ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2020, том 54, № 4, с. 325–327

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ
ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 541.64:547.673.5+621.384.5

ТОЛЩИНА МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ОБРАБОТАННОЙ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

© 2020 г. М. С. Пискарев[a], *, Е. А. Скрылева[b], Б. Р. Сенатулин[b], А. Б. Гильман[a], **, А. А. Кузнецов[a]

[a] Институт Синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, 117393 Россия

[b] Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, 119049 Россия

*E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

**E-mail: plasma@ispm.ru

Поступила в редакцию 27.12.2019 г.
После доработки 27.12.2019 г.
Принята к публикации 16.02.2020 г.

DOI: 10.31857/S0023119320040130

Известно, что воздействие низкотемпературной плазмы является одним из наиболее эффективных, технологичных и экологически чистых методов модифицирования контактных и адгезионных свойств поверхности полимерных материалов [1–6]. В настоящее время считается, что толщина модифицированного слоя полимеров, обработанных в различного рода разрядах, составляет от нескольких нанометров до 1–2 мкм [7]. Однако, в литературе известно лишь несколько работ, посвященных вопросу экспериментального определения глубины плазмохимического воздействия на поверхность полимеров [8–10], несмотря на то, что знание этого параметра важно для адгезионных и прочностных свойств пленок и волокон из полимерных материалов. Так, нами было проведено определение толщины модифицированного слоя пленки политетрафторэтилена (**ПТФЭ**), обработанной в разряде постоянного тока пониженного давления на аноде в атмосфере рабочего газа-воздуха (толщина пленки 50 мкм, давление 10 Па, ток разряда 50 мА, время обработки 60 с) [8]. В эксперименте использовали комбинацию метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) и атомно-силовой микроскопии (**АСМ**), а ионное травление модифицированной пленки ПТФЭ проводили непосредственно в камере РФЭС-спектрометра. Было найдено, что в этом случае толщина обработанного слоя ПТФЭ составляла 40–50 нм.

Известна работа двадцатилетней давности, посвященная определению глубины обработки пленки полиэтилентерефталата (**ПЭТФ**) толщиной 20 мкм в ВЧ-плазме аргона с использованием метода РФЭС в комбинации с методом вторичной ионной масс-спектрометрии и просвечивающей электронной микроскопии [9]. Было установлено, что в зависимости от давления Ar (2–26 Па) толщина модифицированного слоя изменялась в пределах 3–8 нм.

Известна также попытка сравнения экспериментальных данных по глубине обработки пленки полипропилена в ВЧ-плазме аргона с индуктивным зажиганием и теоретического рассмотрения процесса травления [10]. Результаты моделирования сравнивали с экспериментальными данными эллипсометрии, распыления под действием ионов аргона и воздействия вакуумного ультрафиолетового излучения. Определенная в работе толщина модифицированного слоя составляла в зависимости от переменных параметров от 2 до 25 нм с хорошим согласием с их теоретическим рассмотрением.

Следует отметить, что, по-видимому, толщина модифицированного в плазме слоя полимера должна зависеть от ряда параметров – вида разряда, условий модифицирования, а также от природы полимера. В данном исследовании нами предпринята попытка определения толщины модифицированного слоя пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с использованием современных методик – метода РФЭС в сочетании с прецизионным травлением поверхности кластерами ионов аргона с помощью аргоновой пушки. Из литературы известно, что использование данной методики оптимально при изучении профиля концентраций химических элементов по глубине для полимеров различной природы [11, 12].

Объектом исследования служила промышленная двухосноориентированная пленка ПЭТФ марки PETLAIN BT 1010 E (“Superfilm”, Турция)

Таблица 1. Данные метода РФЭС для исходной и модифицированной в разряде постоянного тока на катоде и аноде пленок ПЭТФ

Образец	Атомные концентрации, %				O/C
	C	O	N	Al	
Исходный	72.6	27.4	–	–	0.38
Исходный, КАП 5 мин	72.7	27.3	–	–	0.375
Обработка на аноде	74.2	23.4	0.9	1.5	0.32
Обработка на аноде, КАП 2 мин	73.4	26.6	–	–	0.37
Обработка на катоде	68.4	25.0	2.7	3.9	0.36
Обработка на катоде, КАП 2 мин	73.2	26.7	–	–	0.36

толщиной 40 мкм. Перед использованием образцы обезжиривали этиловым спиртом, сушили при комнатных условиях и хранили в эксикаторе. Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили по методике и на установке, подробно описанным нами в [13]. Ранее было установлено, что оптимальными условиями обработки образцов ПЭТФ, обеспечивающими максимальную адгезию пленки (величина силы отслаивания с помощью Т-теста по ASTM 1876-01 в контакте с адгезивами различной химической природы и различными полимерами), являются давление рабочего газа воздуха в реакционной камере ~10 Па, ток разряда 50 мА и время обработки 50 с. В процессе модифицирования пленки помещали на аноде и катоде [14, 15]. Таким образом были обработаны в плазме образцы пленки ПЭТФ, для которых проводили определение толщины модифицированного слоя.

Спектры РФЭС регистрировали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500VersaProbeII с монохроматическим излучением AlKα ($h\nu$ = 1486.6 эВ) мощностью 50 Вт, нейтрализация зарядов – двойная (с помощью электронной и ионной пушки), диаметр области анализа – 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности, а энергии связи спектров C1*s* и O1*s* – по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца, калибровку шкалы энергии связи *E*, проводили по Au 4*f* – 84.0 эВ и Cu 2*p*3 – 932.6 эВ. Шкалу энергий связи корректировали по *E* пика спектра C1*s* – CH ароматических углеводородов 284.7 эВ, погрешность определения энергий связи ±0.1 эВ.

