

## ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

© 2016 г. М.Ю. ЯБЛОКОВ, А.Б. ГИЛЬМАН, А.А. КУЗНЕЦОВ

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук, г. Москва  
e-mail: plasma@ispm.ru

### Введение

Ранее нами было показано, что воздействие разряда постоянного тока на пленки фторсодержащих полимеров приводит к формированию устойчивого во времени электретного состояния [1,2], а также к заметной и устойчивой гидрофилизации их поверхности и улучшению адгезионных свойств [3, 4]. Эти данные свидетельствуют, что обработка в разряде постоянного тока является эффективным методом модифицирования поверхности фторсодержащих полимеров, в том числе политетрафторэтилена (ПТФЭ), который широко используется в качестве диэлектрического материала в различных областях техники. Воздействие плазмы играет также существенную роль при решении важной технической задачи – стабилизации заряда полимерных электретов [1, 2, 5].

Нами было показано, что имеется несомненная корреляция между контактными, адгезионными и электретными свойствами пленок ПТФЭ, модифицированных в разряде постоянного тока [6]. Практически одновременно появились работы [7 – 9], описывающие действие ВЧ-разряда на пленки полиэтилена и полипропилена. Так в работе [7] представлена теоретическая модель, описывающая смачивание полимерной пленки, обладающей электретным зарядом после воздействия плазмы. Анализ данных, полученных нами в работе [6] с помощью модели [7] показал, что информации, в особенности о начальных стадиях релаксации электретного потенциала, имеется недостаточно, и для оценки возможности использования указанных выше теоретических представлений для пленок ПТФЭ требуется проведение дополнительных исследований.

Данная работа посвящена изучению электретных свойств пленок ПТФЭ, обработанных в разряде постоянного тока, а также влиянию электретных свойств на их смачивание.

### Теоретическая модель

Теоретическое рассмотрение влияния электретного состояния полимерной пленки на смачивание проводится с помощью феноменологической модели [8 – 10] в предположении, что релаксация электретных зарядов, приобретенных пленкой при обработке в низкотемпературной плазме приводит к изменению ее смачиваемости. Рассматривается уравнение Дюпре-Юнга:

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

где  $\gamma_{SA}$  – межфазная энергия поверхности раздела твердое тело/газ,  $\gamma_{SL}$  – межфазная энергия поверхности раздела твердое тело/жидкость,  $\gamma$  – межфазная энергия поверхности раздела жидкость/газ, т.е. коэффициент поверхностного натяжения жидкости,  $\theta$  – краевой угол смачивания,  $\sigma$  – плотность поверхностного заряда. Согласно этому урав-

нению 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  $\sigma$ . В этом ряду имеются только члены с четными степенями  $\sigma$ , поскольку поверхностная энергия не зависит от знака заряда. Оставляя в разложении только квадратичный член по  $\sigma$  и отбрасывая члены с высшими степенями, получим выражение:

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

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

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

Выражение (2) позволяет сопоставить электретные свойства и смачивание материалов, а также получить дополнительные данные о механизме процесса модифицирования полимеров в низкотемпературной плазме. Релаксация эффективного электретного заряда аппроксимируется выражением:

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

где  $\tau$  – время релаксации поверхностной плотности эффективного заряда,  $\sigma_0$  – значение эффективной плотности электретного заряда непосредственно после обработки в тлеющем разряде,  $\sigma_{sat}$  – значение эффективной плотности электретного заряда после хранения.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Процесс модифицирования ПТФЭ в разряде постоянного тока проводили согласно методике и с помощью установки, подробно описанных нами в работе [1], образцы помещали на аноде и катоде, рабочим газом служил фильтрованный воздух, давление которого в системе составляло  $\sim 10$  Па, ток разряда 50 мА и время обработки 60 с. Для исследования использовали пленку ПТФЭ (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург) толщиной 40 мкм. Электретные свойства изучали путем измерения электретного потенциала компенсационным методом с использованием динамического конденсатора [10]. Эффективную плотность поверхностного заряда ( $\sigma$ ) вычисляли на основании измеренной величины электретного потенциала  $U$  по формуле:  $\sigma = \epsilon_0 \epsilon U/L$ , где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $L$  – толщина полимерной пленки. Диэлектрическая проницаемость образцов принята равной  $\epsilon = 2$ . Подробно экспериментальная установка и методика измерения изложены в [10]. Краевые углы смачивания по деионизированной воде ( $\theta$ ) измеряли помощью прибора EasyDrop DSA100 (KRUSS, Германия) с точностью  $\pm 2^\circ$ . Краевой угол смачивания исходной пленки ПТФЭ составлял  $110^\circ$ . Образцы ПТФЭ после обработки хранили на воздухе при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $50 \pm 3\%$ . Температура и влажность контролировали с помощью термогигрометра ИВА-6Б2 («Микрофор», Россия).

На рис. 1 приведены данные по релаксации эффективного электретного заряда пленок ПТФЭ, обработанных на аноде и катоде. В табл. 1 представлены параметры экспоненциальной аппроксимации полученных зависимостей. Из данных табл. 1 следует, что время релаксации эффективного поверхностного заряда для пленок, обработанных на аноде выше, чем на катоде.

Такой результат может быть связан с различными механизмами накопления эффективного заряда в пленках при их обработке в плазме. Причиной эффекта является присутствие носителей заряда различного знака в прикатодной и прианодной об-

ластях тлеющего разряда постоянного тока, в результате, пленка, обработанная на аноде, заряжается отрицательно, а пленка, обработанная на катоде – положительно.

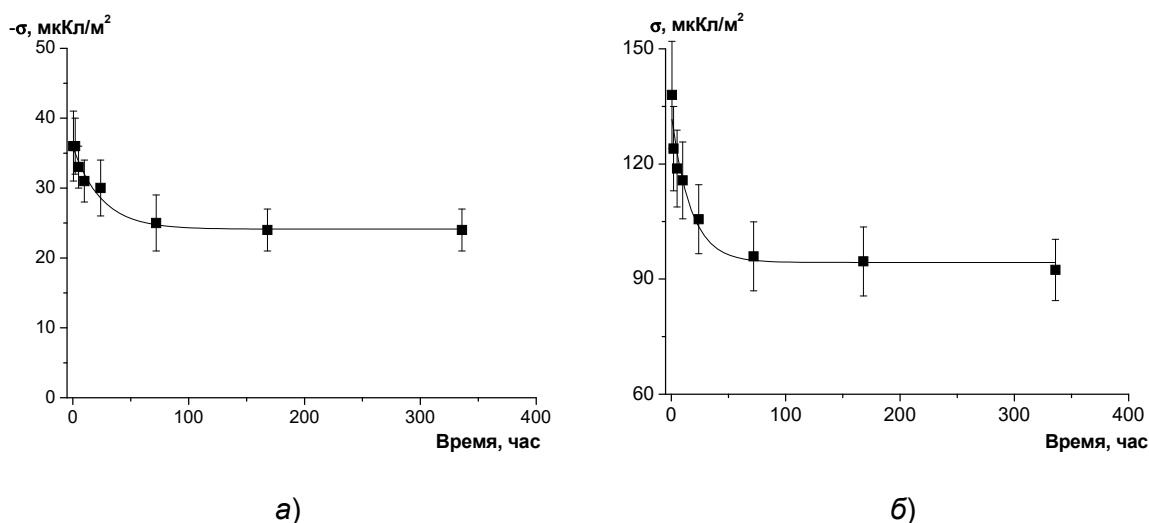


Рис. 1. Релаксация эффективного поверхностного заряда пленок ПТФЭ, обработанных на аноде (а) и катоде (б) в зависимости от времени хранения. Сплошные линии – экспоненциальная аппроксимация данных.

На рис. 2 представлены данные измерения  $\theta$  в зависимости от времени хранения обработанных в разряде постоянного тока пленок. Следует отметить, что измерения эффективного электростатического заряда и краевого угла смачивания были синхронизированы по времени.

