

УДК 54.03+54.04

Формирование полистирольной пленки в плазме газового разряда атмосферного давления

Е.А. Богослов¹, М.П. Данилаев¹, Ю.Е. Польский¹, М.С. Пудовкин²

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ,
420111 Казань, ул. К. Маркса, 10

E-mail: bogoslov_kai@mail.ru; danilaev@mail.ru; danilaev@mail.ru

² Казанский (Поволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, 420000 Казань,
E-mail: jaz7778@list.ru

Поступила в редакцию 14 мая 2015 г., окончательный вариант — 10 августа 2015 г.

В работе приведены результаты исследований условий формирования в плазме газового разряда атмосферного давления полистирольных пленочных покрытий, не содержащих побочных продуктов синтеза.

Ключевые слова: полистирольные пленки, плазма барьерного разряда.

Введение

Возможность получения в плазме газового разряда полимерных покрытий с требуемыми воспроизводимыми свойствами на поверхности различных субстратов стимулировало рост исследований в этом направлении [1-5]. Спектр практического применения такого подхода к формированию полимерных покрытий достаточно широк — от изготовления полимерных оболочечных мишеней для инерциального термоядерного синтеза [6] до формирования тонких полимерных покрытий для повышения адгезии фторопласта при использовании известных методов подклейки [7]. При формировании полимерных пленок плазменным методом важно обеспечивать чистоту покрытия и исключить негативное влияние побочных продуктов синтеза на физико-технические свойства покрытия и на воспроизводимость этих свойств. Наличие побочных продуктов в полимерных пленочных покрытиях зависит от типа исходных органических продуктов, применяемых для их формирования, а также от вида и основных параметров газового разряда (давления, состава газовой атмосферы, кинетической температуры разряда и энергии электронов в разряде) [7].

В большинстве практических приложений в качестве полимерных покрытий, формируемых в плазме газового разряда, используются полистирольные пленочные покрытия [6-8]. Данная работа также посвящена определению условий формирования в плазме газового разряда атмосферного давления полистирольных пленочных покрытий, не содержащих побочных продуктов синтеза.

Одной из основных причин образования побочных продуктов (например, частиц C_2 или CH) при формировании полистирольных пленок является разрыв связей в молекулах стирола в результате взаимодействия с электронами плазмы [7,8]. Сечение разрыва связей зависит как от характерного значения температуры T_e электронов в плазме, так и от температуры в зоне разряда T_0 . При повышении T_0 , например, за счет увеличения мощности разряда P , происходит заселение более высоких колебательных уровней молекул стирола. При этом энергия, необходимая для разрыва связей в молекуле, уменьшается за счет взаимодействия с электронами плазмы, и сечение разрыва связей возрастает. Таким образом, для заданного типа мономера существуют пороговые значения мощности P_0 и плотности тока j_0 разряда, при превышении которых начинается образование

побочных продуктов, загрязняющих полимерное покрытие.

Методика эксперимента

Экспериментальное определение значений мощности P_0 и плотности тока j_0 осуществлялось для барьерного разряда атмосферного давления, в котором в качестве исходного продукта, из которого происходило формирование полистирольного пленочного покрытия, использовалась смесь аргона с парами стирола. Схема экспериментальной установки [9] приведена на рис.1.

Буферный газ (аргон) через вентиль 2 подавался в устройство барботирования 3. Расход аргона в экспериментах составлял ~100 мл/мин и регулировался с точностью ~10%. Подача исходных органических продуктов 4 в плазмохимический реактор 9 осуществлялась через входной штуцер 5 с использованием устройства барботирования 3, в котором формировался многофазный газовый поток аргона, мелкодисперсных капель и паров жидкого мономера. Система электродов разрядной камеры имела конфигурацию “игла–плоскость” и состояла из игольчатого стального электрода 6 с радиусом закругления ~1 мм и плоского электрода 11 диаметром 10 см, покрытого слоем керамики 10 толщиной 1,5 мм, играющим роль диэлектрического барьера.

