

УДК 678.743.41:620.197:621.793

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И МЕТАЛЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.А. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.В. Рогачев

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель

MOLECULAR ARCHITECTURE OF NANOCOMPOSITE POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND METAL BASED COATINGS FORMED FROM ACTIVE GAS PHASE

A.A. Rogachev, M.A. Yarmolenko, A.V. Rogachou

F. Scorina Gomel State University, Gomel

Рассмотрены особенности морфологии и ориентации молекул в слоях политetraфторэтилена, сформированных из активной газовой фазы и наполненных наноразмерными металлическими частицами различной природы. Установлено, что наличие металлических частиц в слое обуславливает формирование дисперсных систем и влияет на характер ориентации молекул полимерной матрицы. При этом граничащий с подложкой слой, для которого характерна укладка макромолекул параллельно поверхности подложки, имеет значительно меньшую толщину, чем в однокомпонентных покрытиях. Определены закономерности трансформации молекулярной структуры в процессе роста композиционных слоев.

Ключевые слова: морфология, молекулярная структура, композиционное покрытие, политetraфторэтилен, наночастицы металла.

The peculiarities of the influence on morphology and molecular orientation of polytetrafluoroethylene coatings formed from active gas phase and filled with nanosized metal particles of different nature are observed. Metal doping was established to result in the formation of disperse structures and influence on the character of molecules orientation of polymer matrix. Moreover, the boundary coating-substrate interlayer characterized by macro molecules orientation parallel to the substrate surface has significantly small thickness in comparison with single-component coating. Regularities of the molecular structure transformation in the process of composite layers growth are defined.

Keywords: morphology, molecular structure, composite coating, polytetrafluoroethylene, metal nanoparticles.

Введение

При формировании полимерных слоев из активной газовой фазы процессы полимеризации и надмолекулярной организации протекают одновременно, а на начальных стадиях осаждения – в условиях активного влияния поверхности подложки [1]–[4]. Данное обстоятельство в значительной степени определяет закономерности формирования, особенности молекулярной и надмолекулярной структуры полимерных покрытий, характер их трансформации в процессе роста.

В работах [5]–[7] показано, что осаждение покрытий из летучих продуктов лазерного или электронно-лучевого диспергирования осуществляется по двум основным механизмам: адсорбционно – полимеризационному, включающему в качестве основных стадий адсорбцию летучих продуктов диспергирования на поверхности и их вторичную полимеризацию, и аэрозольному (капельному), который характеризуется образованием на стадии диспергирования или же в результате полимеризации в газовой фазе микро- и/или наночастиц полимера и их закреплением на поверхности.

При формировании покрытий политetraфторэтилена (ПТФЭ) из активной газовой фазы, генерируемой электроннолучевым диспергированием, основным механизмом роста полимерных слоев является адсорбционно-полимеризационный [8], который и определяет в значительной степени изменение морфологии формируемых покрытий при различных условиях формирования в широких пределах: от полностью анизотропной [9] до линейно ориентированной относительно подложки [10]–[11].

Метод электронно-лучевого диспергирования позволяет формировать нано- и микрокомпозиционные металлополимерные слои [12]. Установлено, что введение в полимерную матрицу частиц металла на стадии осаждения покрытия из газовой фазы активизирует процессы адсорбции молекулярных фрагментов и способствует формированию сплошного высокодисперсного покрытия [13]. Концентрация металла определяет плотность кластеров металла, их размер и характер объемного распределения.

Основной целью настоящей работы является установление закономерностей формирования морфологии, молекулярной архитектуры слоев

ПТФЭ при наполнении их наноразмерными частицами металлов различной природы.

1 Методика эксперимента

Композиционные покрытия на основе ПТФЭ наносились из активной газовой фазы, образованной электронно-лучевым диспергированием исходной смеси компонентов в вакууме по методу, описанному в [12]. В качестве компонентов смеси, подвергаемой диспергированию, использовались металлоорганические соединения меди, серебра, молибдена, отличающиеся по данным работ [14], [15] структурообразующей активностью по отношению к полимеру.

В качестве подложки использовалась металлизированная алюминием пленка полиэтилентерефталата. Осаждение покрытий с необходимым градиентом толщины производилось при помощи заслонки, управление скоростью движения которой осуществлялось компьютером. Скорость роста покрытия и его толщина определялись кварцевым измерителем толщины (КИТ).

Морфологию поверхности полимерных пленок исследовали методом АСМ на мультимодовом сканирующем микроскопе Solver-PRO (NT-MDT) в полуконтактном режиме. В качестве зонда использовали кремниевый кантилевер серии NSG 10 с силовой постоянной 11,5 Н/м и радиусом при вершине меньше 10 нм.

Для выявления особенностей образования объемных надмолекулярных структур использовали травление в плазме тлеющего разряда. При построении распределения дисперсных образований по площади основания использовался метод секущей плоскости и маркировки кластеров [16], [17]. Выбиралось такое характерное сечение, в котором число обособленных кластеров, не касающихся границ изображения, было максимальным.

