

## IN-LINE DEPOZICE TENKÝCH BARIÉROVÝCH VRSTEV V PLAZMATU

## IN-LINE DEPOSITION OF BARRIER THIN FILMS IN PLASMA

Lubomír Prokeš<sup>a\*</sup>, Jan Čech<sup>a</sup>, Monika Stupavská<sup>a</sup>, Hana Dvořáková<sup>a</sup>, Michal Štípl<sup>a</sup>, Ján Dugáček<sup>a</sup>, Pavel Šťáhel<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav fyzikální elektroniky, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, Brno, Česká republika

\*Korespondující autor. e-mail: prokes@chemi.muni.cz, tel.: +420 549 495 981

## Abstrakt

Bariérové vrstvy hrají klíčovou roli v mnoha oborech lidské činnosti (v medicíně, polygrafii, automobilovém, textilním nebo potravinářském průmyslu, aj.). In-line depozice tenkých hydrofilních plazmově-polymerních vrstev sloužících jako bariérová vrstva probíhala na flexibilní polymerní materiály (PET, LDPE a PVC fólie) v povrchovém bariérovém výboji za atmosférického tlaku. Pracovním plynem byla směs dusíku a propan-butanu. Homogenní hydrofilní film vykazoval dobrou soudržnost se substrátem a zachoval si svoji kvalitu i po několikaměsíčním skladování. Jako jedna z aplikací hydrofilních bariérových vrstev byla testována i úprava povrchu PVC folie. Díky přítomnosti vrstvy došlo k výraznému poklesu vymývání ftalátů z PVC do okolního prostředí.

**Klíčová slova:** bariérové vrstvy, depozice, plasma

## Abstract

Barrier layers play key role in many fields of human work (in medicine, printing, in automobile, textile and food industries, etc.). In-line deposition of thin hydrophilic plasma-polymer films serving as a barrier layer was applied to flexible polymeric substrates (PET, LDPE and PVC foils) in atmospheric pressure surface barrier discharge. Mixture of nitrogen and propane-butane was used as a working gas. Homogenous hydrophilic film has good adhesion to the substrate and quality of these films was kept even after a several months of storage. As one of the applications, hydrophilic barrier layer on PVC foil was created. Due to the layer, phthalate leaching was reduced significantly from the PVC to the environment.

**Key words:** plasma, barrier films, deposition

## 1. ÚVOD

V současnosti jsou polymerní materiály jako polypropylen (PP), polyethylen (PE), polyvinylchlorid (PVC), polyethylentereftalát (PET), polyamid (PAD), aj., běžně používány výrobě folií a netkaných textilií, které jsou široce aplikovány. Oproti klasickým materiálům mají tyto polymery řadu předností jako jsou pružnost, pevnost, mechanická odolnost, případně též průhlednost. Hlavní nevýhodou těchto materiálů je jejich poměrně velká propustnost pro plyny (O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>) nebo pro vodní páru. To může, například u balených potravin, negativně ovlivnit

trvanlivost a kvalitu. [1,2] Z některých plastů se navíc mohou do potravin uvolňovat nežádoucí či nebezpečné látky, např. změkčovadla či katalyzátory [3,4]. Z těchto důvodů jsou vyvíjeny různé technologie pro zlepšení bariérových vlastností běžně dostupných polymerních materiálů.

### 1.1 Plazmová polymerace a depozice

Jednou z nejvíce používaných technik je pokrývání polymerních folií tenkými bariérovými vrstvami (filmy) za pomoci plazmových technologií. Principem je depozice vrstvy z par prekurzorů, přičemž ke vzniku reaktivní směsi dochází skrze procesy v plazmatu. V důsledku vysoké energie elektronů, případně také iontů a excitovaných částic, dochází k plazmochemickým reakcím už za poměrně nízkých teplot. V důsledku toho lze výrazně snížit pracovní teplotu depozice, oproti jiným depozičním technikám, na cca 250-350 °C, případně i na menší teplotu, což umožňuje deponovat vrstvy také na substráty, které nesnesou vyšší teploty. Navíc, díky aktivaci povrchu substrátu plazmatem a přítomnosti reaktivních radikálů, se prekurzor usazuje na substrát mnohem rychleji, než je tomu v případě klasických postupů. K přípravě organických vrstev lze použít plazmovou polymeraci – proces při kterém se tvoří vysoce zesíťované polymery plazmatem iniciovanou polymerizací plynného prekurzoru. Vzniká tak tenká vrstva tvořená krátkými náhodně orientovanými řetězci s vysokou mírou zesíťování [5-13].