Для послойного травления использовали кластерную аргоновую пушку Ar_{2500+} (**КАП**). Для определения скорости травления ПЭТФ кластерами аргона процесс осуществляли в течение 120 мин при 10 кэВ и токе 28 нА на растрах 1 × 1мм^2 и 3 × 3мм^2. Образовавшийся кратер измеряли с помощью профилометра Alpha-Step IQ (KLA-Tencor, США). На основании полученных данных были рассчитаны средние скорости травлении ПЭТФ, которые составляли при растре 1 × 1 мм^2 – 86 нм/мин и при растре 3 × 3 мм^2 – 9.6 нм/мин. В дальнейшем для определения толщины модифицированного слоя использовали режим травления: энергия 10 кэВ, растр – 3 × 3 мм^2, ток 28 нА, время – 30 с, 1 мин, 2 мин и 5 мин. Глубину обработки в плазме определяли по восстановлению концентраций элементов и соотношений пиков в спектрах высокого разрешения C1*s* и O1*s* до значений, характерных для исходной пленки.

Было установлено, что на исходной поверхности ПЭТФ в спектре C1*s* можно выделить 3 пика с энергиями 284.7 эВ (1 – C–C, C–H), 286.2 эВ (2 – C–O) и 288.7 эВ (3 – O–C=O) и отношением 65/19/16% соответственно. В спектре C1*s* присутствуют два пика с энергиями 531.7 эВ (1 – C=O) и 533.7 эВ (2 – C–O) и отношением 42 : 58%. Было найдено, что травление кластерами Ar_{2500+} с помощью КАП в течение 0.5–20 мин не приводит к заметным изменениям химической структуры пленок ПЭТФ и может быть использовано для определения толщины модифицированной в плазме пленки (табл. 1). Отношение пиков 1, 2 и 3 спектра C 1*s* после травления составляет 66 : 18 : 16%, пиков 1 и 2 спектра O1*s* – 38 : 62%. Данные по концентрациям элементов на поверхности пленок ПЭТФ, модифицированных в разряде постоянного тока приведены в таблице 1. Для пленки, обработанной на аноде, отношение пиков 1, 2 и 3 спектра C1*s* после травления составляло 74 : 19 : 7%, пиков 1 и 2 спектра O1*s* – 80 : 20%. Для пленки, модифицированной на катоде, отношение указанных выше пиков для C1*s* составляло 75 : 15 : 10% и для O1*s* – 69 : 31%. В результате послойного травления было установлено, что основные изменения химической структуры пленок ПЭТФ после обработки в разряде постоянного тока на аноде и катоде сосредоточены в слое толщиной ~5 нм. Примеси азота и алюминия, появившиеся на по-

верхности пленки после обработки в плазме [14], расположены в слое толщиной 5 и 10 нм для образцов, модифицированных на аноде и катоде соответственно. Полная толщина модифицированного слоя не превышает 20 нм. При травлении на данную глубину пленки, модифицированной на аноде, отношение пиков 1, 2 и 3 спектра C1*s* составляло 65 : 19 : 16%, пиков 1 и 2 спектра O1*s* – 38 : 62%; а на катоде – 66 : 18 : 16% и 38 : 62% соответственно.

Таким образом, методом РФЭС в сочетании с прецизионным травлением поверхности кластерами ионов аргона специальной аргоновой пушки было установлено, что экспериментально определенная толщина модифицированного слоя пленок ПЭТФ, модифицированной в разряде постоянного тока на аноде и на катоде, составляет ≤20 нм.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cvelbar U., Walsh J., Černák M. et al.* // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 1. 1700228.
2. Non-thermal plasma technology for polymeric materials : applications in composites, nanostructured materials, and biomedical fields / Eds. Thomas S., Mozetič M., Cvelbar U., Špatenka P., Praveen K.M. Amsterdam: Elsevier, 2019. 494 p.
3. *Weltmann K.-D., Kolb J.F., Holub M. et al.* // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 1. 1800118.
4. *Vesel A., Mozetic M.* // J. Phys. D Appl. Phys. 2017. V. 50. 293001.
5. *Modification of Polymer Properties* / Eds. Jasso-Gastinel F., Kenny J.M. / Fabbri P., Messori M. Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical and Biological Routes. William Andrew: Cambrige, 2016. P. 109.
6. Plasma Science and Technology – Progress in Physical States and Chemical Reactions / Ed. Mieno T. In Tech Pbs. 2016. 574 p.
7. Энциклопедия низкотемпературной плазмы, Вводный том IV / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука, 2000. С. 393.
8. *Яблоков М.Ю., Соколов И.В., Малиновская О.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 1. С. 76.
9. *Nakayama Y., Soeda F., Ishitani A., Ikegami T.* // Polym. Eng. Sci. 1997. V. 31. № 17. P. 812.
10. *Corbella C., Pranda A., Portal S., De Los Arcos T. et al.* // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 6. 1900019.
11. *Miyayama T., Sanada N., Suzuki M., Hammond J. S., Si S.-Q. D., Takahara A.* // J. Vacuum Sci. Techn. A. 2010. V. 28. L1.
12. *Yancey D.F., Reinhard C.* // J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 2019. V. 231. P. 104.
13. *Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B., Zaytseva-Zotova D.S., Markvicheva E.A., Akopova T.A., Zelenetskii A.N.* // Plasma Proc. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 710.
14. *Пискарев М.С., Гильман А.Б., Гатин А.К., Гайдар А.И., Куркин Т.С., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 57. № 1. С. 64.
15. *Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А.* // Клеи, герметики, технологии. 2018. № 11. С. 2–5.