers, hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups are formed, the content of which, as well as the value of surface energy, are highest after 4-times processing. It has been established with such processing modes, an increase in the sample roughness by a factor of 2.8 times, as well as an increase in the surface uniformity. It has been shown that with an increase in the processing frequency in layers with a thickness of up to 300–800 nm, a significant increase in nanohardness is observed, which is explained by an increase in the polarity of the surface layers and the occurrence of molecular cross-linking processes.

Keywords: plasma, dielectric barrier discharge, atomic force microscopy, roughness, surface energy, polymer material.

Введение

Использование современных электронно- и ионно-плазменных технологий при поверхностной модификации материалов позволяет повысить их служебные свойства, придать им комплекс специфических, реализуемых только при такой обработке, физико-химических свойств [1]. Обработка полимерных материалов потоками ионов и атомов используется для их травления [2], ионной очистки подложек, легирования путем имплантации [3], активации поверхностных слоев перед нанесением, например, вакуумных покрытий [4], адгезионном соединении полимерных пленок с другими материалами [5].

Регулирование поверхностных свойств материалов, изучение механизмов активационного эффекта, разработка новых эффективных методов модифицирования является актуальной технической задачей. Интерес к проведению исследований в области ионных, плазменных методов обработки постоянно возрастает в связи с повышением требований по обеспечению высокой экологичности производств. Важной особенностью ионно-плазменного модифицирования является изменение структуры, свойств только поверхностных слоев при сохранении их в объеме. При воздействии на поверхность полимерного материала ионных, плазменных потоков протекают сложные, многофакторные физико-химические процессы, зависящие от природы полимера, состава воздействующего потока, параметров и условий обработки. При этом характер влияния параметров активационного воздействия, его отдельных компонент на структуру и свойства поверхностных слоев различных полимеров не является однозначным. В связи с этим важным является установление закономерностей процессов, протекающих при различных приемах и режимах активационного взаимодействия, выбор и обоснование эффективного метода обработки для конкретных материалов с учетом их практического применения. Получение при этом информации о механизме и природе протекающих относительно элементарных актов позволит расширить представления о природе активационного эффекта, проявляющегося в усилении межфазного взаимодействия при формировании адгезионного соединения полимеров с другими материалами, и эффективности его управления методами модифицирования поверхностных слоев в электрических разрядах.

Плазменная активационная обработка может осуществляться в вакууме либо при атмосферных условиях с применением в качестве плазмообразующего газа воздуха, аргона, кислорода, либо их смесей [6]. Плазменные методы обработки поверхностей полимерных материалов имеют ряд преимуществ, среди которых основным является отсутствие жидких химически агрессивных сред, а наибольшее распространение получили методы плазменной обработки при атмосферных условиях, например, в плазме барьерного разряда из-за простоты и дешевизны применяемого оборудования, высоких показателей эффективности обработки поверхности полимерных материалов. Вместе с тем барьерный разряд характеризуется локальным воздействием, обрабатываемая поверхность подвергается неоднородному воздействию и поэтому имеет участки с различной степенью модифицирования.

Цель данной работы – определение особенности влияния многократной обработки полиэтилена (ПЭ) в плазме барьерного разряда при атмосферном давлении на протекающие в поверхностных слоях структурные и морфологические изменения, установление эффективности ее использования с целью достижения наиболее высокого активационного эффекта.

Основная часть

Схема обработки ПЭ в плазме барьерного разряда (рис. 1) была реализована следующим образом: лента ПЭ шириной 40 мм, толщиной 1 мм протягивалась через барьерный разряд, который зажигали между двумя электродами, в качестве которых использовали алюминиевые стержни трубчатого сечения диаметром 8 мм и длиной 90 мм, один из которых был помещен в кварцевый трубчатый изолятор диаметром 12 мм и толщиной стенки 1 мм. Зазор между электродами составлял 1,5 мм. Система электродов была подключена к высоковольтному источнику питания с напряжением $U = 10$ кВ, частотой $\nu = 36$ кГц.

