

# ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ АЗОТ-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Е.В. Кувалдина, Д. А. Шутов, В.В. Рыбкин, В.А. Титов В.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153460 Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7, rybkin@isuct.ru*

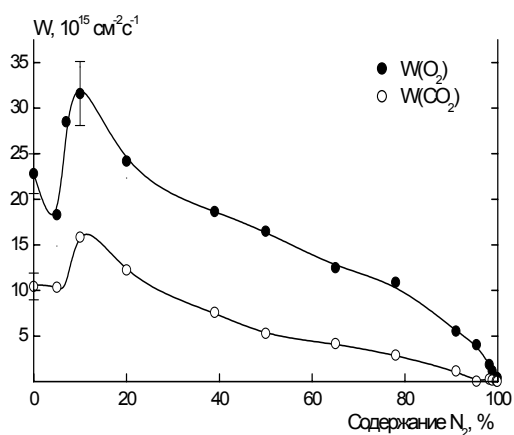
**Введение.** Низкотемпературная плазма газового разряда является эффективным инструментом модификации поверхности полимерных материалов. Выбор и оценка параметров работы плазмохимических реакторов для модифицирования требует учета многих факторов, включающих как процессы генерации активных частиц в газовой фазе, так и их реакции с обрабатываемым материалом. Последние включают в себя целый набор взаимосвязанных процессов, инициируемых разными компонентами плазмы [1]. Результат воздействия на поверхность зависит как от внешних параметров плазмы (давления, тока разряда), так и от сорта плазмообразующего газа.

Для создания на поверхности полимерных материалов кислородсодержащих функциональных групп, что сопровождается, как правило, улучшением гидрофильности, адгезионных свойств по отношению к металлизации и клеевым соединениям, в качестве плазмообразующего газа наиболее часто применяется кислород или воздух. В тоже время смеси азот-кислород практически не исследованы. Целью данной работы являлось исследование кинетики образования газообразных продуктов при действии плазмы смеси  $N_2-O_2$  на поверхность полипропилена в широком диапазоне содержания азота (0-100%). Данные такого рода необходимы для анализа механизмов взаимодействия плазма-полимер.

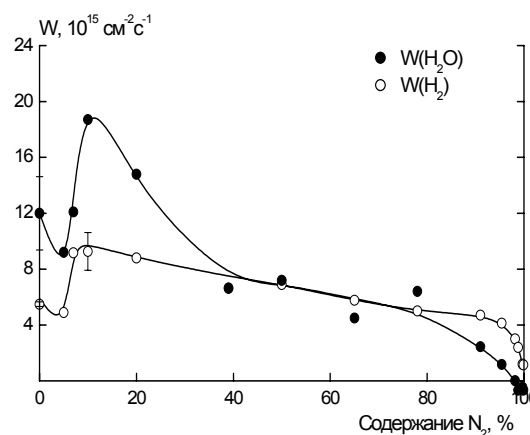
**Экспериментальная часть.** Плазма создавалась путем зажигания разряда постоянного тока в цилиндрическом реакторе ( $R=1.5$  см) из стекла марки С-50. Давление смеси в реакторе составляло 50 Па, линейная скорость потока газа была 30 см/с (н.у.), ток разряда 80 мА, температура образца 343 К. Образцы из изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) площадью  $18.8$  см<sup>2</sup> и толщиной 15 мкм (ПП) и 35 мкм (ПЭТФ) располагались в виде кольца по образующей на стенке реактора в зоне термостатирования, температура которой задавалась внешним теплообменником. Значение температуры на поверхности образца измерялось с помощью медь-константановой термопары, проходящей по стенке реактора. Состав газообразных продуктов реакций, скорость их образования и расходования реагентов анализировали на масс-спектрометре ИПДО-2А. В эксперименте газ из зоны плазмы непрерывно поступал в ионный источник масс-спектрометра через диафрагму диаметром 16 мкм. Система масс-спектрометра калибровалась по чистым газам с регистрацией основных и побочных массовых чисел. Последние учитывались при количественном определении концентрации компонентов. Так, например, в интенсивность сигнала, соответствующего массовому числу  $m/e=32$ , дает вклад не только кислород, но и все кислородсодержащие продукты и т.д. Измерения проводились после установления квазистационарного течения процесса, т.е. когда интенсивности линий всех массовых чисел переставали меняться (~5 мин.). Необходимо отметить, что понятие 100%  $O_2$  и 100%  $N_2$  являются условными. Масс-спектральный анализ показал, что в азоте содержится не менее 0.2-0.3% кислорода. 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.

**Результаты измерений.** Исследования показали, что во всем интервале изменения соотношения компонентов плазмообразующего газа наблюдается расходование кислорода и образование молекул  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  и  $H_2$ . В смесях с мольной

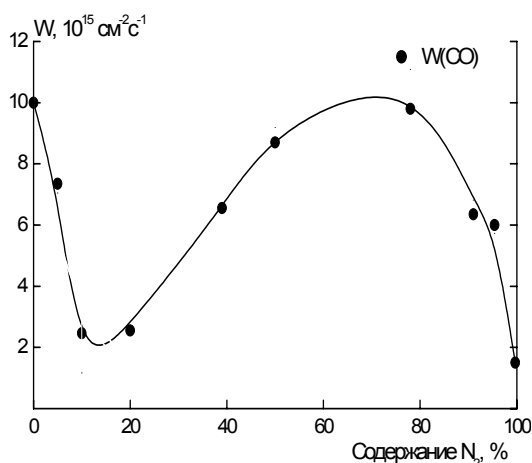
долей азота более 0.95 наблюдается образование молекул аммиака, а в газовой фазе образуются молекулы окиси азота (NO). В пределах возможности измерений образования других продуктов не наблюдается. Найденные скорости образования газообразных продуктов и расходования кислорода для ПП приведены на рис. 1-3.



