

# Влияние условий модифицирования в плазме высокочастотного разряда на обратимость свойств поверхности пленок полиэтилена

\*Ю. П. Юленец<sup>а</sup>, \*\*А. В. Марков<sup>а</sup>, \*\*\*С. Ю. Грачев<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
г. Санкт-Петербург, 190013, Россия, \*e-mail: [sa@sa.lti-gti.ru](mailto:sa@sa.lti-gti.ru), \*\*e-mail: [markov-av@yandex.ru](mailto:markov-av@yandex.ru)

<sup>б</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
г. Санкт-Петербург, 195251, Россия, \*\*\*e-mail: [gsy946@yandex.ru](mailto:gsy946@yandex.ru)

Поступила 26.12.2019

После доработки 02.03.2020

Принята к публикации 08.03.2020

Исследована возможность повышения устойчивости свойств поверхности пленок полиэтилена, обработанных в плазме высокочастотного газового разряда. Показано, что для ослабления эффекта обратимости свойств поверхности режим плазменного воздействия должен удовлетворять двум условиям: время обработки не должно превышать продолжительности стадии образования в поверхностном слое полимера кислородсодержащих групп, а его температура за время обработки должна быть равна 70°C. Отвечающая этим условиям зависимость удельной мощности разряда от толщины пленки полиэтилена определена расчетным путем.

*Ключевые слова:* пленки полиэтилена, плазма, высокочастотный газовый разряд, свойства поверхности, устойчивость

УДК 537.532.74

DOI: 10.5281/zenodo.3970463

## ВВЕДЕНИЕ

Высокомолекулярные соединения (полимерные пленки и волокна) характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, практически не смачиваются растворителями и не склеиваются, обладают плохой адгезией к напыленным слоям металлов. Обработка в низкотемпературной плазме изменяет физико-химические, механические, оптические и другие свойства поверхности этих материалов, значительно расширяя тем самым сферу их практического применения. Однако модифицированные под действием плазмы свойства поверхностей высокомолекулярных соединений являются частично обратимыми. Эффект «старения» проявляется в увеличении краевого угла смачивания при хранении материалов на воздухе [1]. Механизм этого явления до настоящего времени недостаточно изучен, а выдвигаемые на основе успешных экспериментов гипотезы противоречивы. Так, согласно [2], причина частичной обратимости свойств поверхности полимеров заключается в переориентации полярных групп с поверхности в глубь образца вследствие термодинамической релаксации. Согласно [3], «старение» замедляется, если плазменную обработку полимеров осуществлять при повышенной температуре. В качестве физического истолкования достигнутого эффекта выдвинута гипотеза об образовании в этом случае более толстого модифицированного слоя. По данным

целой группы исследователей [1, 4, 5], обратимость поверхностных свойств полимеров в сильной степени зависит от условий обработки – в зоне плазмы или в послесвечении. Характерно, однако, что конкретные значения параметров разряда и тем более температуры образцов, обеспечивающие замедление нежелательного эффекта, авторы процитированных работ не приводят.

Согласно [3, 6], предварительная термическая обработка или разогрев пленок в плазме [1, 7, 8] способствуют ослаблению эффекта «старения». Например, найденные в работах [8, 9] критические значения температуры в момент отключения разряда (высокочастотного разряда емкостного типа) составляют:  $T_{кр} = 70^\circ\text{C}$  (пленки полиэтилена – ПЭ),  $T_{кр} = 80^\circ\text{C}$  (пленки поливинилхлорида). Однако считать эти результаты окончательными не представляется возможным, так как время плазменной обработки в экспериментах было выбрано произвольно.

Действительно, поскольку разогрев полимерного материала происходит от газоразрядной плазмы, одна и та же его температура в зависимости от мощности разряда может быть достигнута за различное время. Между тем время плазменной обработки играет решающую роль в течение процесса модифицирования. Гравиметрическими измерениями неоднократно установлено [1, 10–13], что механизм модифицирования поверхности полимеров в окислительной плазме связан с

образованием в их поверхностном слое полярных (кислородсодержащих) групп. Как общее правило, на первой стадии плазменной обработки – стадии низкой скорости травления – масса образца полимера возрастает (к макромолекулам присоединяется кислород, образуются новые функциональные группы), на второй – стадии высокой скорости травления – уменьшается (функциональные группы разрушаются с выделением газообразных продуктов). Продолжительность первой стадии процесса неодинакова для различных материалов и в сильной степени зависит от толщины пленки и внешних параметров разряда. Травление отрицательно сказывается на устойчивости приобретенных свойств поверхности.