Pro plazmovou polymeraci lze využít různé typy monomerů, buď samostatně nebo ve směsi spolu s dalším plynem (Ar a/nebo N<sub>2</sub>, případně též s přídavkem H<sub>2</sub> nebo H<sub>2</sub>O). K nejpoužívanějším monomerům patří [6-8; 10; 13-17]:

*Organokřemičité sloučeniny – silany a siloxany* (hexamethyldisiloxan, vinyltrimethylsilan, hexamethyldisilazan, hexamethyldisilan, octamethylcyclotetrasiloxan, tertamethyldisiloxan, divinyltetramethyldisiloxan, aj.)

*Alkoholy* (allylalkohol, krotylalkohol)

*Ethylenoxid*

*Organické kyseliny* (kys. akrylová, kys. propionová)

*Estery organických kyselin* (vinylacetát, methylakrylát)

*Akrylonitril*

*Pyridin*

*Halogenované uhlovodíky* (tetrafluorethylen, trifluorchlorethylen, chlorethylen, fluorethylen, hexafluorbenzen, aj.)

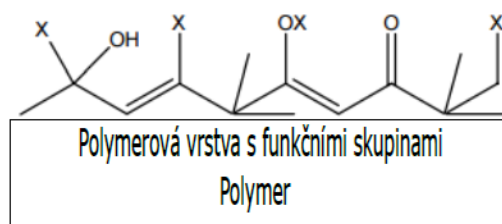
*Aromatické uhlovodíky* (benzen, toluen, styren, methylstyren, allylbenzen, aj.)

*Nenasycené a cyklické uhlovodíky* (ethylen, acetylen, propylen, isobutylen, butadien, cis-2-buten, allen, cylohexan, aj.)

*Nasyčené alifatické uhlovodíky* (methan, ethan, propan, isopropan, butan, isobutan).

Monomer je v plazmatu fragmentován, tyto fragmenty posléze rekombinují homogenními procesy v plynné fázi, a také na povrchu substrátu bombardovaného částicemi plazmatu (vzniká tak "aktivovaný substrát"). Dochází ke vzniku navzájem vázaných polymerních řetězců a následně polymerní vrstvy (Obr. 1) [9-10]. Nespornou výhodou této technologie je tvorba poměrně levných vrstev na velkých plochách za krátký čas.

Obrázek 1: Plazmová polymerní vrstva [18]

