На правах рукописи

Овцын Александр Андреевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИКАРБОНАТА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПЛАЗМЕ

02.00.04 – Физическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Иваново - 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химикотехнологический университет»

| Научный | кандидат химических наук, доцент Смирнов Сергей Александрович | | | | |
|---------------------------|--|--|--|--|--|
| руководитель: | | | | | |
| Официальные оппоненты: | Васильева Татьяна Михайловна доктор технических наук, доцент ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт | | | | |
| | (национальный исследовательский | | | | |
| | университет)», департамент химии, профессор | | | | |
| | Пискарев Михаил Сергеевич | | | | |
| | кандидат химических наук, ФГБУН Институт | | | | |
| | синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, лаборатория термостойких термопластов, старший научный сотрудник | | | | |
| Ведущая организация: | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного | | | | |
| | Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук | | | | |

Защита состоится **25 ноября 2019 г. в 13**⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу:

153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, ауд. Г–205. Тел.: (4932) 32-54-33, Факс: (4932) 32-54-33, e-mail: <u>dissovet@isuct.ru</u>

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 10 и на сайте www.isuct.ru по ссылке

https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ightu/dissertacionnyesovety/files/ovcyn_aleksandr_andreevich-27062019/dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «___»____2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Егорова Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Наиболее современным методом изменения поверхностных свойств полимеров является воздействие на них низкотемпературной плазмы. Наряду с экологичностью, основным преимуществом таких процессов перед традиционными химическими методами является то, что плазменному воздействию подвергается только тонкий поверхностный слой, при этом объемные механические, электрофизические свойства обработанного физико-химические И полимера сохраняются. В литературе отмечается, что увеличение количества полимера в реакторе (так называемый «эффект загрузки») может влиять на электрофизические параметры плазмы и, как следствие, на скорости травления и результаты модификации полимеров [1]. Проявления этого эффекта и причины, его вызывающие, изучены крайне слабо. Сказанное и определяет актуальность данной работы. Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 15-42-03124, 16-32-00404).

Степень разработанности Фундаментальные темы. исследования закономерностей процессов, протекающих в системе плазма – полимер, сильно отстают от требований современных технических задач. Это связано с тем, что процессы, протекающие в плазме, являются многоканальными и многостадийными, а физическое состояние плазмы, определяющее ее химическую активность, само зависит от скоростей химических процессов. Поэтому анализ такой системы требует широкого набора экспериментальных данных, включающих сведения о составе плазмы, характеристиках электронов, газовых температурах, кинетике изменений химического состава поверхности полимера, скоростей травления (образования газообразных продуктов) и др. Работ, посвященных исследованиям отдельных аспектов данной проблемы, достаточно много. Ho комплексные исследования практически отсутствуют. Именно такое детальное исследование позволит улучшить понимание механизмов процессов, протекающих при плазмохимической обработке полимерных материалов, и наметить пути оптимального решения технологических задач.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является выявление кинетических закономерностей травления, а также механизмов воздействия низкотемпературной плазмы в потоке кислорода и воздуха на поверхность поликарбоната при различной степени загрузки реактора полимером.

Достижение этой цели осуществлялось путем решения следующих задач.

- Исследование кинетики деструкции поликарбоната: определение скоростей травления поликарбоната (убыли массы), состава и скоростей выделения газообразных продуктов травления при различной степени загрузки реактора и внешних параметрах разряда.
- 2) Оценка влияния внешних параметров разряда (ток, давление) и степени загрузки реактора на состав и свойства поверхности пленок поликарбоната в плазме кислорода и воздуха.
- Экспериментальное исследование электрофизических параметров плазмы кислорода и воздуха (газовые температуры, напряженности электрических полей), взаимодействующей с поверхностью поликарбоната, и их зависимости от внешних параметров разряда.
- 4) Проведение согласованного математического моделирования процессов (включая химические и процессы формирования неравновесной функции распределения электронов по энергиям), протекающих в низкотемпературной плазме кислорода

и воздуха, взаимодействующей с поверхностью поликарбоната, для выяснения механизмов их протекания.

