

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА ПОЛИМЕРЫ

*Васильев С.С., Стенюшин А.П., Родз С.В.*

Работы, посвященные воздействию газоразрядной плазмы на полимеры, получили в настоящее время широкое распространение [1–3]. Однако механизм воздействия газоразрядной плазмы на полимеры не является твердо установленным. Это относится к наблюдаемым процессам: плазменного окисления [2], эрозии поверхностного слоя [4], а также повышенной плотности «шивок» [5]. Настоящая работа посвящена выяснению этих вопросов.

В качестве модельных объектов исследования были взяты образцы полиамида, условия получения и последующей обработки которого плазмой опубликованы в работе [6]. Из этой работы также использованы данные, характеризующие изменения, наступающие под воздействием «холодной» плазмы в ИК-спектрах внутреннего отражения.

В цитируемой работе [6] регистрировались ИК-спектры внутреннего отражения, не искаженные по отношению к ИК-спектрам пропускания, поэтому, согласно работе [7], применим закон Ламберта – Беера, из которого следует

$$\frac{1}{D_\lambda} \frac{dD_\lambda}{dt} = \frac{1}{N_\lambda} \frac{dN_\lambda}{dt}, \quad (1)$$

где  $\frac{1}{D_\lambda} \frac{dD_\lambda}{dt}$  – относительное изменение оптической плотности  $D_\lambda$ , соответствующее длине волны  $\lambda$  со временем  $t$ ;  $\frac{1}{N_\lambda} \frac{dN_\lambda}{dt}$  – относительное изменение со временем  $N_\lambda$ , т. е. числа функциональных групп, обусловливающих поглощение ИК-излучения, также соответствующее определенной длине волны  $\lambda$ . Рассмотрим случай уменьшения оптической плотности полосы  $2940 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп, т. е. длине волны  $\lambda \approx 3,4 \text{ мкм}$ . Согласно данным, приведенным в работе [6], величина  $\frac{1}{D_\lambda} \frac{dD_\lambda}{dt} = 0,85 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ . Для расчета числа групп  $N_\lambda$  заме-

тим, что в методе ИК-спектров внутреннего отражения глубина проникновения ИК-излучения приблизительно равна длине волны. Объем, пронизываемый таким излучением в расчете на единицу площади, будет равен  $\lambda$ . Тогда, если представить, что каждая группа, которая подвергается тому или иному воздействию плазмы, находится в центре куба с ребром  $l_\lambda$ , то

$$N_\lambda = \lambda / l_\lambda^3 \quad (2)$$

Далее очевидно, что справедливо также равенство

$$dN_\lambda / dt = k_s Z_s, \quad (3)$$

где  $Z_s$  – число электронов, попадающих в результате диффузии из плазмы на единицу поверхности образца в единицу времени;  $k_s$  – коэффициент, учитывающий эффективность электронной бомбардировки. Для расчета  $Z_s$  воспользуемся формулой Кнудсена  $Z_s = n_e \omega_e / 4$  [8], где  $n_e$  и  $\omega_e$  – концентрация и средняя тепловая скорость электронов в области нахождения образца соответственно. Для расчета величин  $n_e$  и  $\omega_e$  нами была использована двухзондовая методика [9], при помощи которой для условий опы-

тов [6] были получены значения  $n_e=1,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  и  $\omega_e=9,6 \cdot 10^7 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$  (температура электронов  $T_e=2,4 \cdot 10^4 \text{ К}$ ). Однако надо учесть, что электроны движутся к поверхности амбиполярно, в силу чего их скорость движения замедляется следующими за ними положительно заряженными ионами. Поэтому величину  $\omega_e$  в формуле Кнудсена следует заменить величиной  $\omega_a$ , т. е. положить

$$Z_s = \frac{n_e \omega_a}{4} \quad (4)$$

Для расчета  $\omega_a$  заметим, что коэффициент амбиполярной диффузии  $D_a$  связан с коэффициентом диффузии электронов  $D_e$  соотношением  $D_a=D_e \beta^+/\beta_e$  [8], где  $\beta^+$  и  $\beta_e$  — подвижность ионов и электронов. С другой стороны, известны соотношения  $D_e=\Lambda_e \omega_e/3$  и  $D_a=\Lambda_e \omega_a/3$ , где  $\Lambda_e$  — длина свободного пробега электрона. Следовательно,  $\omega_a=\omega_e \beta^+/\beta_e$ . Для вычисления величины  $\beta^+/\beta_e$  может быть использована формула Ланжевена [10], согласно которой  $\beta^+ = \frac{2 \Lambda^+ e}{\pi m^+ \omega^+}$  и  $\beta_e = \frac{2 \Lambda_e e}{\pi m_e \omega_e}$  где  $m^+$  — масса ионов,

