

## ЭФФЕКТ ЗАГРУЗКИ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ПЛЕНКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПЛАЗМЕ СМЕСЕЙ КИСЛОРОДА С АЗОТОМ

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, Россия, [evk@isuct.ru](mailto:evk@isuct.ru)*

### **Введение**

При плазмохимическом травлении полимерных материалов (тканей и пленок) наблюдается эффект загрузки – уменьшение удельной скорости травления материала с увеличением его количества. Эффект загрузки связан с образованием газообразных продуктов гетерогенных реакций и изменением граничных условий для активных частиц [1, 2]. В результате меняются физические параметры плазмы, скорости генерации активных частиц и, как следствие, скорость целевого процесса. Особенности проявления этого эффекта определяются многими факторами, в том числе составом плазмообразующего газа, химическим составом и геометрической структурой полимера. Исследования, проведенные при плазмолизе ткани из волокон полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в воздухе [3] и в кислороде [4], показали следующее. При прочих равных условиях кислородная плазма оказывается более устойчивой к загрузочному эффекту, чем плазма воздуха, – в кислороде при увеличении площади ткани снижение скорости убыли массы и скоростей образования газообразных продуктов травления происходит относительно медленнее. В обоих случаях уменьшаются скорости генерации активных частиц в разряде. В плазме воздуха, кроме того, меняется соотношение потоков активных частиц на образец, в частности, уменьшается относительная доля атомов  $O(^3P)$  и соответственно меняется соотношение каналов гетерогенных реакций.

Полученные данные позволили предположить, что эффект загрузки в любом случае должен сопровождаться непропорциональными размерам площади, изменениями содержания различных функциональных групп на поверхности полимера. Действительно, установлено, что при действии плазмы кислорода на поверхность пленки полипропилена (ПП) концентрации всех анализируемых групп увеличиваются в условиях большой загрузки [5].

Целью настоящей работы было исследование влияния эффекта загрузки на кинетику травления и содержание различных функциональных групп при действии плазмы смеси кислорода с азотом на поверхность пленок ПП.

### **Методика эксперимента**

Эксперименты проводили на установке, схема которой представлена в работе [5]. Детали проведения и параметры экспериментальных исследований те же. Плазмообразующий газ готовили в емкости смешением азота и кислорода, соотношение которых контролировали путем измерения их давления. Более точно состав определяли непосредственно в реакторе по данным масс-спектральных измерений без включения разряда. Давление газа в реакторе составляло 100 Па, ток разряда – 80 мА, линейная скорость потока – 30 см/с в пересчете на нормальные условия, время обработки – 10 мин. За это время оптические плотности кислородсодержащих функциональных групп достигали стационарных значений. Образцы промышленных пленок изотактического ПП (ГОСТ 26996–86) толщиной 70 мкм размещали в виде цилиндра на термостатируемой стенке реактора ( $T = 333$  К) в области положительного столба. Длину образующей полимерного цилиндра изменяли в пределах от 1 до 12 см. При этом положение левого края образца оставалось неизменным, а доля поверхности реактора, закрытая полимером, увеличивалась от 2,5 до 30%.

Убыль массы образцов определяли взвешиванием на аналитических весах марки WA-34. Точность взвешивания составляла  $1 \times 10^{-4}$  г.

Состав поверхностного слоя ПП исследовали методом Фурье–ИК–спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Использовался спектрометр фирмы Nicolet типа “Avatar-360” (США). Элементом МНПВО служил кристалл селенида цинка с 12-кратным отражением. Применяли режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований, разрешение составляло  $2 \text{ см}^{-1}$ . Опорной полосой была полоса валентных симметричных колебаний C–H в  $-\text{CH}_2$ -группе основной цепи полимера с максимумом, соответствующим волновому числу  $2915 \text{ см}^{-1}$ . Результаты измерений оптических плотностей полос усредняли по данным, полученным