Научная новизна работы. В ходе выполнения работы получены следующие новые результаты:

- Детально изучены кинетические закономерности плазменно-окислительной деструкции поликарбоната (скорости убыли массы, скорости образования газообразных продуктов, состав продуктов) и сопутствующие эффекты модификации его поверхности (физико-химические свойства и состав поверхностного слоя) в плазме кислорода и воздуха при различной степени загрузки реактора и внешних параметрах разряда.
- Впервые получены экспериментальные и расчетные данные по электрофизическим параметрам и составу плазмы кислорода и воздуха, взаимодействующей с поликарбонатом, при различной степени загрузки реактора и внешних параметрах разряда. Показано, что даже при малых степенях загрузки
 5% газообразные продукты деструкции поликарбоната оказывают заметное влияние на энергетическое распределение электронов, кинетику процессов при электронном ударе, концентрации и плотности потоков активных частиц на обрабатываемую поверхность.
- Установлен факт неравномерности (зависимости ряда характеристик поверхности от координаты, направленной по потоку газа) плазмохимической обработки поликарбоната при высокой степени загрузки реактора полимером.
- Предложены механизмы гетерогенного взаимодействия, устанавливающие взаимосвязь между параметрами газовой фазы и результатом плазмохимической обработки поликарбоната в кислороде и воздухе.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты, полученные в работе, расширяют экспериментальную базу для анализа механизмов воздействия окислительной плазмы на полимеры. Данные о влиянии условий обработки на эффекты быть модифицирования могут непосредственно использованы при выборе оптимальных плазмохимического модифицирования полимерных режимов материалов.

Методология И методы исследования. Низкотемпературная плазма, взаимодействующая с поликарбонатом, была исследована несколькими методами, включая: гравиметрические измерения убыли массы полимерного образца, эмиссионную спектроскопию, масс-спектральное исследование состава газовой фазы в процессе травления полимера, измерение электрофизических параметров плазмы при помощи зондовых методов. Также исследовался эффект модифицирования поверхности методами: атомно-силовой микроскопии, ИК спектроскопии НПВО, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Алгоритм самосогласованного моделирования плазмы базировался на совместном решении кинетического уравнения Больцмана для электронов, уравнений химической кинетики для различных типов частиц и уравнений колебательной кинетики для молекул в основном электронном состоянии.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Кинетические закономерности процесса деструкции поликарбоната в плазме кислорода и воздуха (скорости убыли массы поликарбоната, скорости выделения газообразных продуктов деструкции поликарбоната, результаты атомно-силовой микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии и РФЭС пленки поликарбоната).

- 2. Результаты экспериментального исследования параметров плазмы кислорода и воздуха, взаимодействующей с поликарбонатом (температура газа, напряженность электрического поля, приведенная напряженность электрического поля, абсолютные интенсивности излучения плазмы кислорода и воздуха, взаимодействующей с поликарбонатом).
- 3. Влияние газообразных продуктов деструкции поликарбоната на электрофизические параметры плазмы кислорода и воздуха, концентрации активных частиц и их потоки на поверхность реактора.

Степень достоверности И апробация результатов работы. Высокая достоверность результатов работы обеспечивается использованием фундаментальных физических теорий, надежных физико-химических методов исследований, а также верификацией получаемых результатов при сопоставлении экспериментальных данных и данных по моделированию плазмы. Основные положения и выводы диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях: Всероссийская научно-практическая конференция (с международным участием) и школа молодых ученых «Получение и модифицирование синтетических волокон и нитей для инновационных материалов, композитов и изделий» («Волокна и композиты – 2015»),(г. Плёс, 2015 г.), І, ІІ и ІV Межвузовские научно-практические конференции «Актуальные вопросы естествознания», (г. Иваново, 2016, 2017 и 2019 гг.), III Всероссийская Молодежная конференция «Успехи химической физики» (2016 г.), VIII Всероссийская (с международным участием) научно-техническая конференция «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» с элементами научной школы, (г. Казань, 2016 г.), Всероссийская (с международным участием) конференция "Физика низкотемпературной плазмы" ФНТП-2017 (г. Казань, 2017 г.), VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC-2018), (г. Иваново, 2018 г.).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 17 печатных работах, в том числе в 8 статьях (из них 3 в профильных журналах из Перечня рецензируемых научных изданий) и в тезисах 9 докладов на конференциях различного уровня.

Вклад автора заключается в изучении литературных источников, получении комплекса экспериментальных результатов, их обработке, систематизации и анализе. Выбор цели и задач исследования, подготовка публикаций проведены совместно с научным руководителем и соавторами.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованных литературных источников. Общий объем диссертации составляет 113 страниц, включая 38 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 152 наименования.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулирована цель работы, определена научная новизна и защищаемые положения.

В первой главе представлен обзор данных литературы по теме исследований. Обзор проводился по следующим направлениям: 1) Использование плазмы для модификации полимеров; 2) Прикладные эффекты модифицирования, изменения химического состава и структуры поверхностного слоя материала под воздействием плазмы, сведения о кинетике суммарного процесса плазменной деструкции и образования газообразных продуктов реакций; 3) Влияние продуктов деструкции полимера на свойства плазмы;

По результатам анализа литературы были сделаны следующие выводы:

- В литературных источниках практически отсутствуют данные по влиянию газообразных продуктов деструкции полимера на внутренние параметры плазмы при большой степени загрузки реактора
- Отсутствуют данные по анализу возможных каналов влияния газообразных продуктов травления полимера на параметры плазмы и потоки активных частиц на поверхность полимера.

