

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЫ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Т.Г. Шикова, В.А. Титов, С.А. Смирнов, В.В. Рыбкин

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153460, г. Иваново, просп. Ф.Энгельса, 7. titov@isuct.ru*

Обработка полимерных материалов в неравновесной плазме является перспективным методом модифицирования их свойств и уже сегодня применяется в промышленности. В промышленном реакторе пленочный или текстильный материал непрерывно перемещается через зону плазмы и теплоотвод от него затруднен. Температура материала, определяемая его тепловым балансом, существенно влияет на кинетику гетерогенных плазмохимических реакций: опыт показывает увеличение скоростей с ростом температуры. В такой ситуации для экзотермических реакций возможно появление положительной обратной связи в цепи температура – скорость процесса и, как следствие, развитие тепловой неустойчивости. Поэтому важна оценка мощности источников нагрева материала при плазмохимической обработке. Данные о тепловых эффектах взаимодействия неравновесной плазмы с полимерами сегодня весьма ограничены [1-6]. Целью данной работы была оценка мощности тепловых источников при воздействии плазмы и потокового послесвечения тлеющего разряда в кислороде и в воздухе на пленки полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП).

Эксперименты проводили в цилиндрическом реакторе из стекла радиусом 1.5 см. Тлеющий разряд постоянного тока возбуждали при давлении $p = 50 - 300$ Па и токах разряда $i = 20 - 110$ мА. Линейная скорость потока газа составляла 30 см/с. Образцы промышленных пленок ПЭ толщиной 100 мкм и ПП (толщина 15 мкм) размещали в виде цилиндра радиусом 1.5 см с образующей 3 см на термостатируемой стенке реактора в области положительного столба или потокового послесвечения разряда. В последнем случае пленка полимера находилась на расстоянии 4 см от зоны плазмы. Температура образцов измерялась остеклованной термопарой медь-константан. Термоэдс с момента зажигания разряда и после его прерывания непрерывно регистрировалась на самопишущем потенциометре Н307. Типичные зависимости изменения температуры от времени показаны на рис.1. На основе данных о кинетике нагрева и остывания образца определяли мощность тепловых источников по методике, подробно описанной в работе [2]. Наряду с измерениями кинетики изменения температуры исследовали состав и скорости образования газообразных продуктов реакций (использовался масс-спектрометр МХ-7304), а также измеряли скорости убыли массы полимера и напряженность продольного электрического поля, поддерживающего разряд.

При обработке в области потокового послесвечения в кислороде и воздухе источниками нагрева полимера могут быть лишь гетерогенные процессы: рекомбинация атомарного кислорода, дезактивация электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$, $N_2(A^3\Sigma)$ и тепловой эффект процесса окислительной деструкции. На рис. 2 представлена мощность тепловыделения на поверхности полимера в функции от концентрации атомов $O(^3P)$ на выходе из зоны плазмы кислорода и воздуха. Эти данные не противоречат предположению о том, что тепловыделение связано с гетерогенными взаимодействиями атомарного кислорода. Простые оценки показывают, что дезактивация молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $N_2(A^3\Sigma)$ может дать заметный вклад в тепловыделение на образце лишь при условии, что вероятность этого процесса по крайней мере не ниже вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода или их химических реакций с полимером. Однако имеющиеся в литературе данные о вероятностях гетерогенной рекомбинации атомов O и дезактивации метастабильных электронно-возбужденных молекул кислорода и азота на различных поверхностях опровергают такое предположение. Изменение с параметрами разряда мощности тепловых источников в послесвечении плазмы коррелирует со

скоростью травления пленок (рис. 3). Отмеченные факты приводят нас к выводу, что именно экзотермическая реакция окислительной деструкции является основным источником тепловыделения на поверхности полимера при его обработке в области послесвечения как кислородного разряда, так и разряда в воздухе.

Разогрев обрабатываемого материала в активной зоне плазмы существенно больше, чем в послесвечении разряда (рис. 1б). В некоторых экспериментах мы наблюдали развитие тепловой неустойчивости процесса, когда несмотря на термостатирование стенки реактора температура полимера резко увеличивалась (кривая 2 на рис. 1б). При этом образец деформировался и быстро разрушался. В нашем реакторе такие явления наблюдались, когда пленки полимеров находились в положительном столбе разряда при давлении кислорода ≥ 200 Па и токе разряда ≥ 80 мА.

