

ЭФФЕКТ ЗАГРУЗКИ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ТКАНИ ИЗ МОНОФИЛОМЕНТНЫХ НИТЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА

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

Введение

В случае плазмохимического травления в воздухе ткани из комплексных волокон полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в широкой области параметров разряда проявляется эффект загрузки [1]. Химически реагирующая плазма оказывается системой сильно нелинейной, обладающей многочисленными и разнообразными каналами обратной связи. Газовыделение изменяет свойства плазмы и, как следствие, кинетику целевого процесса. Взаимосвязанное влияние параметров и загрузки сказывается на закономерностях выделения продуктов реакций.

Механизм плазмоокислительной деструкции лавсановой ткани в разряде кислорода и воздуха при малой загрузке реактора во многом подобен [2]. Тем не менее есть существенное отличие – заметное влияние гетерогенных химических реакций в плазме воздуха на концентрацию реагента (атомов кислорода) в газовой фазе.

В работе [3] было показано на примере тканых материалов из различных синтетических волокон, что характер переплетения нитей и поверхностная плотность тканей могут оказывать сильное влияние на скорость плазменного травления. Авторы [4] провели исследование плазмохимической деструкции тканей ПЭТФ разной структуры (отечественной ткани из комплексных волокон и тканей из монофиломентных одиночных нитей итальянского производства разных переплетений и плотности) в разряде кислорода. Результаты показали, что разница в скоростях травления тканей связана с различием в геометрической и эффективной (реальной) поверхности материала, подвергаемого действию активных частиц. Удельные скорости убыли массы, расходования кислорода и образования газообразных продуктов, рассчитанные в соответствии с полной поверхностью волокон для тканей различных структур, хорошо согласуются друг с другом и со скоростью травления пленки ПЭТФ. Необходимо отметить, что эффективная поверхность ткани одной и той же структуры при плазмолизе в кислороде и воздухе в общем случае отличается.

Целью настоящей работы – исследование влияния эффекта загрузки на кинетику стационарного процесса травления и образования газообразных продуктов при действии плазмы кислорода на поверхность ткани из монофиломентных нитей ПЭТФ.

Методика эксперимента

Эксперименты проводили на установке, схема которой представлена в работе [5]. Условия проведения опытов и параметры обработки плазмой те же, что и в работе [1]. Линейная скорость потока газа в одной части экспериментов поддерживалась постоянной и равной 30 см/с; в другой части – менялась от 10 до 100 см/с. Объектом исследования являлась ткань итальянского производства из монофиломентных нитей ПЭТФ с торговой маркой “SAATELENE 6264”. Параметры ткани, определенные на растровом электронном микроскопе “Tesla BS-300”, следующие: диаметр нити – 64 мкм, зазор между нитями – 100 мкм, удельная плотность – 5,83 мг/см². Длину образующей цилиндра из ткани изменяли в пределах 2–18 см. При этом геометрическая площадь обрабатываемого материала увеличивалась от 20,5 до 184 см², а доля поверхности реактора, закрытая тканью, – от 6 до 56%. Как говорилось выше, эффективная поверхность ткани отличается от геометрической. Для малой загрузки реактора (до 10%) при использовании одного и того же плазмообразующего газа эффективная площадь исследуемой монофиломентной ткани ~ в 3,3 раза меньше, чем комплексной, разница в эффективных площадях ткани одной структуры при травлении в разряде кислорода и воздуха ≈ 2 [4].

Убыль массы образцов определяли периодическим взвешиванием на аналитических весах марки WA-34. Точность взвешивания составляла 1·10⁻⁴ г. Состав газообразных продуктов травления,

скорость их образования и расходования реагентов анализировались на масс-спектрометре ИПДО-2А с датчиком РМО-4С.

Обсуждение результатов

Согласно результатам масс-спектральных измерений, при всех условиях эксперимента расходуется кислород, продуктами деструкции являются молекулы CO_2 , CO , H_2O и H_2 .

