

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

А.И. Егоров, А.А. Железняков, О.А. Саркисов

Белорусский государственный университет транспорта,  
Беларусь, г. Гомель, ул. Кирова, 34. zheleznyakov77@mail.ru

В настоящей работе обсуждается механизм активации полиимидной поверхности двухслойной полиимидно-фторопластовой пленки в плазме барьерного разряда и влияние плазменной обработки на ее структуру и свойства.

Исследуемый материал представлял собой двухслойную полиимидно-фторопластовую пленку общей толщиной  $50 \pm 6$  мкм (полиимидная основа – 40 мкм, покрытие сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом – 10 мкм).

Обработка пленки производилась в плазме барьерного разряда при атмосферном давлении на установке мощностью 50 Вт с линейной зоной обработки шириной 50 мм. Скорость обработки 10 – 100 мм/с. Производилась односторонняя и двухсторонняя обработка поверхности при постоянном и переменном токе (20 – 40 кГц) на различных режимах. Схема установки приведена на рис. 1 [1].

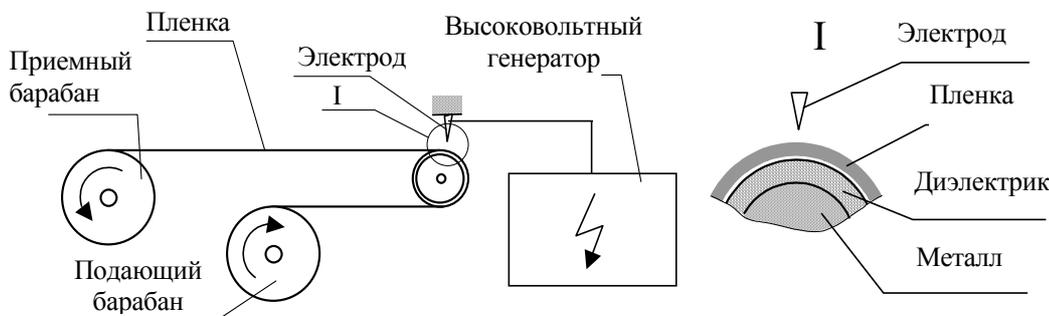


Рис. 1. Схема установки для обработки пленки в барьерном разряде

Об адгезионных свойствах пленок судили по величине адгезионной прочности сварного шва между полиимидным и фторопластовым слоями. Сварное соединение получали путем выдержки пленок в течение 45 секунд между плитами прессы при температуре  $350^\circ\text{C}$ . После этого производили механические испытания адгезионной прочности на нормальный отрыв на разрывной машине.

Для оценки химических изменений на поверхности пленки были проведены ИК МНПВО спектроскопические исследования по стандартной методике.

Абсорбционную активность поверхности обработанных пленок определяли путем расчета составляющих поверхностной энергии. Расчет производили на основании результатов измерений краевых углов смачивания поверхности образцов тремя различными жидкостями. При этом выделялись 3 составляющие, определяющие взаимодействие за счет сил Лившица – Ван-дер-Ваальса, кислотное и основное взаимодействия [2].

Исследования морфологии поверхности обработанных пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием измерительного комплекса "НАНОТОП-203".

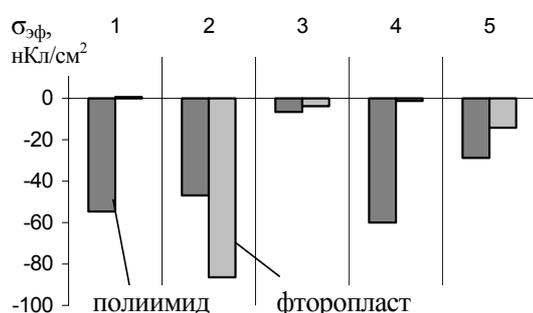
Эффективную плотность поверхностного заряда, которая характеризует как величину поверхностного заряда, так и величину и распределение объемного заряда измеряли бесконтактным компенсационным методом с использованием вибрирующего электрода.

После обработке в плазме барьерного разряда прочность адгезионного соединения, полученного путем сварки полиимида и фторопласта, существенно повышается. Однако путем только плазменной обработки добиться стабильно высоких значений адгезионной

прочности не удалось. Прочность соединения колебалась случайным образом для одних и тех же образцов от 50 до 500 г/см.

