

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+127):537.525

**МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КИНЕТИКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ «ХОЛОДНОЙ» ПЛАЗМЫ
НА ПЛЕНКИ**

Стенюшин А. П., Васильев С. С.

Методом ИК-спектроскопии внутреннего отражения и инфракрасной спектроскопии пропускания изучено влияние эрозии, имеющей место при воздействии тлеющего разряда на полиамидные пленки на изменения их ИК-спектров, а также зависимость скорости эрозии от толщины пленок. Приведена методика расчета зависимости скорости эрозии от толщины полимерных пленок. Показано, что при исследовании полиамидных пленок толщиной вплоть до 15 мкм эрозия хотя и имеет место под действием тлеющего разряда, но незначительна, так что изменения, наступающие в ИК-спектрах, обусловлены в основном структурными изменениями в приповерхностном слое. Уменьшение толщины исследуемых пленок до 8 мкм приводит к резкому возрастанию скорости эрозии.

Одним из эффективных методов исследования изменений, наступающих в результате обработки полимеров «холодной» плазмой, является метод ИК-спектроскопии, в особенности ИК-спектроскопии внутреннего отражения (ИК-СВО) [1], обычно применяемый для исследования структуры приповерхностных слоев [2]. Однако один метод ИК-СВО не позволяет оценить влияние эрозии на изменения ИК-спектров и установить зависимость скорости эрозии от толщины пленок. Поэтому в настоящей работе были исследованы изменения оптических плотностей соответствующих полос при воздействии на полимер плазмы как при помощи ИК-СВО, так и ИК-спектроскопии пропускания (ИК-СП).

В работе [3] приведены полученные методом ИК-СВО спектры полиамидной пленки (ПА), обработанной плазмой тлеющего разряда. Аналогичный вид имеют ИК-спектры, полученные в настоящей работе методом ИК-СП на спектрометре ИКС-14А. Условия получения ПА-пленок и их последующей обработки плазмой разряда были такие же, как и в работе [3].

Изменения оптических плотностей D^λ полос поглощения, обусловленных колебаниями групп CH_2 , NH , могут быть вызваны, во-первых, разрывом связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$ с последующим спшиванием молекул ПА [3]; во-вторых, наблюдаемое уменьшение величины D^λ в ИК-СП может быть вызвано эрозией полимера с соответствующим уменьшением его толщины. При использовании метода ИК-СВО глубина проникновения l_0 излучения внутри пленки приближенно равно длине волны λ данного излучения [2]. Оптическую плотность, соответствующую этому значению λ , которую в работе [3] исследовали методом ИК-СВО, мы будем обозначать через D_0^λ . При этом напомним, что толщина этих пленок $d_0=200$ мкм. В настоящей работе методом ИК-СП мы исследовали два рода ПА-пленок: пленки толщиной $d_1=8$ и $d_2=-15$ мкм, оптическую плотность которых для данной длины волны будем обозначать через D_1^λ и D_2^λ соответственно.

Изменение величины D_i^λ может происходить как в результате изменения концентраций n_i^λ соответствующих групп в ПА-пленках, так и в результате изменения их толщины d_i . И так как в работе [3] было обнаружено, что регистрируемые методом ИК-СВО полосы поглощения оказываются неискаженными по сравнению с полосами, регистрируемыми методом ИК-СП, то в данном случае может быть применен закон Ламберта-Беера. В соответствии с этим в общем случае можно положить для ИК-СВО-метода

$$D_0^\lambda = k n_0^\lambda l_0 \quad (1)$$

$$\Delta D_0^\lambda = k \Delta n_0^\lambda l_0, \quad (2)$$

для случая же ИК-СП-метода ($i=1, 2$)

$$D_i^\lambda = k n_i^\lambda d_i \quad (3)$$

$$\Delta D_i^\lambda = k (\Delta n_i^\lambda d_i + n_i^\lambda \Delta d_i) \quad (4)$$

При этом полезно отметить, что в случае разрушения под влиянием плазмы приповерхностных слоев достаточно толстой пленки толщиной d_0 зондирующий этот слой луч будет проникать все глубже и глубже внутрь пленки, что и должно обеспечить условие $l_0 = \text{const}$. Заметим также, что в нашем случае $d_1 \approx l_0$, и следовательно, $n_1^\lambda = n_0^\lambda$, $\Delta n_1^\lambda \approx \Delta n_0^\lambda$. С учетом этих равенств, полагая в соотношении (4) $i=1$, из соотношений (1) – (4) получим

$$\Delta d_1 = d_1 \left(\frac{\Delta D_1^\lambda}{D_1^\lambda} - \frac{\Delta D_0^\lambda}{D_0^\lambda} \right) \quad (5)$$

Далее учтем, что в нашем случае $d_2 > l_0$ и поэтому усредненная величина $\Delta n_2 < \Delta n_0$. В силу этого $\Delta n_2/n_2 = \alpha \Delta n_0/n_0$, где $\alpha < 1$. Тогда, полагая в соотношения (3), (4) $i=2$, из тех же соотношений (1) – (4) получим

$$\Delta d_2 = d_2 \left(\frac{\Delta D_2^\lambda}{D_2^\lambda} - \alpha \frac{\Delta D_0^\lambda}{D_0^\lambda} \right) \quad (6)$$

Поскольку $d_2 \approx 2l_0$, здесь можно положить $\alpha = 0.5$. Таким образом формулы (5), (6) позволяют произвести расчет кинетики эрозии (уменьшения толщины) пленок в результате воздействия на них газоразрядной плазмы.