а  $\omega^+$  — средняя тепловая скорость ионов. Для вычисления  $\omega^+$  нами был использован спектроскопический метод [11], т. е. было определено значение молекулярной температуры  $T=T^+$  ( $T^+=4 \cdot 10^2 \text{ К}$ ) плазмы в месте ее соприкосновения с полимером. Измерение для условий [6] привело к значению  $\omega^+=5,5 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Так как  $\Lambda^+/\Lambda_e=1/\sqrt{2}$  и  $m_e/m^+=1/1840 \cdot 28$ , то  $\omega_a=6 \cdot 10^{-3} \omega_e$ . Из формул (1)–(4) получим

$$l_\lambda = \left( \frac{4\lambda}{D_\lambda} \frac{dD_\lambda}{dt} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Подставляя сюда значения  $\frac{1}{D_\lambda} \frac{dD_\lambda}{dt}=0,85 \cdot 10^{-4}$ ,  $n_e=1,2 \cdot 10^{11}$ ,  $\omega_a=5,76 \cdot 10^5$ ,  $\lambda=3,4 \cdot 10^{-4}$ , получим

$$l_\lambda = \frac{1,2 \text{ Å}}{\sqrt[3]{k_s k_e}} \quad (6)$$

Если положить расстояние  $l_\lambda$  между  $\text{CH}_2$ -группами 2,5 Å, то из уравнения (6) найдем, что  $k_s \approx 0,1$ .

Приведем также результат расчета значения  $k_s$ , вычисленного с использованием данных ИК-спектров пропускания. Этим методом исследовали тонкие полиамидные пленки толщиной 8 мкм, причем в работе [12] для этого случая было установлено, что с уменьшением толщины пленок до 8 мкм изменения в ИК-спектрах пропускания практически целиком обусловлены уменьшением их толщины за счет эрозии поверхности, происходящей при обработке пленок плазмой. В силу этого вклад структурных изменений в ИК-спектры пропускания для таких пленок можно не учитывать. При расчете по формуле (5) вместо величины  $\lambda$  мы использовали непосредственно толщину пленки  $d_p=8 \text{ мкм}$ . Величина  $\frac{1}{D_\lambda} \frac{dD_\lambda}{dt}$

оказалась равной  $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ . В соответствии с этим расчет по формуле (5) дал значение  $k_s \approx 4$ .

Заметим, что погрешности выполненных нами измерений величин, входящих в формулу (5), могут быть оценены следующим образом:  $D_\lambda=5$ ,  $\omega_a=10$ ,  $n_e=10\%$ . Следовательно, погрешность при определении  $k_s$  составляет 10%.

Из полученных результатов видно, что практически несколько ударов электронов, попадающих из плазмы на поверхность пленки, приводят к

изменению какой-либо группы, активной в ИК-области, причем, как показано в работе [6], эти изменения в случае относительно толстых пленок сопровождаются процессами межмолекулярного спшивания. Установленная высокая эффективность электронной бомбардировки позволяет объяснить высокую плотность спшивок, имеющую место при плазменной обработке, по сравнению с плотностью спшивок, возникающих при радиационной или химической модификации пленок. Возрастание коэффициента  $k_s$ , имеющее место для тонких (8 мкм) пленок, соответствует особому характеру воздействия плазмы на тонкие пленки, приводящему к выбыванию из них групп CH<sub>2</sub>, NH, т. е. к эрозии вместо спшивания.

Механизм воздействия можно представить себе следующим образом. Достигающий поверхности образца электрон, как видно из результата расчета  $\omega_e$ , имеет энергию порядка 3 эВ. Кроме того, в результате происходящей на поверхности пленки электронно-ионной рекомбинации выделяется дополнительная энергия порядка 16 эВ. Таким образом, изменения при плазменной обработке пленок обусловлены суммарной энергией, а не только кинетической энергией электрона, как это предполагается, например, в работе [13].

Использование энергии поверхностной рекомбинации можно представить себе двояким образом. Во-первых, освобождающаяся энергия может передаваться в виде энергетического импульса, носящего тепловой характер и распространяться по пленке в виде хаотических ударных механических волн. Но в этом случае воздействие рекомбинационных актов на колебания атомов решетки вблизи поверхности полимеров должно было бы мало отличаться от аналогичных колебаний, которые возникают при соответствующем повышении температуры пленки. Однако из работ [6, 14] следует, что изменения ИК-спектров при тепловом воздействии и при воздействии плазмы на пленки полиамидов различаются не по степени интенсивности, а по принципиальному отличию в изменении ИК-спектров поглощения в этих двух случаях. Поэтому такую гипотезу следует признать недостаточной.