На рис. 1 для давления 100 Па и тока разряда 80 мА приведены средние скорости убыли массы W , найденные как отношение потерь массы всем образцом к его геометрической площади, а на рис. 2 при тех же условиях – скорости расходования O_2 и образования газообразных продуктов (W_i). Выходы газообразных продуктов на одну реагирующую молекулу O_2 ($\varphi_i = W_i / W_{\text{O}_2}$) представлены на рис. 3. Удельные скорости всех процессов снижаются (для убыли массы ~ в 2 раза при увеличении загрузки в 9 раз), асимптотически приближаясь к постоянному значению. Суммарная мольная доля продуктов в газовой фазе увеличивается от 0,13 до 0,47. Тем не менее выходы газообразных продуктов на одну реагирующую молекулу O_2 остаются постоянными.

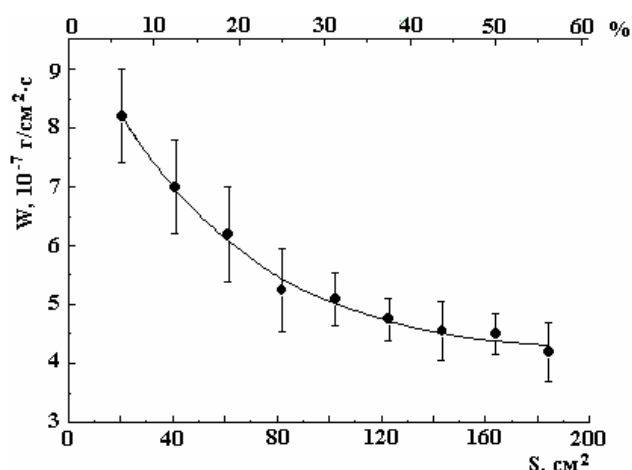


Рис. 1. Скорость убыли массы монофиломентной ткани в зависимости от степени загрузки реактора

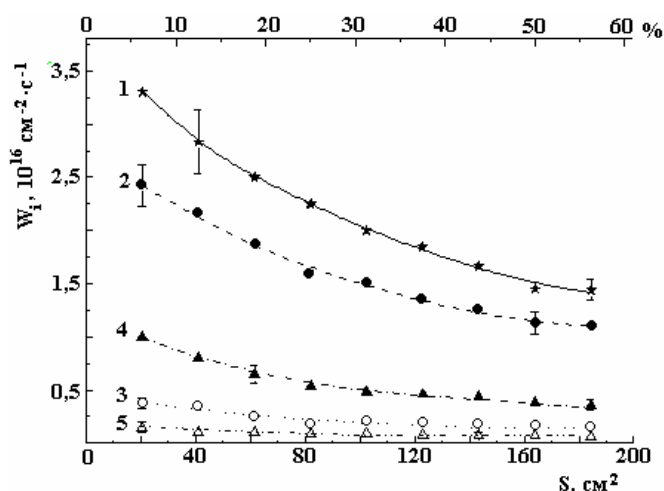


Рис. 2. Скорость расходования O_2 (1) и образования CO_2 (2), CO (3), H_2O (4), H_2 (5) в зависимости от степени загрузки реактора

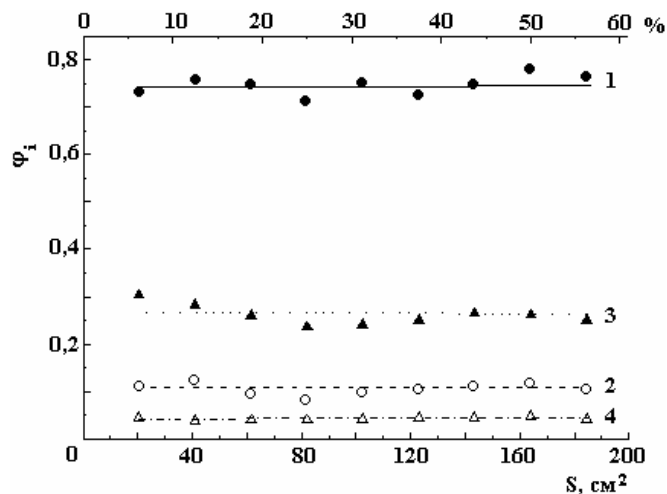


Рис. 3. Выходы CO_2 (1), CO (2), H_2O (3), H_2 (4) на одну реагирующую молекулу окислителя в зависимости от степени загрузки реактора

