

УДК 678.743.41:620.197:621.793

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВАКУУМЕ
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ
ИЗ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, Д.Л. Горбачев

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель

**KINETIC CHARACTERISTICS OF DISPERSION OF ORGANOSILICON
COMPOUNDS IN VACUUM AND MOLECULAR STRUCTURE
OF THE COATINGS, DEPOSITED FROM VOLATILE
PRODUCTS OF DISPERSION**

M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, A.V. Rogachou, D.L. Gorbochev

F. Scorina Gomel State University, Gomel

Показано, что особенности кинетики электронно-лучевого диспергирования кремнийорганических соединений и молекулярной структуры слоев, осажденных из образовавшейся при диспергировании газовой фазы, обусловлены процессами химического взаимодействия, протекающими в зоне действия потока электронов на мишень. При диспергировании в условиях плазменной активации газовой фазы формируются слои, имеющие меньшую плотность углеводородных фрагментов и большую плотность ненасыщенных связей. Установлена возможность образования высокодисперсных композиционных покрытий на основе кремнийорганических соединений, молекулярная структура которых имеет заметные отличия от структуры исходных компонент.

Ключевые слова: кремнийорганическое соединение, электронно-лучевое диспергирование, морфология, молекулярная структура, композиционное покрытие.

It is shown that the kinetic characteristics of electron-beam dispersion of organosilicone compounds and molecular structure of the layers, deposited from the gas phase, which was formed under dispersion, are conditioned by the processes of chemical interaction, occurring in the area of electron stream towards the target. Under dispersion in plasma activation of gas phase environment the layers with lower density of hydrocarbon fragments and higher density of unsaturated bonds are formed. The possibility of the formation of highly dispersed composite coatings based on organosilicone compounds is found. The molecular structure of the organosilicone compounds has notable differences from the structure of the original components.

Keywords: organosilicone compound, electron-beam dispersion, morphology, molecular structure, composition coating.

Введение

Кремнийорганические покрытия, обладающие комплексом высоких физико-механических свойств, представляют огромный практический интерес, и разработка методов, оптимизация технологических приемов их формирования, создание на их основе композиционных систем является весьма актуальной задачей [1]. Известно, что их формирование осуществляется, как правило, из растворов при условиях и режимах, обеспечивающих сушку слоев и проведение реакций полимеризации [2]. Из-за значительного различия в теплофизических режимах и условий переработки исходных компонент не представляется возможным формирование растворными методами кремнийорганических слоев, наполненных, например, органическими полимерами. Высокая температура при проведении полимеризации ограничивает также перечень материалов, используемых в качестве подложек. Отметим, что покрытия, получаемые растворным методом, имеют низкую равнотолщинность при их

формировании на неоднородной поверхности; из-за различия в поверхностном натяжении имеет место образование наплывов или же утонение слоя раствора. Такие покрытия, как правило, содержат дефекты, обусловленные выделением в процессе полимеризации низкомолекулярных соединений (воды).

Указанные выше ограничения определяют необходимость разработки новых методов синтеза кремнийорганических покрытий, в частности из газовой фазы [3]. В числе таких методов наибольший интерес представляет метод формирования покрытий из летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования, характеризующийся высокой технологичностью и возможностью регулирования в широких пределах состава, структуры и свойств осажденных слоев [4].

Главной целью настоящей работы является определение основных кинетических закономерностей диспергирования кремнийорганических соединений и их смесей с полимерами, изучение

молекулярной структуры и морфологии однокомпонентных кремнийорганических покрытий и композиционных полимер- и металлсодержащих слоев на их основе.

1 Методика исследования

Покрытия формировали из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием порошка полимера или механической смеси порошков полимеров в вакууме [5]. Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ Па с помощью устройства, представленного на рисунке 1.

В качестве источника электронов использовался электронно-лучевой прожектор с катодом прямого накала, позволяющий формировать пучки с плотностью тока $I = 50 \div 500$ А/м², энергией частиц $E = 0,1 \div 2,5$ кэВ, площадью пятна $S = (1 \div 5) \cdot 10^{-4}$ м². Прожектор устанавливался в электронно-лучевой испаритель с возможностью поворота луча на 180°. Для поворота луча применялось постоянное магнитное поле, создаваемое электромагнитом. Поток электронов направлялся на тигель с диспергируемым материалом.

