

ЭФФЕКТ ЗАГРУЗКИ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ПЛЕНКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПЛАЗМЕ АЗОТА

Е.В. Кувалдина

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия, evk@isuct.ru*

Введение

Переход к промышленным условиям плазмохимической обработки материалов ставит перед исследователями сложные научные проблемы [1]. Одна из наиболее важных проблем – это так называемый эффект загрузки, поскольку в промышленном реакторе плазма практически полностью ограничена обрабатываемым материалом [2]. Эффект загрузки при плазмохимическом травлении тканых и пленочных полимерных материалов различного химического состава был исследован нами при использовании в качестве плазмообразующего газа кислорода и смесей кислорода с азотом при разном соотношении компонентов [3–9]. Результаты показали следующее. Эффект загрузки по существу представляет собой эффект обратной связи между интегральной скоростью травления материала, а точнее, количеством продуктов травления в газовой фазе и скоростью генерации активных частиц в плазме. В итоге при увеличении загрузки удельная скорость травления снижается, при некоторых условиях меняются закономерности процесса деструкции полимера. При данном составе плазмообразующего газа химический состав, геометрическая структура материала определяют скорость процесса, то есть количество газообразных продуктов, что равносильно количеству загрузки. Самой устойчивой к загрузке системой при прочих равных условиях является плазма O_2 , а наибольшие изменения в закономерностях травления, связанные с загрузкой, происходят в смеси $O_2:N_2$ с долей азота выше 90%.

Цель настоящей работы – исследование влияния эффекта загрузки на кинетику травления и содержание различных функциональных групп при действии плазмы азота на поверхность пленок полипропилена (ПП).

Методика эксперимента

Эксперименты проводили на установке, схема которой представлена в работе [6]. Детали проведения и параметры экспериментальных исследований те же, что в работах [6, 9].

Давление газа в реакторе составляло 100 Па, ток разряда – 80 мА, линейная скорость потока – 30 см/с, время обработки – 10 мин. Образцы промышленных пленок изотактического полипропилена (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%.

Мы использовали в работе азот особой чистоты (99,999%) – ГОСТ 9293-74. При транспортировке из баллона в реактор через систему трубопроводов степень чистоты газа меняется. По данным масс-спектрального анализа, в азоте, который попадает в реактор, 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. Таким образом, понятие “чистого” азота в наших исследованиях является условным.

Убыль массы образцов определяли взвешиванием на аналитических весах марки WA-34. Точность взвешивания составляла 1×10^{-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 см^{-1} . В качестве опорной полосы использовали полосу валентных симметричных колебаний C-H в $-CH_2$ -группе основной цепи полимера с максимумом, соответствующим волновому числу 2915 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 W полипропиленовой пленки, обработанной в разряде кислорода, воздуха [9] и азота в зависимости от степени загрузки реактора, а на рис. 2 – их отношение. В азоте, как и в других плазмообразующих газах, загрузка наиболее существенно влияет на кинетику процесса деструкции полимера при малых количествах обрабатываемого материала, то есть при доле поверхности реактора, занятой образцом, менее 10%. Данные рис. 2 свидетельствуют, что плазма азота является системой, наименее устойчивой к загрузке.

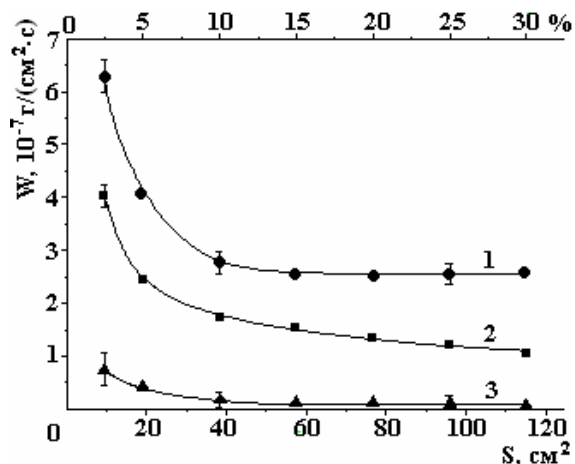


Рис. 1. Скорость убыли массы ПП в плазме кислорода (1), воздуха (2) и азота (3) в зависимости от степени загрузки реактора