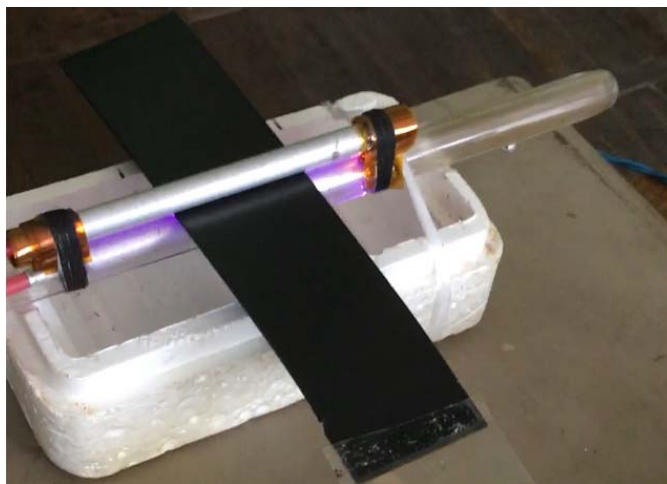


Рис. 1. Обработка полиэтилена в плазме барьерного разряда

Использовалась лента полиэтиленовая, выпускаемая ООО «ЭТИОЛ» по ТУ 6-49-17-89 «Полоса для лыж из полиэтилена».

Скорость протяжки ленты ПЭ составляла 0,3 м/мин. На каждом из образцов, при указанных режимах, обработка производилась соответствующее количество раз (однократно, четырехкратно, шестикратно). Обрабатываемая сторона была обращена к электроду без диэлектрической прослойки.

Исследование механических свойств (нанотвердости) ПЭ осуществляли с помощью нанотвердомера Наноскан 4D (Россия). Измерения проводили в режиме динами-

ческого механического анализа (DMA) [7]. Максимальная нагрузка составляла 3,1 мН. Данный метод позволил получить зависимость изменения нановордкости от глубины, с разрешением по глубине 3 нм [8].

Морфологию поверхности пленки ПЭ исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver-PRO (NT-MDT, Россия). Сканирование проводили в полуконтактном динамическом режиме с использованием кремниевого зонда. В качестве такого зонда использовали кремниевый кантилевер серии NSG 10 с типичной силовой константой 5,5 Н/м, резонансной частотой 220 кГц и радиусом при вершине менее 10 нм.

Основным определяемым параметром являлась шероховатость поверхности – среднеквадратичное отклонение профиля поверхности, рассчитанное по всем точкам скана площадью $1 \times 1 \text{ мкм}^2$.

Расчет поверхностной энергии производили на основании результатов измеренных краевых углов смачивания поверхности образцов по методике Owen, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) двумя различными жидкостями: глицерином и дистиллированной водой одинакового фиксированного объема (5 мкл) [9]. Захват и распознавание изображения лежащей капли жидкости проводили с помощью специально разработанного программно-аппаратного комплекса «Капля-2» с частотой 1 Гц. Затем определяли дисперсионную σ^d и полярную σ^p составляющие поверхностной энергии [9]–[16].

Молекулярную структуру пленок ПЭ до и после модифицирования исследовали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker) с использованием приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), представляющей собой призму из бромид-иодида таллия (KRS-5), обеспечивающей 14-кратно отражений под углом 45° . Визуализацию и математическую обработку ИК-спектров проводили с помощью специализированного программного обеспечения OPUS-NT (Bruker Optik GmbH, Германия).

Результаты и их обсуждение

Инфракрасные МНПВО спектры исходных и обработанных в плазме барьерного разряда кратное количество раз пленок ПЭ представлены на рис. 2. Качественный анализ полученных спектров позволяет утверждать, что наиболее существенные изменения в представленных спектрах наблюдаются в областях, активных для гидроксильных групп $3100\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ и групп $\text{C}=\text{O}$ в интервале от 1730 до 1620 см^{-1} [6]–[11].

