

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ КИСЛОРОДА С НЕКОТОРЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

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

### Введение

Травление полимеров в плазме кислорода широко применяется для модификации их поверхности. Оптимизация процессов травления и модификации требует знания их механизмов и, в частности, констант скорости взаимодействия отдельных химически активных компонентов плазмы с обрабатываемым веществом.

Главными нейтральными химически активными частицами плазмы кислорода могут быть атомы в основном состоянии  $O(^3P)$  и метастабильные молекулы в состояниях  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$  [1, 2]. Основными заряженными частицами являются электроны и ионы  $O^-$  и  $O_2^+$  [3]. УФ-излучение ( $\lambda = 130,4$  нм) связано с высвечиванием 1-го резонансного уровня  $O(^3S)$  [4].

Разделить действие отдельных активных агентов сложно в силу самосогласованности системы. Однако такую процедуру можно осуществить, проводя эксперименты в зоне потокового послесвечения плазмы с использованием отличий в характерных временах жизни различных частиц относительно их гетерогенной гибели на стенках реактора. Выполненные оценки показывают, что концентрации всех компонентов плазмы, за исключением  $O(^3P)$  и  $O_2(a^1\Delta_g)$ , существенно ослабляются.

Область потокового послесвечения кислородной плазмы обычно используют для определения кинетических характеристик взаимодействия атомов  $O$  с материалами. Считается, что молекулы  $O_2(a^1\Delta_g)$  не взаимодействуют с полимерами [5–7]. Доказательства последнего утверждения, на наш взгляд, являются спорными. Наличие лимитирующей стадии, связанной с реакциями атомов  $O$ , не исключает действия других активных агентов плазмы на промежуточных этапах процесса. Молекулярный кислород в основном состоянии  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  может быть реагентом на этапах, следующих за стадией инициирования.

Наиболее распространенное исследование вероятности рекомбинации атомов  $O(^3P)$  на различных поверхностях – метод ЭПР. Однако данных о вероятности гибели атомов кислорода на полимерах, полученных методом ЭПР, немного [8]. В работе [9] была предложена иная методика определения кинетических характеристик взаимодействия атомов кислорода с полимерами, в основу которой авторы положили уравнение непрерывности для потока атомов. В эксперименте измеряли скорость убыли массы образца, при этом путем варьирования параметров разряда меняли концентрацию атомов при постоянстве концентрации молекулярного кислорода. С помощью этой методики определили величины констант скоростей и вероятностей кинетического взаимодействия атомов с поверхностью пленок ПИ [9], ПЭТФ [10], ПП [11], ПЭ [11] и лавсановой ткани [12].

Цель работы – определение кинетических характеристик взаимодействия атомов кислорода с пленкой полиэтилена (ПЭ), а также рядом материалов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с помощью упрощенного варианта методики, предложенной авторами [9].

### Методика эксперимента

Эксперименты проводили на установке, схема которой представлена в работе [9]. Плазма создавалась зажиганием разряда постоянного тока в цилиндрическом реакторе из стекла марки С–49. Давление плазмообразующего газа в реакторе варьировалось от 50 до 300 Па, а сила тока – от 20 до 110 мА. Скорость потока газа была постоянной и равной 30 см/с. Образец располагался в виде кольца шириной 6 см и длиной 9,4 см по образующей на стенке реактора в термостатируемой зоне послесвечения разряда на расстоянии 3 см от него. Температура образца задавалась внешним теплообменником и изменялась от 292 до 353 К. Значение температуры на поверхности образца измерялось с помощью медь-константановой термопары, проходящей по стенке реактора, для минимального возмущения плазмы.

После обработки образец разрезался в направлении потока газа  $z$  на шесть равных отрезков. Измерение скорости убыли массы образца в целом и каждого отрезка в отдельности проводилось путем периодического его взвешивания на аналитических весах WA-34 с точностью до  $1 \cdot 10^{-4}$  г.

Скорость убыли массы рассчитывалась по формуле  $W = \Delta m / (S \cdot \tau)$ , где  $\Delta m$  – изменение массы образца в процессе травления;  $\tau$  – время обработки образца в плазме;  $S$  – площадь образца.