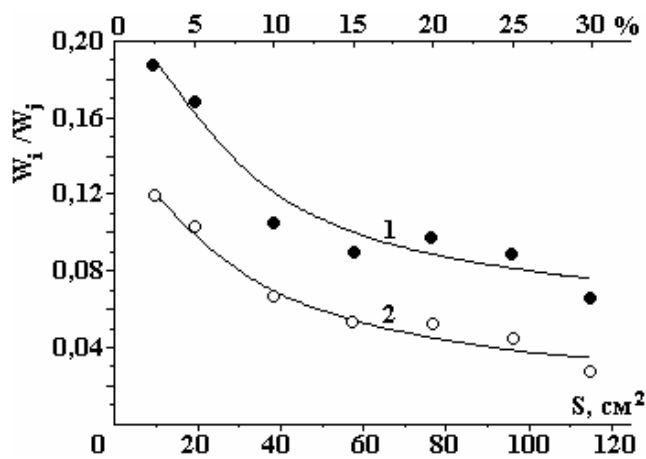


Рис. 2. Отношение скоростей убыли массы ПП в плазме азота и воздуха (1), азота и кислорода (2) в зависимости от степени загрузки реактора

Ранее было показано, что при травлении полимеров в смесях, богатых азотом (содержание $\text{N}_2 > 90\%$), имеет место конкуренция процессов окисления и азотирования поверхности материала, которая проявляется тем сильнее, чем больше степень загрузки реактора [9]. Очевидно, что в «чистом» азоте такая конкуренция должна быть самой интенсивной.

По данным масс-спектральных измерений, полученных для малой загрузки реактора, – 2,5% [10], окисление ПП в плазме N_2 происходит при взаимодействии с образцом следов кислорода, присутствующих в газе; в этом случае вероятность взаимодействия кислорода с полимером становится максимальной; из-за дефицита кислорода в реакции травления вступают пары воды. Деструкция материала является следствием разрушения главным образом кислородсодержащих поверхностных групп с выходом в газовую фазу основных продуктов – CO и H_2 . С другой стороны, регистрируется также и азотсодержащий продукт – молекулы NH_3 , скорость выделения которого существенно ниже.

Идентификация спектров образцов необработанного и обработанного ПП была проведена в работе [9], при этом использовались данные работ [11–14]. Воздействие плазмы азота на поверхность ПП приводит к образованию концевых двойных связей винильного (В) и винилиденового (ВД) типа. Об этом свидетельствует появление полос деформационных колебаний групп C-H ($\nu=910 \text{ cm}^{-1}$ и 889 cm^{-1} соответственно). В спектрах регистрируется поглощение как кислород-, так и азотсодержащих групп, полосы поглощения которых перекрываются, что затрудняет интерпретацию результатов. Для анализа были выбраны полосы, наиболее свободные от перекрывания. Это полосы валентных колебаний карбонильной группы в составе γ -лактонов ($\nu \sim 1766 \text{ cm}^{-1}$) и сложных эфиров ($\nu \sim 1743 \text{ cm}^{-1}$), а также полосы деформационных и валентных колебаний N-H группы в иминах ($\nu=1550 \text{ cm}^{-1}$ и 3344 cm^{-1} соответственно). На рис. 3 представлены интенсивности полос, отвечающих поглощению двойных связей (A_{910} , A_{887}), на рис. 4 – кислородсодержащих (A_{1766} , A_{1743}) и на рис. 5 – азотсодержащих (A_{1550} , A_{3344}) групп на поверхности обработанного ПП в зависимости от степени загрузки реактора.

В и ВД двойные связи образуются под действием физических факторов плазмы (квантов УФ-излучения, ионной бомбардировки), вклад в процессы их гибели вносят атомы $\text{O}(^3\text{P})$ [15]. Известно, что следствием загрузочного эффекта является снижение потока атомов $\text{O}(^3\text{P})$ на образец. Как видно из данных рис. 3, содержание двойных связей обоих типов растет линейно с загрузкой. Очевидно, таким же образом уменьшаются потоки частиц (атомов кислорода), отвечающих за распад данных соединений.