С учетом вышесказанного и была сформулирована цель диссертационной работы.

Во второй главе описаны методики экспериментального исследования и моделирования плазмы.

Разряд возбуждали в потоке кислорода и воздуха при давлении р = 50 –300 Па и токе i = 20 – 110 мА. Линейная скорость потока газа через реактор составляла 30 см/с. Для определения напряженности продольного электрического поля использовали два электростатических зонда, располагавшиеся на оси разряда. Спектры излучения плазмы регистрировали с помощью монохроматора AvaSpec-2048L-2 USB2 в диапазоне длин волн 200–1000 нм. Отбор излучения проводился из осевой зоны с торцевой части разрядной трубки через кварцевое окно. При помощи двух остеклованных термопар медь-константан (диаметром 1,42 и 1,86 мм) определяли газовую температуру на оси разряда. Измеренную температуру сравнивали с вращательной температурой состояний O_2 (b¹ Σ_g^+ , v=0), N₂ (C³ Π_u , v=0) и CO (B¹ Σ^+ , v=1). Измеренные при помощи обоих методов температуры показали хорошее согласие. Поток положительных ионов на стенку определяли по вольтамперной характеристике плоского стеночного зонда.

Функция распределения электронов по энергиям, потоки и концентрации активных частиц в плазме были получены при помощи математического моделирования, включающего совместное решение кинетического уравнения Больцмана для электронов, уравнений химической кинетики и уравнений, описывающих заселенности колебательных уровней основных электронных состояний молекулярных компонентов плазмы.

Образцы поликарбоната марки Lexan 8010 толщиной 250 мкм в виде цилиндров располагались на стенке реактора, температура которой задавалась внешним термостатом UT-2/77. Площадь образцов составляла от 19,5 до 85,5 см², что соответствует 6 – 26,5% внутренней поверхности реактора в области горения разряда.

Скорость убыли массы образцов определяли, периодически взвешивая их на аналитических весах (WA-34).

Состав поверхности полимера исследовали методом Фурье–ИК-спектроскопии НПВО (спектрофотометр "Avatar-360"фирмы "Nicolet"). Элементом НПВО служил кристалл селенида цинка, угол падения луча 42°, с однократным отражением, применяли режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований, разрешение составляло 2 см⁻¹.

Также химический состав поверхности контролировался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для работы использовался источник AlKα (с энергией 1486,6 эВ, Specs) с мультиканальным хемисферическим электростатическим анализатором Phoibos 100. Полученные спектры были корректированы по положению алифатического углерода для энергии 285 эВ.

Шероховатость поверхности полимера находилась методом ACM на участках поверхности размером до 5×5 мкм. Минимальный шаг сканирования 0,006 нм. Использовался полуконтактный режим работы микроскопа марки SolverP47-PRO (фирмы NT-MDT).

Состав газообразных продуктов травления, скорость их образования и расходования реагентов определялись на масс-спектрометре ИПДО-2А. Методика определения скоростей образования и расходования реагентов описана в [2].

В третьей главе показано, что увеличение степени загрузки реактора поликарбонатом приводит к уменьшению его скорости травления (рисунок 1). Скорость убыли массы полимера растет пропорционально току разряда при постоянном давлении газа (рисунок 2). При увеличении давления от 50 до 300 Па скорость убыли массы возрастает в пять раз (при постоянном токе разряда 50 мА). Скорость убыли массы поликарбоната также увеличивалась от 1,8·10⁻⁷ г·см⁻²·с до 3,2·10⁻⁷ г·см⁻²·с в плазме кислорода при увеличении линейной скорости потока газа от 10 до 70 см/с (при токе разряда 50 мА и давлении 100 Па).



Рис. 1. Зависимость скорости убыли массы поликарбоната в плазме кислорода (1) и воздуха (2) от степени загрузки реактора. i = 80 мA, p = 100 Па, v = 30 см/с.



Рис. 2. Скорость убыли массы поликарбоната при обработке в плазме кислорода (1, 2) и воздуха (3, 4). L = 26,5% (1, 3) и 6% (2, 4), p = 100 Па

По температурной зависимости скорости убыли массы определены эффективные энергии активации процесса плазмохимического травления поликарбоната: для плазмы воздуха 15±2 кДж/моль, для плазмы кислорода – 27±2 кДж/моль. Для сравнения, энергия активации процесса плазмохимического травления пленки полиэтилентерефталата в плазме кислорода (p=50 Па, i=80 мA, T <375 K) равна 18±3 кДж/моль [3].

