

**Для цитирования:**

Титов В.А., Шикова Т.Г., Смирнов С.А., Овцын А.А., Кузьмичева Л.А., Хлюстова А.В. Газообразные продукты взаимодействия плазмы аргона с полиарамидом и полиэтилентерефталатом. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 61–67.

**For citation:**

Titov V.A., Shikova T.G., Smirnov S.A., Ovtsyn A.A., Kuzmicheva L.A., Khlustova A.V. Gas products of argon plasma interaction with polyaramid and poly(ethylene terephthalate). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 61–67.

УДК 621.382:537.525

**В.А. Титов, Т.Г. Шикова, С.А. Смирнов, А.А. Овцын, Л.А. Кузьмичева, А.В. Хлюстова**

Валерий Александрович Титов (✉), Людмила Алексеевна Кузьмичева, Анна Владимировна Хлюстова  
Лаборатория Химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
E-mail: tva@isc-ras.ru (✉), titov25@gmail.com (✉), lak@isc-ras.ru, kav@isc-ras.ru

Татьяна Григорьевна Шикова, Сергей Александрович Смирнов, Александр Андреевич Овцын  
Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: shikova@isuct.ru, sas@isuct.ru, moose2004@inbox.ru

**ГАЗООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ АРГОНА  
С ПОЛИАРАМИДОМ И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ**

*Представлены экспериментальные данные о составе газообразных продуктов и скоростях их выделения при действии плазмы пониженного давления в аргоне на пленку и волокна из полиарамида, а также на ткань из полиэтилентерефталата. Анализ газовой фазы проводили методами эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии. Показано, что с увеличением площади обрабатываемого материала изменяется соотношение скоростей выделения продуктов деструкции. Диссоциация молекулярных продуктов приводит к изменению состава активных частиц плазмы.*

**Ключевые слова:** плазма, аргон, эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия, кинетика, газообразные продукты, арамид, полиэтилентерефталат

**V.A. Titov, T.G. Shikova, S.A. Smirnov, A.A. Ovtsyn, L.A. Kuzmicheva, A.V. Khlustova**

Valeriy A. Titov (✉), Lyudmila A. Kuzmicheva, Anna V. Khlustova  
Laboratory of Chemistry of Hybrid Nanomaterials and Supramolecular Systems, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia,  
E-mail: tva@isc-ras.ru (✉), titov25@gmail.com (✉), lak@isc-ras.ru, kav@isc-ras.ru

Tatyana G. Shikova, Sergey A. Smirnov, Alexander A. Ovtsyn  
Department of Electronic Devices and Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: shikova@isuct.ru, sas@isuct.ru, moose2004@inbox.ru

## GAS PRODUCTS OF ARGON PLASMA INTERACTION WITH POLYARAMID AND POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Non-equilibrium plasma is widely used for surface modification of polymer materials. Reactions of plasma active species with polymers lead not only to the surface modification, but to the formation of gaseous products, which change the plasma composition and internal plasma parameters. It results in the dependence of surface etching and modification kinetics on the quantity of material been treated (on sample sizes in a reactor). These phenomena are known as so called "loading effect" and have been studied for the treatment of polypropylene and polyimide films, poly(ethylene terephthalate) films and fabrics in oxygen and air plasma. It can be expected that gas products of noble gas plasma action on polymers will change strongly plasma parameters and modification results. In this paper, experimental data are represented on composition of gas products and their evolution rates at the treatment of polyaramid films, fibers and poly(ethylene terephthalate) fabric in low-pressure argon plasma. Poly(ethylene terephthalate) textile fabric (PET) made of monofilament yarns (SAATI, S.p.A., Italy) and polyaramide (PA) films and complex yarns "Rusar<sup>®</sup>" (Termotex, Russia) were used in experiments. Direct current discharge was excited in a flow of argon (technical grade) in a glass tube reactor with 3 cm inner diameter. Fabric samples were placed as cylinders on the reactor wall in the discharge positive column. Square of PET samples was varied from 18 to 111 cm<sup>2</sup>. The PA yarns with the total length of 550 or 1020 cm were placed in the reactor on special holder with the length of 20 cm. Total gas pressure in reactor was varied from 30 to 300 Pa at discharge current of 20 – 110 mA. Gas flow rate in the reactor was kept constant and equal to 30 cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>. Gas phase analysis was carried out by the methods of plasma emission spectroscopy and mass-spectrometry. Plasma emission spectra and mass-spectra show evolution of H<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>O molecules at the treatment of PA and PET in argon plasma. Evolution rates for different gas products and their mole fractions have been obtained as functions of total gas pressure. Increase in polymer sample square has been shown to result in changing the ratios between evolution rates for different gas products. Sum of CO, H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O mole fractions increases with polymer sample square and decreases with gas pressure. Dissociation of molecular gas products results in the changing plasma active species. Oxygen and hydrogen atom lines and OH emission bands are observed in plasma emission spectra. Alteration of intensity ratio for O(3p<sup>3</sup>P → 3s<sup>3</sup>S<sup>0</sup>) and Ar(4p<sup>3</sup>D<sub>3</sub> → 4s<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) lines (I<sub>O</sub>/I<sub>Ar</sub>) versus time after discharge starting shows the possible participation of oxygen atoms in heterogeneous reactions with polymers. Evolution of molecular gas products of heterogeneous reactions influences plasma properties and rates of plasma chemical reactions. The data obtained will be used for the further analysis of mechanisms of heterogeneous reactions of plasma active species with polymers.