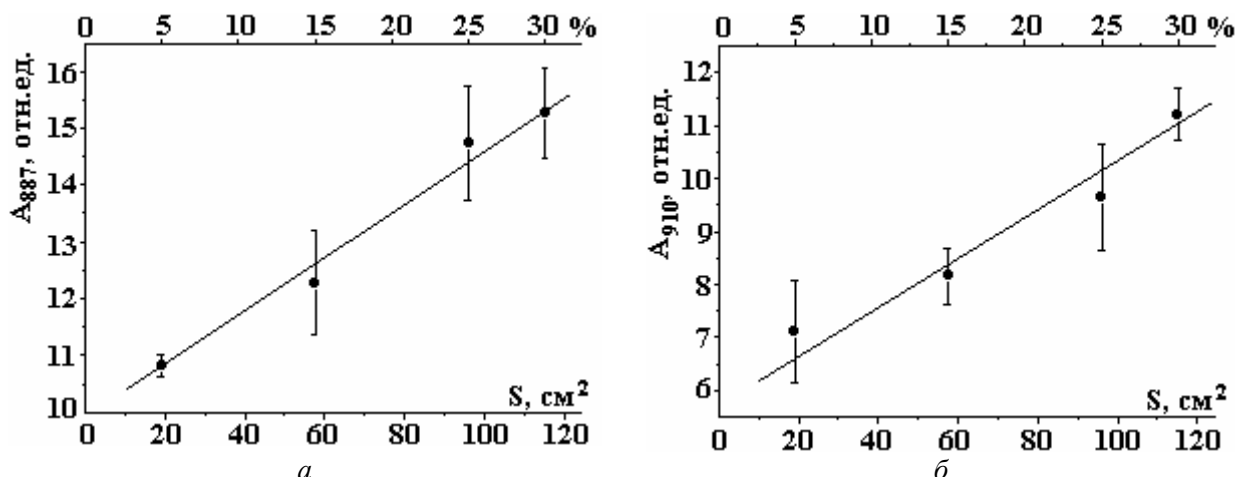


Рис. 3. Оптическая плотность полос поглощения деформационных колебаний двойных связей ВД типа A_{887} (а) и В типа A_{910} (б) на поверхности ПП в зависимости от степени загрузки реактора

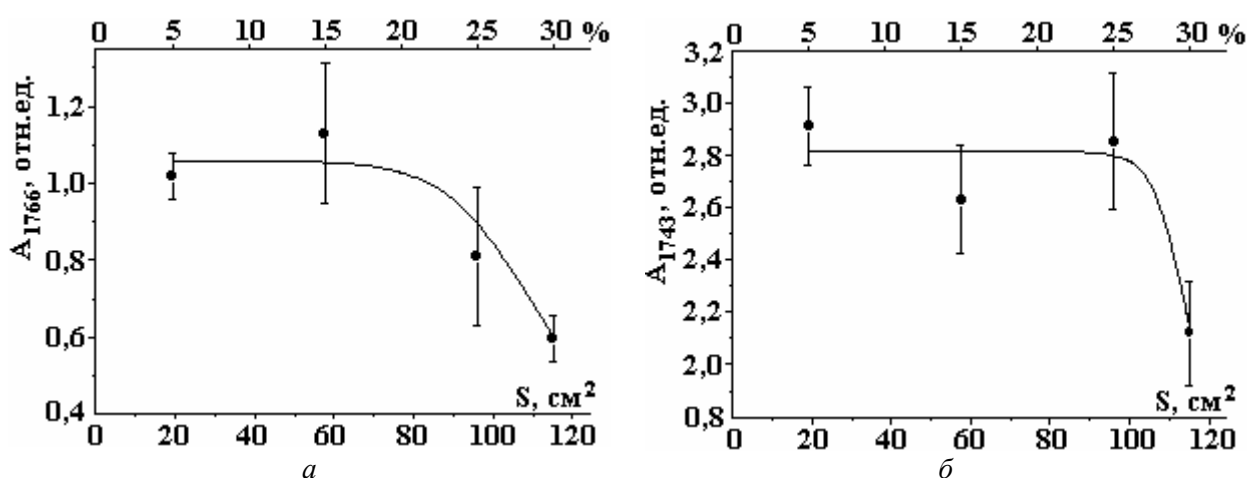


Рис. 4. Оптическая плотность полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп A_{1766} (а) и A_{1743} (б) на поверхности ПП в зависимости от степени загрузки реактора