Решение уравнения непрерывности с учетом переноса атомов потоком газа, их радиальной и осевой диффузии и гетерогенной гибели дает следующее выражение для средней по сечению реактора концентрации  $[O_1]$  на расстоянии  $l$  от границы цилиндра, образованного полимером:

$$[O_1] = [O_0] \exp\{1/2(\tau_d/\tau_k) - [(1/2(\tau_d/\tau_k))^2 + k\tau_d]^{1/2}\}. \quad (1)$$

В выражении (1)  $[O_0]$  – усредненная по сечению реактора концентрация атомов на входе в полимерный цилиндр, а константа  $k$  учитывает суммарную гибель атомов как в гетерогенной химической реакции, так и в результате рекомбинации. Диффузионное время  $\tau_d$  и время контакта  $\tau_k$  определяются соотношениями

$$\tau_d = l^2/D, \tau_k = l/V_z, \quad (2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии атомов,  $V_z$  – линейная скорость потока газа.

Полагая, что скорость реакции травления в сечении образца с координатой  $z = l$  есть  $W_l = k[O_1]$ , по данным весовых измерений с использованием выражений (1) и (2) мы определили константу скорости гетерогенной гибели атомов на поверхности исследованных материалов при указанных параметрах разряда (давлении и токе):

$$k = D \cdot t_g^2 \alpha - V_z \cdot t_g \alpha, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – угол наклона прямой  $\ln(W) = f(l)$ .

Вероятность гетерогенной гибели рассчитывалась по формуле

$$\gamma = (2 \cdot R \cdot k) / V, \quad (4)$$

где  $R$  – радиус реактора;  $k$  – постоянная Больцмана;  $V$  – тепловая скорость:  $V = 0,363 \cdot 10^4 \cdot T^{1/2}$ .

#### Объекты исследования

В работе использовался ПЭ высокого давления толщиной 100 мкм.

Материалы на основе ПЭТФ, выбранные для исследования, были следующие: пленка толщиной 35 мкм (ГОСТ 24234-80), ткань итальянского производства из монофиломентных нитей с торговой маркой "SST" и отечественная лавсановая ткань из комплексных нитей, характеризующаяся средней толщиной 124 мкм (ТУ 81476).

Параметры исследуемых в работе тканей, определенные на растровом электронном микроскопе "Tesla BS-300", представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры тканей на основе ПЭТФ

Материал	Диаметр нити, мкм	Зазор между нитями, мкм	Удельная плотность, мг/см <sup>2</sup>
Ткань "SST"	40	20	4,40
Полиэфирная ткань	220*	50	7,20

\*Средний диаметр нити (средний диаметр моноволокна в нити 18,5 мкм).

Соотношение атомных концентраций элементов C:O:H в образцах соответствовало в пределах точности элементного анализа структуре элементарного звена ПЭТФ.

#### Обсуждение результатов

Эксперименты показали, что скорость травления всех исследованных материалов в указанном диапазоне разряда экспоненциально уменьшается с ростом координаты  $z$ . Выборочные результаты отражены на рис 1. Единая экспоненциальная зависимость свидетельствует о том, что по крайней мере с точностью до статистического разброса первичных экспериментальных данных процесс (возможно, и многоканальный) можно описать одним эффективным коэффициентом скорости. Его зна-

чение находится из формулы затухания скорости травления с учетом решения уравнения непрерывности для потока атомов (1).