Гораздо более вероятной нам представляется следующая предварительная гипотеза. Можно думать, что достигающий поверхности электрон до момента его рекомбинации с ионом может успеть произвести электрическое возмущение в молекулярной структуре смежных функциональных групп, причем это возмущение может модулироваться по мере приближения иона к поверхности, в силу чего возникает волновой энергетический импульс, конечно, уже не носящий тепловой характер. Другими словами, согласно этому предположению, энергия электронно-ионной поверхностной рекомбинации непосредственно преобразуется в энергию возмущения структуры смежных функциональных групп, минуя стадию выделения тепла. В частности, если на поверхности оказываются не просто электроны, но и отрицательные ионы кислорода, то рекомбинация положительных ионов с такими ионами может приводить к окислительным процессам, которые, как показано в работе [6], действительно осуществляются.

Рассмотренный электрический эффект плазменной обработки пленок подтверждается приведенными в работе [15] опытами, в которых было показано резкое специфическое воздействие плазмы на пленки полиамида, предварительно модифицированного гидрофильными добавками. Это выражалось в росте пика полосы 1140–1060 см<sup>-1</sup> в результате сольватации этиловым спиртом указанных пленок, обработанных плазмой. Можно полагать, что в данном случае активирующее действие электронной бомбардировки приводило к электронно-кatalитическому процессу в поверхностном слое указанных пленок.

Таким образом, наши данные показывают, что плазменная обработка пленок может явиться эффективным средством каталитического воздействия на разнообразные процессы химического модифицирования пленок полимера. В частности, известный из литературы [1, 2] способ прививки

мономеров к полимерам в плазме газового разряда объясняется не только тем, что молекулы в плазме легко дают радикалы, но и тем, что сам элементарный акт внедрения мономера в структуру полимерной пленки катализируется электронно-ионной бомбардировкой этой поверхности.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
18 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Шумкова, Плазма. Применение в химической технологии, Ленинград, 1974.
2. J. R. Hollahan, A. T. Bell, Techniques and Application of Plasma Chemistry, N. Y., 1974.
3. Плазмохимические реакции и процессы, под ред. Л. С. Полака, «Наука», 1977.
4. М. А. Багиров, Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, Баку, «ЭЛМ», 1975.
5. H. Schonhorn, R. H. Hansen, J. Appl. Polymer Sci., 118, 1461, 1967.
6. А. П. Степанюшин, В. И. Якутин, С. С. Васильев, Высокомолек. соед., Б18, 866, 1976.
7. В. И. Якутин, О. Г. Струков, Успехи химии, 41, 1504, 1972.
8. А. Энгель, М. Штенбек, Физика и техника электрического разряда в газах, т. 1, ОНТИ НКТП СССР, 1935.
9. В. И. Твердохлебов, Ж. техн. физики, 28, 2740, 1958; С. Д. Вагнер, Ж. техн. физики, 28, 2739, 1958.
10. В. Л. Грановский, Электрический ток в газе, «Наука», 1971.
11. Е. Н. Сергеенкова, В. С. Савин, С. С. Васильев, Ж. физ. химии, 40, 2573, 1966.
12. А. П. Степанюшин, С. С. Васильев, Высокомолек. соед. А21, № 5, 1979.
13. В. Bolton, Electr. Times., 150, 974, 1966.
14. Б. Кемервик, Химия и технология полимеров, 1961, № 4, 54.
15. А. П. Степанюшин, Т. Д. Астанина, С. В. Родз, С. С. Васильев, Сборник научных трудов МТИЛПа, 1977, № 41.

УДК 541.64:539.3.:668.317

#### МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА УДАРОПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛАТИНЫ

*Бойко О. К., Бурдыгина Г. И., Ружицкая Е. В.,  
Козлов П. В.*

Ранее было показано, что введение в желатину полиэтиленгликолей (ПЭГ) оказывает модифицирующее действие на ее некоторые физико-механические свойства, что было объяснено образованием гетерофазной системы из компонентов этой механической смеси [1].

Представляло интерес расширить число полимерных веществ в целях выяснения наличия модифицирующего эффекта при введении в желатину других полимерных соединений. Это и явилось предметом данного исследования.

В работе использовали средневязкую желатину марки А, изготовленную щелочным способом Казанским химическим заводом. Ее изоэлектрическая точка соответствовала pH 4,8, а молекулярная масса составляла 160 000. В качестве модифицирующих веществ были взяты: а) гидрофильные полимеры: ПВС — промышленный образец с молекулярной массой 15 000; агар — промышленный образец выпускавший отечественной пищевой промышленностью; полиуретан, синтезированный из гексаметилендиизоцианата и полиэтиленгликоля по методике [2]. Молекулярная масса продукта составляла 300; б) гидрофобные полимеры: сополимер (МБМ-3) метилакрилата (65%), бутилакрилата (32%) и метакриловой кисло-