**Key words:** plasma, argon, emission spectroscopy, mass-spectrometry, kinetics, gas products, aramid, poly(ethylene terephthalate)

### ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная плазма при пониженном или атмосферном давлении является эффективным инструментом модифицирования свойств поверхности синтетических и натуральных полимерных материалов [1-4]. Реакции активных частиц плазмы с полимерами, приводящие к модифицированию поверхности, сопровождаются выделением газообразных продуктов, что ведет к изменению состава и физических параметров плазмы, скоростей генерации активных частиц и, как следствие, – к изменению скоростей инициируемых плазмой гетерогенных процессов. Такие «химические обратные связи» между инициируемыми плазмой гетерогенными реакциями и ее свойствами были

исследованы при действии плазмы в кислороде и воздухе на полимерные пленки и ткани [5-7]. Естественно ожидать, что обработка полимеров в плазме инертных газов при пониженном давлении тоже будет сопровождаться эффектами, обусловленными выделением газообразных продуктов. При обработке полиолефинов в плазме инертных газов в газовую фазу с максимальной скоростью выделяется водород, а в тонком модифицированном слое полимера накапливаются двойные связи и шивки. Наличие функциональных групп в макромолекулах обогащает состав продуктов: например, при обработке поливинилового спирта и полиакриловой кислоты в плазме аргона в масс-спектрах обнаруживались молекулы кислорода, монооксида углерода и воды [1]. Появление в газо-

вой фазе кислородсодержащих продуктов должно сильно сказываться на свойствах плазмы и на составе активных частиц. Более того, можно ожидать изменения самого характера модифицирования поверхности.

Цель данной работы – выяснение состава и скоростей выделения основных газообразных продуктов при действии плазмы пониженного давления в аргоне на материалы на основе полиарамида и полиэтилентерефталата. Такие данные вместе с информацией о физических параметрах реагирующей плазмы необходимы для анализа механизмов образования активных частиц и их реакций с полимерами.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали нити из арамидного волокна марки «Русар» (НПП «Гермотекс», Россия), арамидную пленку, изготовленную методом сухого формования из полимерного раствора «Русар», а также ткань торговой марки "SAATILENE 120.34" (Италия) из монофиламентных нитей из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Длина загружаемых в реактор арамидных нитей составляла в разных экспериментах 550 и 1100 см, площадь образцов полиэфирной ткани – 18, 37, 70 и 111 см<sup>2</sup>. Внутренняя площадь реактора в зоне горения разряда составляла 320 см<sup>2</sup>. Все эксперименты с тканью из волокон ПЭТФ проводились при температуре 341±2 К.

Обработку проводили в положительном столбе разряда постоянного тока, который возбуждали в цилиндрическом стеклянном реакторе диаметром 3 см в потоке аргона при давлении  $p = 30–300$  Па и токе  $i = 20–110$  мА, скорость потока газа через реактор составляла 30 см/с. Спектры излучения плазмы регистрировали спектрофотометром AvaSpec-2048FT-2-SPU. Излучение собиралось из осевой зоны положительного столба разряда со всей его длины. Состав газовой фазы анализировали с использованием масс-спектрометра ИПДО-2А, измерительную систему которого калибровали путем напуска в реактор чистых газов. Скорость убыли массы полимеров находили по результатам периодического взвешивания образцов на аналитических весах, а скорости выделения газообразных продуктов рассчитывали из результатов масс-спектральных измерений по методике, изложенной в [8].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействие плазмы аргона на арамидные материалы и на ткань из ПЭТФ сопровождается