Плазма барьерного разряда формировалась источником переменного напряжения частотой 25 кГц. Мощность барьерного разряда изменялась от 150 до ~300 Вт с шагом ~30 Вт и точностью 10%. Контроль частиц мономера и их фракций осуществ-

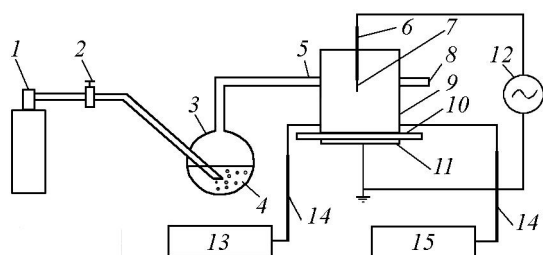


Рис.1. Схема экспериментальной установки для формирования полистирольных пленочных покрытий в плазме барьерного разряда атмосферного давления: 1 — баллон с буферным газом; 2 — вентиль; 3 — устройство барботирования; 4 — продукты деполимеризации полистирола; 5 — входной штуцер; 6 — игольчатый электрод; 7 — углеродный дендрит; 8 — выходной штуцер; 9 — корпус плазмохимического реактора; 10 — диэлектрический барьер; 11 — плоский электрод; 12 — высоковольтный источник; 13 — спектрометр StellarNet EPP2000 Spectrometer; 14 — оптическое волокно; 15 — источник широкополосного излучения (лампа ДВС-25).

лялся в плазме газового разряда методом просвечивающей спектроскопии с использованием спектрометра StellarNet EPP2000 Spectrometer с разрешением 0,5 нм.

С помощью прибора “Константа-Ц1” методом царапания проводились измерения адгезионной прочности сцепления покрытия с подложкой. Точность измерений составляла ~5%.

Результаты и обсуждение

Формирование полистирольного пленочного покрытия осуществлялось на предметном стекле толщиной 1,5 мм в течении 4 мин при атмосферном давлении. В общем случае скорость формирования полимерных пленочных покрытий в плазме определяется не только типом и параметрами газового разряда (мощность, плотность тока, давление и пр.), но также материалом подложки и типом полимерной пленки. В наших экспериментах средняя скорость осаждения полистирольной пленки составляла ~125 нм/мин, а ее средняя толщина — ~0,5 мкм. Рельеф поверхности полистирольной пленки и сплошность покрытия контролировались с помощью атомно-силового микроскопа. Как и в [7], рельеф

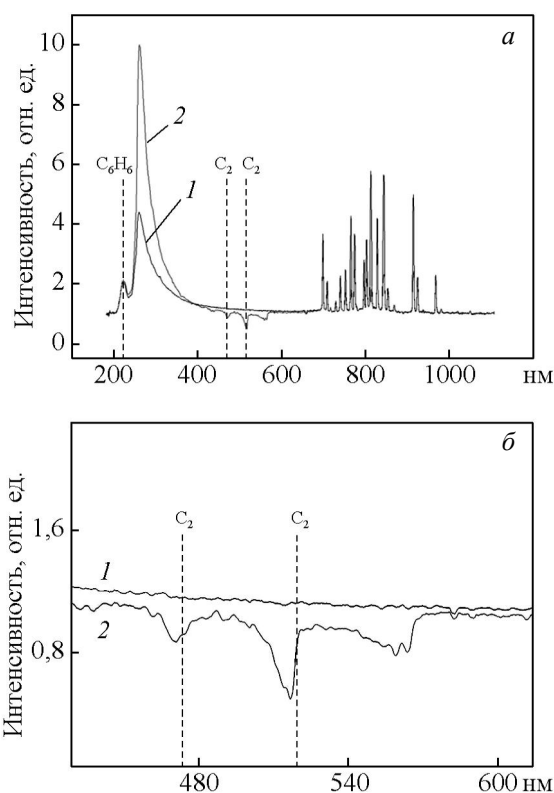


Рис.2. Спектры плазмы газового разряда в атмосфере буферного газа аргона и паров стирола.

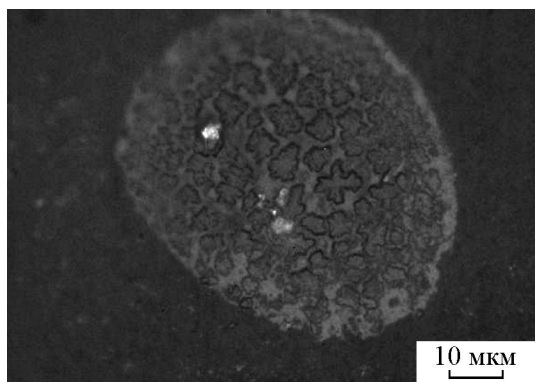


Рис.3. Конгломераты субмикронных частиц углерода в пленке полистирола. Съемка на бинокулярном стереомикроскопе Eclipse LV100POL (Nikon).