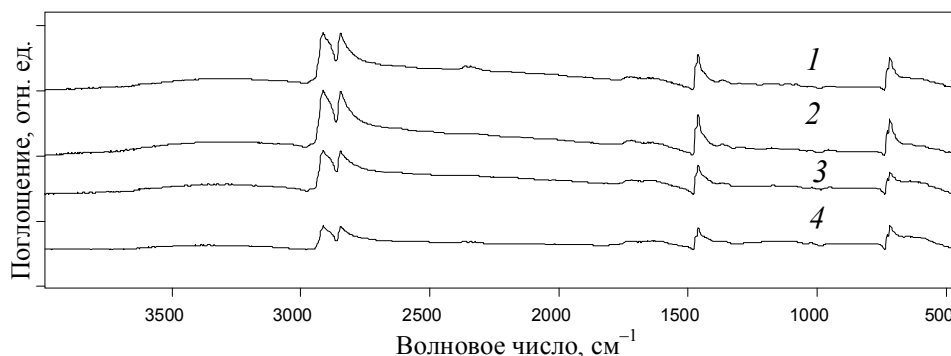
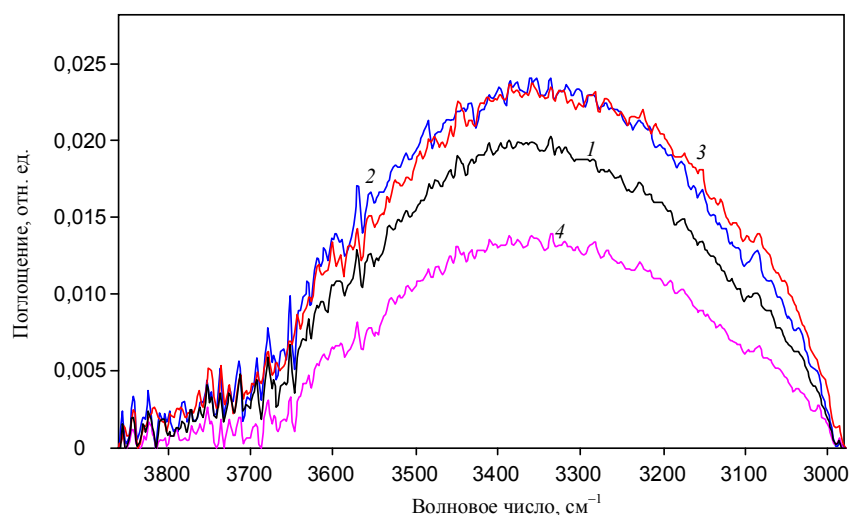


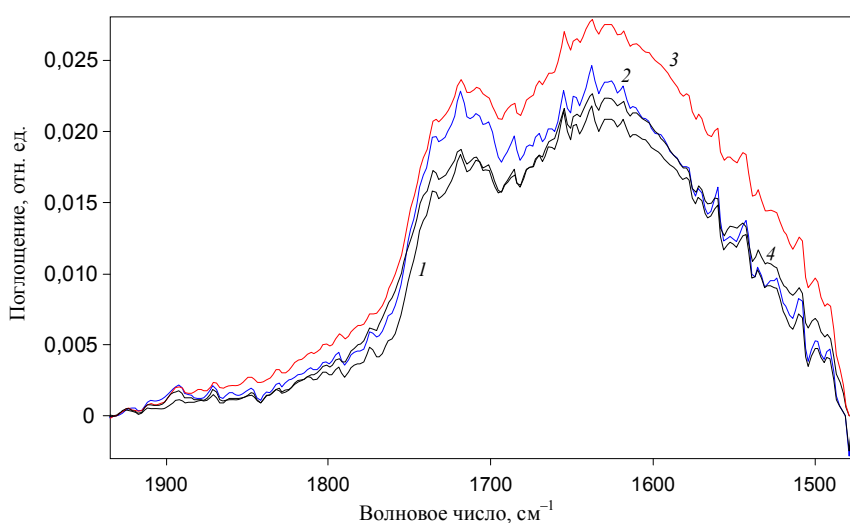
Рис. 2. Обзорные ИК-Фурье МНПВО спектры исходной пленки ПЭ (1), пленки ПЭ после 1-кратной обработки (2), 4-кратной обработки (3), 6-кратной обработки (4) в плазме барьерного разряда