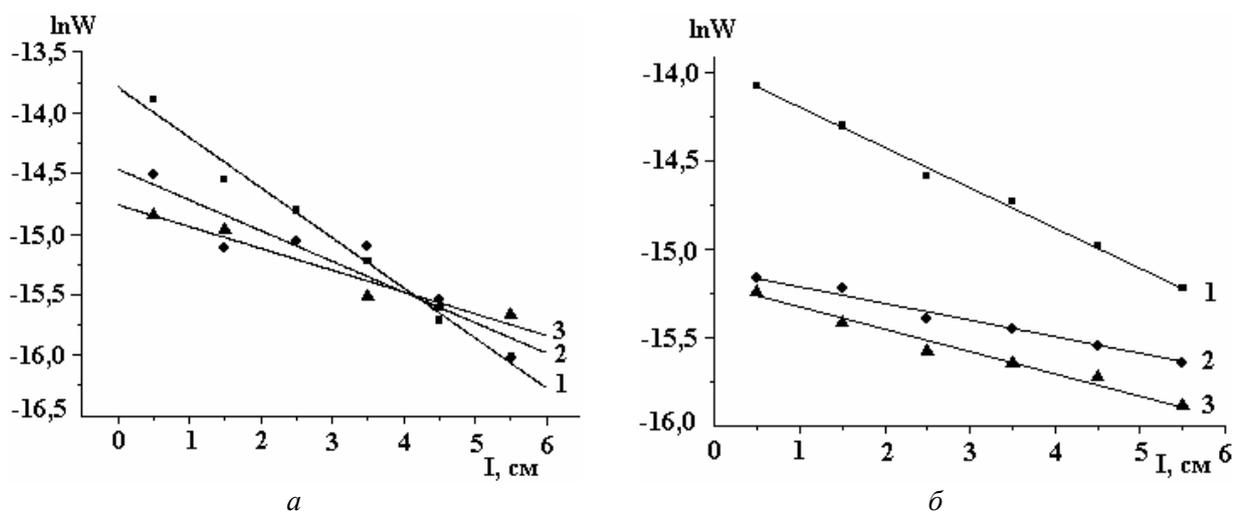


Рис. 1. Изменение скорости убыли массы материала в направлении потока газа:  
 а) пленка ПЭ: 1 –  $P=200$  Па,  $I_p=80$  мА,  $T=333$  К; 2 –  $P=100$  Па,  $I_p=40$  мА,  $T=333$  К;  
 3 –  $P=100$  Па,  $I_p=80$  мА,  $T=313$  К

б) ткань “SST”: 1 –  $P=200$  Па,  $I_p=80$  мА,  $T=333$  К; 2 –  $P=100$  Па,  $I_p=20$  мА,  
 $T=333$  К; 3 –  $P=100$  Па,  $I_p=80$  мА,  $T=323$  К

Данная методика предполагает, что убыль массы определяется только атомарным кислородом и между скоростью убыли массы и потоком атомов на поверхность материала существует прямая линейная связь. При этом возможны три варианта:

- 1) взаимодействие атомов с полимером преимущественно химическое;
- 2) преобладает рекомбинационное взаимодействие;
- 3) химическое и рекомбинационное взаимодействия вносят соизмеримый вклад в гибель атомов.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические характеристики взаимодействия атомов как функции давления плазмообразующего газа при токе разряда 80 мА и температуре материала 333 К (рис. 2), так и функции тока разряда при давлении 100 Па и той же температуре (рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что почти во всех случаях проявляется более или менее выраженная зависимость коэффициентов скоростей и вероятностей от параметров разряда. Таким образом, определенные коэффициенты скорости нельзя назвать константами в том смысле, в котором ими оперирует классическая химическая кинетика.

Полиэтилентерефталат относится к классу ароматических полимеров, которые более устойчивы к действию активного кислорода, чем полиолефины, чьим представителем является полиэтилен. Действительно, полученные результаты показывают, что вероятности гибели кислорода на пленке ПЭТФ в несколько раз ниже, чем на пленке ПЭ.

Остановимся на материалах, используя ПЭТФ, имеющий одинаковое химическое строение, но сильно различающийся по эффективной (реальной) площади. Для пленки, монофиламентной и лавсановой тканей при одинаковой геометрической площади отношение их эффективных площадей составляет 1:4:8 соответственно.

Ранее показано, что в широком диапазоне параметров разряда соотношение скоростей плазмоокислительной деструкции, расходования кислорода из газовой фазы и образования основных газообразных продуктов реакций для этих материалов примерно соответствует отношению их эффективных площадей [13]. Как видно, отношение полученных коэффициентов не соответствует соотношению эффективных площадей. Вероятности гибели атомов на пленке ПЭТФ и ткани “SST” близки между собой, а на комплексной ткани в среднем не выше 5 раз. Коэффициенты для материалов разной структуры в целом по-разному зависят от параметров разряда, то есть их отношение меняется с изменением параметров.