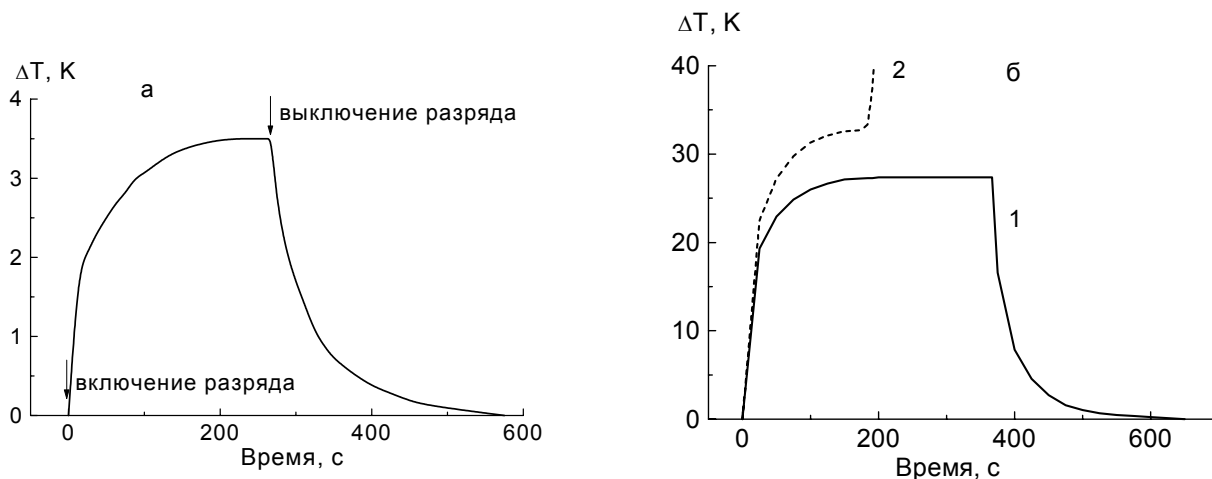


Рис. 1. Изменение температуры образца полипропилена при обработке в послесвечении плазмы (а) и в положительном столбе разряда (б) в кислороде

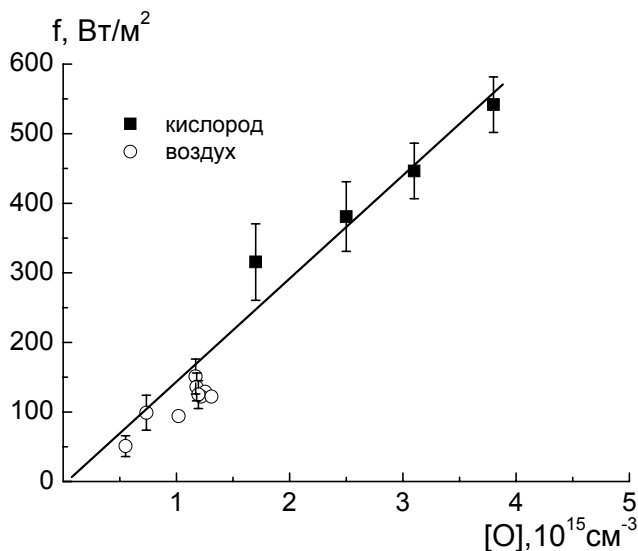


Рис. 2. Плотность мощности тепловых источников на поверхности ПЭ в зависимости от концентрации атомов на выходе из зоны плазмы

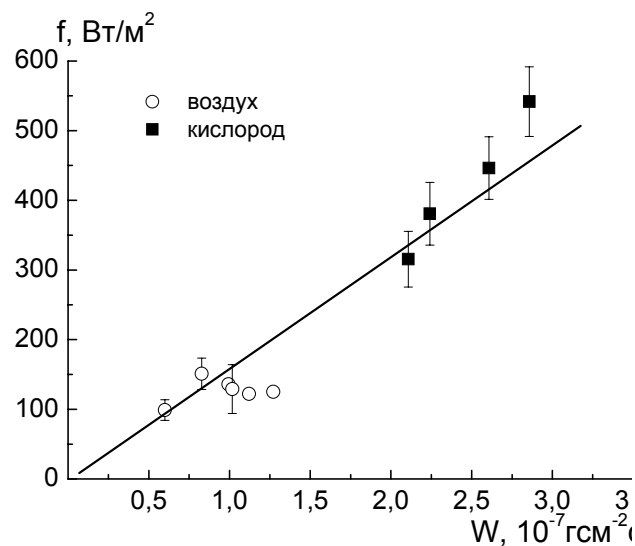


Рис. 3. Плотность мощности тепловых источников в зависимости от скорости травления пленок ПЭ в послесвечении разряда в кислороде и воздухе