полистирольной пленки повторял рельеф подложки. Кроме того, интенсивность характерных линий в ИК-спектрах, полученных из разных областей предметного стекла, покрытого полистирольной пленкой, совпадала с точностью ~15%, что также свидетельствует о сплошности полученного покрытия.

На рис.2 приведены типичные спектры поглощения стирола в плазме газового разряда, нормированные на спектр поглощения газового разряда в аргоне при атмосферном давлении. Спектры были получены при мощности разряда ~170 Вт и плотности тока $j \approx 20$ мА/см² (образец №1) и ~250 Вт и $j \approx 34$ мА/см² (образец №2).

Идентификация спектров проводилась с использованием результатов [3,5,8]. Линии, соответствующие бензольному кольцу C₆H₆, а также частицам углерода C₂, показаны на рис.2 вертикальными пунктирными линиями. Линии поглощения, характерные для частиц углерода C₂, являющихся побочным

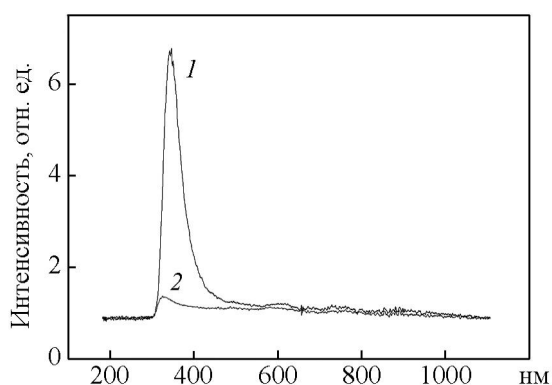


Рис.4. Спектры поглощения полистирольных пленок: 1 — соответствует спектру 1 на рис.2; 2 — соответствует спектру 2 на рис.2.

продуктом при формировании полистирольной пленки, появляются в спектре при превышении значений мощности разряда $P_0 \gg 200$ Вт, плотности тока $j \approx 25$ мА/см² и $T_e/T \approx 10$, что согласуется с экспериментальными данными, полученными в работах [8,9] при атмосферном давлении и в [10] при давлении ~1 тор.

Углеродные образования, присутствующие в полистирольной пленке, полученной при $P > P_0$, представляют собой конгломераты субмикронных частиц углерода (рис.3).

На рис.4 представлены спектры поглощения образцов полистирольных пленок, нормированные на спектр поглощения предметного стекла, на котором они формировались. Согласно данным [11], линия, появляющаяся в спектре 2 на длине волны ~340 нм, а также характерная форма спектра свидетельствуют о наличии в полимерной пленке фуллеренов. При этом наблюдается подкрашивание полистирольной пленки в песочно-коричневый цвет.

Было установлено, что адгезия полистирольной пленки, содержащей побочные продукты синтеза, в образце №2 уменьшается в ~2 раза по сравнению с образцом №1.

Выводы

Экспериментально показано, что появление побочных продуктов при полимеризации стирола в плазме газового разряда обусловлено разрывом связей в молекуле стирола. Формирование в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления полистирольной пленки, не содержащей побочных продуктов, требует ограничения мощности барьерного разряда атмосферного давления (не более 200 Вт) и плотности тока разряда (не более 25 мА/см²). Побочными продуктами формирования полистирольной пленки в плазме газового разряда являются многослойные наночастицы, спектр которых близок к спектру фуллеренов. Образование этих частиц происходит при отношении $T_e/T \approx 10$.

Наличие углеродных частиц в полистирольной пленке ухудшает ее адгезию к стеклянной подложке.

Авторы благодарят д.т.н. И.А. Коско и аспиранта Хадиева А.Р. за участие в экспериментальных исследованиях полистирольных пленок.