не менее чем на пяти образцах, обработанных в плазме в идентичных условиях. Время между извлечением образца из реактора и измерением не превышало 10 минут.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены средние удельные скорости убыли массы пленки  $W$ , обработанной в разряде воздуха и кислорода, в зависимости от степени загрузки реактора, а на рис. 2 – их отношение. В воздухе, как и в кислороде, загрузка явно влияет на кинетику процесса деструкции при малых количествах обрабатываемого материала - доле поверхности реактора, занятой образцом, менее 10%. Далее изменения в скорости становятся менее существенными. Данные рис. 2 свидетельствуют, что эффект загрузки реактора материалом проявляется для воздушной плазмы в большей мере, чем для кислородной. Это качественно аналогично тому, что было получено ранее для ткани из волокон ПЭТФ.

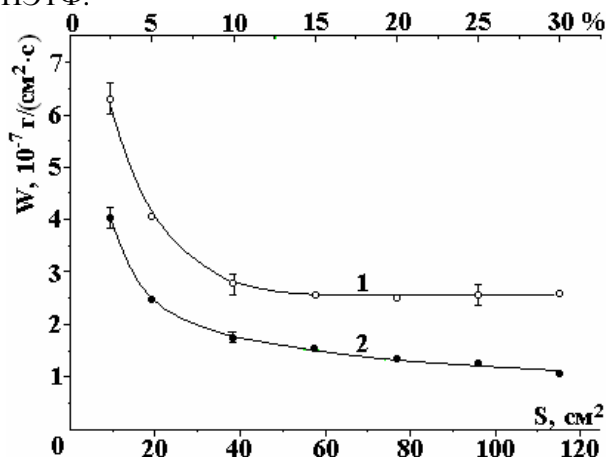


Рис. 1. Скорость убыли массы ПП в плазме кислорода (1) и воздуха (2) в зависимости от степени загрузки реактора

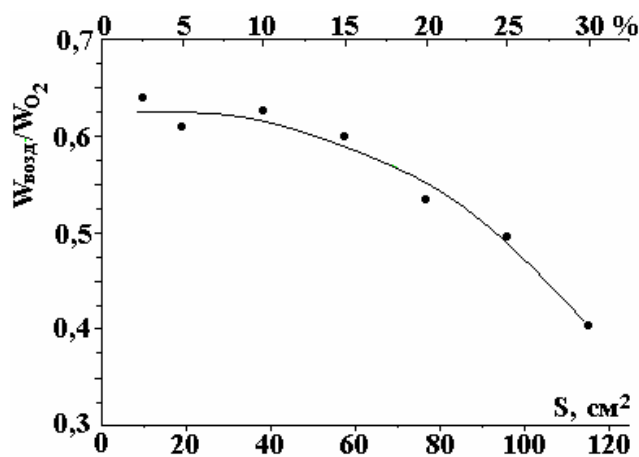


Рис. 2. Отношение скоростей убыли массы ПП в плазме воздуха и кислорода в зависимости от степени загрузки реактора

Дальнейшие исследования проводились в широкой области соотношения  $\text{O}_2:\text{N}_2$  в плазмообразующем газе. На основе полученных выше результатов детально были проанализированы образцы с образующей полимерного цилиндра 2 см (доля поверхности реактора, занятой образцом, 5%) и 12 см (доля поверхности реактора, занятой образцом, 30%). Обозначим их как малая загрузка (МЗ) и большая загрузка (БЗ).

Данные о скоростях травления малого и большого образцов при переходе от  $\text{O}_2$  к  $\text{N}_2$  приведены на рис. 3 ( $W_{\text{МЗ}}$  и  $W_{\text{БЗ}}$  – удельные скорости потери массы соответствующих образцов), отношение скоростей  $W_{\text{МЗ}}/W_{\text{БЗ}}$  – на рис. 4. Как видно, эффект загрузки имеет место во всем диапазоне составов плазмообразующего газа и выражен он тем сильнее, чем ниже содержание кислорода в смеси. С точки зрения интенсивности влияния состава плазмообразующего газа на эффект загрузки в диапазоне составов  $\text{O}_2:\text{N}_2$  можно выделить 2 участка.