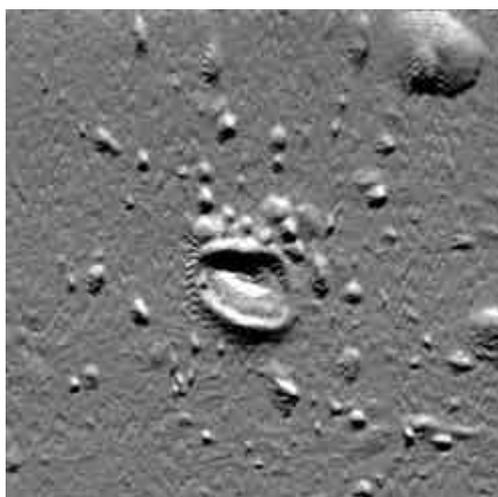
Было сделано предположение об электростатической природе адгезии данных полимеров, и установлено, что исходная полиимидная пленка имеет высокий отрицательный электрический заряд (рис. 2, п. 1). Различные варианты односторонней обработки переменным током (рис. 2, п. 2, 3) могут существенно изменить величину заряда, однако не меняют его знак. Двухсторонняя обработка пленки барьерным разрядом переменного тока практически не изменяет величины заряда (рис. 2, п. 4).

Попытка зарядить пленку в положительной короне постоянного тока также не увенчалась успехом (рис. 2, п. 5). При обработке пленки в отрицательной короне зарядовое состояние на поверхности существенно не изменяется. При этом четкой связи между величиной заряда и стабильностью адгезионной прочности сварного соединения (несмотря на равномерное распределение заряда по поверхности) установлено не было. К повышению стабильности адгезии не приводит и снятие поверхностного заряда легколетучей жидкостью.

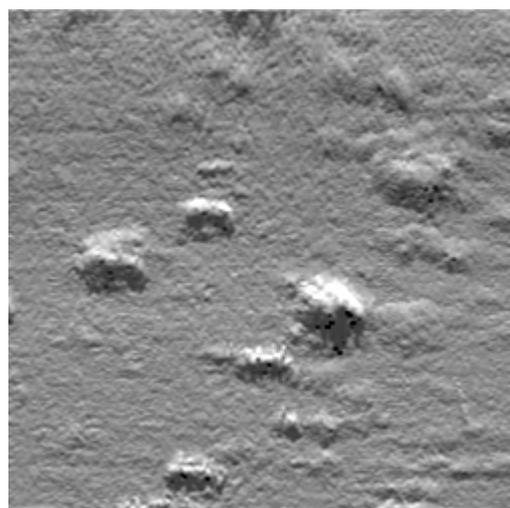


**Рис. 2.** Эффективная плотность поверхностного заряда на пленке: 1 – исходная пленка; 2-4 – обработка разрядом переменного тока (2 – со стороны полиимида, 3 – со стороны фторопласта, 4 – с двух сторон); 5 – обработка разрядом постоянного тока со стороны полиимида

Исследование пленки методом атомно-силовой микроскопии позволили обнаружить изменения поверхностной структуры пленки в результате обработки барьерным разрядом. На поверхности исходной пленки можно обнаружить большое количество выступов, бугров, царапин, кратеров различного размера (рис. 3, а). Такая структура, возможно, связана с технологией получения данной пленки. После плазменной обработки крупные образования сглаживаются (рис. 3, б), и по всей поверхности возникает однородный микрорельеф.



а)



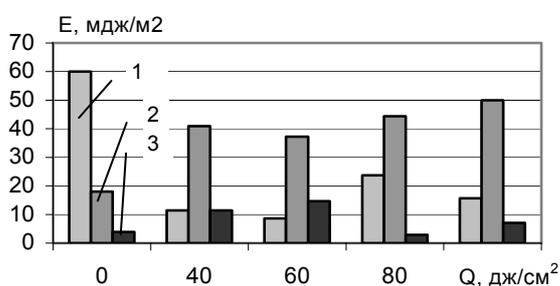
б)

**Рис. 3.** АСМ изображение поверхности исходной полиимидной пленки (а) и обработанной плазмой барьерного разряда (б) (12,6 × 12,6 мкм)

С помощью ИК МНПВО исследований поверхности модифицированной пленки изменений в поверхностных слоях выявить не удалось, что говорит о том, что толщина модифицированного слоя очень мала и составляет не более нескольких молекулярных слоев. Между тем по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии после обработки в плазме барьерного разряда на поверхности полиимида существенно изменяется концентрация атомов углерода и кислорода [3].

Для выяснения природы активационного эффекта было изучено изменение соотношения компонент поверхностной энергии пленки со стороны ПИ в процессе обработки. Было установлено, что после обработки полиимидной поверхности пленки в барьерном разряде составляющая Лившица – Ван-дер-Ваальса резко падает (рис. 4).