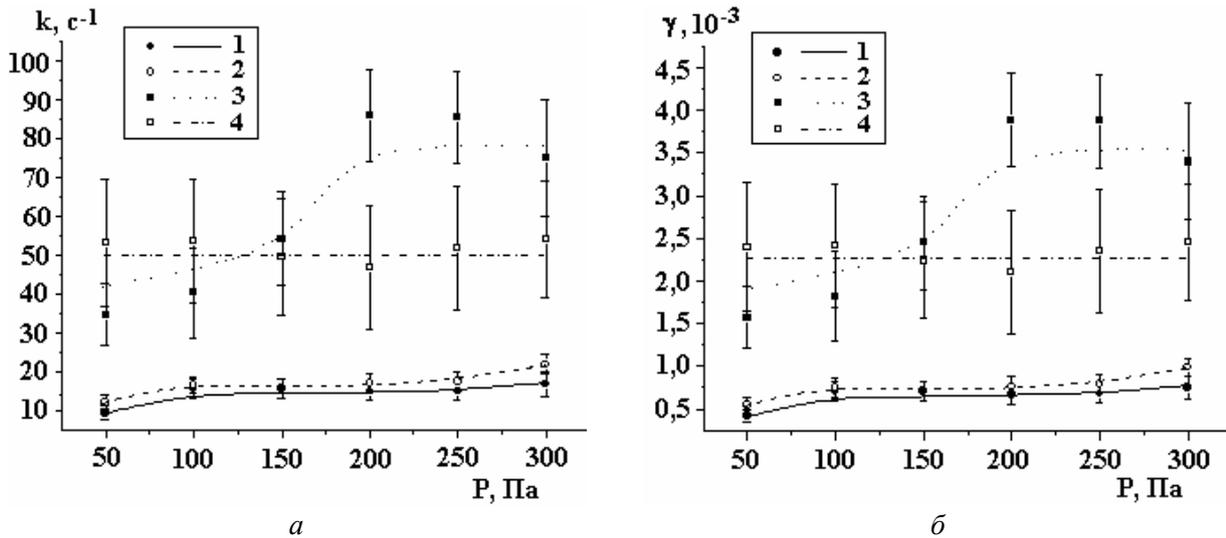


Рис. 2. Константы скоростей реакций взаимодействия (а) и вероятности гетерогенной гибели (б) атомов  $O$  с полимерами в зависимости от давления кислорода ( $I_p=80$  мА). 1 – пленка ПЭТФ; 2 – ткань “SST”; 3 – комплексная ткань; 4 – пленка ПЭ

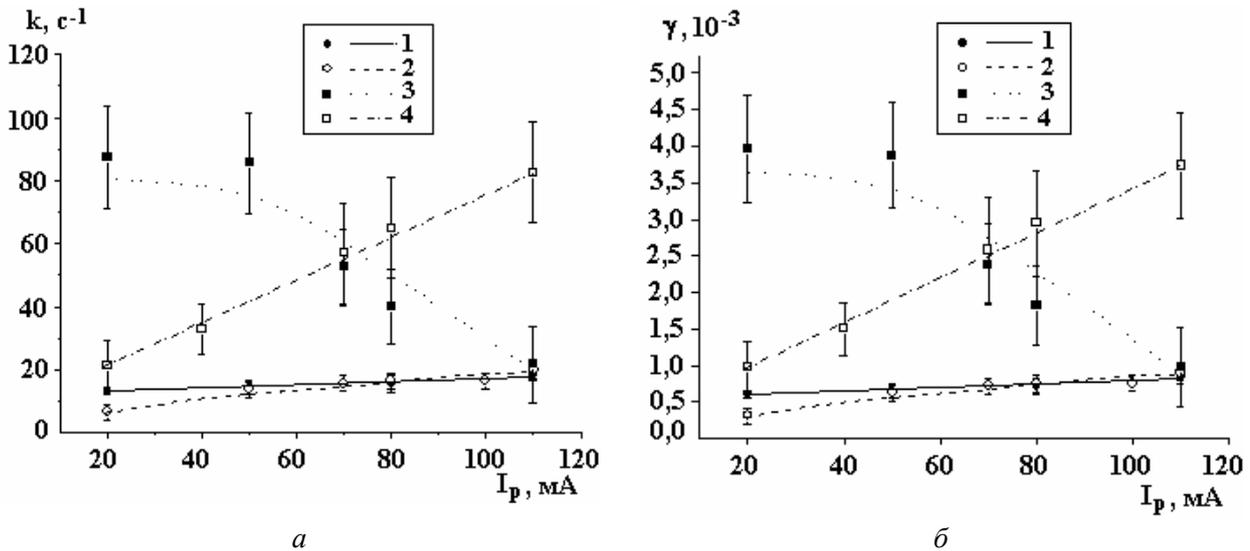


Рис. 3. Константы скоростей реакций взаимодействия (а) и вероятности гетерогенной гибели (б) атомов  $O$  с полимерами в зависимости от тока разряда ( $P=100$  Па). 1 – пленка ПЭТФ; 2 – ткань “SST”; 3 – комплексная ткань; 4 – пленка ПЭ