Можно предположить, что режим обработки, обеспечивающий устойчивость свойств поверхности ПЭ пленок в окислительной плазме, должен удовлетворять двум условиям сразу: время процесса не должно превышать продолжительности стадии образования в их поверхностном слое кислородсодержащих групп; за это же время должен произойти нагрев пленки до критической температуры  $T_{кр}$ .

Решение этой задачи рассмотрим на примере плазменного модифицирования пленок полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Модифицирование поверхности пленок проводилось в плазмохимическом реакторе высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда в воздухе при остаточном давлении  $F = 200 \div 350$  Па. ВЧЕ разряд  $\gamma$ -формы возбуждался между двумя параллельными охлаждаемыми электродами (расстояние между электродами составляло 20 мм) на частоте  $f = 27,12$  МГц от генератора с колебательной мощностью 2,0 кВт [9]. Исследуемый образец, подвешенный на тонкой нити к весам, располагался в середине разрядного промежутка. Гравиметрическое исследование процесса окисления пленок проводилось по методике, описанной в работе [14]. Найденные из гравиметрических измерений временные продолжительности стадии прироста массы образцов пленок различной толщины  $\tau_{max}$  совместно с численным значением температуры  $T_{кр}$ , являлись исходными данными при определении удельной мощности разряда.

Удельную мощность разряда находили расчетным путем. С этой целью плазмохимический реактор с материалом рассматривался как многослойная система «приэлектродный слой – разрядный промежуток – образец материала – разрядный

промежуток – приэлектродный слой». Диаметр электродов много больше расстояния между ними, температура электродов постоянна (электроды охлаждаются водой). Джоулево тепло тока, вызывающее нагрев газа, выделяется во всем разрядном промежутке за исключением расположенных вблизи электродов темных слоев (слоев пространственного заряда) толщиной  $d_s$  [15]. Пленка полимера разогревается от газоразрядной плазмы. Распределение температуры  $T$  в каждом слое описывается уравнением нестационарной теплопроводности:

$$\frac{\partial T_i}{\partial \tau} = \frac{\lambda_i}{c_{pi}\rho_i} \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} + \frac{p_i}{c_{pi}\rho_i}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (p_1 = p_3 = 0) \quad (1)$$

с начальными и граничными условиями:

$$T = T_0 \quad \text{при} \quad \tau = 0 \quad (0 \leq x \leq x_3), \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial T_1}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad T_3 \Big|_{x=x_3} = T_0, \quad (3)$$

$$T_i = T_{i-1} \quad \lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial x} = \lambda_{i-1} \frac{\partial T_{i-1}}{\partial x} \quad \text{при} \quad x = x_{i-1} \quad (i = 2, 3), \quad (4)$$

где  $\lambda_i$ ,  $c_{pi}$ ,  $\rho_i$  – соответственно теплопроводность, теплоемкость и плотность слоя;  $i$  – номер слоя (1 – полимер; 2, 3 – газ);  $d_s$  – толщина приэлектродного слоя пространственного заряда;  $x$  – текущая координата:  $x_0 = 0$ ,  $x_1 = d/2$ ,  $x_2 = L_b/2 - d_s$ ,  $x_3 = L_b/2$ ;  $L_b$  – расстояние между электродами;  $d$  – толщина образца обрабатываемого материала;  $\tau$  – время;  $p_2 = p$  – удельная мощность разряда, равная

$$p = \frac{P_d}{S(L_b - 2d_s - d)}. \quad (5)$$

Здесь  $P_d$  – активная мощность плазмы;  $S$  – площадь электрода разрядного конденсатора.

При определении величины  $d_s$  исходили из того, что в момент зажигания разряда емкость разрядного конденсатора увеличивается: внутри межэлектродного пространства появляется плазменный проводник. Эквивалентная емкость разрядного конденсатора  $C_d$  определяется суммарной толщиной двух приэлектродных слоев [15]:

$$C_d = C_0 + \Delta C = \frac{\epsilon_0 S}{2d_s}, \quad (6)$$

откуда

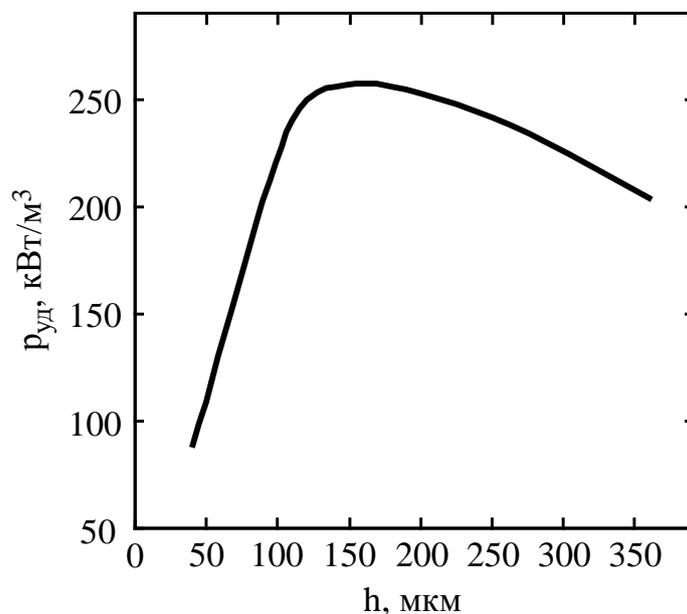
$$d_s = \frac{\epsilon_0 S}{2C_d}. \quad (7)$$

Здесь  $C_0$  – геометрическая емкость разрядного конденсатора (до зажигания разряда);  $\Delta C$  – дополнительная емкость, возникающая при

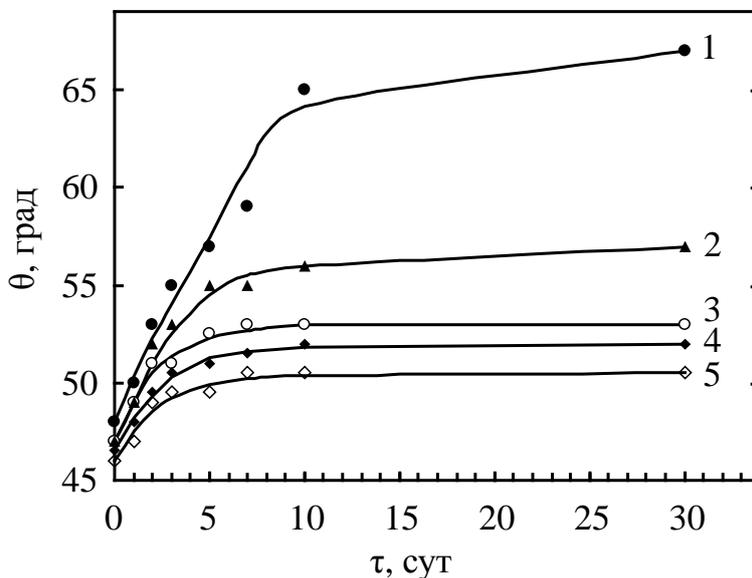
**Таблица.** Время достижения максимума прироста массы образца при модифицировании пленок различной толщины в плазме ВЧЕ разряда

Толщина образца $d$ , мкм	30	110	170	250	360
Прирост массы образца, мг	$0,007 \pm 14\%$	$0,013 \pm 8\%$	$0,028 \pm 4\%$	$0,047 \pm 2\%$	$0,034 \pm 3\%$
Время $\tau_{\max}$ , с	$6,0 \pm 2\%$	$7,0 \pm 1,5\%$	$11,5 \pm 1\%$	$18 \pm 0,6\%$	$30 \pm 0,3\%$

Плазмообразующий газ – воздух:  $F = 350$  Па,  $f = 27,12$  МГц,  $p = 55 \div 260$  кВт/м<sup>3</sup>, материал – пленки ПЭВД марки 15-03-20,  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ ,  $\psi = 0,01$  кг/кг.



**Рис. 1.** Выбор режима плазменной обработки по зависимости минимальной удельной мощности разряда от толщины пленки полиэтилена.



**Рис. 2.** Изменение краевого угла смачивания водой пленок полиэтилена, модифицированных в плазме ВЧЕ разряда, от времени хранения на воздухе. Плазмообразующий газ – воздух,  $T = 18 \div 20^\circ\text{C}$ ,  $\psi = 0,01$  кг/кг,  $F = 350$  Па,  $S = 0,01$  м<sup>2</sup>,  $L_b = 20$  мм,  $f = 27,12$  МГц,  $\theta_0 = 99^\circ$  (до плазменной обработки): 1(●) –  $d = 250$  мкм,  $\tau = 18$  с,  $p = 0,125$  МВт/м<sup>3</sup>,  $T_{кр} = 50^\circ\text{C}$ ; 2(▲) –  $d = 250$  мкм,  $\tau = 28$  с,  $p = 0,15$  МВт/м<sup>3</sup>,  $T_{кр} = 70^\circ\text{C}$ ; 3(○) –  $d = 250$  мкм,  $\tau = 17,5$  с,  $p = 0,242$  МВт/м<sup>3</sup>,  $T_{кр} = 70^\circ\text{C}$ ; 4(◆) –  $d = 110$  мкм,  $\tau = 6,5$  с,  $p = 0,24$  МВт/м<sup>3</sup>,  $T_{кр} = 70^\circ\text{C}$ ; 5(◇) –  $d = 30$  мкм,  $\tau = 5,5$  с,  $p = 0,067$  МВт/м<sup>3</sup>,  $T_{кр} = 70^\circ\text{C}$ .