Одновременно с этим возрастают кислотная и основная составляющие поверхностной энергии. Известно, что фторопласт, адгезию к которому необходимо повысить, является неполярным полимером, и на его поверхности мало активных групп. Это подтверждается результатами измерения составляющих поверхностной энергии. До обработки кислотная и основная составляющие поверхностной энергии равны между собой, и значительно меньше составляющей Ван-дер-Ваальса (рис. 5).



**Рис. 4.** Зависимость составляющих поверхностной энергии полиимида при различных значениях дозы обработки:

1 – Лившица – Ван-дер-Ваальса,  
2 – кислотная, 3 – основная

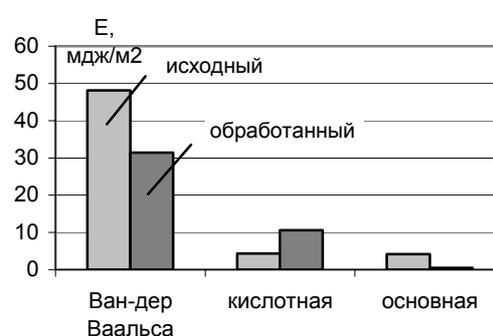
После обработки фторопласта в плазме составляющая Ван-дер-Ваальса снижается, и вместе с этим возрастает кислотная составляющая поверхностной энергии. При этом основная составляющая уменьшается почти до нуля. Это свидетельствует о том, что на поверхности полимера в результате обработки появились активные кислотные группы. Это можно объяснить отрывом функциональных групп полимера с образованием долгоживущих радикалов, которые заряжены отрицательно и обеспечивают возрастание кислотной составляющей.

Таким образом, после обработки полиимида и фторопласта в барьерном разряде и в том и в другом случае возрастает кислотная составляющая поверхностной энергии, в результате заряженные одноименно группы отталкиваются друг от друга, чем и можно объяснить плохую взаимную адгезию этих полимеров.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что стабильность адгезионной прочности сварного соединения можно значительно повысить путем механической очистки поверхности полиимида. Наилучший эффект был получен при проведении механической очистки после плазменной обработки.

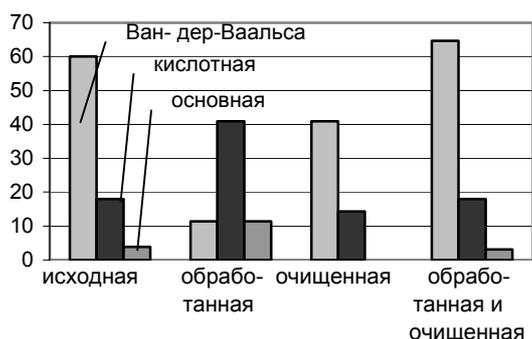
Механическая очистка полиимидной поверхности пленки, не обработанной в плазме барьерного разряда, приводит к снижению составляющей Лившица – Ван-дер-Ваальса, при этом кислотная составляющая практически не изменяется. Адгезионные свойства такого материала к фторопласту невысоки (рис. 6).

Очистка поверхности полиимида, обработанного в плазме барьерного разряда, дает совершенно другую картину. В этом случае существенно снижается кислотная



**Рис. 5.** Составляющие поверхностной энергии фторопласта

составляющая поверхностной энергии. Однако составляющая Лившица – Ван-дер-Ваальса, сниженная в результате обработки в плазме, возрастает в несколько раз.



**Рис. 6.** Соотношение составляющих поверхностной энергии полиимидной пленки

Из рисунка 6 видно, что до и после плазменной обработки полиимидной поверхности пленки с ее последующей механической очисткой соответственно соотношение и абсолютная величина компонент поверхностной энергии пленки практически равны. Из этого можно сделать вывод о том, что в результате такой комплексной обработки, вероятно, происходит удаление дефектного поверхностного слоя, определяющего низкое значение адгезии при сварке полиимида с фторопластом.

При сварке обработанного таким образом полиимида с фторопластом были получены высокие и стабильные значения адгезионной прочности. Следовательно, адгезия между этими полимерами осуществляется в основном за счет неполярного взаимодействия. Взаимодействие между кислотными группами ухудшает адгезию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Железняков А.А., Скачко А.А. // Сборник студенческих научных работ, 1999, Вып. 6, Белорус. гос. ун-т транспорта, Гомель, С.78.
2. Lieng-Huang Lee // J. Adhesion Sci. Technol., 1993, Vol. 7, No. 6, P.583-634.
3. R. Seebock, H. Esrom, M. Charbonnier and M. Romand // Plasmas and polymers, 2000, Vol. 5, No. 2, P.103-118.