Эти результаты сравнили с данными, полученными при изучении эффекта загрузки реактора комплексной тканью ПЭТФ в плазме воздуха при тех же параметрах разряда [1]. Такое сравнение корректно, поскольку при малой загрузке закономерности плазмоокислительной деструкции тканей ПЭТФ разной структуры близки, для минимальной одинаковой загрузки (20,5 см²) скорость травления лавсановой ткани в воздухе не намного (~ в 1,5 раза) превышает скорость травления монофиломентной ткани в кислороде.

В плазме воздуха меньшие изменения в составе газовой фазы, определенные по суммарной мольной доле продуктов (от 0,21 до 0,31), приводят к более значительному загрузочному эффекту - удельная скорость убыли массы падает \sim в 5 раз и меняется соотношение каналов деструкции материала в пользу канала с образованием CO и H₂. Даже большое количество обрабатываемого материала (так называемая “большая загрузка”) является меньшим возмущением для плазмы кислорода, чем малая загрузка для плазмы воздуха. Вероятно, такая ситуация связана с тем, что деструкция полимеров при травлении в воздухе – преимущественно плазмоокислительная, и эффект загрузки должен проявляться тем сильнее, чем выше доля продуктов по отношению к реагенту (кислороду). Действительно, при увеличении количества обрабатываемого материала в 8-9 раз в области, расположенной за образцом, отношение суммарного парциального давления продуктов травления к парциальному давлению молекул O₂ выросло от 0,15 до 0,88 в разряде кислорода и от 3 до 14 в разряде воздуха. Одновременно увеличивается мольная доля O₂, расходуемого из газовой фазы на процессы в разряде, – от 0,11 до 0,43 и от 0,52 до 0,71, в кислороде и воздухе соответственно. Кроме того, надо иметь в виду, что по набору частиц и протекающих объемных процессов плазма кислорода – это менее сложная система, чем плазма воздуха, с меньшим количеством каналов обратной связи. Так, например, при моделировании процессов активации газа в плазме низкого давления для определения состава нейтральных частиц рассматривались кинетические схемы, состоящие из 43 и 88 реакций в кислороде и воздухе соответственно [6]. Один из основных химически активных компонентов плазмы кислорода – атомарный кислород. Атомы выступают как источник энергии для инициирования гетерогенных реакций, как химический реагент, способствующий и образованию функциональных окисленных групп на поверхности, и их разрушению (травлению). В разряде воздуха, кроме канала диссоциации O₂ прямым электронным ударом, появляются новые каналы диссоциации, это реакции с участием возбужденных состояний N₂(A³Σ_u⁺) и N₂(B³Π_g). В результате поток атомов O(³P) на стенку реактора уменьшается существенно меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из уменьшения концентрации молекул O₂ в исходном плазмообразующем газе [6].

Картина, складывающаяся при изучении загрузочного эффекта, в некоторых деталях напоминает картину, которую мы наблюдали при исследовании закономерностей деструкции полимеров в смесях O₂ с инертными газами (N₂, Ar). Для разных исследованных пленочных полимеров (ПЭТФ, ПП, ПЭ) при уменьшении содержания кислорода в плазмообразующем газе расходование его в реакциях происходит более интенсивно, а в газовой фазе увеличивается доля продуктов, образование которых требует меньше кислорода (CO и H₂) [7,8]. Скорость этих процессов резко возрастает при содержании кислорода в смеси меньше 10–20%. По-видимому, имеет место конкуренция процессов с участием атомарного и молекулярного кислорода газовой фазы.