Плазмохимическая деструкция полимера сопровождается образованием летучих продуктов. Масс-спектральные измерения показали, что основными газообразными продуктами являются молекулы СО, H₂, H₂O, CO₂. Причем суммарная мольная доля продуктов составляет 0,11 и 0,09 в плазме кислорода и воздуха, соответственно.

Количество обрабатываемого полимера в ректоре и состав газовой фазы влияют на электрофизические параметры плазмы, взаимодействующей с поликарбонатом. Напряженность электрического поля в плазме определяется балансом скоростей образования и гибели заряженных частиц. Газообразные продукты плазмолиза поликарбоната могут оказывать влияние как на скорости генерации заряженных частиц, так и частоты их гибели. Внесение в плазму кислорода образца полимера относительно малой площади ведет к росту напряженности поля, поддерживающего плазму (рисунок 3), однако дальнейшее увеличение площади полимера (мольной доли продуктов гетерогенных реакций) сопровождается уменьшением напряженности поля. В плазме воздуха напряженность электрического поля почти не зависит от количества полимерного материала в реакторе.

Приведенная напряженность электрического поля незначительно уменьшается с ростом площади обрабатываемого материала в реакторе, что ясно указывает на

изменения в балансе скоростей процессов образования и гибели зарядов (рисунок 4). Наблюдаемое на опыте уменьшение параметра Е/N при переходе от плазмы чистого кислорода к плазме, содержащей молекулярные продукты, по-видимому, обусловлено появлением дополнительных каналов ионизации с более низкими, чем у кислорода, пороговыми энергиями и увеличением роли ступенчатых процессов ионизации. Дальнейший рост приведенной напряженности поля с увеличением степени загрузки реактора полимером связан с увеличением частоты низкопороговых неупругих соударений электронов и снижением эффективности приобретения энергии от поля.







Рис. 4. Приведенная напряженность электрического поля в плазме воздуха (сплошная линия) и кислорода (пунктирная линия), взаимодействующей с пленкой поликарбоната.

В спектрах излучения плазмы были зарегистрированы следующие линии и полосы: линии атомарного кислорода 777,2 нм $(3p^5P \rightarrow 3s^5S^0)$ и 844,6 нм $(3p^3P \rightarrow 3s^3S^0)$, линии водорода 656,2 нм $(3d^2D \rightarrow 2p^2P^0)$ и 486,13 нм $(4d^2D \rightarrow 2p^2P^0)$, полосы первой $(B^3\Pi_g, V' \rightarrow A^3\Sigma^+_u, V'')$ и второй $(C^3\Pi_u, V' \rightarrow B^3\Pi_g, V'')$ положительной системы молекулярного азота, полоса молекулы кислорода 761,9 нм $(b^1\Sigma_g^+, V'=0 \rightarrow X^3\Sigma_g^-, V''=0)$, полосы системы Ангстрема монооксида углерода $(B^1\Sigma^+, V' \rightarrow A^1\Pi, V'')$, гидроксил радикала ОН[•] $(A^2\Sigma, V' \rightarrow X^2\Pi, V'')$, а также монооксида азота $(A^2\Sigma, V' \rightarrow X^2\Pi, V'')$. На рисунке 5 представлены экспериментальные и расчетные интенсивности излучения некоторых из перечисленных выше линий и полос основных компонентов.

При одинаковой вложенной в плазму кислорода мощности температура газа на оси разряда с обрабатываемым полимером ниже, чем в отсутствие образца в реакторе (рисунок 6). Увеличение площади обрабатываемого материала сопровождается уменьшением температуры газа. Внесение в плазму воздуха образца полимера относительно малой площади ведет к росту температуры газа, однако дальнейшее увеличение площади полимера сопровождается уменьшением температуры газа. По данным проведенного математического моделирования было установлено, что основным каналом нагрева газа в плазме кислорода является VT-релаксация колебательно-возбужденных молекул кислорода на атомах $O(^{3}P)$ и реакции с участием молекул $O_2(a^{1}\Delta_{g}, b^{1}\Sigma_{g}^{+}, A^{3}\Sigma)$ и атомов $O(^{1}D, ^{1}S)$ (концентрации которых уменьшаются с ростом степени загрузки реактора полимером). Для плазмы воздуха V-V и V-T релаксация также является основным каналом нагрева.



Рис. 5. Интенсивности излучения основных компонентов плазмы кислорода (1,3,5) и воздуха (2,4). i = 80 мА, p = 100 Па. Точки – эксперимент, линии – расчет. 1, 2 – O(3p³P \rightarrow 3s³S⁰), 3 – O₂ (b¹Σ_g⁺, V'=0 \rightarrow X³Σ_g⁻, V''=0), 4 - N₂ (C³Π_u,V'=0 \rightarrow B³Π_g,V''=3), 5 - OH (A²Σ,V'=0 \rightarrow X²Π,V''=0).



