

УДК 537.525

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В ПЛАЗМЕ

© 2024 г. Т. Г. Шикова^{а, *}, И. В. Холодков^а, С. А. Смирнов^а, Б. Л. Горберг^а,
М. О. Макеев^б, П. А. Михалев^б, А. С. Осипков^б

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

^бМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005 Россия

*E-mail: shikova@isuct.ru

Поступила в редакцию 26.09.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Исследованы изменения состава поверхностного слоя пленки поливинилиденфторида марки Nevaflon после обработки в газовых разрядах различного типа (тлеющем, барьерном, коронном). Показано влияние типа разряда на кинетику процесса травления и модификации поверхности поливинилиденфторида. Установлено, что обработка полимера в плазме приводит к изменению модифицированного поверхностного слоя поливинилиденфторида.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, плазма воздуха, коронный разряд, барьерный разряд, модифицирование поверхности, краевые углы смачивания, функциональные группы, шероховатость поверхности

DOI: 10.31857/S0023119324020137 EDN: VRKYCA

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (PVDF, ПВДФ) — полимер, который сегодня становится все популярнее благодаря высоким пьезоэлектрическим свойствам, прочности и химической стойкости. По популярности использования среди фторполимеров он уступает лишь тефлону. Он активно применяется в различных производственных сферах, например, военной, нефтехимической, приборостроительной и другой промышленности. Пьезоэлектрические свойства PVDF используются в производстве различных датчиков, аудио преобразователей и другого различного электрооборудования и электротехники.

ПВДФ — полиморфный полимер, который кристаллизуется с образованием ряда полиморфных модификаций, главным образом, в неполярной α -форме и полярной β -форме. Его пьезосвойства связаны с возможностью формирования в его кристаллической структуре значительной доли кристаллитов пьезоактивной β -модификации.

Для поляризации пленок ПВДФ и регистрации пьезоэффекта на их поверхность наносятся контактные электроды, формируемые обычно вакуумным напылением металлов. Основными методами поляризации являются термополяризация, которая состоит в приложении к пленке с нанесенными на нее электродами постоянного электрического поля напряженностью $(5-8) \cdot 10^7$ В/м [1, 2]; обработка в коронном разряде [3], обработка в плазме [4]. Воздей-

ствии высокоэнергетичных частиц на пленку ПВДФ приводит не только к появлению электретных состояний, но и изменяет поверхностные свойства полимера (микрорельеф, химический состав, смачиваемость) [5, 6], что в свою очередь будет влиять на формирование электродных слоев на поверхности пьезопленок [7].

Целью данной работы было исследование результатов воздействия различных типов разряда на поверхностные свойства пленок ПВДФ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали пленки ПВДФ Nevaflon толщиной 50 мкм производства АО «Российский Научный Центр “Прикладная химия (ГИПХ)”. Исследование методом ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа показало, что исходная пленка является аморфно-кристаллической и содержит кристаллическую фазу α и β — модификаций.

Обработку образцов проводили в тлеющем, барьерном и коронном разряде. Тлеющий разряд постоянного тока в аргоне и кислороде возбуждали в стеклянном проточном реакторе диаметром 3 см [8]. Пленки полимеров размером 1.5×9.4 см размещали в виде кольца по образующей на внутренней поверхности стеклянного реактора диаметром 3 см в зоне положительного столба разряда. Давление газа составляло 100 Па, линейная скорость потока газа —

30 см/с, ток разряда – 50 и 80 мА, время обработки – 5–10 мин.

Барьерный разряд атмосферного давления возбуждали при частоте 9 кГц и вкладываемой мощности 600 Вт. Зазор между обрабатываемым материалом и электродами составлял 5 мм. Время обработки 40 мин.

Обработку в коронном разряде атмосферного давления проводили в течение 40 мин при подаче на коронирующий электрод –15кВ. Ток разряда составлял 15 мкА [9].

Поверхность полимера исследовали методом Фурье–ИК-спектроскопии НПВО. Использовали спектрофотометр “Avatar-360” (Nicolet, США). Элементом НПВО служил кристалл селенида цинка, угол падения луча 42°, с однократным отражением, применяли режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований, разрешение составляло 2 см⁻¹.