частичной деструкцией полимеров и уменьшением массы образцов. В исследованном диапазоне параметров разряда значения скорости убыли массы, отнесенные к единице площади обрабатываемого материала, составляют  $8 \cdot 10^{-9}–6 \cdot 10^{-8}$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для арамидной пленки и  $(3,4–7,8) \cdot 10^{-8}$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для ткани из полиэтилентерефталата. Скорости убыли массы уменьшаются с увеличением площади образца (рис. 1). Аналогичные зависимости были получены ранее при обработке пленки и ткани из полиэтилентерефталата в плазме кислорода или воздуха [6], но скорости травления были примерно в 10 раз выше. Изменение скорости с ростом степени загрузки реактора материалом авторы работ [6, 7] связывают с влиянием газообразных продуктов гетерогенных реакций на свойства плазмы и на скорости генерации активных частиц, реагирующих с полимером.

Необходимо отметить также, что при обработке в плазме аргона нескольких образцов ткани из полиэтилентерефталата (с большой суммарной площадью) наблюдается зависимость скорости убыли массы от координаты, направленной вдоль потока газа в реакторе: скорость травления максимальна для образцов, расположенных ниже по потоку. Этот факт указывает на неоднородность свойств плазмы и потоков (возможно, и состава) активных частиц на поверхность обрабатываемого материала.

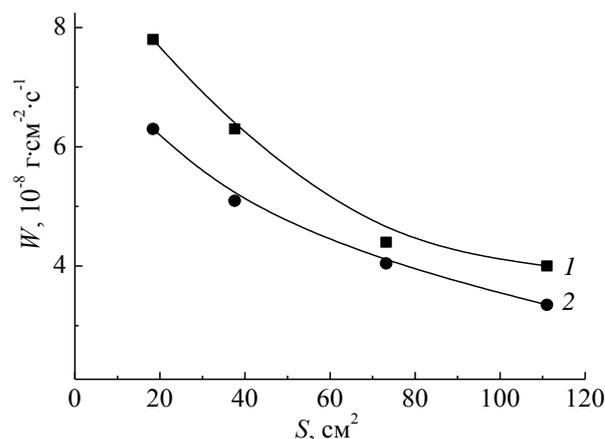


Рис. 1. Зависимость скорости убыли массы полиэфирной ткани от площади образца при токе разряда 80 мА и давлении 50 (1) и 200 Па (2)

Fig. 1. Mass lost rate of PET fabric versus sample square at the discharge current of 80 mA and pressure 50 (1) and 200 Pa (2)

Масс-спектры газовой фазы и спектры излучения плазмы показали наличие примесей O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO и N<sub>2</sub> в плазме технического аргона даже в отсутствие полимера в реакторе. Эти примеси

обусловлены как чистотой исходного газа, так и процессами десорбции со стенок реактора.

Наиболее интенсивные линии и полосы излучения, зарегистрированные при обработке полимеров, представлены в табл. 1, в последней колонке даны пороговые энергии возбуждения ( $\epsilon_{th}$ ). Зависимости интенсивностей полос OH ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ,  $\Delta V = 1$ ), CO ( $b^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ,  $\Delta V = 1$ ) и линии излучения атомов водорода ( $H_\alpha$ ,  $\lambda = 656,3$  нм, переход  $3p^3P \rightarrow 2p^2P^0$ ) от времени горения разряда при обработке арамидных волокон и ткани из ПЭТФ аналогичны: интенсивности увеличиваются и выходят на стационарные значения за 30–100 с после возбуждения разряда (рис. 2). В отсутствие полимеров в реакторе интенсивности этих полос, как и линии  $H_\alpha$ , ниже и уменьшаются со временем, указывая на снижение количества примесей в газовой фазе.