Рис.6. Температура газа в плазме кислорода (пунктирные линии) и воздуха (сплошные линии), взаимодействующей с пленкой поликарбоната, i = 20 (1), 50 (2), 80 (3) и 110 мА (4), p = 100 Па.

Поскольку решающая роль в образовании активных агентов плазмы принадлежит процессам, протекающим под действием электронного удара, для расчета кинетики таких процессов необходимо знание неравновесной функции распределения электронов по энергиям, которая может быть получена численным решением кинетического уравнения Больцмана совместно с решением уравнений колебательной кинетики и химической кинетики. В качестве входных параметров при решении использовались экспериментальные данные по параметрам плазмы и мольным долям компонентов в газовой фазе.

Расчеты показали, что увеличение площади обрабатываемого материала, и, вследствие этого, концентрации продуктов деструкции в плазме кислорода сопровождается уменьшением доли быстрых электронов и средней энергии электронов (рисунок 7). Это приводит к уменьшению коэффициентов скоростей пороговых процессов, включая заселение возбужденных состояний атомов и молекул кислорода. Изменение вида ФРЭЭ при наличии в плазме продуктов гетерогенных реакций обусловлено, по крайней мере, двумя факторами: изменением параметра E/N и набора электронных соударений.

Основными активными компонентами плазмы пониженного давления в кислороде являются атомы и метастабильные молекулы кислорода, а также УФ-кванты, излучаемые атомарным кислородом (λ =130,4 нм) (рисунок 8). Активными частицами плазмы воздуха, вызывающими окисление поверхности полимеров или разрушение кислородсодержащих групп, являются: атомы кислорода, метастабильные молекулы азота и кислорода, колебательно возбужденные молекулы (КВМ) и кванты УФ-излучения NO ($A^2\Sigma$, V' \rightarrow X²П, V'').

Кинетические расчеты позволили определить стационарные концентрации активных частиц плазмы и потоки на поверхность обрабатываемого материала при различной степени загрузки реактора. С ростом площади обрабатываемого материала снижаются концентрации возбужденных атомов кислорода и связанные с ними потоки квантов УФ излучения, однако с увеличением загрузки растет концентрация и плотность потока гидроксил радикалов и потока УФ-квантов, связанного с ним $(A^{2}\Sigma, V' \rightarrow X^{2}\Pi, V'')$. При вероятности химического взаимодействия атомов кислорода с полимером ~10⁻³ такой поток заведомо может обеспечить наблюдаемые на опыте скорости гетерогенных реакций с полимером. Плотность потока УФ квантов, обусловленных излучением OH, составляет ~ 10¹⁴ см⁻²с⁻¹, что соизмеримо с потоком УФ квантов излучения атомарного кислорода.



Рис. 7. Функция распределения электронов по энергиям в плазме кислорода (1,2) и воздуха (3,4) без полимера (1,4) и при загрузке L = 17,3% (2, 3).



Рис. 8. Потоки активных частиц плазмы кислорода, реагирующей с поликарбонатом. Потоки квантов УФ излучения О (1) и ОН (2), O(³P) (3), O₂(b¹Σ_g⁺) (4), O₂(X³Σ_g⁺,V>0)(5), OH[•](6)

Для выяснения механизмов инициирования плазменного окисления поликарбоната были получены временные зависимости скоростей расходования кислорода и образования продуктов с момента возбуждения разряда (рисунок 9).



Рис. 9. Скорости образования газообразных продуктов и расходования кислорода при обработке в плазме кислорода пленки поликарбоната, i = 80 мA, p = 100 Па, площадь поликарбоната: a) L = 3%, б) L = 17,3%.

В первую секунду после включения разряда в плазме основным продуктом является СО. При этом расходования окислителя еще не происходит. Скорее всего СО образуется при распаде карбонатного мостика. Разрушение таких связей возможно за счет физических факторов плазмы: квантов ультрафиолета и ионной бомбардировкой. Т. е. протекают процессы аналогичные фотолизу и радиолизу полимеров.

Результаты расчетов стационарных скоростей образования частиц плазмы, приведенные выше, показывают, что максимальная плотность потока УФ квантов атомарного кислорода на поверхность полимера составляет ~ $1,5\cdot10^{14}$ см⁻²с⁻¹ для плазмы кислорода и $4,2\cdot10^{13}$ см⁻²с⁻¹ для плазмы воздуха. Их сопоставление со скоростями выделения продуктов показывает, что процесс образования СО на

начальной стадии должен иметь цепной характер с длиной цепи не менее 10. Плотности потоков положительных ионов на стенку в плазме кислорода и воздуха близки и составляют ~ $5 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹. Ионы имеют кинетическую энергию от 5 эВ (значение плавающего потенциала), и более 10 эВ может выделиться при их рекомбинации, что достаточно для разрыва практически любых связей в макромолекуле поликарбоната.