Топологию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии на приборе SOLVER P47-PRO в полуконтактном режиме. Статистическая обработка полученных изображений проводилась в программе Nova (NT-MDT, Россия).

Краевые углы смачивания поверхности образцов дистиллированной водой определяли по фотографиям капель, которые обрабатывали в программе ImageJ. Работу адгезии жидкости рассчитывали по выражению $W_a = \sigma_{жг}(\cos\theta + 1)$, где $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение жидкости (воды), равное 72.5 мДж/м²; θ – краевой угол смачивания полимера водой.

Исследование пленок методом рентгенофазового анализа было проведено с использованием дифрактометра ДРОН 3М (Буревестник, Россия). Измерения массы образца проводили на аналитических весах CAUW 120D (CAS, Южная Корея) с точностью $2 \cdot 10^{-5}$ г. Спектры излучения разряда в интервале длин волн 250–950 нм регистрировали с помощью спектрометра AvaSpec-2048FT-2 (Avantes, Нидерланды).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Различные виды разряда, используемые для обработки пленок ПВДФ, характеризуются разной мощностью, иным качественным и количественным составом активных частиц, воздействующих на образец, разной энергией этих частиц. Например, в тлеющем разряде постоянного тока при пониженном давлении такими активными частицами являются атомы и молекулы в возбужденном состоянии, положительно заряженные ионы, кванты УФ излучения [10]. В разрядах атмосферного давления (барьерном и коронном) набор активных частиц прин-

ципально не отличается от разряда пониженного давления, но более высокие мощности, вкладываемые в разряд, и более высокое давление газа обеспечивают значительно большие концентрации этих частиц в зоне разряда. Эти же факторы обуславливают и значительно более высокую температуру газа, что не позволяет располагать образец полимера в зоне разряда. Для предотвращения термодеструкции полимера пленки удаляли от зоны плазмы на расстояние ~2 см. В результате гибели активных частиц при диффузии к образцу (особенно короткоживущих) их потоки на поверхность полимера могут быть значительно ниже, чем в плазме пониженного давления. Все это позволяет ожидать разных результатов воздействия разрядов на поверхностные свойства пленок ПВДФ.

Плазмохимическая обработка приводит к изменению состава и структуры поверхностного слоя. Анализ образцов методом ИК спектроскопии НПВО показал, что наиболее значительные изменения в спектрах наблюдаются в области 1780–1550 см⁻¹ (рис. 1). Рост поглощения в этой области спектра может быть связан с образованием связей С=О в различном окружении, двойных связей С=C. В зависимости от способа обработки пленок изменения в спектрах наблюдаются в разных участках выделенного диапазона, что позволяет предположить, что вид функциональных групп, образующихся при действии разных типов разряда, различен.

Воздействие активных частиц плазмы может приводить к деструкции полимеров. Гравиметрические измерения показали, что при обработке в барьерном и коронном разряде масса образцов практически не изменяется, то есть разрушения (травления) поверхностного слоя не происходит. При использовании разряда пониженного давления скорости травления полимеров в плазме кислорода значительно выше, чем в плазме аргона (табл. 1). С ростом тока разряда скорости убыли массы образцов увеличиваются.

Экспериментальные значения скоростей травления, полученные для плазмы кислорода при разных температурах образца, не описываются единой аррениусовой зависимостью во всем интервале тем-

Таблица 1. Скорости убыли массы пленки ПВДФ при обработке в плазме

№	Условия обработки	Скорость убыли массы, г·см ⁻² ·с ⁻¹
	Плазма O ₂ , 100 Па, 50 мА, 310 К	$2.56 \cdot 10^{-7}$
	Плазма Ar, 100 Па, 50 мА, 306 К	$4.02 \cdot 10^{-8}$
	Плазма O ₂ , 100 Па, 80 мА, 315 К	$5.80 \cdot 10^{-7}$
	Плазма Ar, 100 Па, 80 мА, 309 К	$2.95 \cdot 10^{-7}$