Диспергированию подвергались однокомпонентные порошки полиметилфенилсилоксана (К-42) и полиметилсилоксана (КО-8120), полиуретана марки Десмопан 385 (ПУ), политетрафторэтилена (ПТФЭ, ГОСТ 10007-80) и смеси данных порошков. При осаждении молибденсодержащих композиционных слоев в состав материала тигля вводилась соль молибдена.

В процессе электронно-лучевого диспергирования полимеров давление в факеле продуктов электронно-лучевого диспергирования может достигать значений до 100 Па [4], что позволяет создать в летучих продуктах тлеющий разряд, подав на сетчатый электрод переменный потенциал относительно земли. Плотность тока разряда при реализации данной схемы нанесения составляла 5 А/м². Тлеющий разряд горел на всем

промежутке «тигель – заземленный алюминиевый подложкодержатель». Схема плазменной обработки продуктов диспергирования в процессе формирования покрытий представлена на рисунке 1, б. Осаждение покрытий осуществлялось в условиях контроля давления летучих продуктов диспергирования в камере с помощью ионизационного датчика, скорости роста покрытия (кварцевого измерителя толщины покрытия и скорости осаждения) и температуры в зоне диспергирования.

В ряде случаев сформированные покрытия подвергались обработке пучком ионов аргона при помощи плазменного источника «Радикал». Энергия ионов составляла 3 кэВ, плотность потока $J = 1,2$ А/м², время обработки $t = 5$ минут.

Температура поверхности мишени в зоне действия потока электронов измерялась непосредственно в процессе диспергирования с помощью радиационного пирометра IPE 140 (ИРАС). Излучение выводилось из вакуумной камеры через окно, выполненное из кристалла KRS-5.

Толщина формируемых слоев контролировалась непосредственно в процессе осаждения с помощью кварцевого измерителя толщины и не превышала 0,5 мкм.

Исследование структуры покрытий, формируемых из активной газовой фазы, производили ИК-Фурье спектрофотометром Vertex-70 (Bruker) с использованием стандартной МНПВО приставки. В качестве отражающей призмы применяли кристалл KRS-5 (угол при основании – 45°).

Материалами подложек для проведения ИК-спектроскопических исследований служили пленки металлизированного лавсана. Покрытия осаждали на металлизированную сторону.

Морфология покрытий изучалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью измерительного комплекса «НАНОТОП-203».

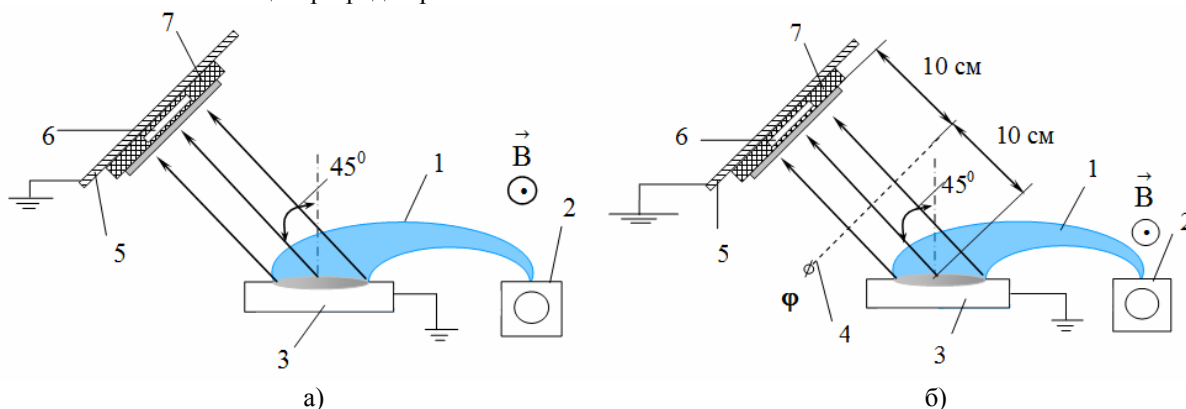


Рисунок 1 – Схемы устройства для нанесения покрытий без плазменной активации газовой фазы (а) и при ее активации (б): 1 – электронный луч; 2 – электронно-лучевой испаритель с поворотом на 180°; 3 – тигель; 4 – сетчатый электрод; 5 – держатель; 6 – кварцевый измеритель толщины; 7 – подложка