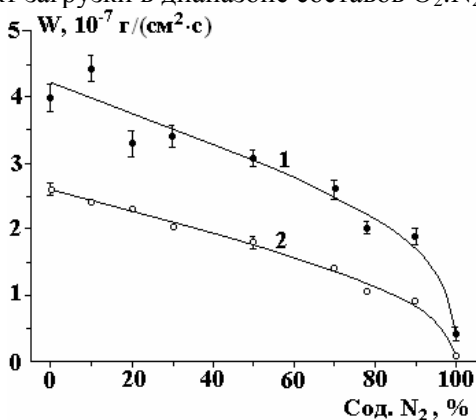


Рис. 3. Скорость убыли массы образцов ПП в зависимости от состава исходного газа: 1 – МЗ, 2 – БЗ

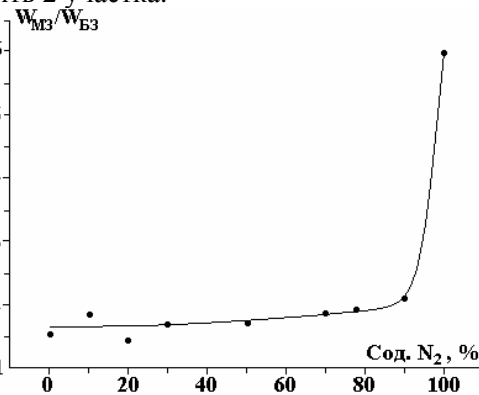


Рис. 4. Отношение скоростей убыли массы образцов ПП, отвечающих МЗ и БЗ, в зависимости от состава исходного газа

На первом участке (содержание  $\text{O}_2$  в плазмообразующем газе меняется от 100 до 10%) скорости убыли массы и МЗ, и БЗ уменьшаются почти линейно и относительно медленно – при

снижении доли молекул  $O_2$  в 10 раз скорость травления падает в среднем в 2,5 раза. Как было показано ранее [6], в плазме кислорода окисление поверхности ПП достигается при совместном действии молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  и молекул кислорода в основном состоянии, тогда как атомы  $O(^3P)$  участвуют как в процессах окисления, так и процессах разрушения кислородсодержащих групп, приводящих к образованию газообразных продуктов. Очевидно, кинетика деструкции полимера на первом участке в значительной мере определяется конкуренцией процессов с участием молекулярного и атомарного кислорода. Действительно, по данным работы [7], полученным для плазмы воздуха, в смеси  $O_2:N_2$  наряду с каналом диссоциации  $O_2$  прямым электронным ударом появляются новые каналы диссоциации кислорода - это реакции с участием возбужденных состояний  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(B^3\Pi_g)$ . В результате поток атомов  $O(^3P)$  на стенку реактора уменьшается существенно меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из уменьшения концентрации молекул  $O_2$  в исходном плазмообразующем газе. Метастабильное состояние  $O_2(a^1\Delta_g)$  дезактивируется в объеме плазмы при столкновениях с молекулами  $NO$ . Появляется большое количество новых частиц, обладающих запасом энергии и способных диссипировать эту энергию, в первую очередь – это колебательно возбужденные молекулы (КВМ) азота. Как следствие, должно расти количество поверхностно-активных центров на поверхности обрабатываемого материала, а значит, и вероятность взаимодействия кислорода с полимером. В итоге, при снижении содержания кислорода в исходном газе становится выше доля газообразных продуктов травления полимера по отношению к реагенту (кислороду), то есть сильнее сказывается эффект загрузки. Разница между скоростями  $W_{M3}$  и  $W_{B3}$  на этом участке растет медленно ~ от 1,5 до 2 (см. рис. 4), то есть влияние состава исходного газа на эффект загрузки ПП невелико. Для тканого материала при прочих равных условиях взаимное влияние состава газа и площади поверхности полимера проявляется сильнее, поскольку эффективная (реальная) поверхность ткани, подвергаемой действию активных частиц, больше геометрической [4].