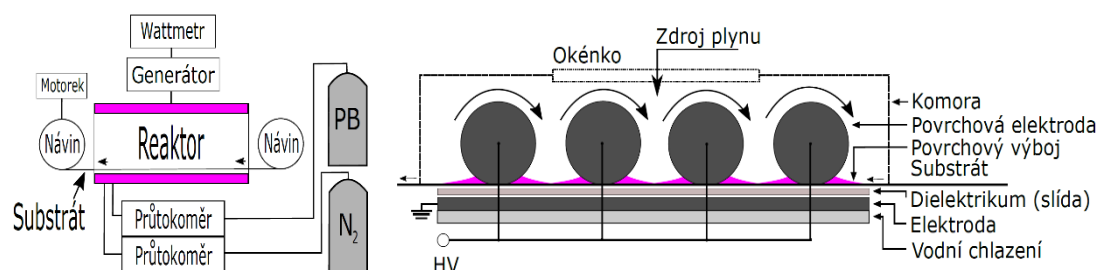


## 2. EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ A DIAGNOSTICKÉ METODY

### 2.1 Plazmová depozice tenkých bariérových vrstev

Depozice tenkých ochranných vrstev byla provedena za atmosférického tlaku metodou plazmatem-aktivované depozice z plynné fáze v režimu kontinuální depozice v povrchovém bariérovém výboji (detaily viz [18]). Tenké plazmově-polymerní a-C:N vrstvy byly deponovány ze směsi propan-butanu (PB, poměr 60:40) s nosným plynem (dusík, čistota 5.0). Schéma depozičního reaktoru a plazmové jednotky na bázi povrchového bariérového výboje jsou zobrazeny na Obr. 2. Substrát ve formě tenkého pásu o šířce 13 cm byl za pomoci válcové navíjecí/unášecí mechaniky unášen skrze depoziční plazma konstantní rychlostí (0,15 – 18 m/s). Složení depoziční atmosféry v reaktoru bylo kontrolováno řízeným směřováním nosného plynu a plynného prekursoru průtokoměry Vögtlin red-y. Do nosného plynu ( $N_2$ ) o průtoku 6,5 slpm byl přimícháván prekursor (PB). Koncentrace PB byla volena v rozsahu 0,5 – 1,5 obj. %. Depoziční atmosféra v reaktoru byla udržována režimem kontinuálního průtoku reaktivní směsi v mírném přetlaku potlačující průnik okolní atmosféry do depozičního reaktoru při kontinuálním tažení substrátu. Vlastní reaktor na bázi povrchového bariérového výboje byl tvořen dutou plošnou elektrodou (136 x 98 mm) s aktivním vnitřním chlazením vodním okruhem. Na této elektrodě byla jako dielektrikum umístěna tenká destička ze slídového epoxidu. Jako výbojové elektrody bylo použito 11 válečků o průměru 1 cm, délce 10,4 cm a mezerami mezi válci 2 mm. Rotace válců umožnila plynulý posun substrátu za stálého kontaktu s výbojovým plazmatem. Celková délka aktivního výbojového prostoru byla cca 14 cm a pro zvolený rozsah rychlostí posuvu substrátu činila rezidenční doba substrátu v aktivním plazmatu 0,5 až 60 s. Povrchový výboj byl generován střídavým napětím o frekvenci cca 18 kHz a amplitudě cca 10-15 kV. Příkon generátoru byl 140 W, hustota výkonu dodávaná do plazmatu byla cca 0,9 W/cm<sup>2</sup> (při předpokládané 90% účinnosti generátoru).

Obr. 2. Schéma depoziční aparatury pro kontinuální depozici tenkých vrstev (vlevo) a vlastní plazmochemický reaktor s povrchovým bariérovým výbojem (vpravo) [18]



Pro demonstraci procesu kontinuální depozice a charakterizace vrstev byly zvoleny následující modelové substráty: PET fólie tloušťky 14  $\mu\text{m}$  (pro charakterizaci procesu depozice a vlastností vrstev; simulant tenkých obalových materiálů) a PVC fólie tloušťky 0.15 mm (pro stanovení bariérových vlastností vrstev; simulant uvolňující vyšší množství plastifikátorů).

## 2.2 Metody charakterizace tenkých vrstev

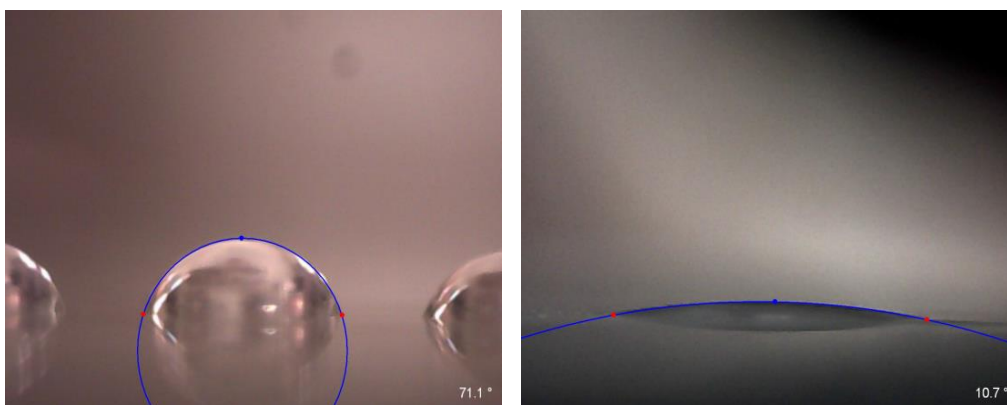
Vlastnosti tenkých vrstev byly studovány pomocí následujících technik: studium kontaktního úhlu (povrchové energie) metodou usazené kapky; studium morfologie vrstev a jejich tloušťky metodou řádkovací elektronové mikroskopie (SEM); složení tenké vrstvy metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Pro metodu usazené kapky bylo použito zařízení *See System* (Advex Instruments) a dvoukapalinového modelu OWRK (voda, diiodomethan). Pro SEM bylo využito zařízení *MIRA3* (Tescan). Pro stanovení tloušťky vrstvy byla použita metoda spočívající v rozrušení tenké vrstvy a měření síly odloupaných šupin tenké vrstvy [19]. Před vložením do mikroskopu byly vzorky opatřeny cca 10 nm vrstvou zlata – pro zvýšení vodivosti studovaného vzorku. Prvkové složení tenké vrstvy bylo studováno na zařízení *XPS ESCALAB 250Xi* (Thermo Fisher Scientific).