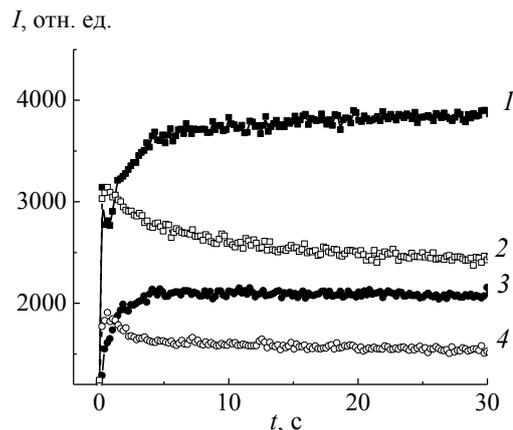
Таблица 1

Наиболее интенсивные линии и полосы излучения, регистрируемые при обработке полимеров в плазме аргона

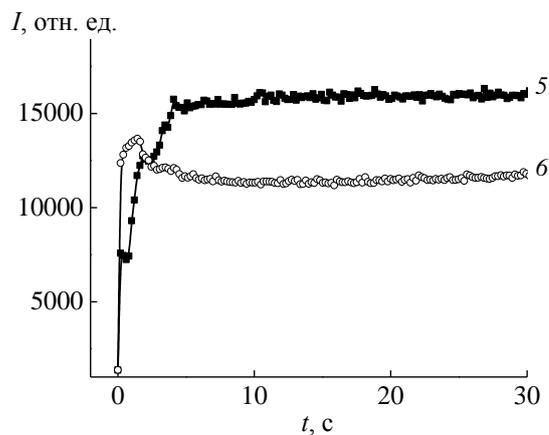
Table 1. The most intensive emission lines and bands observed in argon plasma at the treatment of polymers

| Излучающий компонент | $\lambda$ , нм                | Переход   | $\epsilon_{th}$ , эВ |
|----------------------|-------------------------------|---|----------------------|
| H                    | 656,3                         | $3p^3P \rightarrow 2p^2P^0$                     | 12,09                |
| O                    | 777,2                         | $3p^5P \rightarrow 3s^5S^0$                     | 10,74                |
|                      | 844,6                         | $3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$                     | 10,99                |
| OH                   | 306                           | $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ , $\Delta V=0$ | ~ 4,1                |
|                      | 281                           | $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ , $\Delta V=1$ |                      |
| N <sub>2</sub>       | 295 – 457                     | $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$                 | 11,03                |
|                      | 478 – 800                     | $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_g^+$            | 7,40                 |
| NO                   | 204 – 271                     | $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ , $\Delta V=0$   | 5,70                 |
| CO                   | 519,8                         | $b^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ , $\Delta V=2$ | 10,70                |
|                      | 483,5                         | $b^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ , $\Delta V=1$ |                      |
| Ar                   | 912,3                         | $4p^3S_1 \rightarrow 4s^3P_2$                   | 12,91                |
|                      | 811,5                         | $4p^3D_3 \rightarrow 4s^3P_2$                   | 13,08                |
|                      | 842,5                         | $4p^3D_2 \rightarrow 4s^3P_1$                   | 13,09                |
|                      | 772,6                         | $4p^3D_1 \rightarrow 4s^3P_0$                   | 13,15                |
|                      | 763,7                         | $4p^1D_2 \rightarrow 4s^3P_2$                   | 13,17                |
|                      | 852,1                         | $4p^1P_1 \rightarrow 4s^1P_1$                   | 13,28                |
|                      | 738,4                         | $4p^3P_2 \rightarrow 4s^3P_1$                   | 13,30                |
|                      | 826,5                         | $4p^3P_1 \rightarrow 4s^1P_1$                   | 13,33                |
| 750,4                | $4p^1S_0 \rightarrow 4s^1P_1$ | 13,48   |                      |

Необходимо отметить также, что при наличии полимерного образца в реакторе сразу же после возбуждения разряда уменьшается отношение интенсивности линии излучения атомов O ( $\lambda = 844,6$  нм,  $3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$ ) к интенсивности линии Ar ( $\lambda = 811,5$  нм,  $4p^3D_3 \rightarrow 4s^3P_2$ ). На рис. 3 в качестве примера показано изменение относительной интенсивности линии атомарного кислорода при



а



б

Рис. 2. Интенсивности полос излучения OH (1, 2), CO (3, 4), и линии H (5, 6) в зависимости от времени после возбуждения разряда в аргоне при  $p=100$  Па,  $i=50$  мА: 1, 3, 5 – при обработке арамидных волокон; 2, 4, 6 – без образца полимера в реакторе  
Fig. 2. Intensities of OH (1, 2), CO (3, 4) bands and H (5, 6) lines versus time after discharge starting at  $p=100$  Pa,  $i=50$  mA. 1, 3, 5 – at the treatment of PA yarn; 2, 4, 6 – without polymer sample in reactor