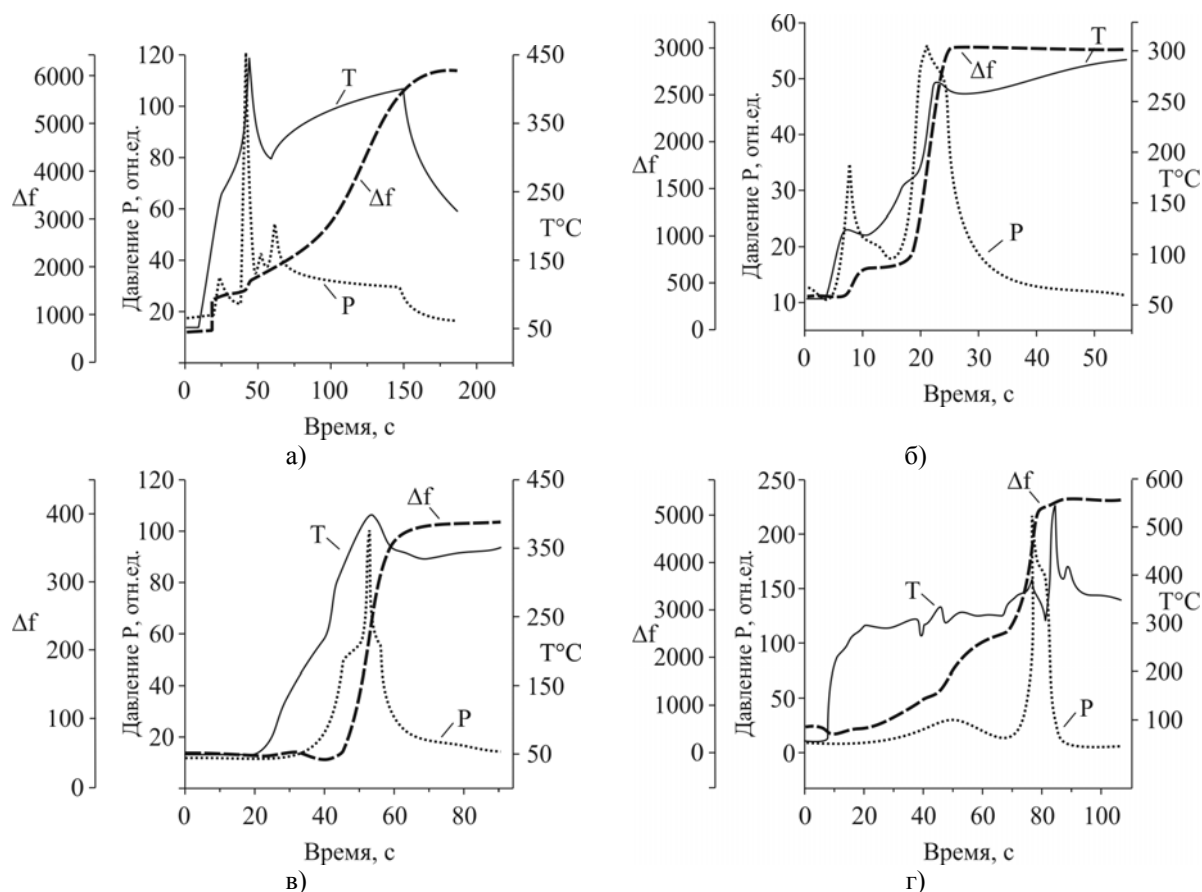


Рисунок 2 – Изменение давления в камере (P), массы покрытия (Δf) и температуры мишени (T) в процессе электронно-лучевого диспергирования порошка К-42 (а), КО-812 (б), смеси порошков КО-812 и ПУ (в), ПУ (г)

2 Результаты исследований и их обсуждение

Кинетические зависимости скорости роста покрытия, давления в камере и температуры в зоне электронно-лучевого диспергирования кремнийорганических соединений, полиуретана и их смесей представлены на рисунке 2.