## 3. VÝSLEDKY

### 3.1 Vlastnosti tenkých vrstev

Vlastnosti deponovaných tenkých vrstev jsou dány jejich plazma-polymerním charakterem, tj. deponované vrstvy nejsou tvořeny dlouhými řetězci polymeru tvořeného monomerními jednotkami, ale spíše vzájemně provázanými krátkými řetězci obsahujícími C, H, O a N atomy v nepravidelně se vyskytujících skupinách (viz Obr. 1). Tyto vrstvy lze označit jako a-C:N vrstvy, amorfni uhlíkové vrstvy obsahující vazby uhlík-dusík. Základní a z hlediska aplikací významnou vlastností je jejich vysoce hydrofilní charakter. Toto chování je dobře patrné na srovnání usazené kapky na vlastním PET substrátu a na PET s deponovanou tenkou a-C:N vrstvou (Obr. 3).

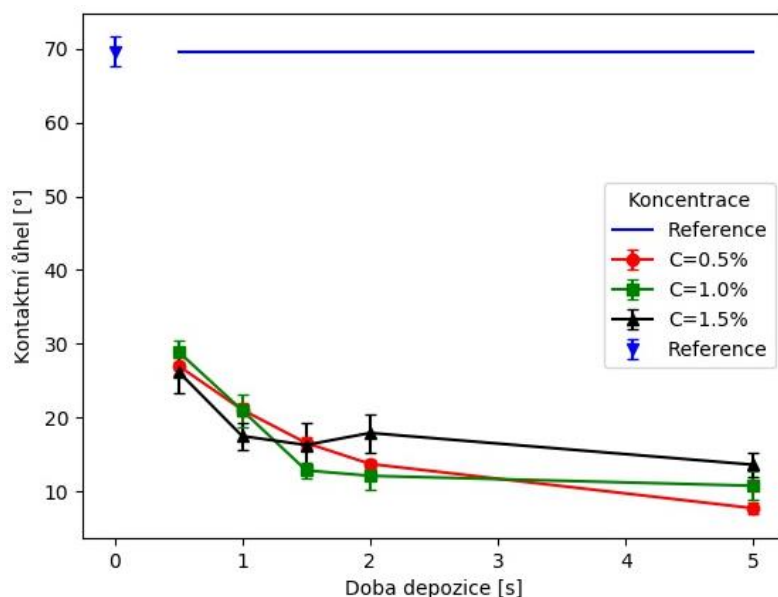
*Obr. 3. Usazená kapka vody na povrchu PET fólie (vlevo) a PET fólie opatřené a-C:N vrstvou (vpravo). Superhydrofilní charakter a-C:N vrstev je zřetelně patrný. [18]*



