

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники

УДК 537.523

Яцевич  
Екатерина Вадимовна

Модификация поверхности полимерных материалов в плазме разряда при  
атмосферном давлении

### **АВТОРЕФЕРАТ**

на соискание степени магистра технических наук  
по специальности по специальности 1-41 81 03 Нанотехнологии и  
наноматериалы в электронике

---

Научный руководитель  
Котов Дмитрий Анатольевич  
кандидат технических наук, доцент

---

Минск 2020

## ВВЕДЕНИЕ

В современном мире широко распространены многие полимеры. Несмотря на неблагоприятную экологическую ситуацию, связанную с их повсеместным использованием, полимеры крепко вошли в разные сферы жизни благодаря своим уникальным свойствам и цене. Из политетрафторэтилена (другие названия фторопласт, тефлон, нейлон) изготавливают датчики и имплантаты для хирургических, офтальмологических, стоматологических и прочих операций, он широко используется в производстве искусственных сосудов, протезов хрящей и стимуляторов сердца. Полиметилметакрилат (другие названия оргстекло, плексиглас, акрил) используется в медицине, микро- и нанoeлектронике, строительстве и многих других сферах. Из полиимида производятся изоляционные материалы, детали для электроустановок благодаря электроизолирующим свойствам. Поливинилхлорид используется для производства различных изделий медицинского назначения на протяжении 50 лет. Из нитрила и латекса изготавливают перчатки, подобрать которые можно для любого применения.

Для многих процессов, в которых используются данные материалы, большое значение имеет чистота поверхности. На данный момент самым производительным и экономичным инструментом для изменения гидрофильных свойств (адгезии) является плазма атмосферного разряда. Этот метод может быть интегрирован в единый технологический цикл и в отличие от химических и физических в вакууме не требует токсичных реактивов, сложного и дорогостоящего оборудования для создания и поддержания вакуума.

Обработка поверхностей плазмой диэлектрического барьерного разряда – это экологически чистая и безвредная технология как для обрабатываемой поверхности, так и для окружающей среды. Низкий температурный режим делает плазменный метод пригодным для обработки практически всех материалов, даже самых чувствительных. Плазменная обработка поверхности модифицирует свойства поверхности без изменения свойств самого материала: можно создать гидрофобную, гидрофильную поверхность с необходимыми свойствами.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы магистерской диссертации.** Состоит в том, что для развития прикладных нанотехнологий необходимо гибкое и оперативное управление свойствами границы раздела фаз, особенно поверхности твердого тела, что реализуется путем ее очистки и модификации. Возможности традиционной обработки наноструктур в жидкости ограничены из-за физического эффекта поверхностного натяжения. Плазменная обработка таких ограничений не имеет и способна проникать в наноразмерные отверстия и полости.

### **Цель и задачи исследования.**

Исследование изменения гидрофильно/гидрофобных свойств поверхности полимерных материалов после обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- провести аналитические исследования модификации поверхности полимеров с применением плазмы;
- поставить методики измерения коэффициента трения и краевого угла смачивания поверхности;
- разработать методику обработки поверхности в плазме диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении;
- провести экспериментальные исследования и установить зависимости изменения величины смачиваемости и коэффициента трения поверхности полимеров от параметров обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении;
- определить эффективные режимы обработки поверхности полимерных материалов в плазме диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования является поверхность полимерных материалов. Предметом исследования являются зависимости и закономерности изменения свойств поверхности от режимов обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении.

**Область исследования.** Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике» и исследует изменения свойств поверхности после воздействия плазмы диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении.

**Теоретическая и методологическая основа исследования** основывается на законах физики и химии.

В результате выполнения аналитических исследований были установлены основные процессы, происходящие на поверхности при взаимодействии с атмосферной плазмой:

Очистка атмосферной плазмой – это процесс удаления с обрабатываемой поверхности адсорбированных газов, влаги, органических и биологических загрязнений, а также пылевидных частиц за счет воздействия плазменных атмосферных потоков при использовании различных ионизированных газов – аргона, воздуха, азота, водорода, паров специальных химических соединений.

Активация поверхности состоит в повышении физической активности атомов и молекул поверхности за счёт десорбции газообразных элементов.

Сшивание молекул осуществляется с помощью инертного технологического газа (аргона или гелия). В процессе плазменного воздействия на поверхности полимера происходит разрыв связей. Но поскольку не существует поглотителей свободных радикалов, они могут образовывать связь с соседними свободными радикалами в другой цепи.

Разработана методика обработки поверхности полимерных материалов. Поставлены методики измерения краевого угла смачивания и коэффициента трения поверхности. Определены оптимальные параметры разрядного комплекса для формирования плазменного факела и проведения процесса обработки поверхности. Отработана методика обработки на основании измерения эффекта от очистки с помощью метода лежащей капли, а также атомно-силового микроскопа NT-206.