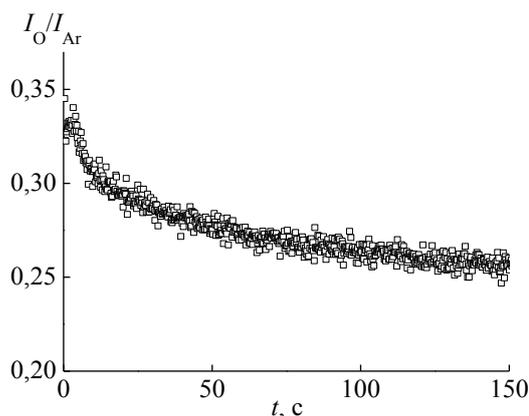


Рис. 3. Отношение интенсивности линии O ( $3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$ ) к интенсивности линии Ar ( $4p^3D_3 \rightarrow 4s^3P_2$ ) в зависимости от времени после возбуждения разряда при  $p=100$  Па,  $i=50$  мА  
Fig. 3. Ratio of the line intensities for O ( $3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$ ) and Ar ( $4p^3D_3 \rightarrow 4s^3P_2$ ) versus time after discharge starting at  $p=100$  Pa,  $i=50$  mA

обработке ткани из полиэтилентерефталата. Наблюдаемое изменение интенсивности может быть связано с расходом кислорода в реакциях с полимером, однако нельзя исключить и изменение условий возбуждения излучающих состояний или их столкновительного тушения.

Согласно результатам масс-спектральных измерений, основными стабильными газообразными продуктами воздействия плазмы аргона на пленку и волокно из полиарамида, а также на ткань из полиэтилентерефталата являются молекулы водорода, воды и монооксида углерода. При обработке арамидных материалов в масс-спектрах регистрируются также молекулы азота, атомы которого входят в состав элементарного звена полимера. Скорости выделения газообразных продуктов в зависимости от давления представлены на рис. 4 (скорость убыли массы волокон отнесена к единице длины образца, а для пленки и ткани – к единице площади). При обработке как ткани на основе ПЭТФ, так и волокон или пленки из полиарамида увеличение давления аргона ведет к росту скоростей выделения молекул  $H_2$  и  $CO$ . Скорости образования молекул воды и характер их изменения с давлением аргона зависят от площади обрабатываемого материала: при относительно малой площади образца ткани из ПЭТФ ( $S = 18 \text{ см}^2$ ) скорость уменьшается с ростом давления, но при большей степени загрузки реактора тканью ( $S = 70 \text{ см}^2$ ) значения скорости ниже и проходят с ростом давления через слабо выраженный максимум. Отметим, что изменение вида зависимостей скоростей выделения газообразных продуктов от давления с увеличением площади обрабатываемого материала наблюдали и при окислительной деструкции пленки полиимида в плазме кислорода [5], а также ткани из волокон ПЭТФ в плазме воздуха [9]. Естественно предположить, что и в плазме аргона изменение состава газовой фазы в результате выделения продуктов деструкции сказывается на скоростях генерации активных частиц и на кинетике гетерогенных реакций.

Основными активными агентами плазмы чистого аргона, способными инициировать деструкцию и модифицирование полимеров, являются кванты УФ излучения с длинами волн 104,8 и 106,7 нм, обусловленные излучательными переходами  $Ar(4s^1P_1) \rightarrow hv + Ar$  и  $Ar(4s^3P_1) \rightarrow hv + Ar$ , метастабильные возбужденные атомы аргона, которые дезактивируются на поверхности, и положительный ионы. Оценки плотностей потоков