Исследован загрузочный эффект в разряде O₂ в широкой области параметров разряда (давлений – от 50 до 200 Па и токов – от 20 до 110 мА) при постоянной линейной скорости потока газа. Данные экспериментов показали сохранение общего эффекта при всех параметрах разряда, а именно: с увеличением количества обработанного материала снижаются удельные скорости убыли массы, расходования кислорода и выделения газообразных продуктов травления. Выходы газообразных продуктов реакций на одну расходуемую молекулу O₂ в пределах разброса данных существенно не меняются.

Эффект загрузки может проявляться как зависимость скорости травления материала от расхода рабочего газа при постоянной площади поверхности этого материала [9]. Как правило, подобного рода зависимости – это кривые с максимумом. Мы провели гравиметрические и масс-спектральные измерения при постоянном давлении (100 Па) и токе разряда (80 мА), изменяя линейную скорость потока газа. Воздействию плазмы подвергались образцы шириной 2 и 18 см, степень загрузки реактора составляла соответственно 6 и 56%. Обозначим их как малая загрузка (МЗ) и большая загрузка (БЗ). Результаты исследований (рис. 4–6) показали, что только для МЗ зависимости всех скоростей от потока газа имеют традиционный характер.

Линейная скорость потока газа отражает время контакта химически активных частиц (ХАЧ) плазмы с образцом. Время контакта τ_k определяется как $\tau_k=l/V$, где l – длина образца в направлении потока газа, V – линейная скорость потока газа. Мы представили полученные данные в полулогарифмическом масштабе в виде зависимостей скоростей процессов от времени контакта (рис. 7, 8). В таких координатах зависимости, полученные для образцов с разной геометрической поверхностью, обобщаются в виде единых кривых с максимумом. Левые ветви кривых соответствуют ситуации, когда время контакта ХАЧ с образцом меньше характерных времен химических реакций и поэтому в значительной мере влияет на скорости исследуемых процессов. Влияние это существенно до тех пор, пока эти времена не сравниваются или пока не начинают играть роль конкурирующие процессы. Для

БЗ во всем исследуемом диапазоне расходов рабочего газа скорости находятся за пределами этого участка. Интересным является тот факт, что положение максимума для скоростей образования разных газообразных продуктов не совпадает. Вероятно, характерные времена химических реакций с образованием этих продуктов различаются. В области справа от максимума определяющим становится накопление продуктов гетерогенных химических реакций в газовой фазе, приводящее к спаду скоростей генерации и потоков на поверхность активных частиц в плазме.