Анализ представленных данных позволяет заключить, что, как и в случае электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ [6], процесс взаимодействия потока электронов с кремнийорганическими соединениями имеет 3 основные стадии: начальный период, на котором в материале мишени накапливаются термо- и радиационно-стимулированные изменения, затем стадия, отличающаяся резким повышением давления летучих продуктов диспергирования и осаждением покрытия, и третья стадия – снижение и стабилизация давления в камере, температуры в тигле и скорости роста покрытия. Параметры, характеризующие эти стадии, зависят от природы материала мишени. Заметное изменение массы покрытия на основе К-42 наблюдалось при достижении температуры в тигле выше 250°C , покрытия на основе КО-812 – выше 120°C . В случае электронно-лучевого диспергирования порошка ПУ рост полимерного слоя наблюдается

при температуре в тигле выше 250°C , а композиционного слоя – при нагреве тигля до значения выше 200°C .

В зависимости от природы материала в тигле несколько изменяется характер кинетических зависимостей; при диспергировании составной мишени ПУ – КО-812 отсутствуют резкие изменения давления летучих продуктов на начальных стадиях процесса и индукционный период (первая стадия) является более продолжительным. Установленные кинетические эффекты можно объяснить активным влиянием на процессы диспергирования смеси порошков кремнийорганической смолы и полиуретана протекающих в тигле химических реакций под действие электронов.

Определены особенности молекулярной структуры осажденных покрытий. Из рисунка 3 видно, что в ИК спектре покрытия присутствуют все полосы поглощения, характерные для ИК спектра исходного кремнийорганического соединения. Появление новых полос, отсутствующих в ИК спектре смолы, обнаружить не удалось. Отличия в спектрах порошка и покрытия проявляются в различном соотношении оптических плотностей отдельных полос поглощения.

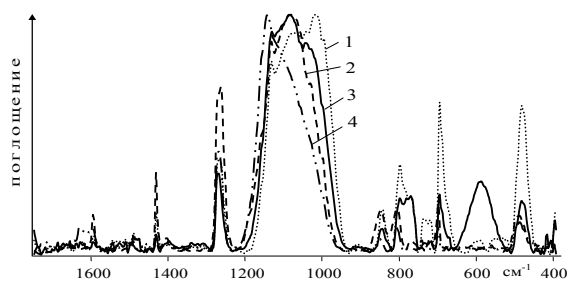


Рисунок 3 – ИК спектры: 1 – порошок кремнийорганической смолы К-42; 2 – покрытие К-42; 3 – порошок смолы К-42, оставшийся в тигле после диспергирования; 4 – покрытие К-42, сформированное в условиях плазменной активационной обработки продуктов диспергирования

Так, для порошка значения соотношения оптических плотностей полос 1131 см^{-1} и 1259 см^{-1} и полос 1259 см^{-1} , 1080 см^{-1} соответственно равны – 0,47 и 0,42. Для покрытия – 0,78 и 0,70, а порошка тигля – 0,35 и 0,33. Поглощение вблизи 1259 см^{-1} соотносят с деформационными колебаниями Si–CH₃, при 1080 см^{-1} – с валентными колебаниями Si–O, при 1131 см^{-1} – с колебаниями Si–C₆H₅ [7], [8]. Плазменная активационная обработка продуктов диспергирования приводит к существенному изменению значений оптической плотности практически всех полос поглощения. Наиболее заметно это в области $1200\div 900\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3). В указанном частотном интервале проявляются валентные колебания Si–O групп (вблизи 1080 см^{-1}) и колебания Si–C₆H₅ групп (вблизи 1130 см^{-1}). Плазменный разряд приводит к перераспределению в молекулярной структуре покрытия соотношения Si–C₆H₅ и Si–O групп. В целом, плазменная обработка оказывает значительное влияние на структурную организацию молекул в покрытии: инициирует деструкцию углеводородных фрагментов кремнийорганической смолы (соотношение значений оптических плотностей полос 1131 см^{-1} и 1269 см^{-1} для покрытий, сформированных в условиях плазменной активации, – 0,35), а также образование ненасыщенных связей (уширение полосы поглощения в области $1650\div 1600\text{ см}^{-1}$ (плоскостные колебания скелета C=C)). Следует отметить появление в ИК спектре покрытия, сформированного в условиях активационной обработки, широкой слабоинтенсивной полосы поглощения в области $1750\div 1700\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C=O группы). Появление указанной полосы может быть следствием взаимодействия свободных радикалов, образовавшихся под действием разряда, с кислородом воздуха.