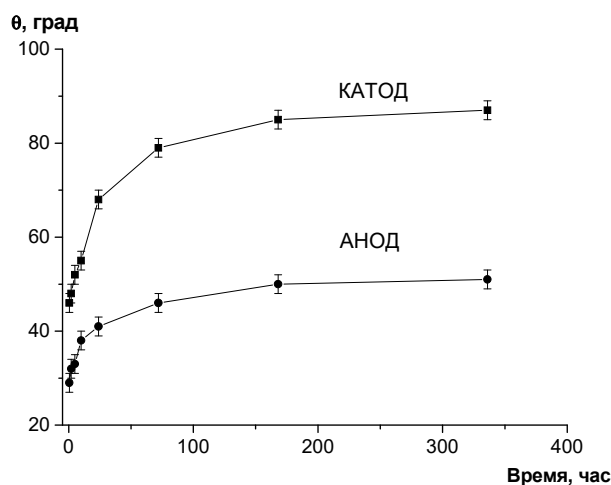


Рис. 2. Изменение  $\theta$  от времени хранения пленок ПТФЭ, обработанных на аноде и катоде.

С использованием полученных зависимостей были вычислены значения параметра модели  $C_0$  для всех экспериментально полученных пар значений краевого угла и эффективного значения электростатического заряда с использованием формулы (2). Средние значения параметра  $C_0$  для пленок, обработанных на аноде и катоде, приведены в табл. 1. Стандартное отклонение параметра  $C_0$  от его среднего значения составляет 25% для обработки на аноде и 16% - на катоде. Стандартное отклонение при вычислении этого параметра не превышало 28% для обработки на аноде и 20% - на катоде. Критерием применимости феноменологической модели смачивания может служить корреляция двух рядов данных, измеренных независимо: краевого угла смачивания и эффективной плотности поверхностного заряда. Сравнимость стандартных отклонений

при вычислении параметра  $C_0$  с использованием формулы (2) и его усреднении, свидетельствует о возможности применения этой модели к пленкам ПТФЭ, обработанным в тлеющем разряде постоянного тока.

Таблица 1

Параметры модели релаксации электретного потенциала		
Режим обработки	Время релаксации, $\tau$ , час	Параметр $C_0$ , нФ/м <sup>2</sup>
на аноде	25 ± 20	5.6 ± 1.4
на катоде	16 ± 9	118 ± 19

Таким образом, релаксация электретного заряда пленок ПТФЭ, обработанных в тлеющем разряде постоянного тока, позволяет объяснить частичное восстановление гидрофобности, наблюдаемое при хранении модифицированных пленок. Наблюдаемую релаксацию следует рассматривать не только как стекание инжектированных из плазмы зарядов, но и как релаксацию поляризационных состояний, сформированных при обработке пленок ПТФЭ в тлеющем разряде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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. 589-596.
2. *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. 375-379.
3. *Gilman A. B., Piskarev M. S., Yablokov M. Yu., Kuznetsov A. A.* Surface Modification of Polyfluoroolefin Films by Glow Discharge. // *Russian Journal of General Chemistry* – 2015, v. 85, № 5, p. 1302–1310.
4. *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.
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. 235-239.
7. *Bormashenko E., Multanen V., Chaniel G., Grynyov 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 and Surfaces A: Physicochem. & Engineering Aspects* – 2015, v. 487, p. 162-168.
8. *Bormashenko E., Pogreb R., Chaniel G., Multanen V., Malkin A. Y.* Temporal Electret Behavior of Polymer Films Exposed to Cold Radiofrequency Plasma. // *Advanced Engineering Materials.* – 2015, v. 17, № 8, p. 1175-1179.
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. 175-179.
10. *Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Гильман А.Б., Озерин А.Н.* Электретные свойства нанокomпозиционных материалов на основе полипропилена. // *Нанотехника* – 2011, № 2 (26), p. 86-88.