На втором участке (содержание  $N_2$  в смеси 90–100%) скорости травления резко падают, отношение  $W_{M3}/W_{B3}$  увеличивается ~ от 2 до 6, то есть влияние степени загрузки существенно возрастает. Скорости каналов диссоциации кислорода должны экстремально зависеть от состава газовой смеси как из-за изменения соотношения концентраций  $N_2$  и  $O_2$ , так и из-за изменения электрофизических параметров плазмы. Очевидно, все каналы образования атомарного кислорода при содержании  $O_2$  в смеси ниже 10% начинают закрываться. По данным работы [8], в этих условиях в газовой фазе значительно увеличивается доля продуктов, образование которых требует меньше кислорода ( $CO$  и  $H_2$ ), выход их нелинейно растет, вода из продуктов реакции становится реагентом, при доле  $N_2$  выше 0,95 среди продуктов деструкции ПП появляются молекулы  $NH_3$ , гораздо более интенсивно происходит расходование кислорода в реакциях травления. Усиливающееся взаимное влияние гетерогенных и объемных процессов способствует быстрому нарастанию влияния эффекта загрузки.

При идентификации ИК-спектров образцов необработанного и обработанного ПП использовались данные работ [9–12]. Было установлено, что воздействие плазмы на поверхность ПП приводит к образованию концевых двойных связей винильного (В) и винилиденового (ВД) типа вне зависимости от состава смеси и размеров образца пленки. Об этом свидетельствует появление полос деформационных колебаний групп  $C-H$  ( $910$  и  $889\text{ см}^{-1}$ ) соответственно.

Двойные связи образуются под действием физических факторов плазмы (квантов УФ-излучения, ионной бомбардировки), основной вклад в процессы их гибели вносят молекулы  $O_2(a^1\Delta_g)$  и отчасти атомы  $O(^3P)$  [6]. В плазме смеси  $O_2$  с  $N_2$  по отношению к кислородной плазме уменьшается поток квантов УФ-излучения, связанного с возбужденными состояниями атомарного кислорода. Однако появляется более длинноволновое УФ-излучение ( $\lambda=215-350\text{ нм}$ ), обусловленное преимущественно высвечиванием возбужденных состояний молекулы  $NO(A^2\Sigma)$  [7]. Следствием загрузочного эффекта является снижение потока атомов  $O(^3P)$  на образец. Из-за изменения соотношения скоростей процессов образования и гибели двойных связей их концентрации на поверхности ПП увеличиваются как с ростом доли  $N_2$  в смеси, так и с ростом степени загрузки (рис. 5). Отношение концентраций двойных связей в условиях БЗ и МЗ практически не зависит от состава газа.

При всех составах плазмообразующего газа, в том числе и в азоте, на поверхности ПП образуются кислородсодержащие группы. В ИК-спектрах обработанных образцов регистрируется увеличение интенсивности поглощения в области  $1600-1800\text{ см}^{-1}$ , связанного с валентными колебаниями карбонильной группы в различном окружении – в области  $1000-1350\text{ см}^{-1}$ , где расположены полосы валентных колебаний связи  $C-O$  и деформационных колебаний связи  $O-H$  кислот, спиртов и эфиров, и в области  $3100-3400\text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям связи

О–Н в спиртах. Наличие кислородсодержащих групп на поверхности, модифицированной в азоте, объясняется следующим образом. Понятие "чистого" азоте является условным, поскольку, по данным масс-спектрального анализа, в нем содержится не менее 0,2% кислорода и примерно столько же паров воды. Кроме того, при зажигании разряда некоторое количество примесей (в основном паров воды) выделяется со стенок реактора, а в результате жестчения электродов в газе может появиться небольшая добавка кислорода.