В ИК спектре порошка кремнийорганической смолы, оставшегося в тигле после диспергирования, появляется интенсивная полоса поглощения при 600 см^{-1} , отсутствующая в спектрах покрытия и исходного кремнийорганического

порошка. Ее наличие может свидетельствовать о протекании в зоне диспергирования электронно-стимулированных химических процессов.

Анализ ИК спектров формируемых покрытий и исходных полимеров дает основание считать, что наблюдаемые изменения в молекулярной структуре обусловлены механизмом электронно-лучевого диспергирования кремнийорганической смолы. Так как процесс воздействия электронов на полимер является достаточно неравновесным, то в поверхностных слоях тигля с достаточно большой вероятностью протекают разрывы всех связей, в том числе Si–CH₃, Si–O, Si–C₆H₅. При этом образовавшиеся в результате отщепления боковых групп радикалы могут вступать в реакции шивки с образованием связей Si–O–Si, которые характеризуются более высокой энергией (энергия связей Si–O–Si, Si–C₆H₅, Si–CH₃ равна 445, 310 и 314 кДж/моль соответственно [9]). Отметим, что поток летучих частиц диспергирования формируют молекулярные фрагменты, которые способны десорбироваться при температуре тигля. Поэтому в газовую фазу и переходят частицы, имеющие меньшую энергию адсорбции, т. е. с большим количеством сохранившихся боковых групп. Данные представления объясняют установленные кинетические особенности диспергирования кремнийорганических смол: в процессе электронной обработки в тигле протекают процессы шивки, которые и определяют снижение интенсивности диспергирования на третьей стадии процесса.

В процессе отжига покрытия в вакууме протекают интенсивные процессы отщепления боковых групп, образование Si–O–Si связей. Регистрируемые при этом изменения в ИК спектре покрытия аналогичны изменениям, наблюдаемым в ИК спектре исходного кремнийорганического порошка, подвергнутого отжигу (рисунок 4).

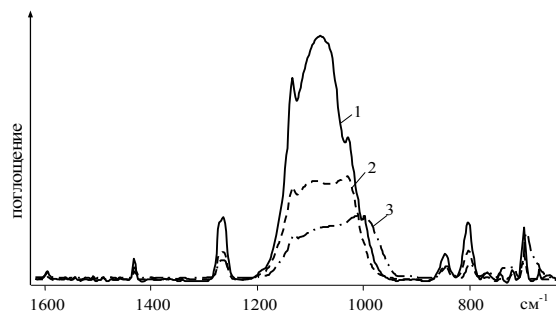


Рисунок 4 – ИК спектры: 1 – исходное покрытие К-42; 2 – покрытие после отжига ($T = 400^\circ\text{C}$, $t = 30\text{ мин.}$); 3 – порошок после отжига ($T = 400^\circ\text{C}$, $t = 30\text{ мин.}$)

В большой степени аналогичные изменения регистрируются и при анализе молекулярной структуры покрытий, полученных диспергированием кремнийорганической смолы КО-812. В ИК спектре покрытия (рисунок 5) наибольшее

значение оптической плотности характерно для полосы при 1270 см^{-1} , которую можно соотнести с деформационными колебаниями Si-CH₃ [7], [8].

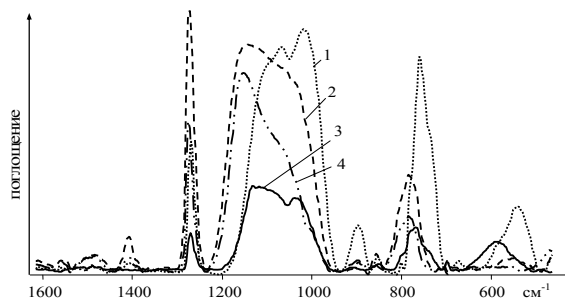


Рисунок 5 – ИК спектры: 1 – порошок кремнийорганической смолы КО-812; 2 – покрытие из КО-812; 3 – порошок смолы КО-812, оставшийся в тигле после диспергирования; 4 – покрытие КО-812, сформированное в условиях плазменной активационной обработки продуктов диспергирования

Для исходного кремнийорганического порошка наибольшее значение оптической плотности характерно для полосы при 1020 см^{-1} , в то время как значение оптической плотности полосы при 1270 см^{-1} практически в 2 раза меньше. В ИК спектре покрытия наблюдается уширение полос поглощения в области $1200\div 900\text{ см}^{-1}$, а также смещение максимума поглощения в высокочастотную область.