Работа выполнена при поддержке задания №11.34.214/К на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, а также при финансовой поддержке правительства Российской Федерации (соглашение №02.А03.21.0002) для поддержки программы повышения конкуренто-

способности Казанского (Приволжского) Федерального Университета среди лидирующих мировых научных центров.

Литература

1. Nita L.E., Ioanid A., Popescu C.M., Neamtu I., Ioanid G.E., Chiriac A.P. Possibilities of vinyl polymers obtainment in cold plasma. *Rom.J.Phys.*, 2005, v.50, No.7-8, pp.755-762.
2. Ennajdaoui A., Vogt M., Mougenot M., Cavarroc M., Brault P., et al. Original polystyrene nanoballs grown by plasma polymerization. *IEEE Trans.Plasma Sci.*, 2011, v.39, pp.2778-2779.
3. Шелестова В.А., Жандаров С.Ф., Данченко С.Г., Гракович П.Н. Модифицирование поверхности углеродных волокон фторполимером в низкотемпературной плазме. *ФХОМ*, 2014, №4, с.12-19.
4. Zhang X., Chen W., Zhu J., Feng W., Yan K. Aerosol formation and decomposition of Benzene Derivatives by AC/DC streamer corona discharge. *Int.J.Plasma Environ. Sci.Technol. (Inst. Electrostatics, Japan)*, 2010, v.4, No.2, pp.130-134; http://www.iesj.org/html/service/ijpest/vol4_no2_2010/IJPEST_Vol4_No2_07_pp130-134.pdf.
5. Кудинов В.В., Мамонов В.И., Корнеева Н.В., Крылов И.К., Геров М.В. Влияние плазменной активации и термообработки на свойства сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон в композиционных материалах. *ФХОМ*, 2013, №5, с.36-39.
6. Nikroo A., Elsner F.H., Czechwicz D.G., Gibson J., Grant S.E., Greenwood A.L., Hoppe M.L., Husband D., Mcquillan B.W., Miller W.J., Pontelandolfo J.M., Steinman D.A., Stephens R.B., Schultz K.R., Takagi M. Capsule production and development for ICF experiments. *Proc. 1 Int. Conf. on Inertial Fusion Sciences and Applications. Sep. 12-17, 1999. Bordeaux, France. Eds. Ch.Labaune, W.J.Hogan, R.A.Tanaka. Paris: Elsevier, 2000, pp.917-920.*
7. Bogoslov E.A., Danilaev M.P., Efimov M.V., Mikhailov S.A., Polsky Yu.E., Faizullin K.V. Experimental studies of a method of formation of multilayer polymer films with given physicochemical properties of individual layers. *Protect. Met.Phys.Chem.Surf.*, 2013, v.49, iss.3, pp.332-335.
8. Liberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. Hoboken, New Jersey: J.Wiley & Sons, 2005, 800 p.
9. Данилаев М.П., Богослов Е.А., Польский Ю.Е. Формирование фрактальных углеродных структур в плазме барьерного разряда атмосферного давления. *Письма в ЖТФ*, 2014, т.40, вып.19, с.60-66.
10. Gillon X., Li Z., Diallo M., Houssiau L., Pireaux J-J. Plasma polymerization: Correlation between internal plasma parameters and film characteristics. *Proc. 19 Int. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC19), July 27-31, 2009, Bochum, Germany. Eds. A.von Keudell, J.Winter, M.Boke, V.Schulz-von der Gathen. Ruhr-University Bochum, Center for Plasma Science and Technology (CPST), 2009, p.658.*

11. Киселев О.Г., Березин А.Б., Майерс Ф.Э., Погорелый П.А., Слита А.В., Сироткин А.К. Способ экстракции фуллеренов. Пат. РФ №2272784. Оpubл. 27.03.2006, Бюл. №9, с.37.