зажигании разряда;  $\epsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума.

Активную мощность плазмы  $P_d$  определяли, используя метод компенсации емкостного сопротивления  $x_d$  индуктивным  $x_L$  [9].

С этой целью в разрядную цепь дополнительно включалась катушка индуктивности с дискретно изменяемой точкой подключения измерителя ВЧ напряжения (электронного вольтметра). Ток разряда  $I_d$

рассчитывали через напряжение  $U_b$ , измеренное на добавочном (безындукционном), включенном последовательно в цепь разряда сопротивлении  $R_b$ :  $I_d = \frac{U_b}{R_b}$ . В момент компенсации емкостного

сопротивления индуктивным напряжением  $U'_{вч}$ , найденное путем дискретного перемещения точки подключения вольтметра по виткам катушки, оказывается минимальным:

$$U'_{вч} = U_{\min} = U_{пс} + U_b, \quad (8)$$

где  $U_{пс}$  – напряжение на плазме столба.

Из соотношения (8) следует:

$$R_p = \frac{U_{пс}}{I_d} = \frac{U_{\min} - U_b}{I_d},$$

$$P_d = I_d^2 R_p = I_d (U_{\min} - U_b). \quad (9)$$

Выражения для  $C_d$  и  $x_d$  имеют вид:

$$C_d = \frac{1}{\omega x_d}, \quad x_d = \sqrt{\left(\frac{U_d}{I_d}\right)^2 - R_p^2}, \quad (10)$$

где  $\omega$  – угловая частота;  $U_d = \sqrt{U_{вч}^2 - 2U_{пс}U_b - U_b^2}$  – разрядное напряжение;  $U_{вч}$  – ВЧ напряжение на разрядном конденсаторе.

Уравнения (1)–(4) решались численно методом конечных разностей. При этом учитывались зависимости теплофизических свойств ПЭ пленок (параметров  $\lambda_2$ ,  $c_{p2}$ ,  $\rho_2$ ) от температуры.

На заключительном этапе исследовалась устойчивость свойств поверхности плазмообработанных пленок к хранению на воздухе. Изменение свойств поверхности оценивалось по значениям краевого угла смачивания водой (бидистиллятом)  $\theta$ , определяемым гониометрическим способом на приборе KRUSS DSA14 по стандартной методике. Точность измерения краевого угла смачивания составляла  $\pm 1^\circ$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице гравиметрические кривые окисления образцов пленок в плазме ВЧЕ разряда систематизированы в виде зависимости времени достижения максимума прироста массы образца от толщины пленки.

Зависимость максимально допустимого времени обработки от толщины пленки из таблицы аппроксимировалась выражением:

$$\tau_{\max} = a_1 + a_2 d + a_3 d^2,$$

где  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  – постоянные коэффициенты.

Удельную мощность разряда определяли методом последовательных приближений исходя из условия, чтобы температура поверхности пленки, рассчитанная по уравнениям (1)–(4), в момент окончания обработки (при  $\tau = \tau_{\max}$ ) достигала критического значения:

$$T|_{\tau=\tau_{\max}} = T_{кр}.$$

На рис. 1 построена зависимость минимальной удельной мощности разряда от толщины пленки.

Нелинейный характер кривой  $p(d)$  отражает влияние кинетики плазмолиза на условия плазменной обработки. С ростом толщины пленки максимально допустимое время процесса, исключая наступление стадии травления, увеличивается, но его результирующее действие оказывается неравноценным. Для тонких пленок ( $d = 30 \div 110$  мкм) это увеличение незначительно. Соответственно минимальная удельная мощность разряда, необходимая для нагрева тонких пленок до заданной температуры, с ростом их толщины также увеличивается. Наоборот, даже небольшое увеличение толщины «толстых» ( $d > 110$  мкм) пленок приводит к существенному увеличению максимально допустимого времени плазменной обработки. Как следствие, необходимая для нагрева до заданной температуры удельная мощность разряда уменьшается.