Образование аммиака в реакциях деструкции ПП в смесях, богатых азотом, свидетельствует о наличии на поверхности, обработанной в этих условиях, азотсодержащих групп. Из них были надежно идентифицированы имины ( $\nu=1550 \text{ см}^{-1}$  и  $3300\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$  – деформационные и валентные колебания N–Н группы соответственно,  $1660 \text{ см}^{-1}$  – валентные колебания C=N группы). Возможно также появление первичных аминов ( $\nu=1620 \text{ см}^{-1}$  и  $3100\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$  – деформационные и валентные колебания N–Н группы соответственно). Как видно, полосы поглощения кислородсодержащих и азотсодержащих групп могут перекрываться, что создает трудности в интерпретации результатов.

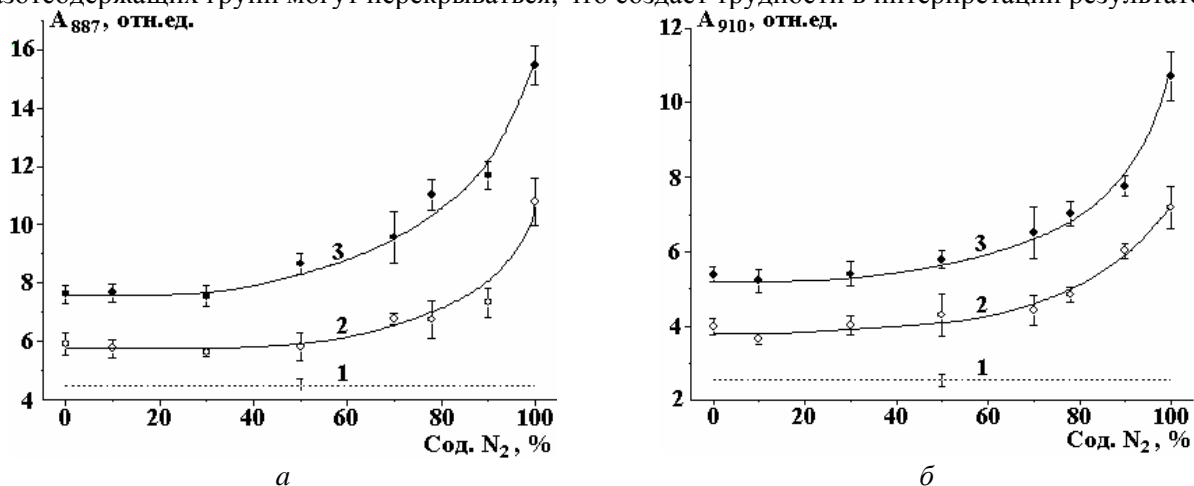


Рис.5. Оптическая плотность полос поглощения деформационных колебаний двойных связей ВД типа A<sub>887</sub> (а) и В типа A<sub>910</sub> (б) на поверхности ПП: 1 – необработанный полимер, 2 – МЗ, 3 – БЗ

Данные о характере изменений оптических плотностей ряда полос приведены на рис. 6–8. Из набора карбонильных полос мы рассматривали те, которые не попадают в область поглощения двойных связей ( $\nu=1640\text{--}1670 \text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связей C=C) и азотсодержащих групп. Это полоса валентных колебаний карбонильной группы в составе  $\gamma$ -лактонов ( $\nu\sim 1766 \text{ см}^{-1}$ ), сложных эфиров ( $\nu\sim 1743 \text{ см}^{-1}$ ) и кетонов ( $\nu\sim 1718 \text{ см}^{-1}$ ). Широкие полосы валентных колебаний ОН и NH-групп находятся на одном участке спектра. Поглощение, отвечающее  $\nu=3340 \text{ см}^{-1}$ , качественно отражает картину изменения интегральной полосы. Величина оптической плотности полосы  $\nu=1550 \text{ см}^{-1}$  позволяет судить об относительном содержании иминных групп на поверхности.