**Информационная база** исследования заключается в определении оптимальных параметров режимов обработки поверхности различных полимерных материалов.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в разработке методики изменения свойств поверхности полимерных материалов, без ее физического повреждения, посредством обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту.** На защиту выносятся следующие основные результаты:

При обработке поверхности полимеров в плазме атмосферного разряда, при расстоянии «разрядное устройство – образец» – 1 см, расходе плазмообразующего газа 186 л/ч, в результате активации поверхности произошло уменьшение угла смачивания для политетрафторэтилена от 105° до 68°, для полиметилметакрилата от 63° до 32°, для полиимида от 67° до 12°, для поливинилхлорида от 83° до 20°, для нитрила от 88° до 11°, для латекса от 96° до

40°, а также произошло увеличение коэффициента трения поверхности полиметилметакрилата в 2 раза.

Теоретическая значимость диссертации заключается в установлении зависимостей изменения свойств поверхности полимеров от режимов обработки.

Практическая значимость состоит в том, что плазма диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении позволяет эффективно, оперативно и дёшево изменять свойства границы раздела полимер – воздух, не меняя при этом в большинстве случаев морфологию поверхности.

**Личный вклад соискателя.** Все основные результаты и выводы получены соискателем самостоятельно. Обработка поверхностей и измерения величин свойств поверхности проводилась соискателем лично. Во время работы над диссертацией соискателем были выявлены зависимости величины смачиваемости и коэффициента трения поверхности. Анализ результатов эксперимента по обработке проводилась совместно с научным руководителем – кандидатом технических наук Котовым Д. А.

**Апробация результатов диссертации.** Основные теоретические результаты и законченные этапы диссертационной работы, а также результаты прикладных исследований и разработок были не однократно представлены на республиканских и международных конференциях.

Отдельные положения, в частности методики обработки поверхностей полимерных материалов использовались в рамках проекта с БРФФИ № 17-1086Б от 18.04.2017 «Отработка режимов модификации поверхности материалов различного типа в плазме диэлектрического барьерного разряда».

**Публикации.** Основные положения работы и результаты диссертации изложены в 9 опубликованных работах, представленных в материалах республиканской и международных научно-практических и научно-технических конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырёх глав, заключения и списка использованных источников, включающего 45 наименований. Общий объем диссертации составляет 81 страницу.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрены актуальность полимерных материалов, даётся обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **первой главе** проводятся аналитические исследования методов модификации поверхности полимерных материалов. Выявлены основные преимущества применения плазмы атмосферного разряда для модификации поверхности полимеров.

Во **второй главе** описаны методики оценки поверхностных свойств. Гидрофобно/гидрофильные свойства поверхности оценивались с помощью метода лежащей капли, который позволяет измерить угол смачивания поверхности. Для определения угла смачивания с помощью метода лежащей капли на поверхность наносилась капля объемом 0,01 мл, а затем производилась ее фотофиксация и с помощью программы AutoCAD определялся угол смачивания. Для измерения коэффициента трения поверхности применялся метод атомно-силовой микроскопии. Метод основан на измерении средней величины угла закручивания кремниевой консоли зонда вокруг своей оси при его прямом и обратном движении во время сканирования.

Во **третьей главе** приведены результаты исследования зависимости угла смачивания поверхности различных полимерных материалов от параметров обработки в плазме атмосферного разряда. Установлено, что при обработке полимерных материалов в плазме атмосферного разряда у ПТФЭ за 40–50 секунд угол смачивания уменьшился в 1,5 раза, у ПММА за 60 секунд коэффициент трения увеличился в 2 раза, а угол смачивания за 60 секунд уменьшился почти в 2 раза, у полиимида за 50 секунд угол смачивания уменьшился в 5 раз, у ПВХ за 30 секунд угол смачивания уменьшился в 4 раза, у нитрила за 50 секунд угол смачивания уменьшился в 8 раз, у латекса за 40 секунд угол смачивания уменьшился в 2,5 раза.

В **четвёртой главе** сделаны рекомендации для использования плазмы атмосферного разряда в практических целях.

В **выводах** кратко изложены основные результаты магистерской диссертации.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Для максимальной пользы обработки поверхности в плазме атмосферного разряда определены расстояние «разрядное устройство – образец» и расход газа, что позволило определить реальную площадь обработки поверхности. Максимальная площадь зоны обработки составляет 0,785 см<sup>2</sup> при расстоянии между торцом разрядного устройства и обрабатываемой поверхностью 1 см и расходе плазмообразующего газа 186 л/ч.

