

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА КАК ИНСТРУМЕНТ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. В. РЫБКИН

Ивановский государственный химико-технологический университет

LOW-TEMPERATURE PLASMA AS AN INSTRUMENT FOR SURFACE MODIFICATION OF POLYMER MATERIALS

V. V. RYBKIN

Low-temperature plasma possibilities for properties modification of polymer materials are considered. The principal properties of plasma providing physical and chemical transformations onto polymer surface and appropriate applied effects of plasma treatment are discussed.

Рассмотрены возможности низкотемпературной плазмы для модификации свойств полимерных материалов. Обсуждены основные свойства плазмы, обеспечивающие физические и химические превращения на поверхности и связанные с ними прикладные эффекты.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературная плазма в настоящее время широко используется для решения не только разнообразных научных, но и конкретных производственных задач. Наиболее привлекательные аспекты ее применения связаны с тем, что по сравнению с традиционными химико-технологическими процессами плазменные процессы не требуют использования каких-либо жидких растворов (то есть потенциально являются экологически чистыми), а также существенно менее энергоемкие. Физико-химическая активность плазмы известна уже более 100 лет. Однако систематические широкие исследования химических реакций в таких условиях начались только в конце 50-х годов после значительных успехов физики плазмы, а широкое промышленное использование было обусловлено прогрессом микроэлектроники, когда стало ясно, что получение полупроводниковых структур субмикронных размеров невозможно без плазмохимических процессов.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Под плазмой понимают квазинейтральную среду, содержащую положительно и отрицательно заряженные частицы. Под такое определение попадают, например, растворы электролитов и полупроводниковые вещества, но далее речь будет идти о газоразрядной плазме, которая реализуется при низких давлениях (10^{-2} – 10^3 Па). Это частично ионизованный газ (степень ионизации меньше 10^{-4}), в котором концентрация заряженных частиц (электронов, положительных и отрицательных ионов), достаточная для обеспечения квазинейтральности, поддерживается за счет ионизации атомов или/и молекул плазмообразующего газа ударами электронов, ускоряемых во внешнем электрическом поле. Это поле может быть постоянным (разряд постоянного

тока) и переменным (высокочастотный, сверхвысоко-частотный разряд и разряд оптического диапазона). Типичными бытовыми примерами газоразрядной плазмы являются лампы дневного света и трубки световой рекламы.

Ввиду большого различия в массах заряженных частиц энергию от внешнего поля приобретают преимущественно электроны (рис. 1). Их столкновения с частицами плазмообразующего газа приводят к ионизации (образованию электрона и положительного иона), и условием стационарного существования плазмы является равенство скоростей образования и гибели заряженных частиц. Поскольку энергия ионизации молекулы превышает энергию возбуждения любых ее внутренних степеней свободы, то в плазме одновременно происходят образование вращательно-, колебательно- и электронно-возбужденных состояний молекул, в том числе и излучающих, а также их распад (диссоциация). Образовавшиеся под действием электронного удара частицы могут реагировать как между собой, так и с материалами, находящимися в контакте с плазмой. Таким образом, плазма представляет исследователю широкий набор химически активных частиц, источником образования которых является не тепловая, как в классических технологических процессах, энергия, а энергия внешнего электрического поля. Это же обуславливает еще одну важную особенность такой системы – ее неравновесность. Непрерывно приобретая энергию, электроны путем соударений передают ее атомам и молекулам. Однако ввиду относительно низкой эффективности этой передачи возникает большая разница между поступательной энергией электронов и тяжелых частиц. Функция распределения электронов по энергиям не является максвелловской, то есть ее нельзя характеризовать таким параметром, как температура. Она начинает зависеть от состава газовой фазы и напряженности электрического поля. Если пере-

считать среднюю энергию электронов в соответствующие тепловые единицы, то типичные значения “температуры” электронов составят 30 000–100 000 К. При этом температура, соответствующая поступательной энергии тяжелых частиц, мало отличается от комнатной. По этой причине газоразрядную плазму низкого давления еще называют низкотемпературной или холодной. Сочетание низкой газовой температуры с высокой химической активностью делают такую плазму перспективным инструментом для обработки нетермостойких материалов, и в частности полимерных.