Влияние степени загрузки реактора на стационарные скорости образования продуктов и поглощения кислорода в целом аналогично ситуации для нестационарных скоростей: скорость выделения СО падает, а скорости образования других летучих продуктов и расходования кислорода растут (рисунок 10).



Рис. 10. Скорость расходования O₂ (1) и образования газообразных продуктов CO₂ (2), CO (3), H₂O (4) и H₂ (5) при травлении пленки поликарбоната в плазме воздуха (а) и кислорода (б), i = 80 мA, p = 100 Па, T = 328±2 К.

Сопоставление характера изменения потоков активных частиц плазмы и скоростей образования газообразных продуктов, расходования кислорода с ростом степени загрузки реактора и давления газа показало, что они совпадают только для молекул СО и квантов УФ излучения.

Несмотря на снижение потоков активного кислорода на поверхность полимера с увеличением площади обрабатываемого образца, наблюдается рост скоростей поглощения кислорода и выделения СО₂ и H₂O. Вероятными причинами этого может быть изменение механизма инициирования процесса, влияние длинноволнового УФ излучения (280-310 нм), связанного с появлением в реакторе продуктов плазмолиза поликарбоната, ростом потока УФ-излучения, связанного с гидроксил радикалами, а также различные пути развития цепного процесса при плазмоокислительной деструкции полимера.

Состав газообразных продуктов плазмолиза полимера связан с его химическим составом, и, в первую очередь, с составом поверхностного слоя.

Исследование поверхности методом РФЭС показало (рисунок 11), что воздействие плазмы на полимер приводит, с одной стороны, к уменьшению концентрации связей С=О, а с другой, к образованию новых связей С-О. Первое связано с разрушением связей в карбонатном мостике, приводящем к образованию радикальных частиц и выделению СО в газовую фазу. Второе – с взаимодействием активного кислорода с образовавшимися радикальными центрами и образованием новых функциональных групп на поверхности полимера.

Увеличение площади обрабатываемого образца приводит к увеличению концентрации кислорода на поверхности по сравнению с необработанным образцом (таблица 1) и по-разному влияет на интенсивность поглощения (концентрацию)

отмеченных связей. Можно отметить, что с увеличением обрабатываемой площади полимерной пленки уменьшается концентрация гидроксильных групп и карбонильных групп в кетонах и альдегидах, концентрация карбонильных групп в оксиарилкетонах или хинонах увеличивается, а в карбонатном мостике незначительно возрастает (таблица 2).



Рис. 11. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии C1s для поликарбоната необработанного (а) и обработанного в плазме воздуха (б), кислорода (в), i = 80 мA, p = 100 Па.

Таблица 1.

Изменение состава поверхности поликарбоната после обработки в плазме воздуха и кислорода

| Образец | Концентрация основных групп, % | | | | | | | Концентрация атомов, % | |
|------------|--------------------------------|-----------|-----------|-----|------|-------------|------|---------------------------|------|
| | π-π* | CC/ CH | C-O- C | С=О | 0C=0 | -O-(C=O)-O- | СООН | С | 0 |
| Исходный | 0.5 | 75.3 | 15.7 | 4.3 | 4.2 | 0 | 0 | 81.50 | 18.5 |
| L = 6 % | 0 | 65 | 23.4 | 1.8 | 1.6 | 1.8 | 6.4 | 76.2 | 23.8 |
| L = 26,5 % | 0 | 66.3 | 22.5 | 2.0 | 1.9 | 1.6 | 5.7 | 77.0 | 23.0 |

Результаты, полученные методом ИК НПВО, в целом согласуются с данными, полученными с помощью электронной спектроскопии, и дополняют их. Анализ ИК спектров показал, что воздействие плазмы кислорода и воздуха приводит к увеличению поглощения, обусловленного колебаниями связи О–Н, колебаниями связи С=О в различных группировках.

Обработка в плазме приводит не только к изменению химического состава, но и микрорельефа поверхностного слоя полимера. Исследование поверхности методом ACM (рисунок 12) показало, что средняя шероховатость увеличивается от 3,36 нм для исходного образца до 19,85 нм и 6,06 нм при воздействии плазмы кислорода и воздуха соответственно. Более значительные изменения топологии поверхности при воздействии плазмы обусловлены, по-видимому, тем, что аморфная фаза на поверхности поверхности, так же, как и ее окисление, приводит к уменьшению краевого угла смачивания.