Количественный анализ ИК-Фурье МНПВО спектров (рис. 3) проведен по интегральной интенсивности полос, ответственных за гидроксильные ($-\text{OH}$) группы в диапазоне $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (S1) и карбонильные группы ($-\text{C}=\text{O}$), активные в диапазоне $1800\text{--}1520\text{ см}^{-1}$ (S2) [6]–[14].

В качестве полосы внутреннего стандарта выбрана полоса, активная при 2850 см^{-1} , ответственная за симметричные валентные колебания CH_2 -групп. В качестве численного значения использовали ее интегральную интенсивность в диапазоне $2864\text{--}2782\text{ см}^{-1}$.



а)



б)

Рис. 3. ИК-Фурье МНПВО спектры исходной пленки полиэтилена (1), пленки полиэтилена после 1-кратной (2), 4-кратной (3), 6-кратной обработки (4) в плазме барьерного разряда в диапазоне $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (а) и $1800\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ (б)

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что с увеличением кратности обрабатываемых образцов относительная интенсивность полос гидроксильных и карбонильных групп изменяется немонотонно (табл. 1). Так, относительная интенсивность гидроксильных групп максимальна при 4-кратной обработке в плазме барьерного разряда, в то время как для карбонильных групп она максимальна при 6-кратной обработке. Относительная интенсивность обеих групп имеет максимум

при 1-кратной обработке в плазме барьерного разряда. С дальнейшим увеличением кратности обработки данный показатель снижается, что свидетельствует о более значимом уменьшении относительной концентрации гидроксильных групп в сравнении с карбонильными.

Таблица 1

Количественные результаты анализа данных ИК-Фурье спектроскопии МНПВО

Кратность обработки образца	Интегральная интенсивность, отн. ед.			S1/S0	S2/S0	S1/S2
	S0 ₂₈₆₄₋₂₇₈₂	S1 ₃₇₀₀₋₃₀₀₀	S2 ₁₈₀₀₋₁₅₂₀			
	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$			
Исходный	2,759	6,730	4,136	2,439	1,499	1,627
1	3,111	7,981	4,655	2,566	1,496	1,715
4	2,000	7,946	5,537	3,973	2,769	1,435
6	1,354	4,756	4,414	3,512	3,260	1,077

При воздействии на полимерную поверхность заряженных частиц, электромагнитного излучения, генерируемых в плазме коронного разряда, происходит разрыв молекулярных цепей, и так как обработка проводится на воздухе в присутствии кислорода, который в форме озона активно выделяется при горении плазмы барьерного разряда, то первоначально наблюдаются образования гидроксильных ($-\text{OH}$) групп, интенсивность которых, как показали результаты ИК-спектроскопии, значительно возросла. На последующих стадиях возможно как образование карбонильных групп в основной цепи полимера, так и ее разрыв с образованием карбоксильных групп [6], [13]. Такой разрыв наиболее вероятен у атома углерода, имеющего не менее двух гидроксильных групп, и сопровождается выделением воды (рис. 4).