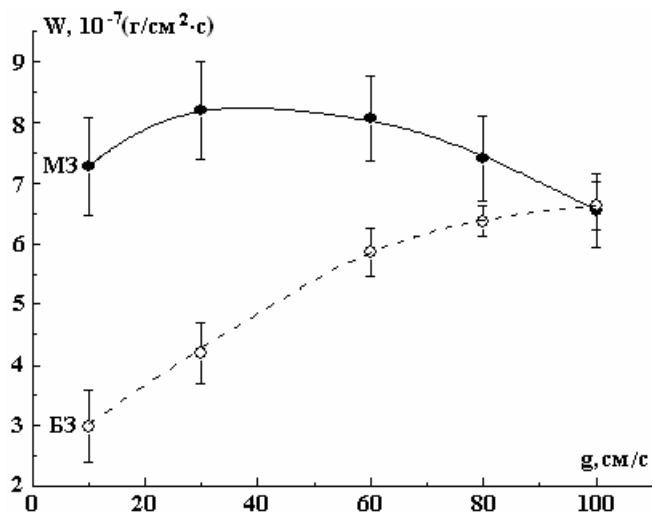


Рис. 4. Скорость убыли массы монофиломентной ткани в зависимости от расхода газа

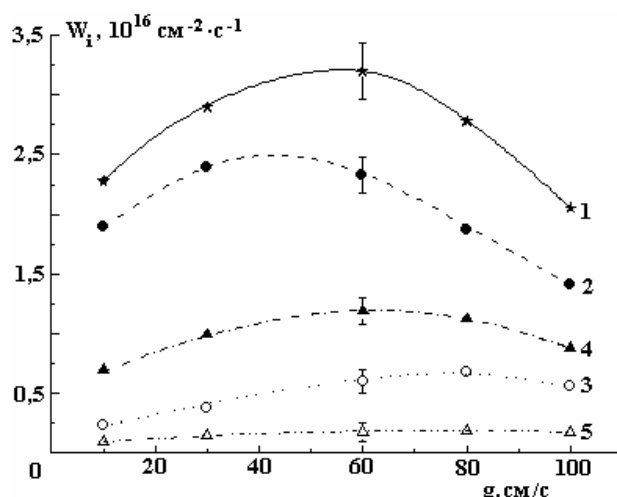


Рис. 5. Скорость расходования O_2 (1) и образования CO_2 (2), CO (3), H_2O (4), H_2 (5) в зависимости от расхода газа при МЗ реактора

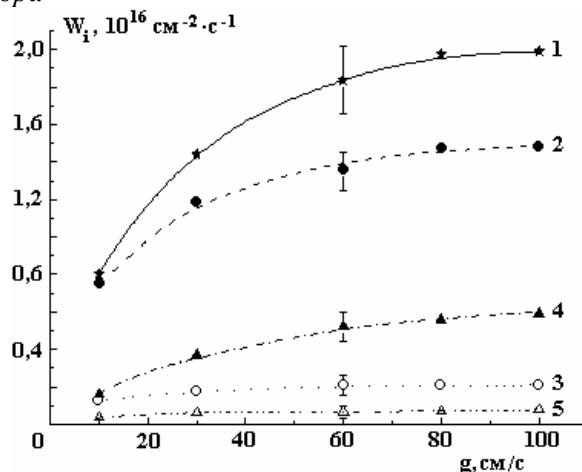


Рис. 6. Скорость расходования O_2 (1) и образования CO_2 (2), CO (3), H_2O (4), H_2 (5) в зависимости от расхода газа при БЗ реактора

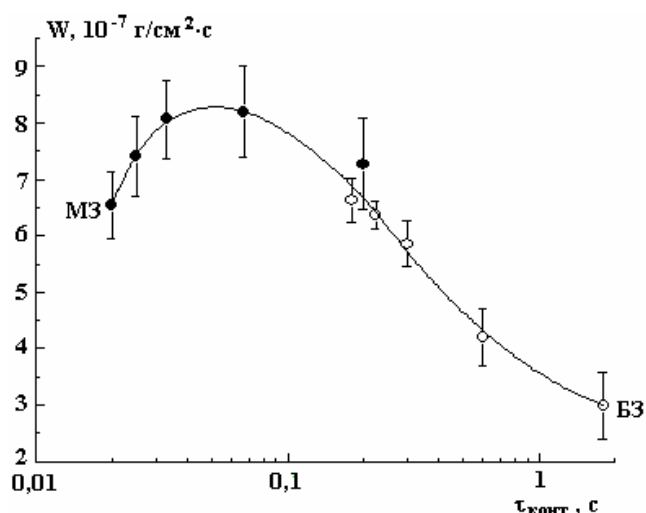


Рис. 7. Скорость убыли массы монофиламентной ткани в зависимости от времени контакта газа с образцом