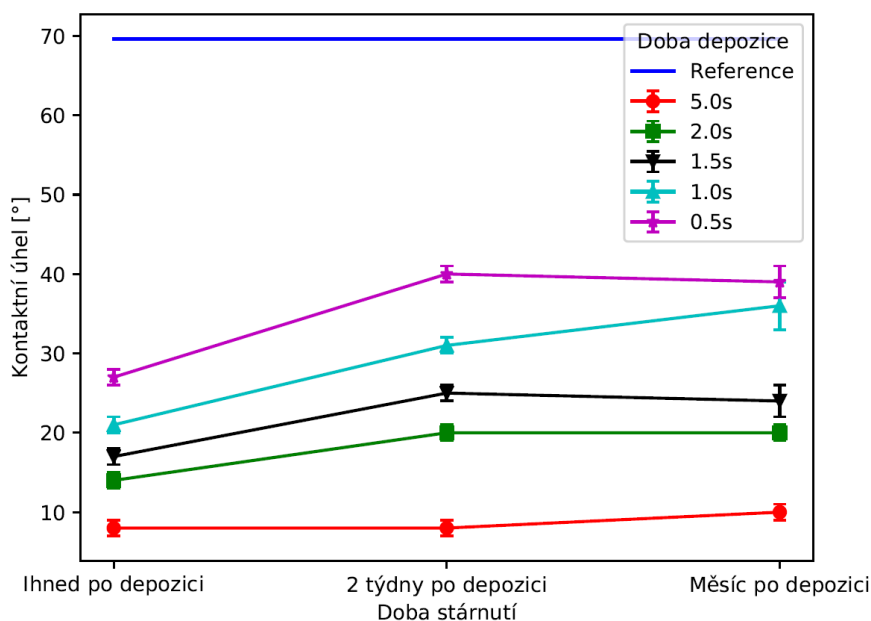
Na Obr. 4 je znázorněna závislost kontaktního úhlu vody na tenké vrstvě na parametrech depozičního procesu. Je patrné, že již pro dobu depozice 0,5 s je kontaktní úhel téměř poloviční, pro depoziční dobu delší než 1 - 2 s pak lze o deponovaném povrchu hovořit jako o povrchu superhydrofilním. Ještě důležitější však je, že deponované vrstvy vykazovaly nízký efekt stárnutí

povrchu, tj. jeho návratu k hydrofobnímu stavu. To zachycuje graf na Obr. 5. Zjistili jsme, že i po více, jak 6 měsících skladování v laboratoři zůstal charakter deponovaných vrstev vysoce hydrofilní. Z hlediska celkové povrchové energie pak můžeme sledovat její nárůst z hodnoty 58  $\text{mJ/m}^2$  (čistý PET povrch) na hodnoty 70 - 75  $\text{mJ/m}^2$  pro deponované tenké vrstvy, za který je zodpovědný především výrazný nárůst acidobazické složky povrchové energie (z cca 10  $\text{mJ/m}^2$  na hodnoty 30 - 40  $\text{mJ/m}^2$ ).

Obr. 4.: Závislost kontaktního úhlu vody na povrchu PET fólie opatřené a-C:N vrstvou v závislosti na parametrech depozice. [18]



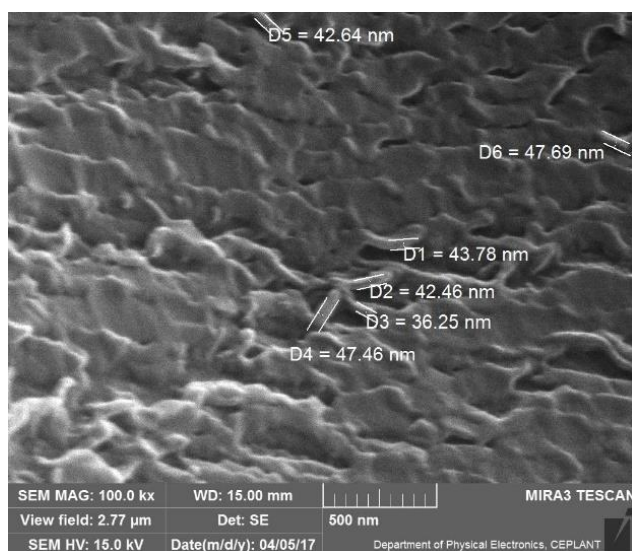
Obr. 5. Efekt stárnutí deponované tenké vrstvy sledovaný pro kontaktní úhel vody na povrchu PET fólie opatřené a-C:N vrstvou v závislosti na parametrech depozice a stáří vrstvy. [18]



XPS analýza povrchových vrstev vzorků prokázala a-C:N charakter studovaných deponovaných vrstev. Došlo k poklesu podílu kyslíku v deponovaných vrstvách (oproti čistému PET) a také k inkorporaci dusíku do deponovaných vrstev. V deponovaných vrstvách můžeme pozorovat pokles podílu C-O a COO vazeb a nárůst C=O vazeb, resp. vznik nových C-N vazeb.

Charakter deponovaných vrstev jako nanopovlaků prokázala analýza SEM (Obr. 6). Studované vrstvy pokrývaly deponovaný substrát ve formě homogenní tenké vrstvy o tloušťce cca desítky nanometrů, v závislosti na době depozice. Pro 5 s depozici byla tloušťka vrstvy cca 33 nm, což při lineární extrapolaci odpovídá velmi vysoké depoziční rychlosti cca 6 nm/s.