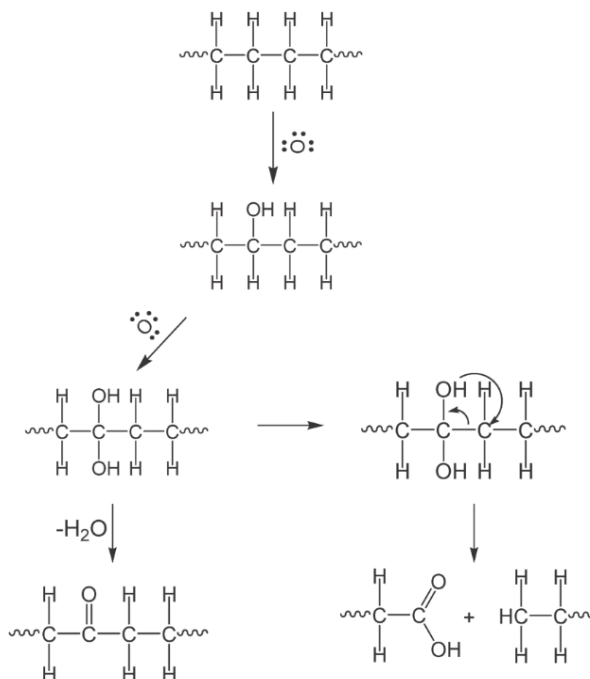


Рис. 4. Один из наиболее вероятных механизмов воздействия плазмы барьерного разряда на химическую структуру полиэтилена [16]

С целью анализа изменения поверхностных свойств пленок ПЭ до и после обработки в плазме барьерного разряда были измерены краевые углы смачивания и рассчитаны на основе полученных значений величины поверхностной энергии и ее составляющих (табл. 2).

Анализ значений краевого угла смачивания поверхности ПЭ до и после обработки (табл. 2) позволяет утверждать, что наименьший угол смачивания дистиллятом воды достигается при 4-кратной обработке в плазме барьерного разряда. При 6-кратной обработке наблюдается наименьший угол смачивания глицерином. Вода по сравнению с глицерином имеет большую полярность и более интенсивно взаимодействует с гидроксогруппами, находящимися на поверхности ПЭ.

Таблица 2

Краевой угол смачивания и поверхностная энергия полиэтилена до и после обработки

Образец	Угол смачивания, град		Поверхностная энергия, мДж/м ²		
	Вода	Глицерин	Дисперсионная компонента	Полярная компонента	Суммарная
Исходный	91,4	86,4	8,94	9,11	18,05
1	41,5	48,6	6,32	52,86	59,18
4	14,7	42,1	1,82	83,63	85,45
6	17,4	40,8	2,73	78,88	81,61

Согласно спектроскопическим данным максимальная относительная концентрация ОН-групп наблюдается при 4-кратной обработке. Расчет значений поверхностной энергии, ее полярной и дисперсионной компонент позволяет установить, что максимальное значение поверхностной энергии, а соответственно и максимальный активационный эффект также наблюдается после 4-кратной обработки. При этом характерно минимальное значение дисперсионной составляющей и максимальное значение полярной компоненты поверхностной энергии. Такое поведение поверхностной энергии и ее составляющих можно объяснить в рамках вышерассматриваемого многоступенчатого механизма воздействия плазмы барьерного разряда на поверхность ПЭ (рис. 4). Предполагается, что разрыв молекулы наблюдается преимущественно у атомов углерода, имеющих не менее двух гидроксильных групп. Разрыв молекулярной цепи приводит к образованию как гидроксильной группы, так и концевых метильных групп, которые могут снижать величину поверхностной энергии. Степень такого влияния определяется прежде всего морфологическими изменениями поверхности ПЭ, которые оценивались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 5).

Установлено, что имеющиеся у исходной пленки выраженные технологические борозды (рис. 5, а) сглаживаются, по-видимому, вследствие травления микровыступов, вблизи которых напряженность электрического поля наиболее высокая.

Следует отметить, что в процессе обработки наблюдался достаточно сильный разогрев поверхности обрабатываемого полимера, что также способствовало существенному изменению его морфологии. В данных локальных точках разогрев мог превышать температуру начала плавления ПЭ, что под действием сильного электрического поля и потоков разрядной плазмы приводит к значительному изменению морфологии поверхности ПЭ.