Проанализировать детально полученные зависимости не представляется возможным. Однако можно предположить следующее. Во-первых, в суммарный процесс взаимодействия атомов с материалами разной структуры существенный вклад вносит рекомбинация атомов на поверхности. Очевидно, на соотношение каналов вероятности гибели атомов должны влиять такие параметры ткани, как размер сквозных отверстий и (или) соотношение диаметра волокна и ширины сквозного отверстия. Возможно, имеет значение и толщина материала. Во-вторых, в условиях потокового послесвечения разряда атомарный кислород не является единственным реагентом, процесс деструкции полимера – многоканальный. Найденные коэффициенты отражают этот многоканальный процесс, то есть являются эффективными и носят оценочный характер. Однако в условиях отсутствия иной информации эти результаты представляют как практический, так и научный интерес.

Мы сравнили найденные коэффициенты гибели кислорода с аналогичными данными, определенными в работах [10–12], в условиях, когда сравнение возможно. Оно показало хорошее совпадение только для лавсановой ткани. Для пленок ПЭ и ПЭТФ результаты наших измерений в среднем выше ~ в 4–6 раз. Возможными причинами такого несовпадения могут быть следующие: 1) неоднородность промышленных полимеров, с которыми мы работали. Их свойства зависят от предыстории материала, наличия возможных добавок, технологии изготовления; 2) влияние состояния стенок ре-

актора на вероятность гибели атомов O на стекле, а значит, вследствие самосогласованности системы, и на вероятность гибели атомов на полимере.

На рис. 3 и 4 представлены коэффициенты скорости взаимодействия атомов кислорода с полимерами как функции тока разряда (рис. 3,а) и температуры материала (рис. 4) для  $P = 100$  Па и  $I_p = 80$  мА. Полученные данные в пределах точности измерений выпрямляются в аррениусовых координатах, что позволило рассчитать эффективную (кажущуюся) энергию активации процесса окислительной деструкции. Результаты расчета приведены в табл. 2 вместе с данными, приведенными ранее.

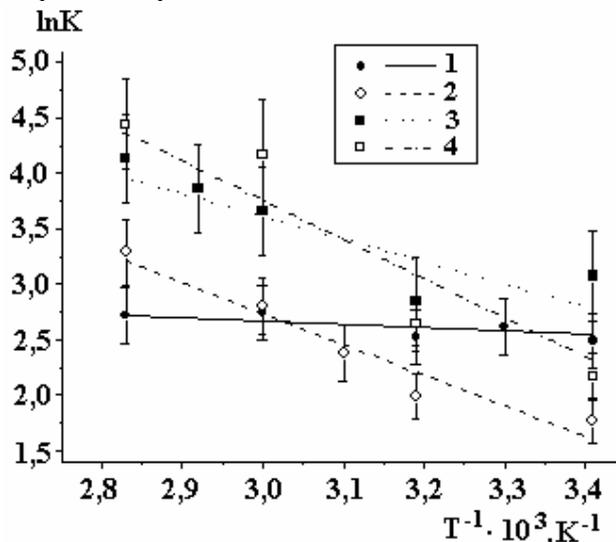


Рис. 4. Константы скоростей реакций взаимодействия атомов O с полимерами в зависимости от обратной температуры ( $P=100$  Па,  $I_p=80$  мА). 1 – пленка ПЭТФ; 2 – ткань “SST”; 3 – комплексная ткань; 4 – пленка ПЭ

Отметим, что представленные  $\Delta E$  гораздо ниже энергий активаций реакций, наблюдаемых при термоокислительной деструкции полимеров, протекающей в квазиравновесных условиях ( $\sim 100$  кДж/моль).