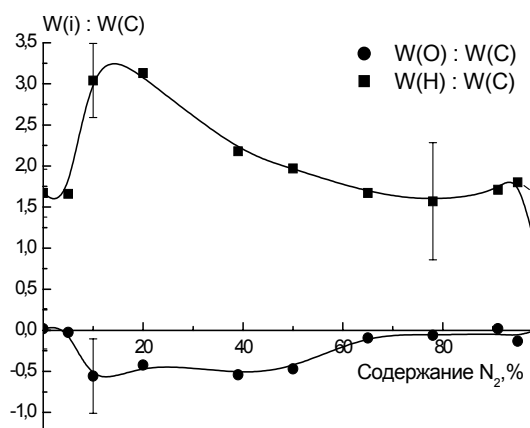
**Рис.1.** Скорости расходования кислорода и образования молекул CO<sub>2</sub>. Полипропилен.



**Рис.2.** Скорости образования молекул H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>. Полипропилен.



**Рис.3.** Скорость образования молекул CO. Полипропилен.

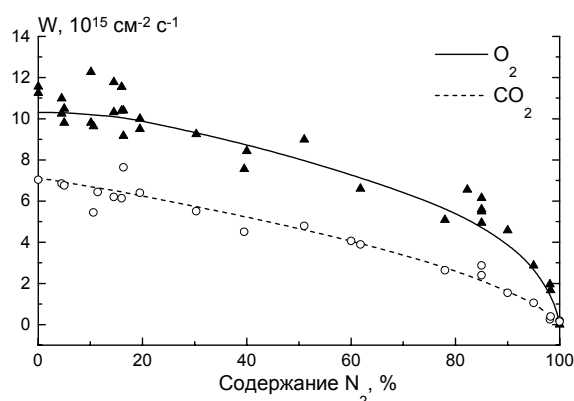


**Рис.4.** Соотношение C:O:H в газообразных продуктах. Полипропилен.

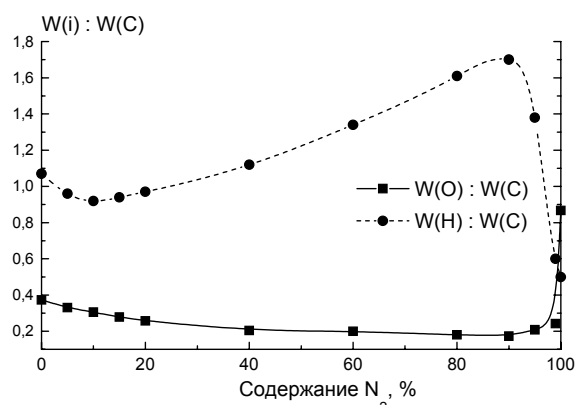
В качественном отношении в диапазоне содержаний азота ~(10-60) % характер изменения скоростей процессов при увеличении содержания кислорода в смеси очень похож на тот, что наблюдается при постоянном токе разряда в плазме кислорода при увеличении его давления. С ростом давления кислорода наблюдается увеличение скоростей образования CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, расходования O<sub>2</sub> и уменьшение скорости образования молекул CO [2]. Несмотря на это сходство, количественные соотношения между скоростями расходования кислорода и образования продуктов не такие. Если в плазме кислорода атомное соотношение C:H в продуктах уменьшается от 3:1 до 2:1 при увеличении давления от 50 до 200 Па, то в данном случае наблюдается противоположная картина (рис.4). Отметим, что соотношение C:H=2:1 отвечает элементному составу элементарного звена ПП. В плазме кислорода скорость его расходования равна скорости его выделения в продуктах, тогда как в плазме смеси газообразные продукты содержат кислорода меньше, чем его расходуется из газовой фазы (рис.4). Эти обстоятельства указывают на то, что действие плазмы кислорода приводит к другому химическому составу модифицированной поверхности полимера. В плазме кислорода и воздуха происходит почти "стехиометрическая"

плазмоокислительная деструкция при относительно высоких давлениях, а при низких давлениях есть основания полагать, что дефицит водорода на поверхности обусловлен процессами образования двойных связей и сшивками. В плазме азот кислородной смеси при содержаниях азота  $\sim(10-60)\%$  происходит накопление кислородсодержащих функциональных групп, степень окисления растет.

Интересным является также факт наличия экстремумов при содержаниях азота  $\sim 10\%$ . Понятно, что первичная причина этого явления связана с изменениями в скоростях генерации активных частиц в объеме плазмы и их потоками на обрабатываемый материал. Но оказывается, что такое развитие процесса в существенной степени обуславливается еще и конкретным полимером, то есть процессами, имеющими место на поверхности. Так, для ПЭТФ изменение состава плазмообразующего газа не приводит к экстремальным зависимостям (рис.5).



**Рис.5.** Скорости расходования кислорода и образования молекул CO<sub>2</sub>. ПЭТФ.



**Рис.6.** Соотношение C:O:N в газообразных продуктах. ПЭТФ.

Атомный состав элементарного звена ПЭТФ характеризуется  $H:C=0.8$  и  $O:C=0.4$ . Только в плазме чистого кислорода это соотношение примерно выполняется. Также как и для ПП увеличение содержания азота до  $\sim 90\%$  приводит к росту содержания кислорода и увеличению дефицита водорода в полимере. При дальнейшем увеличении содержания азота эта закономерность меняется на обратную.

Таким образом, полученные нами данные показывают, что применение азот-кислородных смесей позволяет получать полимерные материалы с более высокими концентрациями кислородсодержащих функциональных групп, чем в плазме кислорода.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. №1. С.103.
2. Титов В.А., Шикова Т.Г., Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2002. Т.36. №5. С.396.