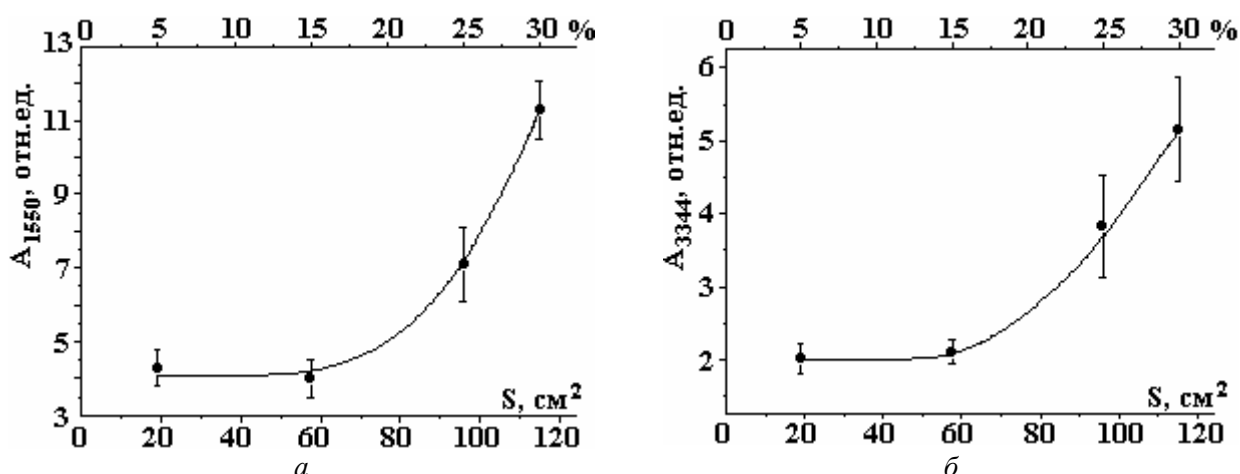


Рис. 5. Оптическая плотность полос поглощения деформационных колебаний A_{1550} (а) и валентных колебаний A_{3344} (б) N-H группы на поверхности ПП в зависимости от степени загрузки реактора

В области действия небольших нагрузок концентрация как кислород-, так и азотсодержащих групп на поверхности остается неизменной (рис. 4, 5). Следовательно, здесь, хотя поток атомов О и снижается, баланс скоростей образования и распада кислородсодержащих соединений сохраняется. Также сохраняется баланс процессов окисления и азотирования поверхности. При степени загрузки выше ~15–20% концентрации ряда кислородсодержащих групп падают, иногда вплоть до исходных значений, происходит их перераспределение, а концентрации азотсодержащих групп соответственно

растут. По-видимому, при таком увеличении количества материала и низком содержании кислорода и паров воды в азоте не обеспечивается занятие всех имеющихся вакансий на поверхности полимера кислородом, а освобождающиеся активные поверхностные центры начинают интенсивно реагировать с азотом. Можно ожидать, что при степени загрузки выше 15% в газообразных продуктах травления будет заметно увеличиваться относительная доля молекул NH_3 . Таким образом, при плазмолизе ПП в азоте наиболее существенные изменения в составе поверхностных функциональных групп и в составе газовой фазы происходят тогда, когда кинетика убыли массы материала от количества загрузки почти не зависит. В этом – одно из отличий эффекта загрузки в азоте по сравнению с O_2 и смесями $\text{O}_2\text{-N}_2$, где при увеличении степени загрузки реактора изменения в составе поверхностных групп и газовой фазы коррелируют с изменениями в кинетике убыли массы полимера.