Необходимо отметить еще одно важное преимущество низкотемпературной плазмы, связанное с ее неравновесностью. Известно, что в химической реакции принимают участие не все частицы, а только те, энергия которых (поступательная или внутренняя) превышает определенную величину (энергию активации реакции). В равновесных условиях тепловая энергия статистически распределяется по всем степеням свободы частиц в соответствии с законом Максвелла–Больцмана. Согласно этим законам, все компоненты раствора, даже не принимающие непосредственного участия в целевой химической реакции, получают энергию, а концентрации возбужденных состояний частиц, которые и являются наиболее реакционноспособными, всегда меньше, чем концентрации частиц в основных состояниях. По этой причине энергетическая эффективность химических реакций (отношение энергии, затрачиваемой на осуществление реакции к полной) является невысокой. Для неравновесных условий имеется возможность селективного направления потока энергии для активации нужных компонентов химически реагирующей системы. Сказанное справедливо для всех неравновесных систем, например радиационных и фотохимических. Что касается низкотемпературной газоразрядной плазмы, то такое управление возможно путем выбора соответствующих внешних ее параметров. В качестве примера на рис. 2 представлены доли энергии, затрачиваемые электронами на возбуждение различных состояний в плазме кислорода. Эти доли являются функцией приведенной напряженности электрического поля E/N (E – напряженность поля, N – суммарная концентрация частиц плазмы). Величина E/N примерно обратно пропорциональна давлению. Таким образом, при высоких давлениях основная часть энергии расходуется на возбуждение колебательных состояний молекулы O_2 , а при низких – на возбуждение электронных уровней. Такая ситуация является типичной для всех молекулярных плазмообразующих газов, что позволяет реализовать концентрации химически активных частиц гораздо более высокие, чем наблюдались бы при такой же газовой температуре в равновесных условиях. Так, например, в плазме воздуха и азота

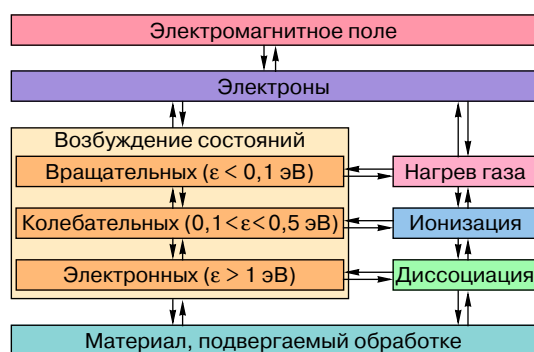


Рис. 1. Схема распределения потоков энергии в низкотемпературной плазме

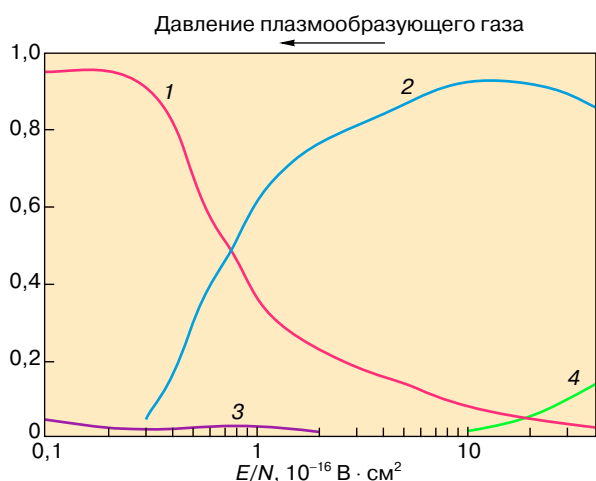


Рис. 2. Доли энергии, затрачиваемые электронами, на возбуждение различных состояний молекулы O_2 в низкотемпературной плазме кислорода: 1 – возбуждение колебательных уровней, 2 – возбуждение электронных состояний, 3 – упругие столкновения (нагрев газа) и возбуждение вращательных уровней, 4 – ионизация молекул

при газовых температурах $\sim 300\text{--}400$ К реализуются такие концентрации колебательно-возбужденных молекул N_2 основного состояния, которые могут быть достигнуты в условиях равновесия при нагреве до $5000\text{--}10\,000$ К.

ПРОБЛЕМЫ, ТРЕБУЮЩИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

При использовании полимеров для изготовления тех или иных изделий его материал должен обладать рядом свойств. Одни из них являются безусловно необходимыми, но, как правило, недостаточными. И очень часто полимер, обладая безусловно необходимыми свойствами, не может удовлетворить дополнительным свойствам, без которых эксплуатация данного изделия становится либо невозможной, либо требует разработки дополнительных технологических методов для придания материалу недостающих качеств. Рассмотрим несколько конкретных примеров из различных областей применения полимеров.

Волокна из таких материалов, как полиэтилен и политетрафторэтилен, имеют высокие прочности и модули упругости, что делает их перспективными для использования в композиционных материалах. Но сдерживающим фактором является относительно низкая прочность сцепления (адгезия) этих волокон к полимерным матрицам.