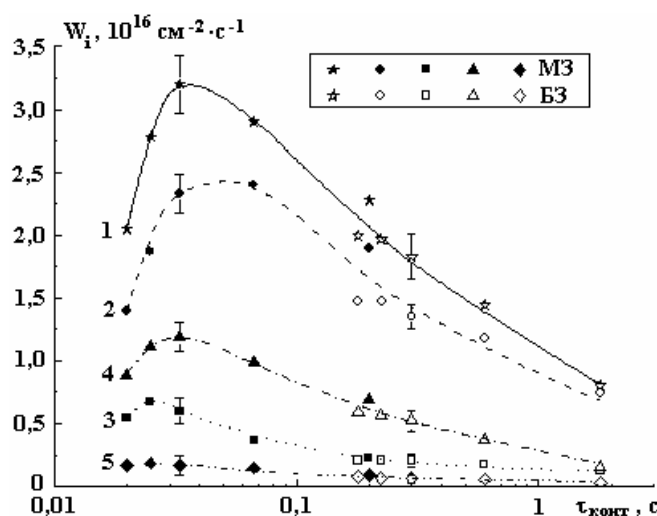


Рис. 8. Скорость расходования O_2 (1) и образования CO_2 (2), CO (3), H_2O (4), H_2 (5) в зависимости от времени контакта газа с образцом

Выводы

При плазмохимическом травлении в кислороде ткани из монофиламентных нитей ПЭТФ в широкой области параметров разряда проявляется эффект загрузки – с увеличением количества обработанного материала снижаются удельные скорости травления, расходования кислорода из газовой фазы и образования газообразных продуктов деструкции ткани. Однако при прочих равных условиях кислородная плазма оказывается более устойчивой к загрузочному эффекту, чем плазма воздуха, – снижение всех скоростей происходит относительно медленнее и соотношение каналов деструкции не меняется. Связано это со следующими причинами: неравновесная плазма O_2 – менее сложная система с меньшим количеством каналов обратной связи; при загрузке изменения в составе газовой фазы по отношению к реагенту в плазме кислорода ниже, чем в плазме воздуха. Можно предположить, что в разряде кислорода накопление продуктов деструкции в газовой фазе хотя и приводит к определенному снижению скоростей генерации и потоков активных частиц на поверхность, но соотношение потоков сохраняется. При временах контакта плазмы с образцом, меньших характерных времен химических реакций, скорости гетерогенных процессов определяются временем контакта. Взаимное влияние гетерогенных и объемных процессов становится заметным лишь при временах контакта плазмы с образцом, превышающих характерные времена химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кувалдина Е.В. Эффект загрузки при травлении ткани из волокон полиэтилентерефталата в плазме воздуха // Электронная обработка материалов. 2008. № 2. С. 60–66.
2. Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т.31. № 6. С. 449–452.

3. Шарнина Л.В., Блиничева И.Б., Менагаришвили С.Д. Кинетика деструкции пленочных и волокнистых материалов в тлеющем разряде // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1990. № 5. С. 107–109.
4. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Титов В.А., Иванов А.Н. Влияние структуры текстильных материалов на скорость их травления в плазме кислорода // Химия высоких энергий. 2000. Т.34. № 6. С. 456–459.
5. Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Максимов А.И., Рыбкин В.В. Исследование температурных зависимостей скоростей травления полиамидной пленки в плазме кислорода // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 5. С. 471–474.
6. 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. М., 2005. С. 130–170.
7. Кувалдина Е.В., Шутов 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.
8. Шутов Д.А., Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Титов В.А. Кинетические закономерности образования газообразных продуктов при действии плазмы аргон – кислород на пленку полиэтилена // Сборник трудов IY Межд. симп. по теор. и прикл. плазмохимии (ISTAPS-2005). Иваново, Россия, май 2005. Т. 1. С. 118–120.
9. Данилин Б.С., Киреев В.Н. Применение низкотемпературной плазмы для травления материалов. М.: Энергоатомиздат, 1987.

Поступила 27.10.08

Summary

The study results of loading effect when acting a low temperature oxygen plasma on the surface of the Italian production fabric from poly(ethylene terephthalate) monofilament threads are resulted. Gravimetric and mass-spectrum techniques were used in this work. Contact time of plasma with the fabric example determines specific rates of heterogeneous processes if it is less then characteristic times of chemical reactions. Mutual influence of heterogeneous and volumetric processes has become appreciable only when contact times exceed characteristic times of chemical reactions. Consequently specific rates of etching, oxygen absorption from gas phase and gaseous products formation decrease when reactor load degree is increased. However correlation of degradation channels does not change. For wide interval of discharge parameters oxygen plasma as compared with air plasma is steadier to loading effect.