Таблица 2.

Изменение состава поверхности поликарбоната после обработки в плазме воздуха и кислорода

| Загрузка реактора, % | Относительная оптическая плотность, приведенная к необработанному образцу [(D _i /D ₁₅₀₀)/(D _i /D ₁₅₀₀) _{исх}] | | | | | | |
|----------------------------|---|-----------------------|--------------|-----------------------|--|--|--|
| | 1650 см ⁻¹ | 1695 см ⁻¹ | 1770 см-1 | 3220 см ⁻¹ | | | |
| Отнесение | C=O | C=O | C=O | | | | |
| | (оксиарилкетоны | (кетоны и | (карбонатный | O-H | | | |
| | и хиноны) | альдегиды) | мостик) | | | | |
| 3 | 1.15 | 1.12 | 0.99 | 3.12 | | | |
| 17,3 | 1.38 | 1.09 | 1.00 | 2.48 | | | |



Рис. 12. Изображения поверхности поликарбоната, полученные методом ACM: а) необработанный образец; б) образец, обработанный в плазме воздуха; в) образец,

обработанный в плазме кислорода

Цитируемая литература:

- 1. Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2012. Т. 55. №. 4. С. 12-20.
- 2. Кувалдина Е.В., Максимов А.И., Рыбкин В.В., Любимов В.К. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 5. С. 422.
- 3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том VIII 1 / Под ред. Лебедева Ю.А., Платэ Н.А., Фортова В.Е. М.: Янус-К, 2005. С. 130.
- 4. Kraus R.G., Emmons E.D., Thompson J.S., Covington A.M. // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2008. V. 46. № 7. P. 734 742.

Заключение

- 1. Установлено, что количество обрабатываемого в реакторе полимера влияет на электрофизические параметры плазмы. Внесение полимера в реактор приводит к увеличению напряженности электрического поля, а также к снижению температуры газа.
- 2. Определены основные газообразные продукты деструкции поликарбоната при взаимодействии его поверхности с кислородсодержащей плазмой. Появление в газовой фазе продуктов деструкции полимера СО, СО₂, H₂O, H₂ приводит к изменению параметров плазмы и, как следствие, изменению скоростей

выделения данных продуктов. С ростом загрузки снижается скорость выделения CO, в то время как скорость выделения остальных газообразных продуктов травления и скорость расходования кислорода увеличиваются.

- 3. При помощи расчета по математической модели показано, что появление в газовой фазе продуктов деструкции поликарбоната влияет на функцию распределения электронов по энергиям в плазме, коэффициенты скоростей с участием электронов, а также потоки различных активных частиц на поверхность поликарбоната, которые могут вызывать изменения в составе и свойствах поверхностного слоя полимера.
- 4. Показано, что воздействие низкотемпературной окислительной плазмы на поверхность полимера приводит к изменениям в составе, поверхностных свойствах и морфологии поверхности полимера. Обработка в плазме ведет к окислению поверхности поликарбоната, появлению новых функциональных групп, возрастает его смачиваемость и шероховатость. Кроме того, предложены механизмы деструкции полимера и образования на его поверхности различных функциональных групп.

Рекомендации по использованию результатов исследования. Полученные результаты могут быть рекомендованы для оптимизации технологических режимов плазмохимической обработки поликарбоната и других полимерных материалов в промышленности.

Перспективы дальнейшей разработки темы. В продолжение развития темы представляется интересным:

- 1. Изучение и выявление конкретных механизмов влияния газообразных продуктов плазмохимического травления полимера на параметры разряда и подсистемы плазмы.
- 2. Построение универсальной самосогласованной математической модели для системы плазма полимер.

Публикации по теме диссертации

Публикации в профильных журналах из перечня рецензируемых научных изданий

- 1. Смирнов, С. А. Кинетические закономерности травления поликарбоната в плазме кислорода и воздуха / С. А. Смирнов, А. И. Артюхов, А. А. Овцын // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 2. С. 52 56.
- Овцын, А. А. Кинетические закономерности плазмохимического травления поликарбоната в плазме кислорода / А. А. Овцын, С. А. Смирнов, А. И. Артюхов, С. А. Шибаев // Химия высоких энергий. – 2017. – Т. 51. – № 3. – С. 244 – 247.
- Шикова, Т. Г. Кинетические закономерности плазмохимического модифицирования поликарбоната в плазме кислорода / Т. Г. Шикова, А. А. Овцын, С. А. Смирнов // Химия высоких энергий. – 2019. – № 4. – С. 320-324.