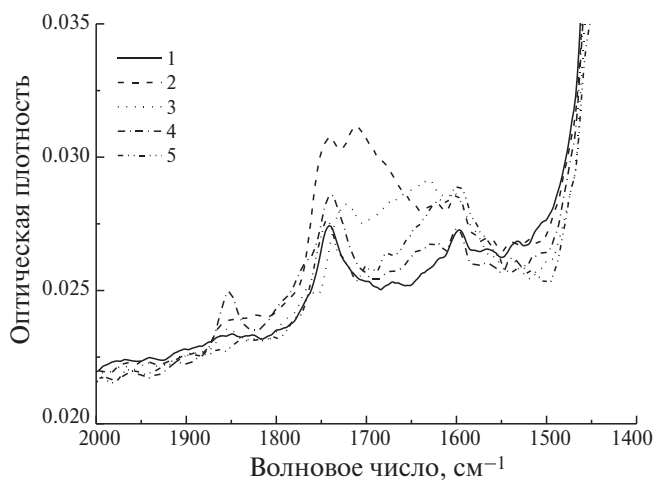


Рис. 1. ИК спектры НПВО пленки ПВДФ после различных видов обработки. Исходный образец 1, тлеющий разряд в аргоне 2, барьерный разряд 3, тлеющий разряд в кислороде 4, коронный разряд 5.

ператур (рис. 2). Можно выделить два участка температур: 313–329 К и 330–382 К, в пределах которых экспериментальные точки можно описать линейной зависимостью в аррениусовых координатах с разной эффективной энергией активации процесса плазмоокислительной деструкции полимера. Для первого участка это значение составляет ~ 2.7 кДж/моль, для второго ~ 11.2 кДж/моль, что значительно ниже величин, полученных для других полимеров при их обработке в плазме кислорода в аналогичном реакторе при сопоставимых параметрах разряда и в близком температурном интервале: ПЭ – 16, ПП – 21, ПЭТФ 16, ПИ – 22 кДж/моль [11]. Наличие двух участков на температурной зависимости скорости травления пленки ПВДФ может быть связано с структурными перестройками в полимере, приводящими к изменению сегментальной подвижности макроцепей. Отметим, что второй температурный интервал (57–110°C) соответствует температурам, при которых проводится поляризация пленок ПВДФ в сильных электрических полях.

С другой стороны, процесс плазмоокислительной деструкции является многостадийным и многоканальным. Изменение температуры образца приводит не только к увеличению доли реагирующих частиц, способных преодолеть потенциальный барьер, но меняет соотношение каналов, по которым может протекать реакция. Каждому возможному процессу (каналу) отвечает своя энергия активации, поэтому, в целом, температурные зависимости скоростей могут и не описываться единым уравнением Аррениуса.

Травление пленки приводит к росту шероховатости поверхности. При обработке в плазме кислорода происходит преимущественное удаление амор-

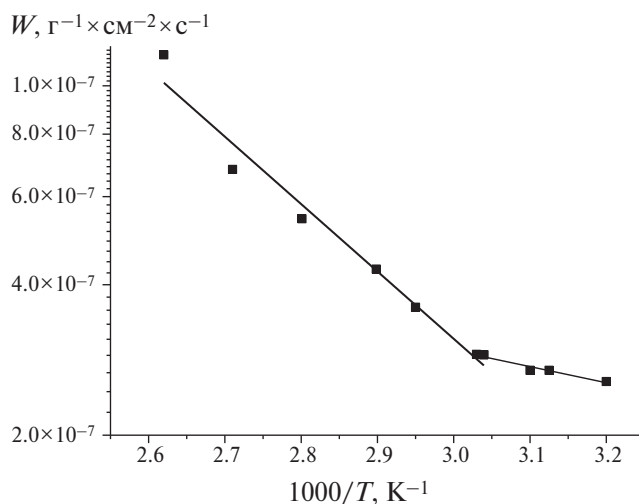


Рис. 2. Скорости убыли массы пленки ПВДФ при обработке в плазме кислорода. Давление газа 100 Па, ток разряда 50 мА.