Таблица 2. Эффективные энергии активации ( $\Delta E$ , кДж/моль), наблюдаемые при воздействии послесвечения плазмы кислорода на полимер

Полимер	Пленка ПЭТФ	Ткань “SST”	Полиэфирная ткань	Пленка ПЭ	Литература
$\Delta E$ , кДж/моль	$3,6 \pm 1,2$	$22,3 \pm 2,8$	$16,9 \pm 5,1$	$37,1 \pm 6,5$	Наши данные
	$41 \pm 3$	–	$19 \pm 2$	$21 \pm 2$	[10–12]

Как свидетельствуют данные таблицы, полученные значения энергии активации плазмоокислительной деструкции монофиламентной и комплексной тканей близки между собой, но гораздо выше, чем соответствующая величина для пленки ПЭТФ. Это еще раз подтверждает предположение о том, что структура тканого материала может влиять на соотношение каналов гетерогенной гибели активных частиц.

Энергии активации, полученные разными методами, в пределах ошибки измерений совпадают в случае полиэфирной ткани, отличаются приблизительно в два раза для ПЭ и почти на порядок – для пленки ПЭТФ. Результаты нашей работы показали, что процесс плазменного окисления в потоковом послесвечении разряда нельзя описать одной химической реакцией, он является многоканальным и многостадийным. Изменение температуры образца приводит не только к увеличению доли реагирующих частиц, способных преодолеть потенциальный барьер, как в квазиравновесной химической кинетике, но и меняет соотношение каналов, по которым может протекать реакция. Каждому возможному процессу (каналу) отвечает своя энергия активации, поэтому, во-первых, в общем случае температурные зависимости скоростей могут и не описываться единым уравнением Аррениуса, а во-вторых, кажущаяся энергия активации может зависеть от параметров разряда.

Отклонение от аррениусовой зависимости отмечалось в литературе у ряда материалов, обрабатываемых в неравновесной плазме: ПИ [14], ПЭТФ [15], ПВХ [8, 16, 17], ПММА [18].

Данные работы [11] свидетельствуют о разнице в энергиях активации процесса поглощения  $O_2$  при плазменной обработке ПЭ в экспериментах с сильно отличающимся давлением газа ( $55 \text{ Па} - \Delta E = 26 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ ,  $188 \text{ Па} - \Delta E = 7 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ ).

Следствием таких факторов может быть наблюдаемое различие в энергиях активации, приведенных в табл. 2.

Кроме того, возможной причиной несовпадения коэффициентов скоростей и энергий активации, по данным разных исследований, может быть зависимость вероятности гибели атомов от времени обработки. Так, авторы [19] показали, что коэффициент гибели атомов на пленке ПВХ достигал квазистационарного значения лишь через 3–4 часа обработки, и за это время он уменьшился в три раза.

### Выводы

Процесс окислительной деструкции в активированном кислороде в послесвечении разряда является многоканальным и многостадийным, вследствие чего его эффективные кинетические характеристики ( $k$  и  $\gamma$ ) зависят от параметров разряда. Если описывать эти кинетические характеристики в терминах коэффициентов скоростей реакций атомов  $O$  с материалом, то соответствующие величины в области давлений  $O_2$  50–300 Па и токов разряда 20–110 мА при температуре полимера 333 К лежат в интервале от 6 до 20  $\text{с}^{-1}$  для пленки ПЭТФ и монофиламентной ткани и от 20 до 90  $\text{с}^{-1}$  для пленки полиэтилена и лавсановой ткани.

Температурные зависимости этих коэффициентов слабые. В силу отмеченной многоканальности и многостадийности процесса энергии активации зависят от внешних параметров. Можно ожидать, что в таких условиях (малое тепловыделение, низкие энергии активации) процесс плазменного окисления полимеров должен быть достаточно устойчивым.