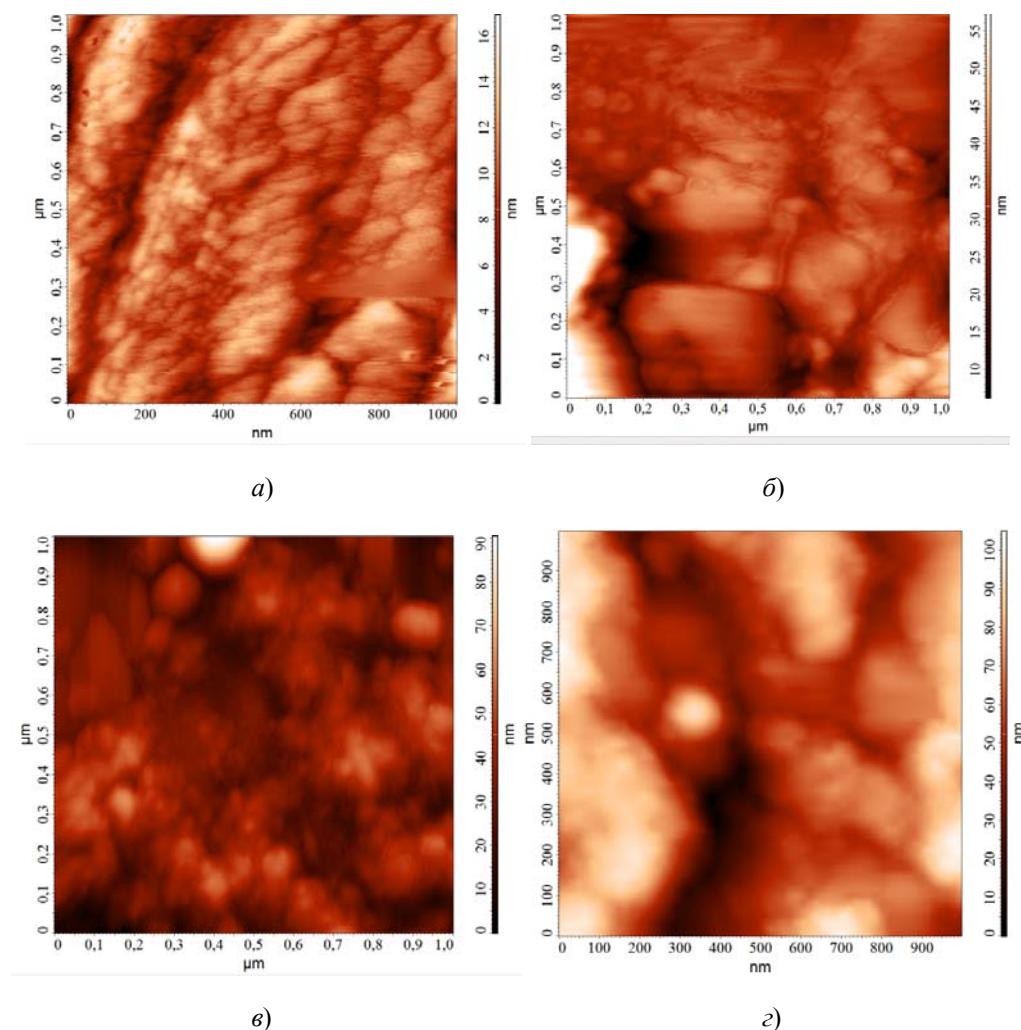


Рис. 5. АСМ-изображения исходной пленки ПЭ (а), пленки ПЭ после 1-кратной обработки (б), 4-кратной обработки (в), 6-кратной обработки (г) в плазме барьерного разряда

Анализ значений шероховатости обработанных поверхностей позволяет утверждать, что уже при 1-кратной обработке шероховатость увеличивается более чем в 2,8 раза (табл. 3).