фной фазы полимера, в результате на изображении поверхности в фазовом контрасте проявляется зернистая структура, характерная для кристаллической фазы (рис. 3). Шероховатость поверхности после обработки в плазме кислорода, выше, чем в аргоне.

Деструкция ПВДФ под действием активных частиц плазмы сопровождается разрывом связей С–С, С–Н, С–F. В результате происходит дефторизация и дегидрирование поверхности полимера. По данным ЭСХА отношение F/C по сравнению с исходным образцом уменьшается [12–14].

В результате разрыва связей в газовой фазе могут образовываться углерод-, фтор-, водородсодержащие летучие продукты, а при обработке в окислительной атмосфере – и кислородсодержащие газообразные продукты. Исследование спектров излучения разряда в потоке кислорода показало, что при травлении пленки ПВДФ интенсивность полосы $O_2(b^1\Sigma_g^+, v' = 0 \rightarrow X^3\Sigma_g^-, v = 0)$ и линий атомарного кислорода уменьшается, а интенсивности излучения линий водорода ($3d^2D, 4d^2D, 5d^2D \rightarrow 2p^2P^0$) возрастает в 5 раз. В спектрах появляются полосы излучения молекул CO($B^1S \rightarrow A^1\Pi$) системы Ангстрема в диапазоне длин волн 412–662 нм (рис. 4). Таким образом, основными газообразными продуктами деструкции пленки ПВДФ в плазме кислорода являются водород и молекулы CO.

При обработке полимера в плазме аргона интенсивность линий атомарного водорода в 3 раза выше, чем в кислороде. В спектре наблюдаются также полосы излучения молекул CF_2 . Интенсивность излучения линий аргона изменяется незначительно.

В обоих случаях в спектрах излучения не обнаружено линий фтора (685.6 и 703.7 нм), что может