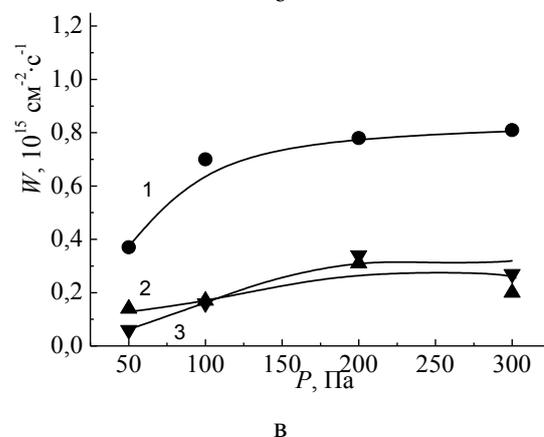
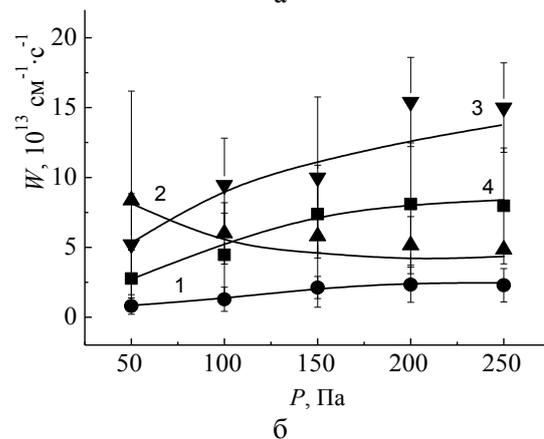
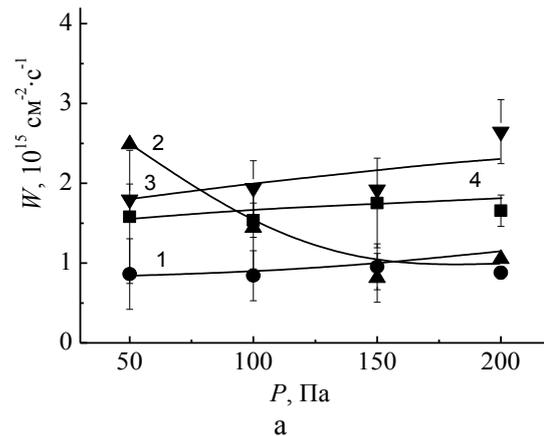


Рис. 4. Зависимость скорости выделения газообразных продуктов от давления при обработке арамидной пленки (а), волокна (б) и ткани из ПЭТФ (в) в плазме аргона: 1 –  $CO$ , 2 –  $H_2O$ , 3 –  $H_2$ , 4 –  $N_2$ . Ток разряда 50 мА (а, б) и 80 мА (в)  
Fig. 4. Evolution rates of gas products versus pressure at the treatment of aramide film (a), aramide fiber (б) and PET fabric (в) in argon plasma: 1 –  $CO$ , 2 –  $H_2O$ , 3 –  $H_2$ , 4 –  $N_2$ . Discharge current -50 mA (a, б) and 80 mA (в)

этих активных частиц на стенку реактора были выполнены в работе [10] с использованием кинетической модели процессов [11] и экспериментальных данных о напряженности электрического поля в плазме и температуре газа. При расчетах не учитывали процессы с участием молекул – продуктов гетерогенных реакций. Было найдено, что

плотности потоков УФ-квантов на стенку реактора составляют  $\sim 6,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , а метастабильных атомов Ar  $\sim 2,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , то есть они могут обеспечить наблюдаемые скорости образования газообразных продуктов, в то время как экспериментально найденные плотности потока положительных ионов на стенку примерно на два порядка ниже.

В табл. 2 приведены найденные на основе масс-спектральных измерений мольные доли продуктов деструкции полиэтилентерефталата в плазме аргона при токе разряда 80 мА и разных степенях загрузки реактора полимером, а на рис. 5 – суммарная мольная доля продуктов ( $\text{H}_2$ , CO и  $\text{H}_2\text{O}$ ) в зависимости от давления. Суммарная мольная доля продуктов уменьшается с увеличением давления газа, но увеличивается с ростом площади обрабатываемого полимера при фиксированном давлении.

Таблица 2

**Мольные доли основных компонентов газовой фазы при обработке ткани из ПЭТФ в плазме аргона**  
**Table 2. Mole fractions of the main components in a gas phase at the treatment of PET fabric in argon plasma**