Многие виды тканей являются “смесовыми”, то есть содержат как натуральные волокна, так и синтетические. Такой комбинацией удастся совместить преимущества тех и других материалов и компенсировать их недостатки. Так, хлопколавсановые ткани сочетают формоустойчивость лавсана (изделие после глажки сохраняет форму) и органолептические ощущения хлопкового волокна. Однако заключительная отделка таких тканей встречается с некоторыми трудностями. Из-за высокой химической инертности полиэфирной составляющей она окрашивается не так хорошо как хлопок и краситель на ней удерживается менее прочно. Эти проблемы являются следствием низкой поверхностной энергии полимеров, которая обуславливает их плохую смачиваемость в первом случае материалом матрицы, а во втором – реактивами, используемыми при отделке.

Благодаря высокой химической стойкости полимерные материалы уже сейчас используются в биомедицинских приложениях. Так, например, сосудистые протезы и клапаны сердца изготавливаются из полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена. Изделия из поливинилхлорида используют как емкости для крови и ее компонентов. Полипропиленовые мембраны (фильтры) применяют для гемодиализа (очистки) крови. Основная проблема связана с тем, что поверхность полимеров не является “родной” для организма. Это приводит к таким нежелательным эффектам, как образование тромбов и воздушных пузырьков (тромбоэмболия). Кроме того, химическая стойкость не сочетается с требуемой эластичностью. Обычно эту проблему решают добавлением в тело материала специальных веществ – пластификаторов, которые с течением времени “выпотевают”. Естественно, что наряду с потерей эластичности изделия эти вещества попадают в кровь. Аналогичная проблема существует и для электрической изоляции проводов. По-видимому, многие обращали внимание на то, что изоляция старых проводов начинает выкрашиваться при их изгибах.

Таких примеров можно привести много, но общим для них является то, что объемные характеристики полимеров обладают необходимыми свойствами и для успешного применения важно изменить нужным образом только свойства, определяемые поверхностью. Низкотемпературная плазма представляет такие возможности.

ЭФФЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ НА ПОЛИМЕРЫ

В плазме присутствуют разнообразные активные частицы, которые потенциально могут реагировать с полимерами. Это приводит к тому, что взаимодействие

плазма–полимер представляет собой многоканальный и многостадийный процесс. Однако глубины проникновения всех активных частиц в материал не превышают нескольких микрометров (табл. 1).

Таблица 1. Средние глубины проникновения активных частиц плазмы в полимеры

Активные частицы холодной плазмы	Энергия, эВ	Средняя глубина проникновения
Атомы, радикалы, возбужденные молекулы	$kT \sim 0,01-0,1$; $E \sim 5-10$	>0,1 мкм
Ионы, электроны	1–100	До 10 монослоев
Кванты ультрафиолетового излучения	5–20	До 10 мкм

Примечание. kT и E – поступательная и внутренняя энергия частиц соответственно, 1 эВ = 11 600 К

Все возможные типы плазменного воздействия на полимеры можно свести к следующим: 1) травление – удаление полимерного слоя заданной толщины, 2) выращивание или осаждение на поверхности слоя с заданными свойствами (плазменная полимеризация или металлизация), 3) изменение состава функциональных групп и структуры поверхности для придания им желаемых

свойств. Конечно, при действии плазмы одновременно происходят все три типа изменений и не всегда существует простая взаимосвязь между наблюдаемыми физико-химическими изменениями в материале и прикладными эффектами (табл. 2).

Опыт показывает, что многие эффекты не являются специфическими. Так, качественно подобных результатов обработки можно достичь при использовании в качестве плазмообразующих таких химически различных газов, как благородные, кислород и кислородсодержащие, углеводороды и галогены. Имеющихся сейчас знаний недостаточно для объяснения этих явлений, и понимание лежит в области фундаментальных исследований.

Обычно использование в качестве плазмообразующих газов, таких, как O_2 , N_2 , CO_2 , Ar, NH_3 , воздух сопровождается процессами типа (1) и (3). Такая обработка приводит к увеличению поверхностной энергии полимеров и как следствие – к улучшению гидрофильности и адгезии. Появление новых функциональных групп и активных центров позволяет изменить свойства поверхности также последующей прививкой к ней молекул других веществ, которые либо сами обладают нужными свойствами, либо имеют функциональные группы, которые могут реагировать с требуемыми молекулами.