Анализ полученных результатов показал следующее.

В интервале составов O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> выделяются те же 2 участка, что и при исследовании кинетики травления. Это согласуется с тем, что баланс процессов образования и разрушения кислородсодержащих групп определяет в значительной мере скорость травления полимера, с одной стороны, и содержание этих групп на поверхности, с другой. На первом участке (доля O<sub>2</sub> в смеси 100–10%) концентрации соединений, содержащих кислородсодержащие группы, в целом слабо зависят от состава смеси. Увеличение загрузки приводит к смещению баланса в сторону образования этих групп, а значит, и росту их количества в модифицированном слое (см. рис. 6, 7). Азотсодержащие группы на поверхности либо отсутствуют, либо их концентрация относительно мала.

На втором участке (доля O<sub>2</sub> в смеси ниже 10%) концентрации кислородсодержащих групп в той или иной мере быстро снижаются, иногда вплоть до исходных значений (см. рис. 6). Происходит перераспределение этих групп, влияние загрузки на их содержание частично либо полностью пропадает. Наряду с окислением регистрируется азотирование поверхности. Судя по данным рис. 8, концентрация иминов увеличивается быстрее, чем линейно, как с ростом содержания N<sub>2</sub> в смеси, так и с ростом загрузки. В связи с этим можно считать, что в интегральной полосе, отвечающей  $\nu=3340 \text{ см}^{-1}$ , преобладающим становится поглощение колебаний связи N–Н (см. рис. 7). Если

предположить, что взаимодействие химически активных частиц кислорода, паров воды и азота с полимером происходит по одним и тем же поверхностно-активным центрам, то существует конкуренция процессов окисления и азотирования поверхности полимера. Эта конкуренция особенно явно проявляется при увеличении степени загрузки реактора.

