

УДК 537.525

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИКАРБОНАТА В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА

© 2019 г. Т. Г. Шикова<sup>а</sup>, А. А. Овцын<sup>а</sup>, С. А. Смирнов<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, Россия

\*E-mail: sas@isuct.ru

Поступила в редакцию 14.11.2018 г.

После доработки 21.12.2018 г.

Принята к публикации 25.12.2018 г.

Исследованы изменения состава поверхностного слоя поликарбоната марки Lexan 8010 после обработки в положительном столбе тлеющего разряда плазмы кислорода. Показано влияние количества обрабатываемого полимера на кинетику процесса травления и модификации поверхности поликарбоната. Установлено, что увеличение количества обрабатываемого в плазме полимера приводит к изменению состава газовой фазы, концентраций и потоков активных частиц на образец и, как следствие, к изменению состава модифицированного поверхностного слоя поликарбоната.

*Ключевые слова:* поликарбонат, плазма кислорода, потоки активных частиц, модифицирование поверхности, краевые углы смачивания, функциональные группы, шероховатость поверхности

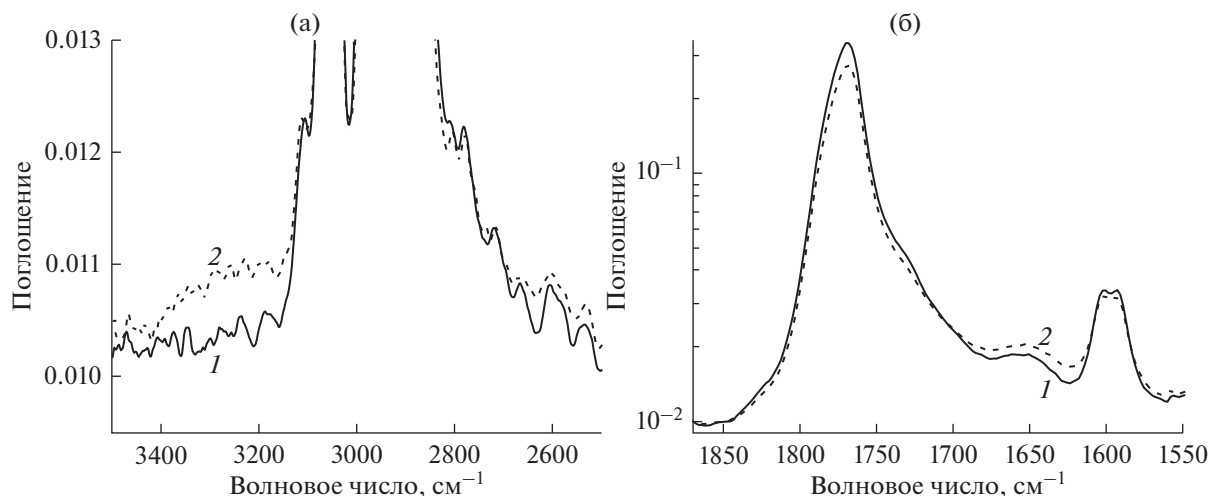
DOI: 10.1134/S0023119319030136

Неравновесная плазма представляет значительный интерес как источник активных частиц для модифицирования поверхности полимерных материалов с целью повышения гидрофильности, придания адгезионных свойств, регулирования транспортных характеристик мембран, улучшения биосовместимости изделий из полимеров [1, 2]. Взаимодействие активных агентов плазмы с полимерами неизбежно сопровождается образованием газообразных продуктов, которые изменяют состав плазмы и набор протекающих в ней элементарных процессов. Такие “химические обратные связи” наблюдаются при обработке в плазме различных материалов [3–5]. Подобный эффект наблюдается и при воздействии плазмы кислорода на пленки поликарбоната [6]. Целью настоящей работы было исследование влияния площади обрабатываемой в плазме кислорода пленки поликарбоната на поверхностные свойства полимера.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы пленки поликарбоната (ПК) марки Lexan 8010 толщиной 250 мкм размещали по образующей на термостатируемой стенке цилиндрического стеклянного реактора диаметром 3 см в зоне положительного столба. Площадь образцов поликарбоната в реакторе изменялась в пределах от 9.22 до 83.6 см<sup>2</sup>, что соответствовало сте-