Полученные данные позволяют прогнозировать, по крайней мере, по порядку величины скорости деструкции материала в условиях послесвечения и учитывать в первом приближении изменение скорости при удалении материала от зоны генерации активных частиц.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gousset G., Trousseau M., Vialle H., Ferreira C.M. Kinetic model of dc oxygen glow discharge // Plasma Chem. and Plasma Process. 1989. V. 9. № 2. P. 189–206.
2. Максимов А.И., Рыбкин В.В. Реакции образования и гибели метастабильного состояния  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  в положительном столбе тлеющего разряда в кислороде // Журнал прикладной спектроскопии. 1982. Т. 37. В. 1. С. 33–38.
3. Brederlow G. Massenspektrometrische Untersuchungen der aus der positiven Saule von Sauerstoff – glimmentladungen effundierenden und extrahierten // Ann. Phys. 1960. Bd 5. F.7. H.7–8. S. 414–428.
4. Гриневич В.И., Максимов А.И. Травление полимеров в низкотемпературной плазме // Применение низкотемпературной плазмы в химии / Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1981. С.135.
5. MacCallum J.R., Rankin C.T. Reaction of excited oxygen species with polymer films // Macromol. Chem. 1974. V. 175. P. 2477–2482.
6. Cook J.M., Benson B.W. Application of EPR spectroscopy to oxidative removal of organic materials // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 2. P. 2459–2467.
7. Egitto F.D. Plasma etching and modification of organic polymers // Pure and Appl. Chem. 1990. V. 62. № 9. P. 1699–1708.
8. Менагаршвили В.М. Кинетика и механизм взаимодействия активного кислорода с пленками полимеров: Автореф. дис. канд. хим. наук. Иваново, 1990.
9. Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Рыбкин В.В. Константа скорости и вероятность взаимодействия атомарного кислорода с полиимидной пленкой // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 5. С. 475–478.
10. Кувалдина Е. В., Рыбкин В. В., Терехина Е. А., Титов В. А. Вероятность и константа химического взаимодействия атомов кислорода с пленкой полиэтилентерефталата // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 4. С. 359–360.
11. Шикова Т.Г. Физико-химические закономерности взаимодействия низкотемпературной плазмы с некоторыми полимерными материалами: Автореф. дис. канд. хим. наук. Иваново, 2001.

12. Кинетические закономерности травления ткани на основе ПЭТФ в активном кислороде II. Послесвечение плазмы кислорода // *Химия высоких энергий*. 1995. Т. 29. № 3. С. 219–222.
13. 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.
14. Кувалдина Е.А., Любимов В.К., Максимов А.И., Рыбкин В.В. Исследования температурных зависимостей скоростей травления полиамидной пленки в плазме кислорода // *Химия высоких энергий*. 1990. Т. 24. № 5. С. 471–474.
15. Кувалдина Е.А., Рыбкин В.В., Терехина Е.А., Титов В.А. Кинетические закономерности травления полиэтилентерефталата в плазме кислорода // *Химия высоких энергий*. 1994. Т. 28. № 5. С. 422–435.
16. Бровикова И.Н., Менагаришвили С.Д., Рыбкин В.В. Вероятности гетерогенной гибели и тепловые эффекты при взаимодействии атомов кислорода с пленками ПВХ // *Химия высоких энергий*. 1992. Т. 26. № 4. С. 381–382.
17. Менагаришвили С.Д., Рыбкин В.В. Кинетические закономерности травления пластифицированного поливинилхлорида в плазме кислорода и ее потоковом послесвечении // *Химия высоких энергий*. 1994. Т. 28. № 2. С. 187–188.
18. Мокроусов К. Я., Орликовский А.А. Исследование процесса травления ПММА в низкотемпературной плазме // *Труды института общей физики АН СССР*. 1987. Т. 8. С. 115–125.
19. Максимов А.И., Титов В.А. Определение вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода на поверхности пленок поливинилхлорида при их обработке в послесвечении плазмы  $O_2$  // Всесоюзная научно-техническая конференция "Физика и технология тонкопленочных полимерных систем": Тез. докл. Ташкент, 16–18 сент. 1991 г. Гомель, 1991. Ч. I. С. 35–37.

*Поступила 02.11.06*

### **Summary**

Research results of influence of afterglow of low temperature oxygen plasma onto surface of a polyethylene and also of some materials on a poly (ethylene terephthalate) basis are resulted. The simplified variant of a technique resulting in the kinetic characteristics of interaction of atoms  $O(^3P)$  with polymers (rate coefficients and probabilities of heterogeneous decay of atoms) is offered. In basis of this technique lies the equation of continuity for a stream of oxygen atoms and assumption about defining role of atomic oxygen in weight loss of polymer. Wide intervals of gas pressure, discharge current and temperature sample are used. Results show that the oxidative destruction process in activated oxygen in afterglow is multi-channel and multistage that and its kinetic characteristics are effective.

---