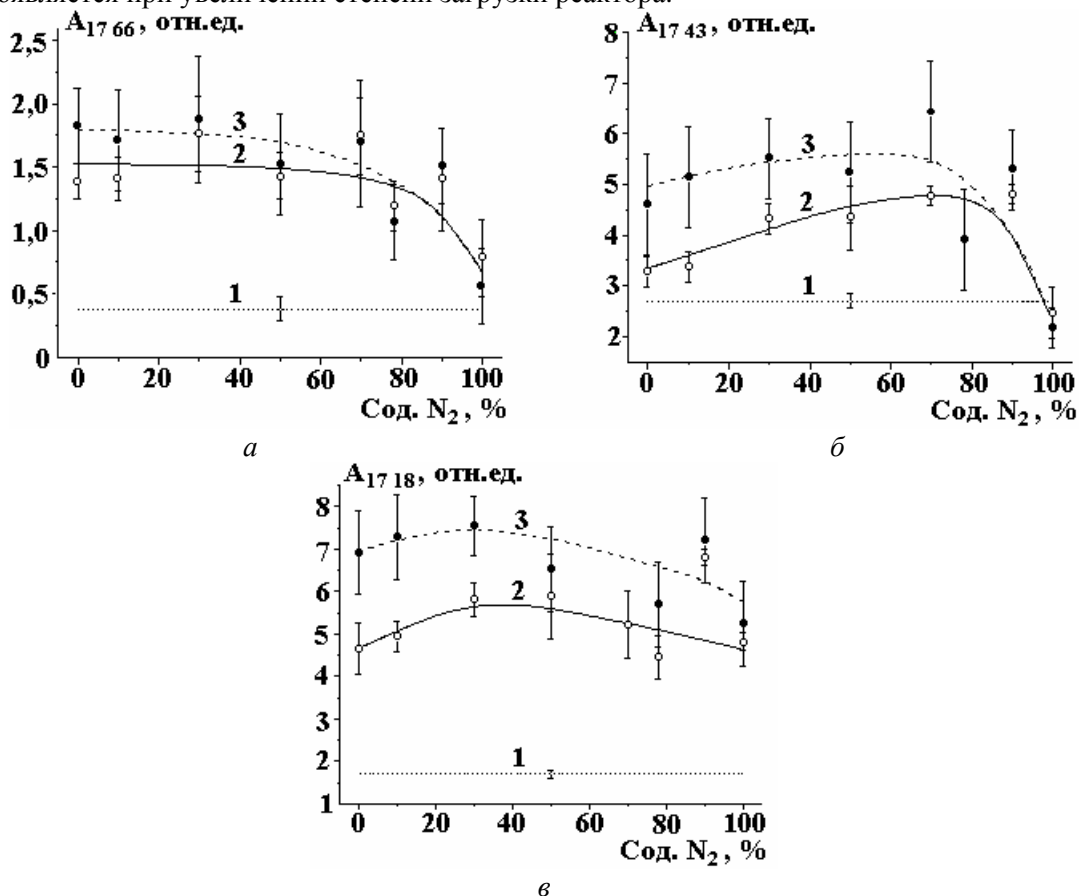


Рис. 6. Оптическая плотность полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп A<sub>1766</sub> (а), A<sub>1743</sub> (б) и A<sub>1718</sub> (в) на поверхности ПП: 1 – необработанный полимер, 2 – МЗ, 3 – БЗ

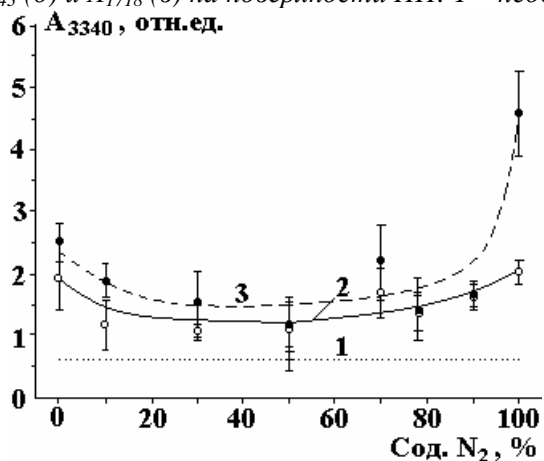


Рис. 7. Оптическая плотность полосы интегрального поглощения валентных колебаний O-H и N-H групп A<sub>3340</sub> на поверхности ПП: 1 – необработанный полимер, 2 – МЗ, 3 – БЗ

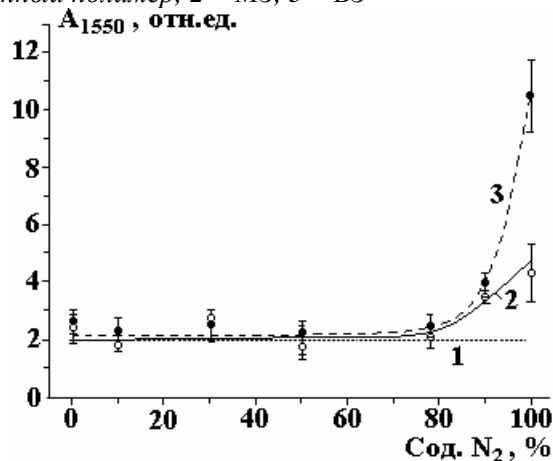


Рис. 8. Оптическая плотность полосы поглощения деформационных колебаний N-H группы в иминах A<sub>1550</sub> на поверхности ПП: 1 – необработанный полимер, 2 – МЗ, 3 – БЗ