Набор источников нагрева полимера в положительном столбе разряда гораздо богаче, чем в послесвечении. Наряду с экзотермической реакцией окислительной деструкции на поверхности происходит электрон-ионная рекомбинация, рекомбинация атомов и дезактивации возбужденных частиц. Кроме того часть энергии, вложенной в плазму, переносится на полимер теплопроводностью газа. В таблице приведены результаты оценок плотности мощности, которая может выделяться на ограничивающей плазму поверхности за счет гетерогенной дезактивации и рекомбинации различных активных частиц плазмы кислорода и воздуха. Расчеты выполнены на основе данных о потоках активных агентов на стенку реактора. Для УФ излучения в плазме воздуха приведена оценка сверху, поскольку использовали максимальные энергии квантов из указанного в таблице спектрального диапазона и предполагалось, что вся эта энергия преобразуется в тепло. В качестве положительных ионов рассматривали O_2^+ и N_2^+ . При этом учитывали только энергию ионизации, но не кинетическую энергию ионов, ускоренных в поле объемного заряда у стенки. Данные таблицы показывают, что, исключая тепловыделение в ходе реакции окислительной деструкции, наибольший вклад в нагрев полимера в плазме кислорода может дать рекомбинация атомов и дезактивация молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. В плазме воздуха соизмеримы вклады рекомбинации атомов $O(^3P)$ и дезактивации колебательно-возбужденных молекул (КВМ) азота.

Таблица

Потоки основных активных компонентов плазмы на стенку реактора и оценки мощности, выделяемой на стенке, при их дезактивации

Компонент	Плотность потока на стенку реактора, $cm^{-2} c^{-1}$		Плотность мощности, выделяемая на стенке, $Вт/м^2$	
	плазма воздуха	плазма O_2	плазма воздуха	плазма O_2
$O(^3P)$	$2.3 \cdot 10^{16} \div 18.3 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{16} \div 50 \cdot 10^{16}$	$92 \div 732$	$160 \div 2000$
$O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$1.6 \cdot 10^{15} \div 9.7 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{16} \div 18.2 \cdot 10^{16}$	$4.17 \div 25.3$	$52.2 \div 475$
КВМ $O_2(X)$	$2.2 \cdot 10^{15} \div 19 \cdot 10^{15}$	$0.5 \cdot 10^{16} \div 2.5 \cdot 10^{16}$	$0.704 \div 6.08$	$1.6 \div 8$
$N_2(a)$	$8.31 \cdot 10^9 \div 1.22 \cdot 10^{11}$	-	$(1.12 \div 16.4) \cdot 10^{-4}$	-
КВМ $N_2(X)$	$1.16 \cdot 10^{17} \div 14.4 \cdot 10^{17}$	-	$53.8 \div 668$	-
Кванты УФ излучения $\lambda=215-350nm$	$2.82 \cdot 10^{12} \div 9.1 \cdot 10^{13}$	$0.4 \cdot 10^{15} - 3.7 \cdot 10^{15}$ $\lambda=130.4nm$	$0.03 \div 0.842$	$6.1 \div 56.4$
Положительные ионы	$2.4 \cdot 10^{13} \div 1.3 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{14} \div 7.3 \cdot 10^{14}$	$0.598 \div 3.24$	$3.48 \div 14.1$

Примечание: расчеты выполнены для условий: $i = 20 - 110$ мА, $p = 50 - 300$ Па, радиус реактора из стекла 1,5 см.