Таблица 2. Эффекты плазменного воздействия на полимеры

Химические и физические превращения	Прикладные эффекты
<p>Химические изменения в поверхностном слое:</p> <p>Образование двойных связей и новых функциональных групп, например –ОН, –СООН, –СN, =NH, –NH₂; сшивки цепей</p> <p>Процессы деструкции:</p> <p>разрыв основной цепи</p> <p>распад функциональных групп</p> <p>образование газообразных продуктов</p> <p>Другие превращения:</p> <p>изменение степени полимеризации и среднемoleкулярной массы, степени окисления и окислительно-восстановительных свойств поверхности</p>	<p>Изменение смачиваемости, капиллярности и влагопоглощения</p> <p>Увеличение гидрофобности и маслостойчивости, адгезионных свойств (композиты, клеевые и неклеевые соединения, металлизация)</p> <p>Улучшение антиресорбционных и грязеотталкивательных свойств, окрашиваемости, уменьшение времени крашения</p> <p>Изменение растворимости поверхности в растворителях</p>
<p>Изменения в структуре поверхностного слоя:</p> <p>изменения степени кристалличности и температур фазовых переходов, поверхностной пористости, проницаемости и коэффициентов диффузии газов и жидкостей</p> <p>образование микроомных структур</p> <p>увеличение эффективной площади</p>	<p>Предотвращение миграции пластификатора</p> <p>Модификация свойств ионообменных смол и ионообменных мембран</p> <p>Придание свойств биосовместимости и стерилизация</p>
<p>Изменения физических свойств поверхности:</p> <p>поверхностной энергии, коэффициентов трения, механических свойств, коэффициентов поглощения во всех участках спектра, поверхностной проводимости, диэлектрической постоянной</p> <p>накопление поверхностного заряда</p>	<p>Уменьшение трения, усадки, сминаемости</p> <p>Повышение прочности, эластичности, устойчивости к истиранию</p> <p>Изменение коэффициентов отражения света</p> <p>Придание требуемых электрофизических свойств</p>

Так, образование групп $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ способствует фиксации гепариноподобных препаратов антиромбозного действия.

Применение фтор-, водород- и кремнийсодержащих газов и паров (SF_6 , C_2F_4 , CH_4 , силоксаны) приводит к образованию на поверхности новых полимерных структур, в частности, тефлоно- и кремнийподобных. Толщина получаемых покрытий может изменяться от нескольких микрон до сотых их долей. Поверхность приобретает либо гидрофобность (в случае обработки во фторсодержащих газах), либо гидрофильность, а вновь образовавшийся полимер имеет высокую степень сшивок. Модифицированные биопротезы получают повышенную биосовместимость, а полимерные мембраны при незначительном снижении производительности существенно повышают селективность (отношение проницаемостей разделяемых компонентов). Таким образом, плазменная обработка позволяет фактически получать новый полимерный материал, сохраняющий свойства исходного, но с существенно отличными поверхностными характеристиками.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ С ПОЛИМЕРАМИ

Характеризуя общее положение дел в области исследований взаимодействия плазма–полимер, можно сказать следующее. Получены многие положительные эффек-

ты, которые уже реализованы в промышленности. Однако за счет чего эти эффекты достигаются – во многом неясно. Это не позволяет оптимизировать уже существующие процессы и целенаправленно создавать новые.

Таким образом первая проблема – это выяснение механизмов химических реакций в конденсированной фазе, то есть определение типов частиц, реагирующих с полимером, и кинетических характеристик взаимодействия. Задача эта отнюдь не простая, учитывая тот факт, что все изменения происходят в поверхностных слоях, и для исследований необходимо применять такие тонкие методы, как, например, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС) и т.д. Вторая проблема – выяснение механизмов химических реакций в газовой фазе, то есть определение реакций, контролирующих потоки активных частиц на поверхность. Обе проблемы трудноразделимы. Дело в том, что низкотемпературная плазма является самоорганизующейся системой, физические характеристики которой, определяющие ее химическую активность, сами зависят от скорости химических реакций. Это означает, что методы определения механизмов химических реакций, разработанные для квазиравновесных условий, не могут быть использованы без дополнительных обоснований. Например, для выяснения того, какое из веществ многокомпонентной системы участвует в реакции, меняют его концентрацию и наблюдают, есть ли изменения в выходе продукта. В