Таблица 3

Значения средней квадратичной шероховатости поверхности полиэтилена до и после обработки

Образец	Средняя квадратичная шероховатость R_q , нм
Исходный	2,7
1	7,61
4	6,99
6	19,88

При 4-кратной обработке шероховатость образцов ПЭ несколько снизилась до величины 6,99 нм, однако повысилась однородность поверхностей, полностью исчезли продольные борозды, на поверхности преобладают сферические образования различного диаметра и достаточно развитой поверхностью. С дальнейшим ростом кратности обработки наблюдается существенный рост шероховатости поверхности ПЭ,

более чем в 7,3 раза превышающей исходную шероховатость поверхности полимера. Установлено формирование достаточно крупных образований сферической и вытянутой формы, которые, по-видимому, образуются при воздействии микроплазменного потока барьерного разряда на локально нагретые до температуры плавления участки ПЭ. Несмотря на такой высокий рост шероховатости поверхности ПЭ и высокой концентрации кислородсодержащих групп (табл. 1 и 3 соответственно), основной показатель активации поверхности – поверхностная энергия даже несколько снизилась. Данный факт, по-видимому, связан с существенным влиянием на поверхностную энергию не только химических и структурных превращений в поверхностных и приповерхностных слоях ПЭ, но и с пространственной организацией данных превращений в приповерхностных слоях полимера. Представленные режимы обработки и их кратность существенным образом влияют на данные превращения, но вместе с тем существует некая определенная степень воздействия на полимер, при которой формируется такая поверхностная структура, которая ответственна за максимальную степень активации.

Как следствие сложных процессов, протекающих при обработке в плазме барьерного разряда, следует рассматривать приведенные на рис. 6 данные, полученные при измерении нанотвердости пленок ПЭ, обработанных при различных режимах.

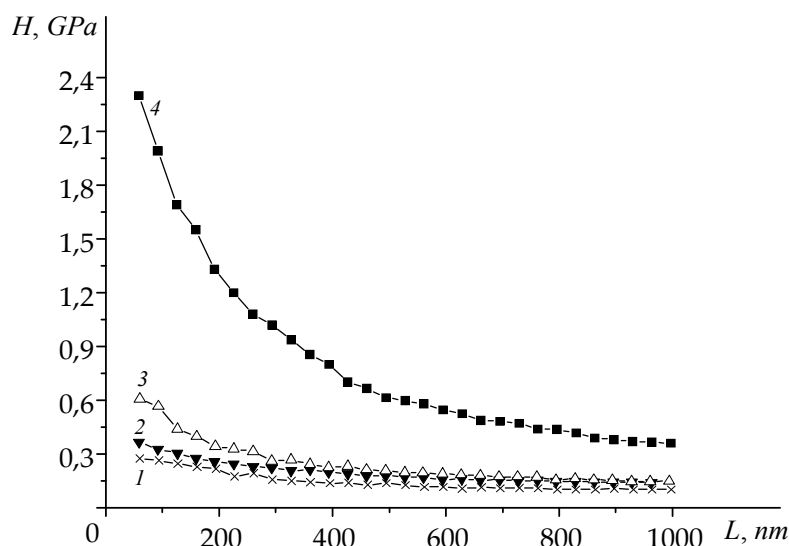


Рис. 6. Зависимость нанотвердости поверхности полиэтилена исходного (1), после 1-кратной обработки (2), 4-кратной обработки (3), 6-кратной обработки (4) в плазме барьерного разряда от глубины внедрения индентора

Значительное повышение нанотвердости при увеличении кратности обработки обусловлено, как показывают измерения поверхностной энергии и данные ИК-спектроскопии, повышением полярности поверхностных слоев, протеканием процессов молекулярной сшивки (снижением содержания CH_2 групп). Отметим, что такие изменения зависят от режима обработки и наиболее значимы в слоях толщиной до 300–800 нм.