References

1. Nita L.E., Ioanid A., Popescu C.M., Neamtu I., Ioanid G.E., Chiriac A.P. Possibilities of vinyl polymers obtainment in cold plasma. *Rom.J.Phys.*, 2005, v.50, No.7-8, pp.755-762.
2. Ennajdaoui A., Vogt M., Mougenot M., Cavarroc M., Brault P., et al. Original polystyrene nanoballs grown by plasma polymerization. *IEEE Trans.Plasma Sci.*, 2011, v.39, pp.2778-2779.
3. Shelestova V.A., Zhandarov S.F., Danchenko S.G., Grakovich P.N. Modifitsirovanie poverkhnosti uglerodnikh volokon ftorpolimerov v nizkotemperaturnoy plazme [Surface modification of carbon fibers by fluoropolymer in a low-temperature plasma]. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov [Physics and Chemistry of Materials Treatment]*, 2014, No.4, p.12-19. (In Russ.).
4. Zhang X., Chen W., Zhu J., Feng W., Yan K. Aerosol formation and decomposition of Benzene Derivatives by AC/DC streamer corona discharge. *Int.J.Plasma Environ. Sci.Technol. (Inst. Electrostatics, Japan)*, 2010, v.4, No.2, pp.130-134; http://www.iesj.org/html/service/ijpest/vol4_no2_2010/IJPEST_Vol4_No2_07_pp130-134.pdf.
5. Kudinov V.V., Mamonov V.I., Korneeva N.V., Krylov I.K., Gerov M.V. Vliyanie plazmennoy aktivatsii i termoobrabotki na svoystva sverkhvysokomolekulyarnykh polietilenovykh volokon v kompozitsionnykh materialakh [Effect of plasma activation and heat treatment on the properties of ultrahigh-molecular weight polyethylene fibers in composite materials]. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov [Physics and Chemistry of Materials Treatment]*, 2013, No.5, p.36-39. (In Russ.).
6. Nikroo A., Elsner F.H., Czechwicz D.G., Gibson J., Grant S.E., Greenwood A.L., Hoppe M.L., Husband D., Mcquillan B.W., Miller W.J., Pontelandolfo J.M., Steinman D.A., Stephens R.B., Schultz K.R., Takagi M. Capsule production and development for ICF experiments. *Proc. 1 Int. Conf. on Inertial Fusion Sciences and Applications. Sep. 12-17, 1999. Bordeaux, France. Eds. Ch.Labaune, W.J.Hogan, R.A.Tanaka. Paris: Elsevier, 2000, pp.917-920.*
7. Bogoslov E.A., Danilaev M.P., Efimov M.V., Mikhailov S.A., Polsky Yu.E., Faizullin K.V. Experimental studies of a method of formation of multilayer polymer films with given physicochemical properties of individual layers. *Protect. Met.Phys.Chem.Surf.*, 2013, v.49, iss.3, pp.332-335.
8. Liberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. Hoboken, New Jersey: J.Wiley & Sons, 2005, 800 p.
9. Danilaev M.P., Bogoslov E.A., Polsky Y.E. Formation of fractal carbon structures in barrier-discharge plasma under atmospheric pressure. *Technical Physics Letters*, 2014, v.40, iss.10, pp.857-859.

10. Gillon X., Li Z., Diallo M., Houssiau L., Pireaux J-J. Plasma polymerization: Correlation between internal plasma parameters and film characteristics. Proc. 19 Int. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC19), July 27-31, 2009, Bochum, Germany. Eds. A.von Keudell, J.Winter, M.Boke, V.Schulz-von der Gathen. Ruhr-University Bochum, Center for Plasma Science and Technology (CPST), 2009, p.658.
11. Kiselev O.G., Berezin A.B., Mayers F.E., Pogorely P.A., Slita A.V., Sirotkin A.K. Sposob ekstraksii fullerenov [Fullerenes extraction method], Patent RU No.2272784. Publ. 27.03.2006, Bull. No.96 p.37.

Formation of polystyrene film in gas discharge plasma at atmospheric pressure

E.A. Bogoslov¹, M.P. Danilaev¹, Yu.E. Polsky¹, M.S. Pudovkin²

¹ *A.N. Tupolev Kazan National Research Technical University – KAI, 10 Karl Marx st., 420111 Kazan, Tatarstan, Russia
E-mail: bogoslov_kai@mail.ru; danilaev@mail.ru; danilaev@mail.ru*

² *Kazan (Volga region) Federal University, 18 Kremlevskaya st., 420000 Kazan, Tatarstan, Russia
E-mail: jaz7778@list.ru*

By-products-free polystyrene films coatings formation conditions in gas discharge plasma at atmospheric pressure are presented.

Keywords: polystyrene films, barrier discharge plasma.