Плазменная обработка летучих продуктов диспергирования приводит к снижению значения оптической плотности полосы при 1270 см^{-1} ИК спектра (отщеплению метильных групп), а также к уменьшению ширины полос поглощения в частотном интервале $1200\div 900\text{ см}^{-1}$. Влияние плазменного разряда на молекулярную структуру формируемых кремнийорганических покрытий К-42 и КО-812 имеет много общих черт, что указывает на единый для этих соединений механизм электронно-лучевого диспергирования и плазменной активации летучих продуктов.

Установлено, что электронно-лучевое диспергирование смеси порошков кремнийорганических смол и полиуретана в вакууме позволяет формировать композиционные покрытия. ИК спектр таких покрытий формируют полосы поглощения, характерные как для исходного покрытия ПУ, так и для покрытия К-42 (рисунок 6).

При этом в ИК спектре покрытия наблюдается заметное перераспределение оптической плотности полос и смещение их положения. Общей характерной особенностью является относительное увеличение интенсивности практически всех полос поглощения в коротковолновой части спектра (в области, большей 1300 см^{-1}), что, в целом, может быть следствием протекания в зоне диспергирования процессов химического

взаимодействия, инициированных электронным воздействием.

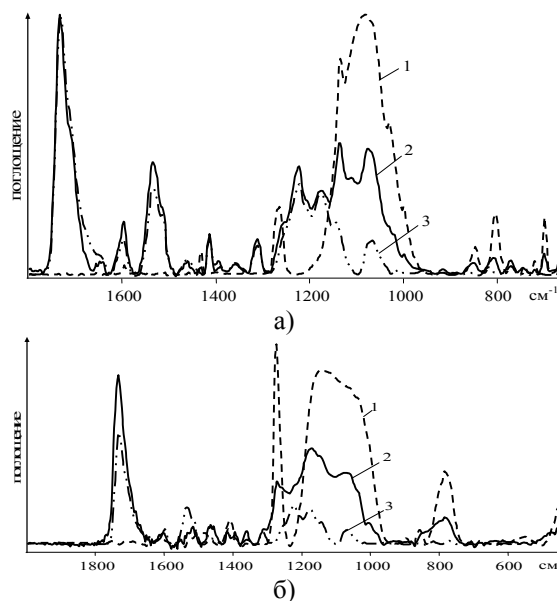


Рисунок 6 – ИК спектры: а) 1 – исходное покрытие К-42, 2 – композиционное покрытие ПУ-К42 (1:1), 3 – покрытие ПУ; б) 1 – исходное покрытие КО812; 2 – композиционное покрытие ПУ-КО-812 (1:1); 3 – покрытие ПУ

Установленные закономерности электронно-лучевого диспергирования и формирования молекулярной структуры, вывод о значительном влиянии химических процессов, протекающих в зоне действия потока электронов, на состояние покрытия открывают определенные возможности синтеза систем, в том числе и композиционных, путем воздействия на кинетику и характер процессов взаимодействия в зоне диспергирования.

Представленные на рисунке 7 ИК спектры иллюстрируют возможность формирования электронно-лучевым диспергированием композиционных покрытий на основе ПТФЭ и К-42 и металлосодержащих тройных систем.