| P, Па                                   | Ar                                   | O <sub>2</sub> | CO    | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> |
|---|--------------------------------------|----------------|-------|------------------|----------------|
|   | Разряд в аргоне без образца полимера |                |       |                  |                |
| 50                                      | 0,970                                | 0,003          | 0,003 | 0,020            | 0,003          |
| 100                                     | 0,987                                | 0,001          | 0,002 | 0,008            | 0,002          |
| 200                                     | 0,994                                | 0,002          | 0,001 | 0,003            | 0,001          |
| 300                                     | 0,996                                | 0,001          | 0,001 | 0,002            | 0,001          |
| Площадь образца S = 18 см <sup>2</sup>  |                                      |                |       |                  |                |
| 50                                      | 0,996                                | -              | 0,010 | 0,012            | 0,012          |
| 100                                     | 0,987                                | -              | 0,003 | 0,005            | 0,005          |
| 200                                     | 0,989                                | -              | 0,004 | 0,001            | 0,006          |
| 300                                     | 0,994                                | -              | 0,010 | 0,012            | 0,012          |
| Площадь образца S = 36 см <sup>2</sup>  |                                      |                |       |                  |                |
| 50                                      | 0,958                                | -              | 0,022 | 0,013            | 0,007          |
| 100                                     | 0,973                                | -              | 0,013 | 0,014            | -              |
| 200                                     | 0,978                                | -              | 0,010 | 0,003            | 0,009          |
| 300                                     | 0,981                                | -              | 0,008 | -                | 0,011          |
| Площадь образца S = 70 см <sup>2</sup>  |                                      |                |       |                  |                |
| 50                                      | 0,972                                | -              | 0,018 | 0,007            | 0,003          |
| 100                                     | 0,974                                | -              | 0,018 | 0,004            | 0,004          |
| 200                                     | 0,982                                | -              | 0,010 | 0,004            | 0,004          |
| 300                                     | 0,989                                | -              | 0,007 | 0,002            | 0,002          |
| Площадь образца S = 110 см <sup>2</sup> |                                      |                |       |                  |                |
| 50                                      | 0,954                                | -              | 0,031 | -                | 0,015          |
| 100                                     | 0,950                                | -              | 0,030 | 0,004            | 0,016          |
| 200                                     | 0,961                                | -              | 0,018 | 0,009            | 0,012          |
| 300                                     | 0,975                                | -              | 0,015 | -                | 0,010          |

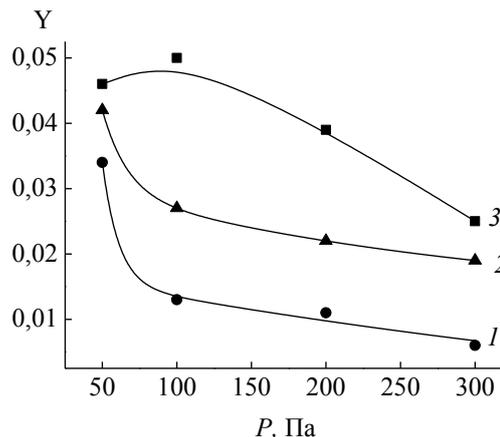


Рис. 5. Сумма мольных долей CO, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub> в зависимости от давления при обработке образцов ткани ПЭТФ площадью 18 см<sup>2</sup> (1), 36 см<sup>2</sup> (2) и 110 см<sup>2</sup> (3)

Fig. 5. Sum of CO, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub> mole fractions versus pressure at the treatment of PET fabric samples with the square of 18 cm<sup>2</sup> (1), 36 cm<sup>2</sup> (2) and 110 cm<sup>2</sup> (3)