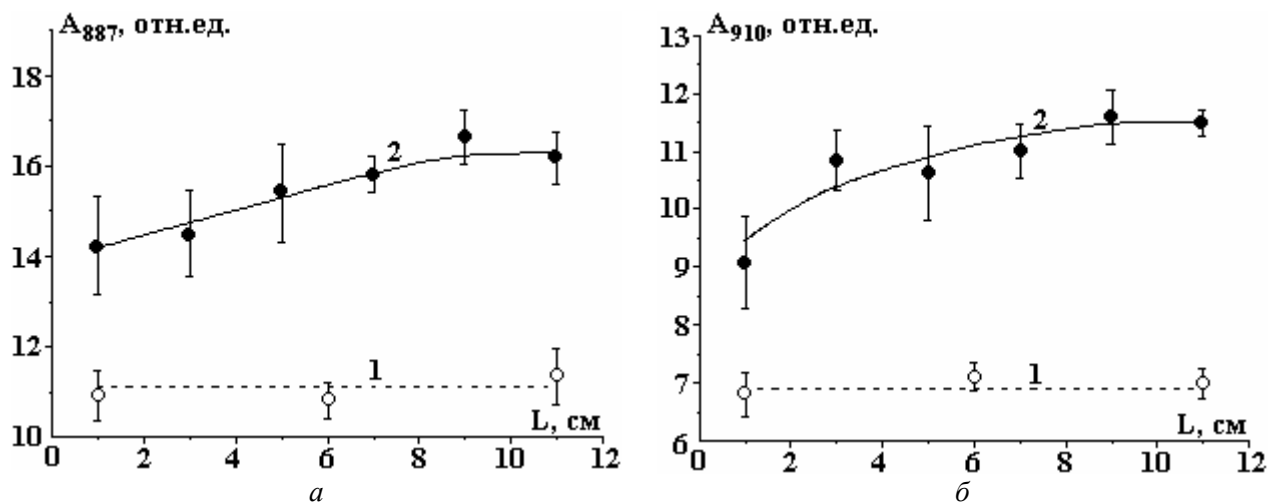


Рис. 6. Распределение оптических плотностей полос поглощения деформационных колебаний двойных связей ВД типа A_{887} (а) и A_{910} (б) на поверхности ПП по длине реактора (1) и ширине образца (2)

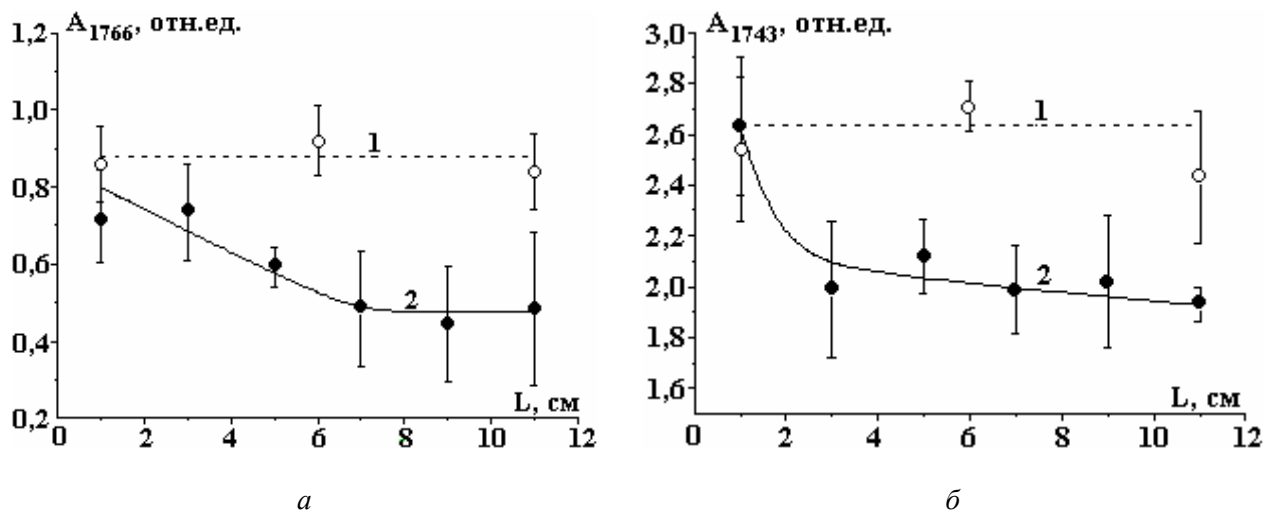


Рис. 7. Распределение оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп A_{1766} (а) и A_{1743} (б) на поверхности ПП по длине реактора (1) и ширине образца (2)

Результаты данных ИК-спектроскопии, которые мы представили выше, являются усредненными по ширине образца. Можно предположить в той или иной мере неравномерное распределение концентраций разных функциональных групп по направлению потока газа (по ширине образца). Существование неоднородности травления, как следствия эффекта загрузки, отмечено в литературе. Детально были исследованы образцы с образующей полимерного цилиндра 2 и 12 см. После экспонирования образец с образующей 12 см разрезали на полоски шириной 2 см. Анализ ИК-спектров каждой из них давал распределение оптических плотностей по образующей образца в целом. Образец с образующей 2 см передвигали вдоль положительного столба. Полученные результаты приведены на рис. 6–8. Действительно, в целом при большой загрузке наблюдается неравномерность в распределе-

