DOI: 10.17117/na.2017.01.03.145

<http://ucom.ru/doc/na.2017.01.03.145.pdf>

Поступила (Received): 31.01.2017

**Бурындин В.Г., Владимиров А.Б., Куклинов М.Л.,
Плотников С.А., Рубштейн А.П.
Влияние модификации поверхности полистирола
травлением в объёмном разряде на смачиваемость**

**Buryndin V.G., Vladimirov A.B., Kuklinov M.L.,
Plotnikov S.A., Rubshtein A.P.**

**Influence of polystyrene surface modification
by etching in volume discharge on wettability**

В настоящей работе представлены результаты исследований по ионно-плазменной модификации образцов полистирола. Установлено, что контактный угол смачивания образцов полистирола меняется в зависимости от параметров ионного травления и типа нанесенного алмазоподобного покрытия

Investigations results on the ion-plasma modifying of the polystyrene samples are presented in this paper. It is established that a contact angle of the samples changes according to the ion etching parameters and type of the deposited diamond-like coating

Ключевые слова: полистирол, объёмный разряд, ионное травление, алмазоподобный углерод, смачиваемость

Key words: polystyrene, volume discharge, ion etching, diamond-like carbon, wettability

Бурындин Виктор Гаврилович

Доктор технических наук, профессор
Уральский государственный лесотехнический университет
г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37

Buryndin Viktor Gavrilovich

Doctor of Engineering Sciences, Professor
Ural state forest engineering university
Yekaterinburg, Sibirskiy trakt, 37

Владимиров Александр Борисович

Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Уральский государственный лесотехнический университет
г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37

Vladimirov Aleksandr Borisovich

Candidate of Physico-mathematical Sciences,
Senior Researcher
Ural state forest engineering university
Yekaterinburg, Sibirskiy trakt, 37

Куклинов Михаил Леонидович

Магистрант
Уральский государственный лесотехнический университет
г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37

Kuklinov Mikhail Leonidovich

Master
Ural state forest engineering university
Yekaterinburg, Sibirskiy trakt, 37

Плотников Сергей Александрович
 Научный сотрудник
 Уральский государственный лесотехнический
 университет
 г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37

Plotnikov Sergej Aleksandrovich
 Researcher
 Ural state forest engineering university
 Yekaterinburg, Sibirskiy trakt, 37

Рубштейн Анна Петровна
 Кандидат физико-математических наук,
 старший научный сотрудник
 Уральский государственный лесотехнический
 университет
 г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37

Rubshtejn Anna Petrovna
 Candidate of Physico-mathematical Sciences,
 Senior Researcher
 Yekaterinburg, Sibirskiy trakt, 37

Введение

Поверхность ряда полимерных материалов (ПМ) характеризуется низкими значениями поверхностной энергии, плохой смачиваемостью растворителями, плохой склеиваемостью, низкой адгезией к металлизированным покрытиям и т.п. Это существенно ограничивает практическое применение полимерных материалов.

Модификация поверхности ПМ различными способами позволяет варьировать их свойства. Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности ПМ является воздействие на нее низкотемпературной плазмы [2,5]. Воздействие плазмы на поверхность ПМ позволяет изменять контактные свойства поверхности: смачивание, адгезию к тонким слоям металла, способность к склеиванию и т.д. Улучшение адгезионных свойств поверхности, подвернутой ионно-плазменной обработке, связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированной поверхности полимера. Состав, структура и свойства таких групп зависят как от природы полимера, так и от характеристик плазмы и типа плазмообразующего газа. Например, если в качестве рабочего газа плазмы используется кислород, то возможно образование кислородосодержащих полярных групп, в случае азота – нитридных групп.

Важнейшей особенностью и преимуществом такой обработки является низкая температура процесса, что приводит к изменению физико-химических свойств только в очень тонком приповерхностном слое. Толщина этого слоя зависит от энергии ионов и, как правило, не превышает нескольких микрон.

Другой способ модификации поверхности – ионное осаждение материала на предварительно обработанную поверхность ионами инертного газа [3]. Ионным осаждением наносят различного рода плёнки, обладающие свойствами, отличными от свойств материала подложки. К таким плёнкам относятся углеродные алмазоподобные плёнки (АПП), обладающие высокой твёрдостью, низким коэффициентом трения и химической инертностью [6].

В данной работе представлены результаты по изменению контактного угла смачиваемости поверхности полимерного материала (полистирола), модифицированной двумя способами травления и нанесения углеродного алмазоподобного покрытия.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали полистирол марки 825 ЭС (ТУ 2214-126-05766801-2003) [1] в виде пластин размером (100×60) мм. Образцы полистирола очищались органической жидкостью, не растворяющей полимер. Ионную обработку и нанесение покрытий проводили на установке УВНИПА-1-001. Для этого образцы крепились на держателе, установленном в рабочей камере установки.

Травление поверхности образцов ПС низкоэнергетичными ионами кислорода проводили двумя способами: 1) В объёмном разряде при следующих параметрах: напряжение разряда 300 В; ток разряда 1...2 А; давление кислорода $4,2 \times 10^{-2}$ Па, время травления 60 мин. 2) Бомбардировкой ионами кислорода, используя источник ионов типа «радикал» (энергия ионов не более 1,5 КэВ, время: 60 мин).

После травления кислородом на образец ПС наносилась алмазоподобная плёнка методом осаждения из аргон-ацетиленовой плазмы (ААП) (1 вариант), а также импульсно-дуговым методом (ИДМ) (2 вариант). Напыление пленки методом ААП осуществляли при следующих параметрах: время нанесения покрытий 30 мин; напряжение разряда 300 В; ток разряда 2,5 А; напряжение источника электронов 460 В; ток источника электронов 1 А; давление смеси аргона и ацетилена 5×10^{-2} Па.