Таким образом, полученные данные показывают, что в результате выделения газообразных продуктов деструкции обработка полимеров происходит в плазме смеси инертного газа с молекулярными газами, при этом состав смеси зависит не только от параметров разряда, но и от площади обрабатываемого материала. Диссоциация и возбуждение молекулярных продуктов гетерогенных реакций изменяют состав активных частиц плазмы, способных реагировать с полимером. В частности, спектры излучения указывают на наличие в плазме атомов кислорода, водорода и радикалов OH. Эксперименты показали также, что изменение состава газовой фазы из-за выделения продуктов гетерогенных реакций влияет на физические характеристики плазмы: температуру газа, напряженность электрического поля, функцию распределения электронов по энергиям [12]. Вследствие этого должны изменяться коэффициенты скоростей и скорости процессов с участием электронов, а также заселенности возбужденных состояний атомов аргона и потоки квантов УФ-излучения на поверхность обрабатываемого материала. Анализ механизмов влияния гетерогенных реакций на генерацию активных частиц плазмы требует принимать во внимание процессы с участием продуктов деструкции полимеров и составляет задачу дальнейших исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ивановской области в рамках научного проекта № 15-42-03124-р-центр-а.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 496 с.
2. Morent R., De Geyter N., Verschuren J., De Clerck K., Leys C. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. N 14. P. 3427.
3. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов. *Химия высоких энергий.* 2003. Т. 37. № 1. С. 20;
4. Khulbe K.C., Feng C., Matsuura T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 115. N 2. P. 855.
5. Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В. Влияние химических факторов на параметры низкотемпературной плазмы реагирующих граничных поверхностей на окислительную деструкцию полиимида в неравновесной плазме. *Химия высоких энергий.* 1995. Т. 29. № 1. С. 60.
6. Титов В.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Физико-химические процессы в системе неравновесная плазма–полимер. *Химия высоких энергий.* 2009. Т. 43. № 3. С. 218.
7. Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В. Влияние внешних факторов на параметры низкотемпературной плазмы при обработке в ней полимерных материалов. *Рос. хим. ж.* 2013. Т. LVII. № 3. С. 52.
8. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Иванов А.Н. Кинетические закономерности начальных стадий взаимодействия плазмы кислорода с поверхностью полиимида Kapton-H. *Химия высоких энергий.* 1999. Т. 33. № 6. С. 463.
9. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Титов В.А., Иванов А.Н. Влияние структуры текстильных материалов на скорость их травления в плазме кислорода. *Химия высоких энергий.* 2000. Т. 34. № 6. С. 456-459.
10. Джабаи К.А., Шикова Т.Г., Титов В.А., Ларина Ю.Н. Процессы модификации и деструкции арамидной пленки в неравновесной плазме кислорода и аргона. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 58-63.
11. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Иванов А.Н., Титов В.А. Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме разряда постоянного тока в смеси аргон–кислород. *Теплофизика высоких температур.* 2007. Т. 45. № 3. С. 333.
12. Titov V.A., Smirnov S.A., Shikova T.G., Ovtsyn A.A., Kadnikov D.V. // VIII International Conference “Plasma Physics and Plasma Technology” (PPPT-8). Minsk, Belarus. September 14 – 18, 2015. Contributed Papers. Minsk: Kovcheg. 2015. V. 2. P. 369.

REFERENCES

1. Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maximov A.I. Vacuum-Plasma and Plasma-Solution Modification of Polymer Materials. M.: Nauka. 2004. 496 p. (in Russian).
2. Morent R., De Geyter N., Verschuren J., De Clerck K., Leys C. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. N 14. P. 3427.
3. Gilman A.B. Low-Temperature Plasma Treatment as an Effective Method for Surface Modification of Polymeric Materials. *High Energy Chemistry.* 2003. V. 37. N 1. P. 17.
4. Khulbe K.C., Feng C., Matsuura T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 115. N 2. P. 855.
5. Maximov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V. // *High Energy Chemistry.* 1995. V. 29. N 1. P. 56.
6. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A. Physicochemical Processes in the Nonequilibrium Plasma–Polymer System. *High Energy Chemistry.* 2009. V. 43. N 3. P. 172-180.
7. Smirnov S.A., Titov V.A., Rybkin V.V. Influence of Heterogeneous Physicochemical Processes on the Parameters of Low-Temperature Plasma. *Rus. J. General Chemistry.* 2015. V. 85. N 5. P. 1260.
8. Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Ivanov A.N. Kinetic Features for the Initial Stages of Interaction of Oxygen Plasma with the Kapton H Polyimide Surface. *High Energy Chemistry.* 1999. V. 33. N 6. P. 409.
9. Kuvaldina E.V., Rybkin V.V., Titov V.A., Ivanov A.N. Influence of the Texture of Woven Materials on Their Etching Rate in Oxygen Plasma. *High Energy Chemistry.* 2000. V. 34. N 6. P. 398.
10. Dzhbaai K.A., Shikova T.G., Titov V.A., Larina Yu.N. Modification and destruction of aramid film in non-equilibrium oxygen and argon plasmas. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 6. P. 58-63 (in Russian)
11. Smirnov S.A., Rybkin V.V., Ivanov A.N., Titov V.A. The Simulation of the Processes of Formation and Decay of Neutral Particles in DC Discharge Plasma in an Argon–Oxygen Mixture. *High Temperature.* 2007. V. 45. N 3. P. 291-297.
12. Titov V.A., Smirnov S.A., Shikova T.G., Ovtsyn A.A., Kadnikov D.V. // VIII International Conference “Plasma Physics and Plasma Technology” (PPPT-8). Minsk, Belarus. 14–18 September 2015. Contributed Papers. Minsk: Kovcheg. 2015. V. 2. P. 369.

Поступила в редакцию 24.10.2015  
Принята к опубликованию 19.12.2015

Received 24.10.2015  
Accepted 19.12.2015