Статьи в иных журналах и сборниках трудов конференций

 Шибаев, С. А. Кинетические закономерности образования газообразных продуктов при действии плазмы кислорода на поликарбонат / С. А. Шибаев, Д. В. Кадников, С. А. Смирнов, А. А. Овцын // Актуальные вопросы естествознания: материалы I Межвузовской научно-практической конференции, Иваново, 21 апреля 2016 года (сост.: Н. Е. Егорова, Д. А. Ульев). – Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России. – 2016. – С. 21– 23.

- Овцын, А. А. Влияние газообразных продуктов плазмохимической деструкции поликарбоната на напряженность электрического поля в плазме воздуха / А. А. Овцын, С. А. Шибаев, Д. В. Кадников, С. А. Смирнов // Актуальные вопросы естествознания: материалы II Межвузовской научно-практической конференции, Иваново, 12 апреля 2017 года (сост.: Н. Е. Егорова). – Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России. – 2017. – С. 10 – 13.
- Ovtsyn, A. A. Modification of polycarbonate surface in oxidizing plasma / A. A. Ovtsyn, S. A. Smirnov, T. G. Shikova, I. V. Kholodkov // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – № 927. – P. 012038.
- Овцын, А. А. Влияние газообразных продуктов травления поликарбоната на электрофизические параметры плазмы кислорода / А. А. Овцын, Д. В. Кадников, С. А. Смирнов // Прикладная физика. – 2018. – № 1. – С. 19 – 23.
- Шикова, Т. Г. Неравномерность плазмохимического модифицирования поликарбоната при большой загрузке реактора / Т. Г. Шикова, С. А. Смирнов, А. А. Овцын // Актуальные вопросы естествознания: материалы IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Иваново, 25 марта 2019 года / сост.: О. В. Хонгорова, М. Г. Есина. – Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России. – 2019. – С. 150-154.

Тезисы докладов в сборниках трудов конференций

- 1. Овцын, А. А. Кинетические закономерности плазмохимического травления поликарбоната / А. А. Овцын, А. И. Артюхов // Материалы региональной студенческой научной конференции ДНИ НАУКИ-2015 «Фундаментальные науки специалисту нового века» (20 апреля 22 мая 2015 г.), ФГБОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун.-т. Иваново. 2015. Т. 1. С. 34.
- 2. Артюхов, А. И. Модификация поверхности поликарбоната в неравновесной плазме / А. И. Артюхов, А. А. Овцын, С. А. Смирнов // Всероссийская научно-практическая конференция (с международным участием) и школа молодых ученых «Волокна и композиты-2015», 2-5 сентября 2015, г. Плёс. Сборник тезисов докладов. С. 25.
- 3. Артюхов, А. И. Кинетические закономерности травления поликарбоната в окислительной плазме / А. И. Артюхов, А. А. Овцын // Материалы XI Региональной студенческой научной конференции с международным участием "Фундаментальные науки специалисту нового века" (26 28 апреля 2016 г.), Иван. гос. хим.-технол. ун.-т. Иваново. 2016. Т.1. С. 4.
- Ovtsyn, A. A. FTIR characterization of treated polycarbonate / A. A. Ovtsyn, T. G. Shikova, S. A. Smirnov // Plasma Physics and Technology. 2016. V. 3. № 2. P. 87.
- Овцын, А. А. Исследование поверхности поликарбоната, обработанного в неравновесной плазме / А. А. Овцын, А. И. Артюхов, С. А Смирнов, И. В. Холодков // Успехи химической физики: сб. тезисов докладов на III Всероссийской молодежной конференции, 3 –7 июля 2016 г. – М.: Издательство «Граница». – 2016. – С. 107.

- 6. Овцын, А. А. Модификация поверхности поликарбоната в неравновесной окислительной плазме // Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки специалисту нового века» («Дни науки в ИГХТУ 2017») 16 20 мая 2017 г., Иваново: сборник тезисов докладов, С. 40.
- Овцын, А. А. Обратные связи в плазме воздуха, реагирующей с поликарбонатом / А. А. Овцын, Д. В. Кадников, С. А. Смирнов // Всероссийская (с международным участием) конференция "Физика низкотемпературной плазмы" ФНТП-2017: сборник тезисов; - Казань: Изд-во "Отечество". – 2017. – С. 208.
- Кадников, Д. В. Обратные связи в неравновесной окислительной плазме, реагирующей с поликарбонатом / Д. В. Кадников, А. А. Овцын, С. А. Шибаев, С. А. Смирнов // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. VIII Всероссийская (с международным участием) научно-техническая конференция: сборник статей, Казань: Отечество. – 2017. – С. 108.
- 9. Овцын, А. А. Влияние продуктов плазмохимического травления поликарбоната на внутренние параметры плазмы кислорода и воздуха / А. А. Овцын, С. А. Смирнов // VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (10-15 сентября 2018 г., Иваново, Россия): сборник трудов. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2018. С. 127.