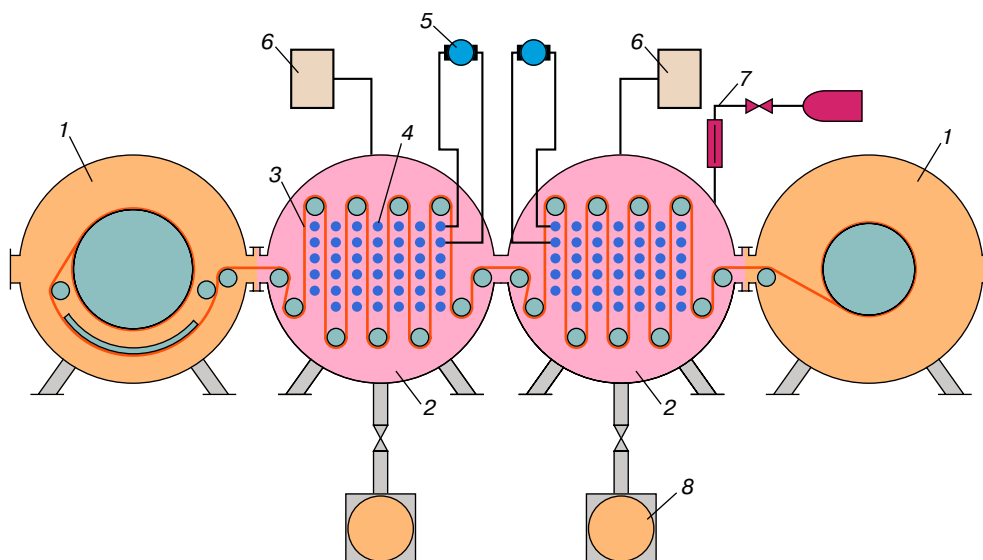


Рис. 3. Схема промышленного аппарата УПХ-140 для плазмохимической обработки рулонных материалов (разработка НИЭКМИ, Иваново)

1 – вакуумная камера, 2 – плазмохимический реактор, 3 – обрабатываемый материал, 4 – электроды, 5 – источник энергии, 6 – вакуумметр, 7 – система напуска плазмообразующего газа, 8 – вакуумный насос

плазме введение дополнительного компонента тотчас приводит к изменениям ее электрофизических параметров и как следствие — к изменениям скоростей реакций, даже если этот компонент непосредственно не принимает участия в каком-то конкретном процессе. Естественными компонентами, маскирующими свойства плазмы исходного плазмообразующего газа, неизбежно являются продукты реакции полимера, выделяющиеся в газовую фазу. Ситуация, реализующаяся в промышленных аппаратах, такова, что большая часть плазмы контактирует с поверхностью модифицируемого материала (рис. 3).

В таких условиях параметрами, определяющими эффекты модифицирования, являются не только внешние, задаваемые оператором (мощность, вкладываемая в плазму, давление и расход плазмообразующего газа), но и в неявном виде физико-химические свойства поверхности обрабатываемых материалов, включая элементы конструкции плазмохимического реактора. Свойства последних могут меняться с течением времени.

Постепенное решение этих задач создаст научные основы такого рода технологий и как следствие — научные основы аппаратостроения для них.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на указанные проблемы и сложность их решения, к настоящему времени получено много практически важных результатов и часть из них реализована. В России (Иваново, НИЭКМИ) впервые созданы промышленные аппараты для плазмохимической обработки тканей шириной до 2,7 м, которые соответствуют ISO-9001 международному стандарту и успешно рабо-

тают не только у нас, но и за рубежом, что стимулирует новые исследовательские работы в этом направлении. С 1995 года издается междисциплинарный журнал “Plasma and Polymers”. Все это позволяет надеяться на то, что в недалекой перспективе появятся не единичные примеры использования низкотемпературной плазмы, а полноценные технологии, освоенные промышленностью массовые способы производства новых материалов.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 592 с.
2. Rybkin V.V., Bessarab A.B., Kuvaldina E.V. et al. // Pure and Appl. Chem. 1996. Vol. 68, № 5. P. 1041–1045.
3. Гильман А.Б., Потанов В.К. // Прикл. физика. 1995. Вып. 3/4. С. 14–21.
4. Бердичевский М.Г., Марусин В.В. Нанесение покрытий, травление и модифицирование полимеров с использованием низкоэнтальпийной неравновесной плазмы: Обзор // РАН Новосибирск: Ин-т теплофизики, 1993. 107 с.
5. Surface and Coatings Technology // Containing Papers Presented at V Intern. Conf. Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 9–13, 1996. 1998. Vol. 98.

Рецензент статьи Ал. Ал. Берлин

* * *

Владимир Владимирович Рыбкин, кандидат химических наук, доцент Ивановского государственного химико-технологического университета. Область научных интересов – физика и химия плазмы, взаимодействие плазмы с поверхностью. Автор более 80 научных статей, пяти авторских свидетельств.