нии содержания функциональных групп по ширине образца. Эта неравномерность не может быть связана с изменением потоков активных частиц на поверхность реактора вдоль положительного столба, поскольку при передвижении малого образца вдоль реактора концентрации различных функциональных групп сохраняются. Для оптических плотностей всех полос поглощения распределение относительно центра образца – асимметричное с выходом на постоянное значение ближе к правому краю. Разница в содержании функциональных групп при отличающейся загрузке существует по всей ширине. Данную картину можно объяснить следующим образом. С одной стороны, накопление продуктов деструкции в газовой фазе при перемещении потока газа вдоль образца приводит к растущему взаимному влиянию гетерогенных и объемных процессов, а отсюда – к уменьшению потока активного кислорода на образец. С другой стороны, очевидно, диффузия частично выравнивает концентрацию продуктов в газовой фазе вдоль всего образца. За счет диффузии идет подпитка правого края образца активными частицами кислорода из областей плазмы, где образец отсутствует. Такая возможность была доказана при использовании для обработки ПП в качестве плазмообразующего газа кислорода [6]. Характер распределения концентраций кислород- и азотсодержащих соединений по образцу еще раз подтверждает факт конкуренции процессов окисления и азотирования при деструкции полимера большой площади в разряде азота.

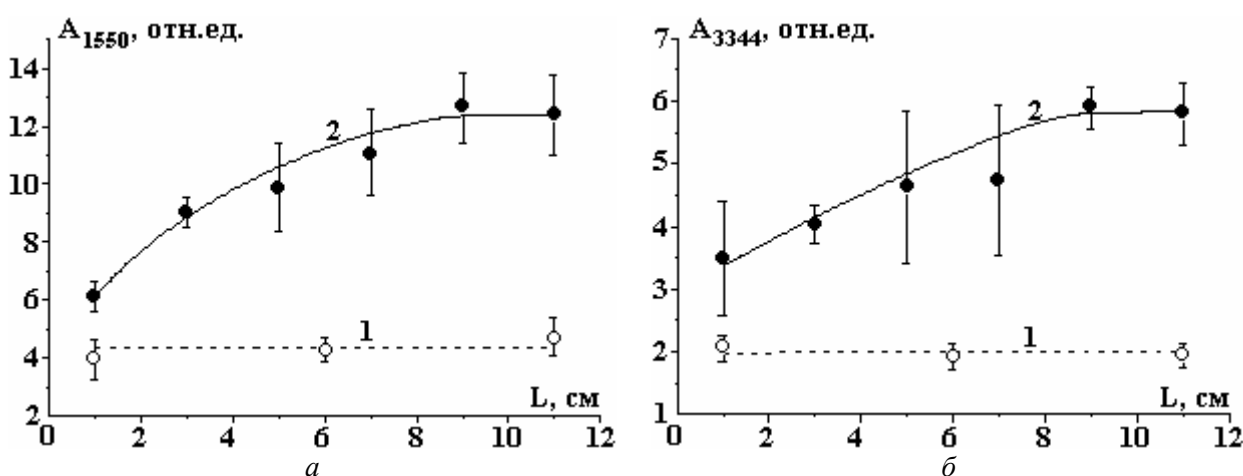


Рис. 8. Распределение оптических плотностей полос поглощения деформационных колебаний A_{1550} (а) и валентных колебаний A_{3344} (б) N-H группы на поверхности ПП по длине реактора (1) и ширине образца (2)