Obr. 6. Na SEM snímku je patrná vysoká soudržnost vrstvy a substrátu. I po mechanickém namáhání (škrábance) vrstva jen místy slabě delaminovala, což umožnilo odhad tloušťky deponované vrstvy. [18]

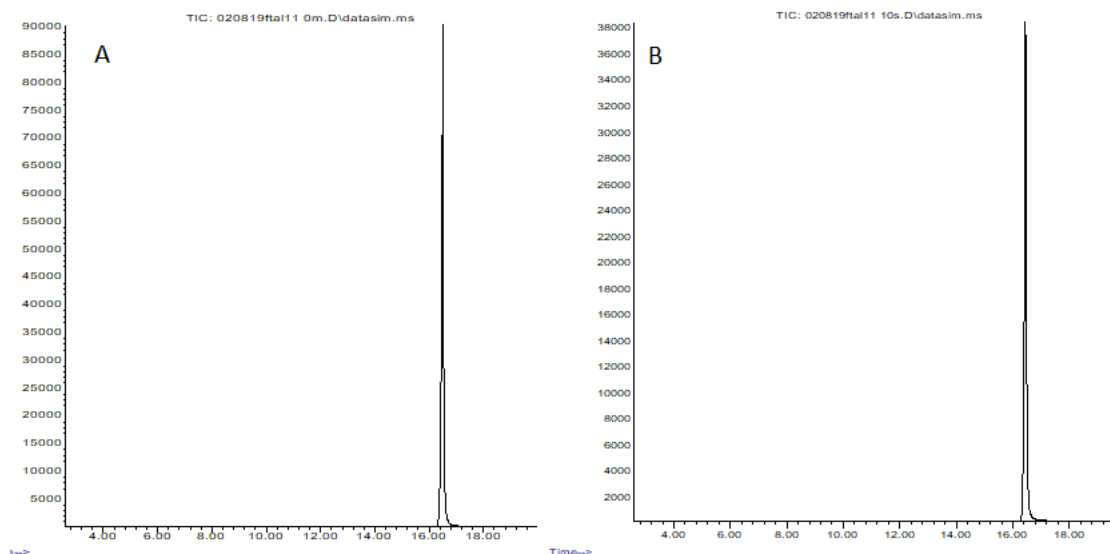


### 3.2 Účinnost bariérové vrstvy proti pronikání ftalátu z PVC do okolí

Ftaláty jsou lipofilní zdraví škodlivé látky [3, 4], které mohou migrovat z plastových obalů do potravin [20, 21] či biologických materiálů [21, 22]. Z tohoto důvodu byla testována účinnost deponované bariérové vrstvy proti vymývání ftalátů z PVC folie do okolního prostředí.

Vzorky PVC folie bez vrstvy a s vrstvou (10 s depozice) byly vystaveny 5 dennímu působení 50% (v/v) roztoku ethanolu ve vodě (Food simulant D1 podle [23]). Následná analýza roztoků byla provedena na plynovém chromatografu *Agilent Technologies 7890B* spojenému s kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem *Agilent Technologies 5977A* na nepolární koloně HP-5 v SIM módu (m/z 149 a 167).

Obr. 7. Chromatogram vyluhu ze vzorku PVC bez vrstvy (A) a s vrstvou deponovanou po dobu 10 s (B).



Z výsledků analýz (Obr. 7) je patrné, že ze vzorku s deponovanou vrstvou se vylouhovalo o 60 % méně di(2-ethylhexyl)ftalátu ve srovnání se vzorkem PVC bez vrstvy.

#### Poděkování

Výzkum byl podpořen z projektů CZ.1.05/2.1.00/03.0086, financovaného z Evropského fondu pro regionální rozvoj, a LO1411 (NPU I), financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