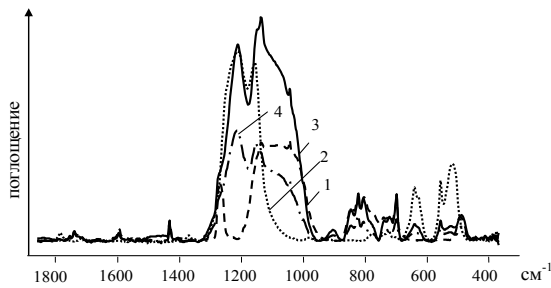


Рисунок 7 – ИК-спектры: 1 – покрытие К-42; 2 – покрытие ПТФЭ; 3 – композиционное покрытие ПТФЭ-К-42 (1:1); 4 – композиционное покрытие, сформированное электронно-лучевым диспергированием смеси порошков ПТФЭ-К-42 – Mo(CO)₆ в массовом соотношении (1:1:1)

Анализ показывает, что представленные спектры композиционных систем нет оснований рассматривать как линейную суперпозицию спектров отдельных компонент. В частности, в ИК спектрах композиционных покрытий регистрируется полоса поглощения при 904 см^{-1} . Ее появление может быть связано с образованием двойных ненасыщенных связей или же с отщеплением C_6H_5 – групп [7]. Отличия ИК спектра трехкомпонентного покрытия от ИК спектра покрытия ПТФЭ-К-42 (1:1) проявляются в

частотной области $1300\dots 1000\text{ см}^{-1}$. Фиксируемые изменения могут быть следствием более интенсивной деструкции при диспергировании кремнийорганической смолы при добавлении в тигель соли молибдена.

Отметим, что формируемые композиционные слои имеют высокодисперсную структуру. На рисунке 8 представлены результаты АСМ-исследования кремнийорганических покрытий, подвергнутых травлению ионным пучком Ar^+ .