пени загрузки реактора полимером ( $L$ ) 2.9 и 26.1%. Состав газообразных продуктов травления, скорость их образования и расходования реагентов анализировали на масс-спектрометре ИПДО-2А. Топография поверхности ПК исследовалась методом атомно-силовой микроскопии, использовался электронный микроскоп типа “Solver 47 Pro”. Химический состав поверхностного слоя исследовали методом Фурье–ИК-спектроскопии НПВО. Использовали спектрофотометр фирмы “Nicolet” типа “Avatar-360”. 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<sup>-1</sup>. Химический состав поверхности поликарбоната определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для работы использовался источник AlK $\alpha$  (с энергией 1486.6 эВ, Specs) с мультисканальным хемисферическим электростатическим анализатором Phoibos 100. Полученные спектры были скорректированы по положению алифатического углерода для энергии 285 эВ. Для степени загрузки реактора более 8% измерения состава поверхности проводили в трех разных точках на поверхности образца и усредняли.



**Рис. 1.** ИК спектр пленки поликарбоната (а) в области валентных колебаний связи O–H и (б) в области валентных колебаний связи C=O. 1 – исходный образец; 2 – обработанный в плазме кислорода. Ток разряда 80 мА, давление газа 100 Па, степень загрузки реактора полимером 2.9%, время обработки 300 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка пленок поликарбоната в кислородсодержащей плазме приводит к изменению состава поверхностного слоя. Исследование образцов методом ИК спектроскопии НПВО показало, что в результате обработки в плазме кислорода наибольшие изменения происходят в области валентных колебаний связи O–H ( $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний связи C=O в различных группировках ( $1625\text{--}1860\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 1).

Воздействие плазмы приводит к незначительному уменьшению оптической плотности в максимуме полосы поглощения связи C=O в карбонатном мостике ( $1770\text{ см}^{-1}$ ) и увеличению поглощения, обусловленного колебаниями связи O–H ( $3220\text{ см}^{-1}$ ), колебаниями связи C=O в кетонах или альдегидах ( $1695\text{ см}^{-1}$ ), в оксиарилкетонах или хинонах ( $1650\text{ см}^{-1}$ ) [7].

Увеличение площади обрабатываемого образца по-разному влияет на интенсивность поглощения (концентрацию) отмеченных связей. В табл. 1 приведены результаты измерений оптических плотностей на указанных выше волновых числах, отнесенные к оптической плотности на волновом числе  $1500\text{ см}^{-1}$ , соответствующем мак-

симуму полосы поглощения колебаний связи C–C в ароматическом кольце, и приведенные к необработанному образцу. 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.

Результаты ИК спектроскопии в целом согласуются с результатами исследования поверхности методом ЭСХА. Электронная спектроскопия показывает увеличение содержания кислорода в поверхностных слоях обработанного полимера по сравнению с исходным. При увеличении площади образца также наблюдаются разные тенденции в изменении концентраций различных функциональных групп. Кроме этого, с увеличением загрузки реактора отмечается снижение общей концентрации кислорода в поверхностном слое полимера (рис. 2 и табл. 2).

Уменьшение концентрации связей C=O и O–C=O, отмеченное при анализе поверхности ПК методом электронной спектроскопии, и проявляющееся в меньшей степени снижение опти-

**Таблица 1.** Изменение оптической плотности в областях колебаний кислородсодержащих функциональных групп после обработки в плазме кислорода

Загрузка реактора, %	Относительная оптическая плотность, приведенная к необработанному образцу			
	$1650\text{ см}^{-1}$	$1695\text{ см}^{-1}$	$1770\text{ см}^{-1}$	$3220\text{ см}^{-1}$
2.9	1.15	1.12	0.99	3.12
17.9	1.38	1.09	1.00	2.48

ческой плотности на волновом числе  $1770 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое при исследовании образцов методом ИК спектроскопии, обусловлено разрушением собственных карбонильных групп, входящих в элементарное звено полимера. При воздействии плазмы на образец состав поверхностного слоя определяется соотношением скоростей деструкции полимера, сопровождающейся разрушением функциональных групп и образованием летучих продуктов, и окисления поверхности, приводящего к образованию новых кислородсодержащих групп.