#### Выводы

При плазмохимическом травлении пленки ПП в смеси кислорода с азотом во всей области составов исходного газа проявляется эффект загрузки – с увеличением количества обработанного материала снижаются удельные скорости травления и одновременно растут концентрации функциональных групп (двойных связей – в любом случае кислородсодержащих либо азотсодержащих – определяется составом смеси) на поверхности полимера. Загрузочный эффект в общем случае более выражен тогда, когда исходный газ содержит меньшее количество кислорода. По

степени влияния состава смеси на эффект загрузки весь диапазон соотношений  $O_2:N_2$  можно разделить на 2 части. При доле  $O_2$  в смеси от 100 до 10% влияние состава газа на эффект загрузки относительно невелико, кинетика процесса деструкции полимера определяется в основном конкуренцией процессов с участием молекулярного и атомарного кислорода. Увеличение загрузки приводит к росту концентрации кислородсодержащих групп на поверхности ПП, азотсодержащие группы не регистрируются. При доле  $O_2$  в смеси ниже 10% взаимное влияние объемных и гетерогенных процессов значительно возрастает. Из-за дефицита кислорода в реакции травления вступают пары воды, наряду с окислением происходит азотирование поверхности полимера. Имеет место конкуренция процессов окисления и азотирования, которая проявляется тем сильнее, чем больше степень загрузки реактора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов А.И., Горберг Б.Л., Титов В.А. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных материалов // Текстильная химия. 1992. № 1. С. 101–117.
2. Maximov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Titov V.A. Loading effect as a result of feedback in chemically reacting plasma // Proc. of 14<sup>th</sup> International symposium on plasma chemistry. Prague, Czech Republic, August 2-6, 1999. V. II. P. 753–757.
3. Кувалдина Е.В. Эффект загрузки при травлении ткани из волокон полиэтилентерефталата в плазме воздуха // Электронная обработка материалов. 2008. № 2. С. 60–66.
4. Кувалдина Е.В. Эффект загрузки при травлении ткани из монофиломентных нитей полиэтилентерефталата в плазме кислорода // Электронная обработка материалов. 2009. № 1. С. 48–53.
5. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. Проявление эффекта загрузки в процессах плазмоокислительной деградации полипропилена // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 2. С. 155–158.
6. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. Взаимодействие активных частиц плазмы кислорода с полипропиленом // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 1. С. 64–68.
7. Рыбкин В.В., Титов В.А. Кинетика и механизмы взаимодействия окислительной плазмы с полимерами // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Сер.Б. Т.УШ-1. Химия низкотемпературной плазмы. Москва, 2005. С. 130–170.
8. Кувалдина Е.В., Шутков Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Кинетика образования газообразных продуктов при действии плазмы азот-кислородных смесей на поверхность полипропилена // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 3. С. 231–233.
9. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Мир. 1966.
10. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
11. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Издательство иностранной литературы. 1961.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Издательство иностранной литературы, 1957.

Поступила 10.12.09

#### Summary

The study results of loading effect when acting a low temperature plasma of oxygen – nitrogen mixtures on the surface of polypropylene (PP) film are resulted. Gravimetric technique for research of etching process kinetics was used. The surface properties of PP were characterized by Fourier Transform Infrared by Attenuated Total Reflectance (FT-IR/ATR). Loading effect was appeared in all range of gas compounds. It accompanied by growth of functional groups content in the modified layer. In the general case loading effect is more expressed if the initial gas contents less of oxygen. A degree of this dependence differs strongly in different intervals of  $O_2:N_2$  relation owing to extreme kind of changes of active particles flows from plasma in the sample PP. Influence of gas composition on loading effect is relatively small when  $O_2$  portion in mixture constitutes 100-10%. Load extent increase results in growth of concentration of oxygen-containing groups, nitrogen-containing groups were not registered. Interference of heterogeneous and volumetric processes enhances considerably if  $O_2$  portion in mixture is lower then 10%. Water vapors enter into a reactions of etching because of the oxygen deficit. Nitriding of the surface occurs along with oxidation of it. Competition of this processes exhibits more strongly when load extent is increased.