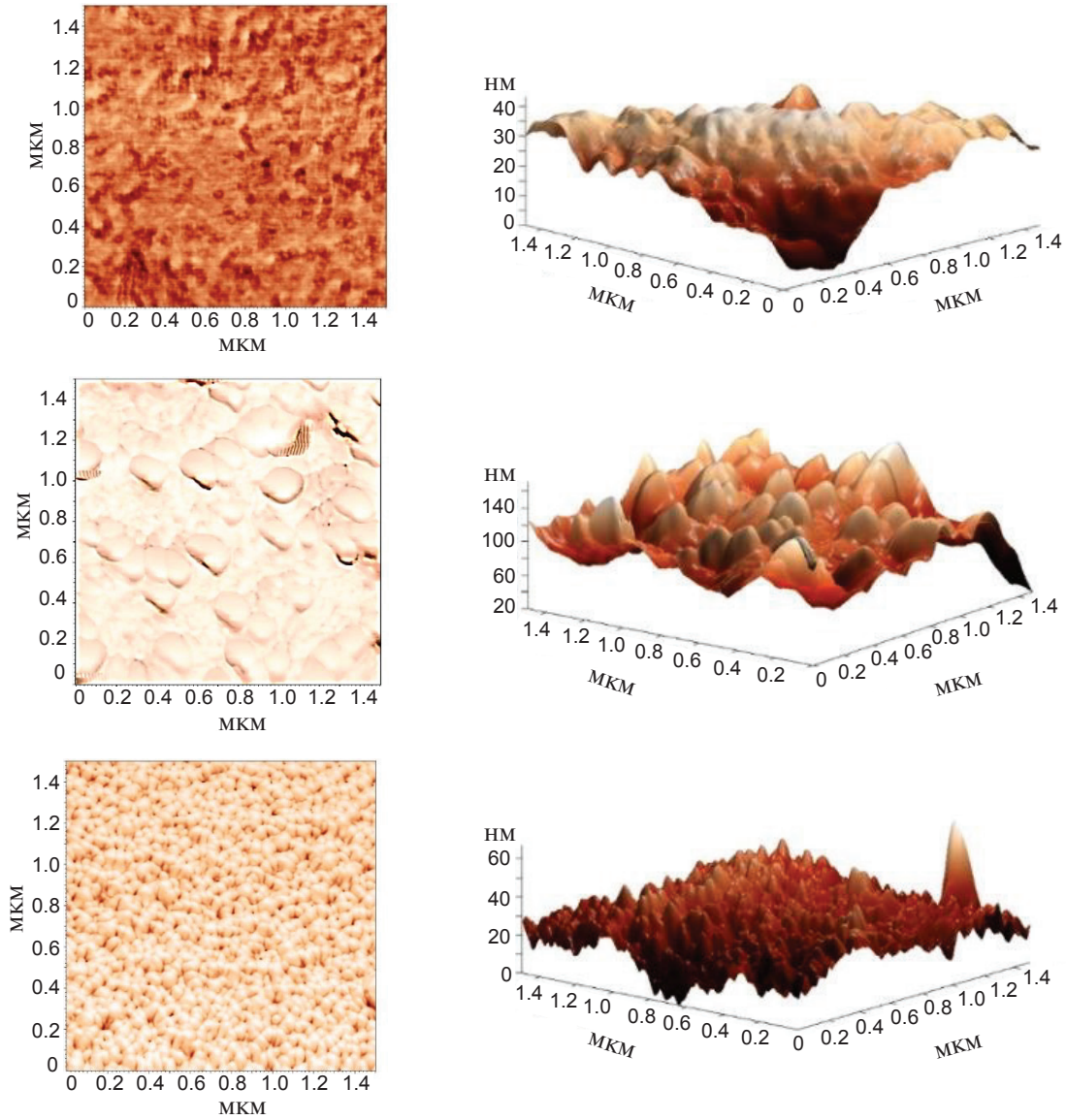
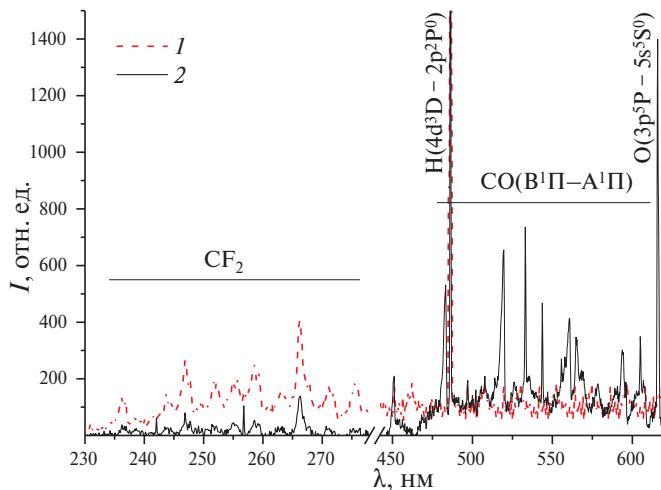


Рис. 3. АСМ изображения пленок ПВДФ: изображения в фазовом контрасте и 3D изображения. (а) исходный образец; (б) образец после обработки в плазме кислорода; (в) образец после обработки в плазме аргона. Условия обработки: давление газа 100 Па, ток разряда 80 мА, время обработки 5 мин.



быть связано как с высокой прочностью связи С–F (450 кДж/моль по сравнению с С–Н 400 кДж/моль), так и с высоким потенциалом возбуждения атомов фтора (14.75 эВ) что не позволяет зарегистрировать излучение возбужденных атомов фтора.

Рост шероховатости поверхности, появление полярных функциональных групп приводит к улучшению смачиваемости и адгезионных свойств полимера (табл. 2).

Рис. 4. Спектр излучения плазмы аргона 1 и кислорода 2 взаимодействующей с пленкой ПВДФ. Давление 100 Па, ток разряда 80 мА.