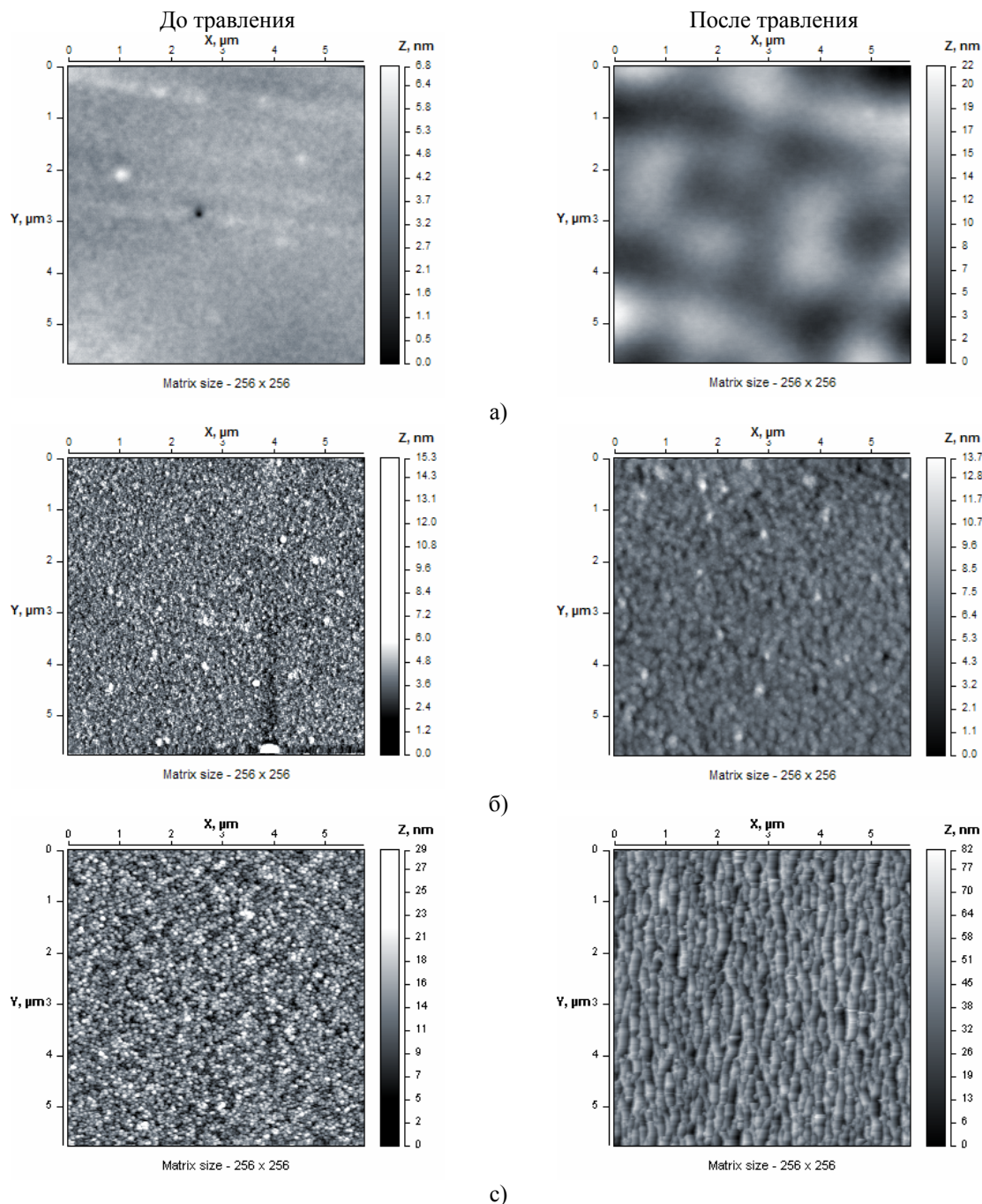


Рисунок 8 – АСМ-изображения покрытий, сформированных в результате электронно-лучевого диспергирования порошков К-42 (а), механических смесей порошков К-42+ПТФЭ в массовом соотношении (1:1) (б), К-42 + ПТФЭ + $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в массовом соотношении (1:1:1) (с)

Введение в состав покрытия молибдена приводит к формированию более однородной структуры, некоторому увеличению размера структурных образований, которые хорошо проявляются при ионном травлении.

Заключение

Определены особенности электронно-лучевого диспергирования кремнийорганических соединений и молекулярная структура однокомпонентных и композиционных покрытий, осажденных из летучих продуктов диспергирования в условиях их плазменной активации и при ее отсутствии. При диспергировании в условиях плазменной активации газовой фазы осаждаются слои, имеющие меньшую плотность углеводородных фрагментов и большую плотность ненасыщенных связей. Показано, что установленные особенности кинетики диспергирования и морфологии могут быть объяснены значительным влиянием на кинетику диспергирования, состав покрытия и его молекулярную структуру процессов химического взаимодействия, протекающих в зоне действия потока электронов на мишень.

Установлена возможность формирования методом электронно-лучевого диспергирования высокодисперсных композиционных покрытий на основе кремнийорганических соединений, осаждение которых другими методами не возможно из-за различия в теплофизических режимах и условий переработки исходных компонент. Молибденсодержащие кремнийорганические слои имеют высокую структурную однородность, и их молекулярное строение отличается от строения молекул исходных компонент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Камарицкий, Б.А. Физико-химические основы синтеза олиго и полиорганосилесквиоксанов : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Б.А. Камарицкий. – М., ИХФ АН БССР, 1989.

2. Тоньшин, А.М. Технология, строение и свойства кремнийорганических диэлектриков – полиорганосилесквиоксанов / А.М. Тоньшин, Б.А. Камарицкий, В.Н. Спектор // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – С. 1365–1409.

3. Ткачук, Б.В. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы / Б.В. Ткачук, В.М. Колотыркин. – М. : Химия, 1977. – 216 с.

4. Казаченко В.П. Кинетика электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме, структура, свойства покрытий, полученных осаждением летучих продуктов : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук : 02.00.04 / В.П. Казаченко ; НИФХИ. – М., 1992. – 26 с.

5. Егоров, А.И. Физико-химические закономерности процессов массопереноса при плазмохимическом окрашивании и аппретировании полиэтилентерефталата : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 01.04.19 / А.И. Егоров ; ИММС НАНБ. – Гомель, 1999. – 22 с.

6. Казаченко, В.П. Закономерности диспергирования политетрафторэтилена потоком электронов средних энергий / В.П. Казаченко, А.В. Рогачев // Химия высоких энергий. – 1999. – Т. 33. – № 4. – С. 270–273.

7. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Мир, 1963. – 592 с.

8. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии : учеб. пособие для вузов / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М. : «Высш. школа», 1971. – 264 с.

9. Химическая энциклопедия : в 5 т. / редкол. : И.Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. – М. : Сов. энцикл. – Т. 2 : Даффа-Меди. – 1990. – 671 с.

Поступила в редакцию 06.09.11.