Заключение

Определены физико-химические, морфологические особенности обработки поверхности пленок ПЭ в плазме барьерного разряда при атмосферном давлении. Методами инфракрасной спектроскопии МНПВО установлено, что при такой обработке в поверхностных и приповерхностных слоях образуются гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы, относительная концентрация которых существенным

образом немонотонно зависит от кратности обработки. Наиболее высокая поверхностная энергия регистрируется при 4-кратной обработке. В такой обработке установлено увеличение шероховатости образца в 2,8 раза, а также повышение однородности поверхности, на которой отсутствуют продольные технологические борозды, на поверхности преобладают сферические образования с большим разбросом по диаметру и достаточно развитой поверхностью. Показано, что при увеличении кратности обработки в слоях толщиной до 300–800 нм наблюдается значительное повышение нанотвердости, которое объясняется повышением полярности поверхностных слоев, протеканием процессов молекулярной сшивки.

Литература

1. Бердичевский, М. Г. Нанесение покрытий. Травление и модифицирование полимеров с использованием низкоэнтальпийной неравновесной плазмы: Обзор / М. Г. Бердичевский, В. В. Марусин. – Новосибирск : РАН Сиб. отд-ние. Ин-т теплофизики, 1993. – 107 с.
2. Пранявичюс, Л. Модификация свойств твердых тел ионными пучками / Л. Пранявичюс, Ю. Дудонис. – Вильнюс : Мокслас, 1980. – 242 с.
3. Ивановский, Г. Ф. Ионно-плазменная обработка материалов / Г. Ф. Ивановский, В. И. Петров. – М. : Радио и связь, 1986. – 232 с.
4. Технология вакуумной металлизации полимерных материалов / Ю. В. Липин [и др.]. – Гомель : Гомел. отд-ние Белорус. инж.-техн. акад., 1994. – 206 с.
5. Многослойные и комбинированные пленочные материалы / Д. Ф. Каган [и др.]. – М. : Химия, 1989. – 288 с.
6. Gonzalez, E. Surface Analysis of Polymers Treated by Remote Atmospheric Pressure Plasma / E. Gonzalez, R. F. Hicks // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, No. 5. – P. 3710–3719.
7. Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr. // *J. Mater. Res.* – 1992. – No. 7. – P. 15–64.
8. Menard, K. P., Menard, N. (2017). Dynamic Mechanical Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. – DOI: 10.1002/9780470027318. – 2007. pub3.
9. Kwok, D. Y. Contact angle measurement and contact angle interpretation / D. Y. Kwok, A. W. Neumann // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1999. – No. 81. – P. 167–249.
10. Drnovska, H. Surface properties of polyethylene after low-temperature plasma treatment / H. Drnovska, L. Lapcik Jr., V. Bursikova, J. Zemek, A. M. Barros-Timmon // *Colloid Polym Sci.* – 2003. – Vol. 281. – P. 1025–1033.
11. Guruvenket, S. Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene / S. Guruvenket, G. Mohan Rao, Manoj Komath, Ashok M. Raichur // *Applied Surface Science*. – 2004. – Vol. 236. – P. 278–284.
12. Lommatzsch, U. Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment of Polyethylene Surfaces for Adhesion Improvement / U. Lommatzsch, D. Pasedag, A. Baalman, G. Ellinghorst, H.-E. Wagner // *Plasma Process. Polym.* – 2007. – Vol. 4. – P. 1041–1045.
13. Theapsak, S. Preparation of chitosan-coated polyethylene packaging films by DBD plasma treatment / S. Theapsak, A. Watthanaphanit, R. Rujiravanit // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2012. – No. 4 (5). – P. 2474–2482.

14. Shikova, T. G. Reaction of Oxygen Plasma Active Species with Polyethylene / T. G. Shikova, V. V. Rybkin, V. A. Titov, Ho-Suk Choi // High Energy Chemistry. – 2006. – Vol. 40, No. 5. – P. 351–355.
15. Коншина, Е. А. Особенности колебательных спектров алмазоподобных и полимероподобных пленок а-С: Н / Е. А. Коншина, А. И. Вангонен // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 5. – С. 616–623.
16. Sanchis, M. R. Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O₂ plasma treatment / M. R. Sanchis, V. Blanes, M. Blanes, D. Garcia, R. Balart // European Polymer Journal. – 2006. – No. 42. – P. 1558–1568.

Получено 13.10.2020 г.