#### Použitá literatura

- [1] FELDMAN D.: Polymer barrier films. In *J. Polym. Environ.*, vol. 9, pp. 49-55, 2001
- [2] KUZMINOVA A.; SHELEMIN A.; PETR M.; KYLIAN O.; BIEDERMAN H.: Barrier coatings on polymeric foils for food packaging. In *WDS'13 Proceedings of Contributed Papers, Part III, Prague*, pp. 128-133, 2013
- [3] HALDEN R. U.: Plastics and health risks. In *Ann. Rev. Public Health*, vol. 31, pp. 179–194, 2010
- [4] MEEKER J. J. D.; SATHYANARAYANA S.; SWAN S. H.: Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes. In *Philos. Trans. R. Soc. B*, vol. 364, pp. 2097-2113, 2009
- [5] SHEN M.; BELL A. T.: A review of recent advances in plasma polymerization. In *Plasma Polymerization. ACS Symposium Series*, vol. 108, pp. 1-33, 1979
- [6] BELL A. T.: The mechanism and kinetics of plasma polymerization. In *Plasma Chemistry III, Topics in Current Chemistry*, vol. 94, pp. 43-68, 1980
- [7] BIEDERMAN H.: Polymer films prepared by plasma polymerization and their potential application. In *Vacuum*, vol. 37, pp. 367-373, 1987
- [8] BIEDERMAN H.; OSADA Y.: Plasma chemistry of polymers. In *Adv. Polym. Sci.*, vol. 95, pp. 58-109, 1990

- [9] SHI F. F.: Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization. Synthesis, structural characterization, properties and applications. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 82, pp. 1-15, 1996
- [10] FRIEDRICH J.: Mechanisms of plasma polymerization – reviewed from a chemical point of view. In *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, pp. 783-802, 2011
- [11] MASSINES F.; SARRA-BOURNET CH.; FANELLI F.; NAUDÉ N.; GHERARDI N.: Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology: Status and challenges for thin film deposition. In *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, pp. 1041-1073, 2012
- [12] HEGEMANN D.; NISOL B.; WATSON S.; WERTHEIMER M. R.: Energy conversion efficiency in plasma polymerization – a comparison of low- and atmospheric-pressure processes. *Plasma Process. Polym.*, vol. 13, pp. 834-842, 2016
- [13] KYLIÁN O.; CHOUKOUROV A.; BIEDERMAN H.: Nanostructured plasma polymers. In *Thin Solid Films*, 548, pp. 1-17, 2013
- [14] KOBAYASHI H.; BELL A. T.; SHEN M.: Plasma polymerization of saturated and unsaturated hydrocarbons. In *Macromolecules*, 7, pp. 277-283, 1974
- [15] HIRATSUKA H.; AKOVALI G.; SHEN M.; BELL A. T.: Plasma polymerization of some simple saturated hydrocarbons. *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, pp. 917-925, 1978
- [16] SHARMA A. K.; YASUDA H.: Polymerization of methane. *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, pp. 741-754, 1989
- [17] BUGAEV S. P.; KOROTAEV A. D.; OSKOMOV K. V.; SOCHUGOV N. S.: a-C:H films deposited in the plasma of barrier and surface discharges at atmospheric pressure. *Surf. Coat. Technol.* 96, pp. 123-128, 1997
- [18] ŠTIPL M.: *Studium depozice hydrofilních tenkých vrstev metodou PECVD za atmosférického tlaku*. Bakalářská práce, ÚFCh, PŘF MU, Brno, 2017.
- [19] DVOŘÁKOVÁ H.; ŠTIPL M.; ČECH J.; JURMANOVÁ J.; ŠTAHEL P.: Fast low-cost hydrophylisation of surfaces using plasma polymerisation. In *Hakone XV: International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry with joint COST TD1208 workshop Non-Equilibrium Plasmas with Liquids for Water and Surface Treatment*. Book of Contributed Papers, Masaryk University, Brno, pp. 294-296, 2016
- [20] BOGDANOVIČOVÁ S.; JAROŠOVÁ A.; KAMENÍK J.: Detection of phthalic acid esters in the packaging films of meat products. In *Acta Vet. Brno*, 83, pp. S59-S64, 2014
- [21] JAROŠOVÁ A.: Zhodnocení výskytu ftalátů (1992–2009) v obalových materiálech a plastech, zdravotnických materiálech a krvi pacientů, v krmivech a potravinách a ve tkáních jatečných zvířat a ryb. In *Acta Univ. Agric. Silvic. Mendel. Brun.*, vol. 58, pp. 263-268, 2010
- [22] LUO H.; SUN G.; SHI Y.; SHEN Y.; XU K.: Evaluation of the di(2-ethylhexyl)phthalate released from polyvinyl chloride medical devices that contact blood. In *SpringerPlus*, vol. 3, 58, 2014
- [23] *Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food*, Annex III. Food simulants. European Commission, 2011.