Однако использовать эти результаты для корректного анализа источников нагрева полимера трудно, поскольку вероятности рекомбинации (дезактивации) нейтральных активных частиц на полимерной поверхности могут быть совсем иными, чем на стеклянной стенке реактора. Поэтому для оценки соотношения между вкладом в разогрев полимера теплового эффекта химической реакции и всех остальных источников мы поступили следующим образом. Оценку сверху суммарного потока энергии из плазмы на полимер (прямая 1 на рис. 4) получили, предположив, что вся энергия, вкладываемая в объем плазмы, ограниченный полимером, в конечном счете переносится на поверхность образца. При длине полимерного цилиндра, много меньшей длины положительного столба, такое предположение кажется оправданным. Из рисунка видно, что экспериментальные значения плотности мощности тепловых источников ($f_{эксп}$, прямая 2) примерно в 3 раза выше. Разницу между значениями, отвечающими прямым 1 и 2, можно рассматривать как вклад химической реакции в мощность тепловых источников

($f_{\text{хим}} = f_{\text{эксп}} - f_{\text{плазм}}$, прямая 3). При этом оказывается, что тепловыделение за счет реакции окислительной деструкции превышает сумму всех прочих источников нагрева полимера в плазме. Мы также оценили вклад химической реакции в разогрев полимера, полагая, что ее тепловой эффект в плазме и послесвечении один и тот же, а связанная с ним мощность тепловыделения пропорциональна скорости реакции. Результаты двух вариантов оценок (прямые 3 и 4) близки между собой.

Таким образом, тепловой эффект химической реакции вносит значительный вклад в разогрев полимера и при обработке в положительном столбе разряда. Это следует учитывать при выборе режимов модифицирования полимеров в кислородсодержащей плазме.

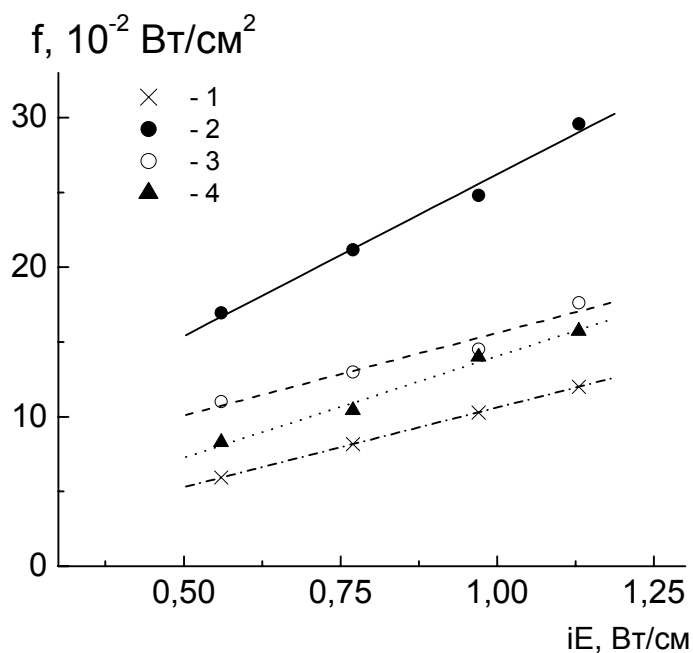


Рис. 4. Мощность источников нагрева на поверхности ПП в плазме кислорода в зависимости от мощности, вкладываемой в разряд.

- 1 - мощность, переносимая на образец из плазмы ($f_{\text{плазм}}$);
- 2 – экспериментально измеренная плотность мощности ($f_{\text{эксп}}$);
- 3 – плотность мощности, выделяемая в гетерогенных реакциях, рассчитанная как разница $f_{\text{хим}} = f_{\text{эксп}} - f_{\text{плазм}}$;
- 4 - плотность мощности, выделяемая в гетерогенных реакциях ($f_{\text{хим}}$), рассчитанная по результатам, полученным в послесвечении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 00-02-17101 и 02-02-06061).

ЛИТЕРАТУРА

1. Менагаришвили В.М. Кинетика и механизм взаимодействия активного кислорода с пленками полимеров // Дисс. ... канд. хим. наук, Иваново, ИХТИ, 1990.
2. Рыбкин В.В., Менагаришвили В.М., Максимов А.И., Менагаришвили С.Д. // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32. № 6. С. 955.
3. Магунов А.Н. // Физика плазмы. 1999. Т. 25. № 8. С. 704-710.
4. Магунов А.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 4. С. 28-31.
5. Лукин О.В., Магунов А.Н. // Микроэлектроника. 1988. Т. 27. № 6. С. 440-447.
6. Магунов А.Н. // Материалы 2-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. (ISTAPC-95). Иваново, 1995. С. 76-78.