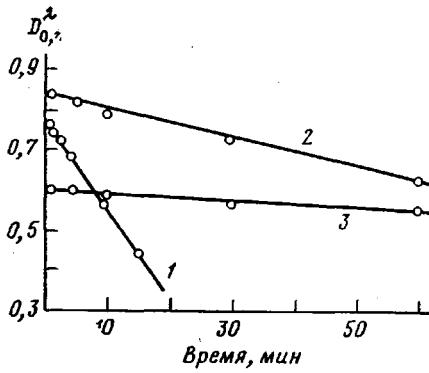


Рис. 1

Рис. 1. Изменение оптической плотности со временем воздействия плазмы тлеющего разряда:

1, 2 – регистрируемые методом ИК-СП, $d_1 = 8$ и 15 мкм соответственно; 3 – методом ИК-СВО, $d_0 = 200$ мкм

Рис. 2. Зависимость толщины подвергнутого эрозии слоя от времени воздействия тлеющего разряда $d_1 = 8$ (1) и 15 мкм (2)

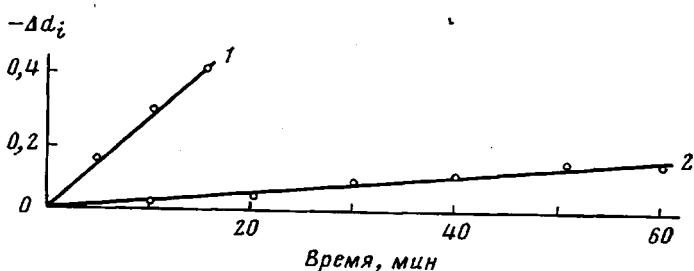


Рис. 2

На рис. 1 показано изменение во времени соответствующих оптических плотностей D_0^λ , D_1^λ для $\lambda = 6.5$ мкм, чему соответствует пик полосы амид-II. На рис. 2 показана зависимость от времени толщины сублимированного слоя ПА-пленок ($i=1, 2$), рассчитываемая на основании данных рис. 1 с помощью уравнений (5), (6).

В работе [3] отмечалось возрастание величины D^λ полос 1720 и 1740 см⁻¹ ($\lambda = 5,7$ мкм), которые можно отнести к полосам поглощения альдегидной и кетонной групп, возникающих за счет окисления приповерхностных слоев пленки. Схожее увеличение значения D^λ наблюдали в ИК-СП ПА-пленки толщиной $d_2 = 15$ мкм. Однако соответствующие полосы в ИК-СП ПА-пленок толщиной $d_1 = 8$ мкм после воздействия плазмы не нарастали, а значительно уменьшались. Это говорит о том, что в данном случае в результате сильной эрозии окисленные группы быстро эродируют паряду с прочими группами атомов разрушаемых приповерхностных слоев.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно дать следующую сравнительную оценку методов ИК-СВО и ИК-СП в отношении их применения для исследования кинетики воздействия газоразрядной плазмы на полимерные пленки. Используя метод ИК-СВО, мы исследуем пленки сравнительно большой толщины и имеем возможность наблюдать относительное изменение за единицу числа функциональных групп в приповерхностном слое толщиной l_0 , приблизительно равной

длине волн того излучения, которое поглощается рассматриваемыми группами. В наших условиях эрозия практически отсутствовала при времени воздействия плазмы до 1 часа. При использовании метода ИК-СП следует различать два случая. Если пленки очень тонкие, то воздействие плазмы оказывается в сильной эрозии этих пленок, так что отметить специфические изменения в их структуре оказывается затруднительным. В случае же пленок не слишком тонких ($d \geq 15 \text{ мкм}$) их эрозия выражена слабее и метод ИК-СП дает возможность различать специфические изменения в приповерхностных слоях этих пленок.

В заключение отметим, что, как известно, в результате воздействия водородной плазмы тлеющего разряда на графит образуются углеводородные радикалы CH_2 , которые, взаимодействуя с водородом плаэмы, являются источником образования метана и других предельных и непредельных углеводородов [4]. В нашем же случае воздействие газоразрядной плазмы на тонкие (8 мкм) полимерные пленки приводит к непосредственному выбиванию из полимера указанных радикалов и водорода, которые могут явиться источником образования тех же углеводородов, описанных в работе [4].

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
18 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970.
2. В. И. Якутин, О. Г. Струков, Успехи химии, 41, 1504, 1972.
3. А. П. Стеньшин, В. И. Якутин, С. С. Васильев, Высокомолек. соед., Б18, 866, 1976.
4. Г. И. Мешкова, Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 44, 2287, 1970.

THE METHODS FOR ESTIMATING THE INTERACTION KINETICS OF «COLD» PLASMA ON FILMS

Stenyushin A. P., Vasilev S. S.

Summary

Using the method of IR-spectroscopy of internal reflection and IR-spectroscopy of transition the effect of erosion is studied that takes place at the glow discharge action on polyamide films, on the variations of their IR-spectra, as well as the dependence of erosion rate on a film thickness. A calculation procedure for the erosion rate vs. polymeric film thickness relationship is given. It is shown that when investigating polyamide films with the thickness up to 15 mcm, although erosion takes place under the glow discharge action, it is insignificant, therefore the variations observed in IR-spectra are caused by, mainly, the structural changes in the near-surface layer. The decrease in the thickness of the films investigated to 8 mcm leads to the sharp increase of erosion rate.