На рис. 2 показано изменение краевых углов смачивания водой (бидистиллятом) при хранении на воздухе в условиях постоянной влажности и температуры пленок полиэтилена, модифицированных в различных режимах плазменного воздействия. Наименьшую устойчивость к дальнейшему хранению демонстрирует образец 1, режим обработки которого задан исходя из условия его разогрева в плазме до температуры ниже  $70^\circ\text{C}$ :  $T_{кр} = 50^\circ\text{C}$ . Сравнительно меньшей обратимостью свойств поверхности отличается образец 2, режим обработки которого задан из условия обеспечения только одного показателя – нагрева пленки в плазме до критической температуры  $T_{кр} = 70^\circ\text{C}$  без ограничения на допустимую продолжительность кинетической стадии прироста массы.

Наибольшая устойчивость гидрофильных свойств поверхности наблюдается в образцах 3–5, в равной степени «тонких» и «толстых», режим плазменной обработки которых (удельная мощность разряда, время процесса) удовлетворяет двум показателям сразу – максимуму прироста массы и достижению за время плазменного воздействия критической температуры  $T_{кр} = 70^\circ\text{C}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Устойчивость модифицированных в плазме высокочастотного емкостного разряда свойств поверхности пленок полиэтилена к хранению на воздухе существенным образом зависит от условий плазменной обработки. Повышенная температура в момент отключения разряда не является гарантией долговечности приобретенных в плазме свойств поверхности полимера. Оптимальным в отношении ослабления эффекта обратимости свойств поверхности является режим плазменной обработки, ограниченный нижним пределом фиксированных для пленок разной толщины значений удельной мощности разряда. В этом режиме время воздействия разряда не превышает продолжительности образования в поверхностном слое полимера кислородсодержащих групп, а его температура за это же время достигает 70°C.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. *Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов*. М.: Наука, 2004. 496 с.
2. Ясуда Х. *Полимеризация в плазме*. М.: Мир, 1988. 376 с.
3. Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В. *Российский химический журнал*. 2013, **57**(3–4), 52–59.
4. Гриневич В.И., Максимов А.И. *Химия высоких энергий*. 1983, **17**(6), 523–526.
5. Казанский Н.Л., Колпаков В.А. *ЖТФ*. 2009, **79**(9), 41–46.
6. Гильман А.Б., Венгерская Л.Э., Кузнецов А.А. *Химия высоких энергий*. 1994, **28**(3), 263–265.
7. Титов В.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. *Химия высоких энергий*. 2009, **43**(3), 218–226.
8. Юленец Ю.П., Трифонов С.А., Стрекалова В.В., Марков А.В., Бузыкина О.Н. *Известия СПб гос. технол. ин-та (техн. ун-та)*. 2010, **35**, 18–22.
9. Марков А.В., Юленец Ю.П. *Теплофизика высоких температур*. 2015, **53**(2), 1–5.
10. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы*. Вводный том IV. Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000. С. 393–399.
11. Joubert O., Paniez P., Pons M., Pelletier J. *J Appl Phys*. 1991, **70**(2), 977–982.
12. Кадников Д.В., Смирнов С.А., Рыбкин В.В. *Теплофизика высоких температур*. 2015, **53**(4), 483–486.
13. Fabbri P., Messori M. Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical, and Biological Routes. In book: *Modification of Polymer Properties*. Jasso-Gastinel C.F., Kenny J.M.-Eds. London, Elsevier, 2017. P. 109–130. doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00005-1
14. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы*. Серия Б. Том VIII-I. Под ред. В.Е. Фортова. М.: Янус-К, 2005. С. 130–170.
15. Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А. *Высокочастотный емкостный разряд*. М.: Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та, 1995. 320 с.

## Summary

A problem to minimize the aging of surface properties of polyethylene films treated in high-frequency discharge plasma – the effect inherent to plasma modification process – is considered. It is shown that the operating conditions of a high-frequency discharge should be selected so that the time of plasma treatment be equal (not more!) to the time of the sample mass growth due to oxygen-containing surface groups, and also the sample temperature be equal to 70°C. The dependence of the specific power of a high-frequency discharge per the film thickness responding simultaneously to the both named conditions is defined.

*Keywords:* polyethylene film, high-frequency discharge plasma, surface characteristics, aging effect, stability