Масс-спектральное исследование состава газовой фазы показало, что основными продуктами деструкции поликарбоната в плазме кислорода являются молекулы  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  (рис. 3). В случае загрузки реактора 2.9% при включении разряда с максимальной скоростью выделяется окись углерода (рис. 3а). Начальная скорость образования  $\text{CO}$  выше, чем скорость поглощения кислорода из газовой фазы. Выделение окиси углерода и водорода происходит без химического участия кислорода. В этом случае образование молекул  $\text{CO}$  возможно только при распаде карбонатного мостика, что и приводит к снижению концентрации карбонильных групп. Отрыв атомов водорода и разрушение связей  $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$  может инициироваться "физическими" факторами плазмы кислорода: квантами вакуумного ультрафиолета и ионной бомбардировкой. То есть протекают процессы, аналогичные фотолизу и радиолузу полимеров. В работе [8] рассматривается возможный механизм фотоокислительной деструкции поликарбоната под действием УФ излучения, основными газообразными продуктами которого являются окись и двуокись углерода. Эти газы образуются при декарбонилировании первичных макрорадикалов.

Исследование методом ЭПР спектроскопии процесса воздействия УФ излучения на поликарбонат [9], показало, что в результате разрыва карбонатных групп образуются феноксильный и фенильный радикалы, и выделяются  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в соотношении 2 : 1.

Возможность инициирования деструкции поликарбоната путем отрыва атома водорода в метильной группе, образования пероксидного радикала и