Шероховатость ПС определяли по профилю поверхности. Для этого использовали сканы, полученные с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000Т. ИК-спектры получали с использованием ИК-Фурье спектрометра марки ALPNA с приставкой НПВО: элемент НПВО из ZnSe, угол падения луча 45° , прижимное устройство с максимальной силой прижатия 200 Н. Вес образцов определяли на аналитических весах ВЛА – 200. Среднюю толщину плёнки рассчитывали из соотношения $h = \Delta P / \rho \cdot S$, где ΔP – прирост веса образца ПС после напыления покрытия, ρ – плотность пленки, S – площадь подложки. Смачиваемость образцов определялась путем измерения контактного угла θ . На поверхность образцов наносили каплю воды или глицерина. Затем определяли высоту (h) и диаметр (d) капель с помощью микроскопа МИР-2 [4].

Результаты и их обсуждение

С использованием атомно-силового микроскопа определена шероховатость исходного образца ПС (рис. 1).

Рис. 1. Профиль шероховатости поверхности исходного образца ПС

Из рис. 1 видно, что среднее значение шероховатости составляет 40,4 нм, а среднее значение десяти наиболее выступающих точек поверхности – 137,6 нм. То есть, поверхность образца представляется довольно гладкой.

Затем проводили процесс травления образцов ПС в среде кислорода.

Изучение поверхности образцов ПС (до и после травления) методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 2) показало, что при травлении образца ПС в атмосфере кислорода поверхность модифицируется.

Появляется максимум на частоте 2360 см^{-1} , характерной для углекислого газа, сорбированного на поверхности образца ПС, прошедшего стадию травления в атмосфере кислорода.

Рис. 2. ИК-спектр образца ПС после травления

Процесс нанесения алмазоподобной плёнки осуществлялся ИДМ и осаждением из ААП. Напылению подвергались образцы, прошедшие стадию травления в среде кислорода.

Из прироста веса образцов после нанесения АПП и значения плотности была рассчитана толщина нанесенной пленки, значения которой указаны в табл. 1.

Таблица 1. Изменение веса образца ПС и толщина АПП

Способ осаждения АПП	Образец			Средняя толщина плёнки
	Исходный	После травления	С плёнкой	
	P_0 , г	ΔP_{O_2} , %	ΔP_{PS+APP} , %	
ИДМ	3,6986	-0,05	+0,14	289
ААП	3,7435	-0,18	+0,33	217

Образцы исходный, после травления и с АПП, – были использованы для измерения контактного угла (краевого угла смачивания) с использованием воды и глицерина. Данные об измерениях краевого угла смачивания представлены в табл. 2.

**Таблица 2. Контактный угол смачивания образцов
ПС после ионной модификации и нанесения АПП**

	Контактный угол, °		
	Исходного образца	Образца после травления	Поверхности пленки
	ИДМ		
Вода	46,7	37,2	72,2
Глицерин	80,8	27,9	84,0
	ААП		
	Исходного образца	Образца после травления	Поверхности пленки
	ИДМ		
Вода	46,7	37,7	46,4
Глицерин	80,8	29,7	36,9

Травление поверхности ПС в среде кислорода приводит к улучшению смачиваемости (см. табл. 2), что свидетельствует о возникновении активных центров. Смачиваемость поверхности ПС с АПП зависит от метода ее нанесения. При использовании ИДМ происходит увеличение контактного угла (вода), а для глицерина – контактный угол приблизительно равен как для исходного образца. В случае использования метода ААП для воды контактные углы исходного образца и с АПП одинаковы, а смачиваемость с использованием глицерина повышается по сравнению с исходным образцом.

Заключение

Анализ ИК спектров показывает, что травление низкоэнергетичными ионами кислорода поверхности ПС не приводит к значительным химическим изменениям на поверхности.

Наблюдается существенное уменьшение значения краевого угла поверхности ПС для глицерина, прошедшей стадию травления в кислороде, по сравнению с исходной поверхностью.

Поверхность образца ПС с АПП, нанесенной ИДМ, по отношению к воде становится более гидрофобной, а при использовании метода осаждения из ААП наблюдается тенденция к уменьшению угла.

Список используемых источников:

1. ТУ 2214-126-05766801-2003. Полистирол. Технические условия.
2. А.В. Казаков, А.С. Климов, А.С. Смаилов, А.В. Медовник, Ю.Г. Юшков, И.Ю. Бакеев Модификация поверхности полимерных материалов импульсным электронным пучком. Томск: Томский государственный университет управления и радиоэлектроники. 2013. С. 75-75.
3. Григорьев Ф.И. Осаждение тонких пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков в технологии микроэлектроники. М., 2006. 22 с.
4. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1977. 239 с.

5. Симон Г., Тома М. Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов. Челябинск: Металлургия, 1991. 368 с.
6. Y.Lifshitz, *Diamond-like carbon – present status// Diamond and related Materials*, 1999, V. 8.

© 2017, Бuryndin В.Г., Владимиров А.Б.,
Куклинов М.Л., Плотников С.А., Рубштейн А.П.
Влияние модификации поверхности
полистирола травлением в объёмном разряде
на смачиваемость

© 2017, Buryndin V.G., Vladimirov A.B., Kuklinov M.L.,
Plotnikov S.A., Rubshtein A.P.
*Influence of polystyrene surface modification by
etching in volume discharge on wettability*