Выводы

При плазмохимическом травлении пленки ПП в азоте проявляется эффект загрузки – с увеличением количества обработанного материала снижаются удельные скорости травления и происходят изменения в составе и содержании функциональных групп на поверхности полимера. Плазма азота является системой, наименее устойчивой с точки зрения загрузочного эффекта, если сравнивать ее с плазмой O_2 и смесью O_2-N_2 . Имеются особенности, существенно отличающие проявление данного эффекта в азоте. Связаны они главным образом с тем фактом, что наряду с азотированием поверхности происходит ее интенсивное окисление. Последнее возможно из-за наличия следов кислорода и паров воды в газе. Рост количества материала приводит к линейному увеличению содержания двойных связей. Очевидно, таким же образом снижаются потоки частиц (атомов O), отвечающих за распад данных соединений. В общем, существует конкуренция процессов окисления и азотирования. При небольших степенях загрузки (менее 15%), соответствующих максимальному изменению в кинетике убыли массы, состав и содержание функциональных групп на поверхности не зависят от количества материала, окисление преобладает над азотированием. При больших степенях загрузки, где кинетические изменения становятся менее существенными, ситуация на поверхности меняется. Кислорода газовой фазы оказывается недостаточно для поддержания окисления всей поверхности, освобождающиеся активные поверхностные центры начинают интенсивно реагировать с азотом. На образце большой площади концентрации двойных связей кислород- и азотсодержащих групп распределены неравномерно по ширине образца. Характер распределения подтверждает гипотезу о конкуренции процессов окисления–азотирования, а также возможность переноса частиц не только потоком газа, но и диффузией. Полученные результаты можно использовать для интенсификации процессов азотирования поверхности полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гриневич В.И., Максимов А.И., Рыбкин В.В., Титов В.А. Исследования процессов в неравновесной окислительной плазме. Теория и приложения. *Известия Вузов. Химия и химическая технология*. 2005, **48**(7), 83–90.
2. Maximov A.I., Gorberg V.L., Titov V.A. Possibilities and problems of plasma treatment of fabrics and polymer materials. In book: *Textile Chemistry – Theory, Technology, Equipment*. New-York: NOVA Science Publishers Inc., 1997. P. 225–245.
3. Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В. Влияние химически реагирующих граничных поверхностей на окислительную деструкцию полиимида в неравновесной плазме. *Химия высоких энергий*. 1995, **29**(1), 60–62.
4. 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 14th International symposium on plasma chemistry*. Prague, Czech Republic, August 2-6, 1999, **II**, 753–757.
5. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А. Влияние гетерогенных химических реакций на свойства плазмы воздуха. *Тез. докл. X конференции по физике газового разряда*. 29 мая–3 июня 2000 г. Рязань. 2000, 99–101.
6. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. Проявление эффекта загрузки в процессах плазмоокислительной деградации полипропилена. *Химия высоких энергий*. 2007, **41**(2), 155–158.
7. Кувалдина Е.В. Эффект загрузки при травлении ткани из волокон полиэтилентерефталата в плазме воздуха. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(2), 60–66.
8. Kuvaldina E.V. Loading effect at oxygen plasma etching of fabric of polyethylene terephthalate monofilament fibers. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(1), 42–46.
9. Kuvaldina E.V. Loading effect at etching of polypropylene films in oxygen-nitrogen plasma. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(2), 138–143.
10. Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Кинетика образования газообразных продуктов при действии плазмы азотно–кислородных смесей на поверхность полипропилена. *Химия высоких энергий*. 2004, **38**(3), 231–233.
11. Збинден Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. М.: Мир, 1966.
12. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. М.: Химия, 1976.
13. Кросс А. *Введение в практическую инфракрасную спектроскопию*. М.: Иностранная литература, 1961.
14. Беллами Л. *Инфракрасные спектры молекул*. М.: Иностранная литература. 1957.
15. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. Взаимодействие активных частиц плазмы кислорода с полипропиленом. *Химия высоких энергий*. 2008, **42**(1), 64–68.

Поступила 02.11.10

Summary

The study of loading effect on the process of low temperature plasma of nitrogen acting on the polypropylene (PP) film surface has been performed. 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). Plasma of nitrogen is the least steady system considering the loading effect in bluness as compared with plasma of oxygen and oxygen – nitrogen mixtures. Appearance of this effect in nitrogen has its substantial features. Intensive oxidation along with nitriding of the polymer surface occurs owing to presence of oxygen and water vapor traces in the gas. Oxidation predominates over nitriding. Composition and content of functional groups in the surface does not depend on material quantity when load extent is less 15%. This range of load corresponds to maximum changes of mass loss rate of PP. A correlation of content of oxygen-containing and nitrogen-containing groups changes in favour of the last vary intensely when load extent is more 15% (changes of mass loss kinetics are unsubstantial). Concentrations of double bonds, oxygen-containing and nitrogen-containing groups distribute un uniformly along sample width if the sample has big dimensions (load extent is 30%). Nature of the distribution confirms the hypothesis about competition of oxidation – nitriding processes and probability of transfer of particles not only by gas flow but also by diffusion. The findings can be used for intensification of nitriding processes of the polymer surface.