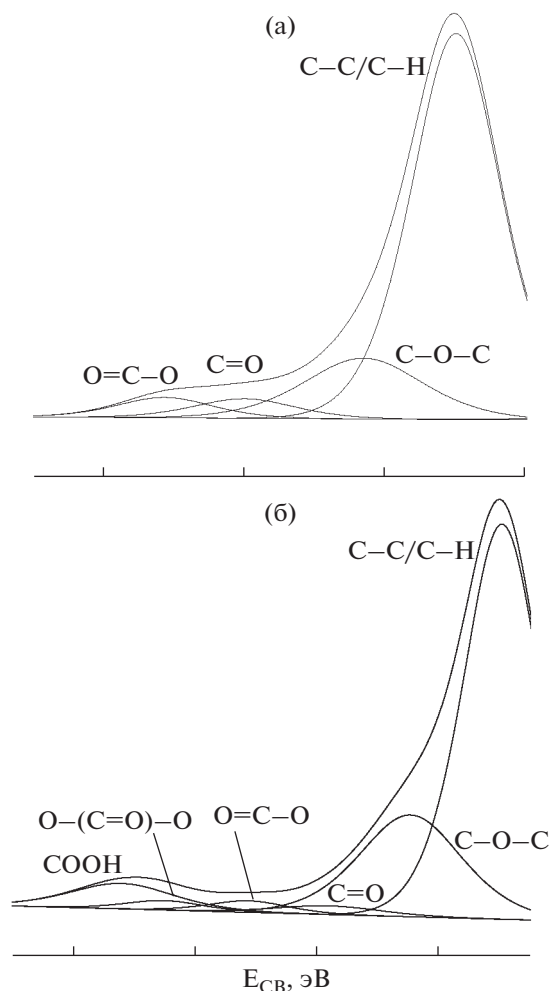


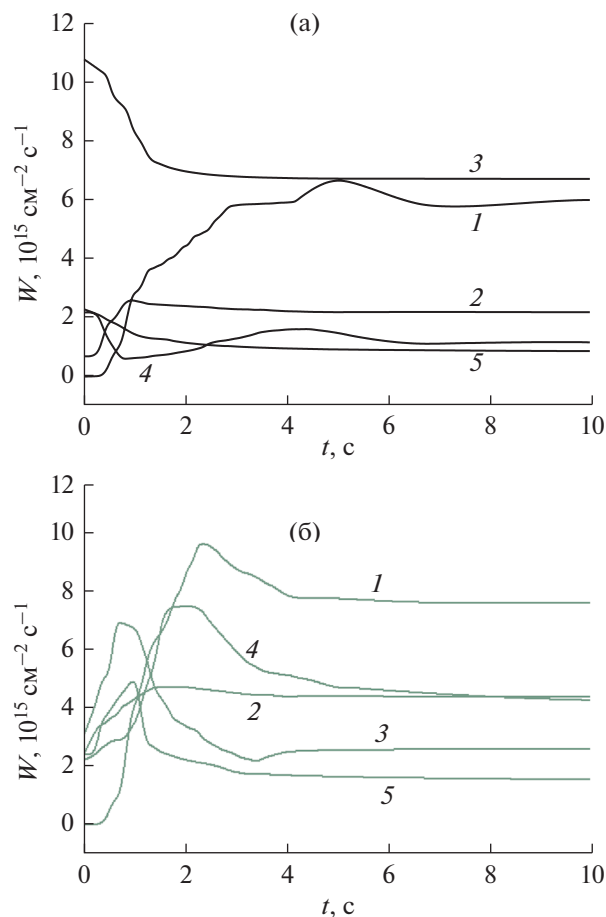
Рис. 2. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии  $\text{C1s}$  пленок поликарбоната: а – исходный образец, б – обработанный в плазме кислорода, степень загрузки реактора полимером 26.1%. Ток разряда 80 мА, давление газа 100 Па, время обработки 300 с.

последующего развития цепного процесса при термоокислении полимера показана в работе [10].

Можно предположить, что при фиксированных параметрах разряда механизм инициирования и концентрация радикалов на поверхности не зависят от площади обрабатываемого материала.

Таблица 2. Изменение состава поверхности поликарбоната после обработки в плазме кислорода

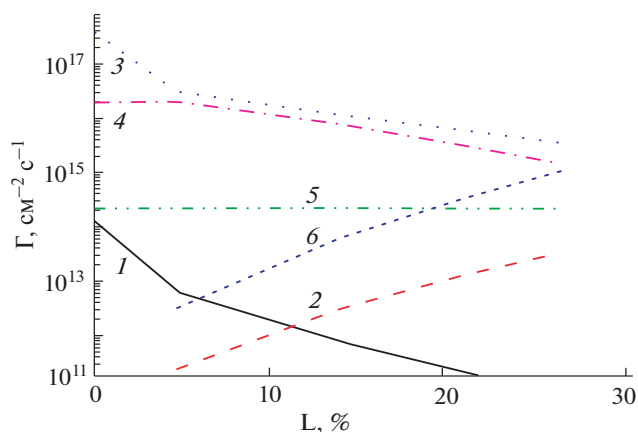
Образец	Концентрация основных групп, %							Концентрация атомов, %	
	$\pi-\pi^*$	C-C/C-H	C-O-C	C=O	O-C=O	$-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$	COOH	C	O
Исходный	0.5	75.3	15.7	4.3	4.2	0	0	81.50	18.5
$L = 5.8\%$	0	65	23.4	1.8	1.6	1.8	6.4	76.2	23.8
$L = 26.1\%$	0	66.3	22.5	2.0	1.9	1.6	5.7	77.0	23.0



**Рис. 3.** Скорости расходования кислорода (1) и образования газообразных продуктов  $\text{CO}_2$  (2),  $\text{CO}$  (3),  $\text{H}_2\text{O}$  (4)  $\text{H}_2$  (5) при обработке пленки поликарбоната в плазме кислорода. Ток разряда 80 мА, давление газа 100 Па. Степень загрузки реактора полимером – (а) 2.9%; (б) 17.9%.

Однако эксперимент с образцом большей площади, соответствующей загрузке ректора ~18%, показал, что начальная скорость образования молекул  $\text{CO}$  существенно снижается, в то время как для молекулы  $\text{H}_2$  в первую секунду после включения разряда скорость образования значительно выше, чем при малой загрузке реактора. Таким образом, с увеличением площади обрабатываемого полимера возможно изменение механизма инициирования процесса деструкции поликарбоната: от разрушения карбонатных мостиков при малой загрузке реактора до отрыва водорода в метильных группах – при большой.