В процессе исследования влияния плазмы атмосферного разряда на различные полимерные материалы были получены зависимости величин адгезии поверхности от времени обработки. Это позволило установить наиболее эффективные режимы обработки поверхности полимеров. Наиболее эффективное время обработки составляет: у ПТФЭ за 40–50 секунд угол смачивания уменьшился в 1,5 раза, у ПММА за 60 секунд коэффициент трения увеличился в 2 раза, а угол смачивания за 60 секунд уменьшился почти в 2 раза,

у полиимида за 50 секунд угол смачивания уменьшился в 5 раз, у ПВХ за 30 секунд угол смачивания уменьшился в 4 раза, у нитрила за 50 секунд угол смачивания уменьшился в 8 раз, у латекса за 40 секунд угол смачивания уменьшился в 2,5 раза.

Кроме того, были установлены некоторые особенности модификации поверхности в плазме атмосферного разряда. В процессе исследования ПТФЭ было обнаружено, что угол смачивания после обработки не сразу возвращается к исходному значению. Даже при хранении на открытом воздухе эффект сохраняется в течении часа. Использование герметичных контейнеров или вакуумных систем для хранения может значительно увеличить и этот результат. Исследуя влияние плазменной обработки на ПММА было замечено, что адгезия поверхности полимеров в зависимости от времени воздействия плазмы изменяется нелинейно. На примере исследования нитрила было выявлено, что обработка в плазме атмосферного разряда способствует модификации поверхности разных конфигураций, то есть эффект наблюдается и на гладкой, и на рифленой поверхности.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Яцевич, Е. В. Коаксиальная система генерации плазмы атмосферного разряда для наноразмерной очистки и модификации поверхности твёрдых тел / Е. В. Яцевич, С. А. Никитюк, А. И. Занько // Физика конденсированного состояния: материалы XXVI международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов. (Гродно, 19 апр. 2018) / ГрГУ им. Я.Купалы; редкол.: В. Г. Барсуков (гл. ред) [и др.] – Гродно : ГрГУ, 2018. – 260 с.

2. Yatsevich, E. V. Increase in the silicon surface adhesion by treatment in atmospheric plasma / E. V. Yatsevich, D. A. Kotov, T. A. Kuznetsova, S. A. Nikitiuk, V. A. Lapitskaya, G. B. Melnikova, S. A. Chizhik, U. V. Zaporozhenko // Plasma Physics and Plasma Technology: IX International conference (Minsk, 17-21 september, 2018) / B.I. Stepanov Institute of Physics National Academy of Sciences of Belarus – Minsk, 2018. – 49 p.

3. Яцевич, Е. В. Исследование поверхности монокристаллического кремния после обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении / Е. В. Яцевич, Д. А. Котов, Ю. В. Запорожченко, С. А. Никитюк, А. Н. Осипов // VIII Международная научная конференция «Материалы и структуры современной электроники» (10 — 11 октября 2018 г.) БГУ : Минск, 2018. – С.54–57.

4. Яцевич, Е. В. Обработка поверхности кремния и стекла в плазме при атмосферном давлении / Е. В. Яцевич, Ю. В. Запорожченко, С. А. Никитюк, Д. А. Котов, А. Н. Осипов // Материалы XV Международной научной конференции «Молодежь в науке – 2.0'18» (29 октября – 1 ноября 2018, Минск) – С.221–228.

5. Яцевич, Е. В. Изменение адгезионных свойств поверхности кремния после обработки в плазме атмосферного разряда / Е. В. Яцевич, Ю. В. Запорожченко, А. В. Аксючиц // Физика конденсированного состояния: материалы XXVII международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов. (Гродно, 18 апр. 2019) / ГрГУ им. Я. Купалы; редкол.: А. Е. Герман (гл. ред.) [и др.] – Гродно : ГрГУ, 2019. – С.145–146.

6. Яцевич, Е. В. Управление поверхностными свойствами полимеров в плазме атмосферного разряда / Е. В. Яцевич, Ю. В. Запорожченко, А. В. Аксючиц // Физика конденсированного состояния: материалы XXVII международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов. (Гродно, 18 апр. 2019) / ГрГУ им. Я. Купалы; редкол.: А. Е. Герман (гл. ред.) [и др.] – Гродно : ГрГУ, 2019. – С.180–182.

7. Яцевич, Е. В. Изменение поверхностных свойств полиметилметакрилата и политетрафторэтилена в плазме при атмосферном давлении / Е. В. Яцевич,

Ю. В. Запорожченко, М. С. Вербицкая, Д. А. Котов // Материалы XVI Международной научной конференции «Молодежь в науке – 2.0'19» (14 октября – 17 октября 2019, Минск) – С.508–511.

8. Яцевич, Е. В. Модификация свойств поверхности стекла обработкой в плазме атмосферного разряда / Е. В. Яцевич, Н. В. Жидкина, М. С. Вербицкая, А. В. Аксючиц // Физика конденсированного состояния: материалы XXVIII международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов. (Гродно, 17 апр. 2020) / гргу им. Я. Купалы; редкол.: А. Е. Герман (гл. Ред.) [И др.] – Гродно : ГрГУ, 2020. – С.49–52.

Библиотека БГУИР