Таблица 2. Краевой угол смачивания и работа адгезии пленок ПВДФ после различных видов обработки

Условия обработки полимера	Краевой угол смачивания, град	Работа адгезии, мДж·м ⁻²
Исходный (не обработанный)	88 ± 1	75
Коронный разряд	75 ± 2	91
Барьерный разряд	49 ± 3	120
Тлеющий разряд, аргон	58 ± 1	111
Тлеющий разряд, кислород	51 ± 1	118

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассматриваемые виды обработки можно расположить в следующем ряду по убыванию степени воздействия на поверхностные свойства пленки ПВДФ: тлеющий разряд пониженного давления в кислороде, тлеющий разряд пониженного давления в аргоне, барьерный разряд, коронный разряд. Такая последовательность может быть обусловлена уменьшением набора и потоков активных частиц разряда, реагирующих с полимером. Несмотря на то, что при горении барьерного и, особенно, коронного разрядов в воздухе образуется большое количество озона, это не приводит к заметному окислению образца.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (шифр научной темы FSN-2022-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Holmes-Siedle A.G., Wilson P.D., Verral A.P.* PVDF: An electronically-active polymer for industry // *Mater. and Design*. 1984. V. 4. P. 910–918.
2. *Дмитриев И.Ю., Курьиндин И.С., Лаврентьев В.К., Ельяшевич Г.К.* Структура и пьезоэлектрические свойства микропористых пленок поливинилиденфторида // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 5. С. 1013–1018.
3. *Das-Gupta D.K., Doughty K.* Piezo- and pyroelectric behaviour of corona-charged polyvinylidene fluoride // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1978. V. 11. P. 2415–2423.
4. *McKinney J.E., Davis G.T., Broadhurst M.G.* Plasma poling of poly(vinylidene fluoride): Piezo- and pyroelectric response // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. P. 1676–1681.
5. *Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T.* Surface modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under RF Ar plasma // *Polymer Degradation and Stability*. 1998. V. 61. P. 65–72.
6. *Kaynak A., Mehmood T., Dai X.J., Magniez K., Kouzani A.* Study of Radio Frequency Plasma Treatment of PVDF Film Using Ar, O₂ and (Ar + O₂) Gases for Improved Polypyrrole Adhesion // *Materials*. 2013. N 6. P. 3482–3493.
7. *Solodilov V., Kochervinskii V., Osipkov A., Makeev M., Maltsev A., Yurkov G., Lokshin B., Bedin S., Shapetina M., Tretyakov I. et al.* // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 1483. <https://doi.org/10.3390/polym15061483>
8. *Kadnikov D.V., Ovtyn A.A., Shibaev S.A., Smirnov S.A.* Feedback in Non-Equilibrium Oxidative Plasma Reacting with the Polyethylene // *Plasma Physics and Technology*. 2017. V. 4. № 1. P. 104–107. <https://doi.org/10.14311/ppt.2017.1.104>
9. *Тобакарев В.Г., Гриневиц В.И., Максимов А.И., Рыбкин В.В.* Исследование плазменной модификации поверхностей полимерных материалов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1979. Т. 22. № 2. С. 184–187.
10. *Shikova T.G., Ovtyn A.A., Smirnov S.A.* Kinetic Features of Modification of Polycarbonate in Oxygen Plasma // *High Energy Chemistry*. 2019. V. 53. С. 326–330. <https://doi.org/10.1134/S0018143919030135>
11. *Titov V.A., Shikova T.G., Kuvaldina E.V., Rybkin V.V.* Kinetic Features of the Formation of Gaseous Products upon Oxygen-Plasma Surface Treatment of Polyethylene, Polypropylene, Poly(ethylene terephthalate), and Polyimide Films // *High Energy Chemistry*. 2002. V. 36. С. 354–357. <https://doi.org/10.1023/A:1020206902987>
12. *Park Y.W., Inagaki N.* Surface modification of poly(vinylidene fluoride) film by remote Ar, H₂, and O₂ plasmas // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 1569–1575. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00872-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00872-8)
13. *Correia D.M., Ribeiro C., Sencadas V., Botelho G., Carabineiro S.A.C., J.L. Gomes Ribelles, Lanceros-Méndez S.* Influence of oxygen plasma treatment parameters on poly(vinylidene fluoride) electrospun fiber mats wettability // *Progress in Organic Coatings*. 2015. V. 85. P. 151–158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.03.019>
14. *Vandencastele N., Merche D., Reniers F.* XPS and contact angle study of N₂ and O₂ plasma-modified PTFE, PVDF and PVF surfaces // *Surf. Interface Anal.* 2006. V. 38. P. 526–530. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.2255>