Образовавшиеся на стадии инициирования активные радикальные центры взаимодействуют с кислородом, образуя новые кислородсодержащие группы, что приводит к росту концентрации атомов  $\text{O}$  на поверхности обработанного образца. Скорость образования групп пропорциональна концентрации активных центров, образующихся на



**Рис. 4.** Поток активные частицы плазмы кислорода, реагирующей с поликарбонатом. Поток квантов УФ излучения атомов кислорода (1), квантов УФ излучения гидроксил радикалов (2),  $\text{O}(^3\text{P})$  (3),  $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$  (4),  $\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^+, V > 0)$  (5),  $\text{OH}^\bullet$  (6). Ток разряда 80 мА, давление газа 100 Па.

этапе инициирования процесса, и плотности потока соответствующего реагента из газовой фазы.

Оценки плотностей потоков активных частиц на стенку реактора были выполнены с использованием кинетической модели процессов [11] и наших экспериментальных данных о параметрах плазмы кислорода, взаимодействующей с поликарбонатом [12]. Исследование параметров разряда для разной степени загрузки реактора полимером и расчеты потоков активных частиц плазмы показали, что с увеличением площади образца поток квантов УФ излучения, испускаемого атомами кислорода ( $\text{O}(3s^3S) \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + h\nu, \lambda = 130.4 \text{ nm}$ ), снижается (рис. 4). Это приводит к уменьшению скорости и более высокой их концентрации, наблюдаемой у образцов большей площади. Уменьшение потока атомов  $\text{O}(^3\text{P})$  и молекул  $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma)$ , которые участвуют в образовании новых кислородсодержащих групп на поверхности полимера, сопровождается снижением концентрации этих групп с ростом степени загрузки реактора.

Отмеченное выше уменьшение скорости инициирования процесса деструкции поликарбоната (разрушение карбонатных мостиков), связанное с уменьшением потока квантов УФ излучения, приводит к снижению скорости выделения  $\text{CO}$ . Увеличение при этом скорости выделения  $\text{CO}_2$  говорит о том, что образование молекул  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  происходит в конкурирующих процессах. Несмотря на снижение потоков активных частиц на поверхность полимера с увеличением площади обрабатываемого образца, при загрузке реактора ~20% и более наблюдается рост скоростей поглощения кислорода и выделения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Веро-

ятной причиной этого может быть изменение механизма инициирования процесса — влияние длинноволнового УФ излучения (280–310 нм), связанного с появлением в реакторе продуктов плазмолиза поликарбоната и ростом потока гидроксил радикалов, а также различные пути развития цепного процесса при плазмоокислительной деструкции полимера.

### ВЫВОДЫ

Количество полимерного материала в реакторе (степень загрузки) существенно влияет на внутренние параметры плазмы кислорода, концентрации и потоки активных частиц плазмы на поверхность полимера, скорости выделения газобразных продуктов плазмоокислительной деструкции поликарбоната, а также на концентрацию функциональных групп на его поверхности.

Авторы благодарят Д.И. Никитина за проведение исследования образцов методом РФЭС.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А., Озерин А.Н.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 147.
2. *Демина Т.С., Гильман А.Б., Зеленецкий А.Н.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 4. С. 317.
3. *Mogab C.J.* // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. № 8. P. 1262.
4. *Moreau W.M.* Semiconductor lithography principles: Practices and materials, New York: Plenum, 1988.
5. *Nagy A.G.* // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 8. P. 1871.
6. *Овцын А.А., Смирнов С.А., Артюхов А.И., Шибеев С.А.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 244.
7. *Збинден Р.* Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966.
8. *Рэнби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
9. *Yoshimasa Hama, Kenichi Shinohara* // J. Polymer Science: part A-1. 1970. V. 8. P. 651.
10. *Левантовская И.И., Дралюк Г.В., Пшеницына В.П., Смирнова О.В., Ефимович Т.Н., Коварская Б.М.* // Высокомолекулярные соединения. 1968. Т. (А)X. № 7. С. 1633.
11. *Smirnov S.A., Shutov D.A., Bobkova E.S., Rybkin V.V.* // Plasma Sources Science and Technology. 2016. V. 36. № 2. P. 415.
12. *Овцын А.А., Кадников Д.В., Смирнов С.А.* // Прикладная физика. 2018. № 1. С. 19.