Изучение структуры полимерных покрытий осуществлялось методом ИК Фурье-спектроскопии на спектрометре Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Germany) с помощью приставки МНПВО фирмы «Carl Zeiss, Germany». В качестве отражающего кристалла использовалась пластина из KRS-5 в форме параллелограмма однократного прохождения с 14-ю отражениями. Спектры снимались в спектральном диапазоне 400-4000 см⁻¹ с разрешением не хуже 4 см⁻¹, накопление сигнала проводилось по 24 спектрам. Поляризация света осуществлялась посредством поляроида F 350 MIR (Bruker Optik GmbH, Germany). Визуализация и математическая обработка ИК-спектров проводилась с использованием специализированного программного обеспечения OPUS-NT (Bruker Optik GmbH, Germany).

В качестве полосы внутреннего стандарта для однокомпонентных покрытий ПТФЭ вместо обычно рекомендуемой полосы при 2365 см⁻¹ [18] использовалась полоса при $\tilde{\nu} = 1156$ см⁻¹,

которая является комбинацией полос при $\tilde{\nu} = 1210$ см⁻¹ (валентные колебания $-\text{CF}_2$ и $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2$) и $\tilde{\nu} = 1156$ см⁻¹ (валентные и деформационные колебания $-\text{CF}_2$) [18], [19]. Это обусловлено тем, что для исследуемых нами тонких покрытий ПТФЭ рекомендуемая полоса практически не разрешима. Проведенные измерения показали, что с высокой достоверностью (коэффициент корреляции $R^2=0,977$) имеет место линейная зависимость оптической плотности полосы 1156 см⁻¹ от толщины покрытия ПТФЭ. Следует отметить также, что преимущество выбора полосы $\tilde{\nu} = 1156$ см⁻¹ перед полосой $\tilde{\nu} = 1210$ см⁻¹ заключается в ее относительной изолированности (полоса 1210 см⁻¹ перекрывается с близко лежащей полосой 1246 см⁻¹, ответственной за валентные колебания групп C-C и деформационные колебания групп $-\text{CF}_2$) [20]. На основании измерений оптической плотности полосы $\tilde{\nu} = 1156$ см⁻¹ производилась оценка молекулярной архитектуры и ориентационного состояния композиционных слоев с одинаковым по массе содержанием ПТФЭ.

При определении ориентационного состояния сформированных слоев исходили из известных положений о том, что колебания при $\tilde{\nu} = 1156, 1246$ см⁻¹ имеют симметрию типа E_1 (колебания вектора E перпендикулярны оси молекулы), а $\tilde{\nu} = 1210$ см⁻¹ – типа A_2 (колебания вектора E параллельны оси молекулы) [19], [21], [22]. В принятой нами экспериментальной системе координат анализируемое покрытие и поверхность кристалла приставки МНПВО находятся в плоскости (X, Y) (координата Z отсчитывается в направлении, нормальном поверхности покрытия). Тогда при выбранной схеме измерений свет распространяется в направлении оси X . Дихроичное отношение DR определяли как отношение оптических плотностей полосы поглощения параллельно (колебания вектора E параллельны плоскости падения (X, Z)) и перпендикулярно (колебания вектора перпендикулярны плоскости падения) поляризованного света.

Параметр ориентации $f(\gamma)$ рассчитывали с помощью соотношения [11], [23]

$$f(\gamma) = \frac{E_x^2 + E_z^2 - DR \cdot E_y^2}{E_x^2 - 2 \cdot E_z^2 - DR \cdot E_y^2}, \quad (1.1)$$

где $E_{x,y,z}$ – амплитуды проекции вектора E на соответствующие оси.

При рассмотрении связи между данным параметром ориентации и углом γ использовали соотношение, приведенное в [24]:

$$f(\gamma) = \frac{3\langle \cos^2(\gamma) \rangle - 1}{2}, \quad (1.2)$$

где $f(\gamma)$ – параметр ориентации образца вдоль оси Z , γ – угол между осью Z и осью симметрии молекулы.

Методика определения ориентационного состояния однокомпонентного покрытия ПТФЭ более подробно изложена в работе [11].

2 Результаты и их обсуждение

Предварительно нами было показано, что молекулярная архитектура тонких слоев ПТФЭ немонотонно зависит от толщины покрытия [7], [8], [11]. Установлено, что максимальная степень молекулярной ориентации достигается в граничном слое толщиной до 100 нм. Причем на начальных стадиях формируются слои, состоящие из молекул, ось симметрии которых расположена преимущественно параллельно поверхности подложки, о чем свидетельствует большая интенсивность полос с E_1 типом симметрии [11]. Зависимость дихроичного отношения DR однокомпонентного покрытия ПТФЭ от оптической плотности полосы 1159 см^{-1} , значение которой пропорционально массовой толщине покрытия, представлена на рисунке 1.

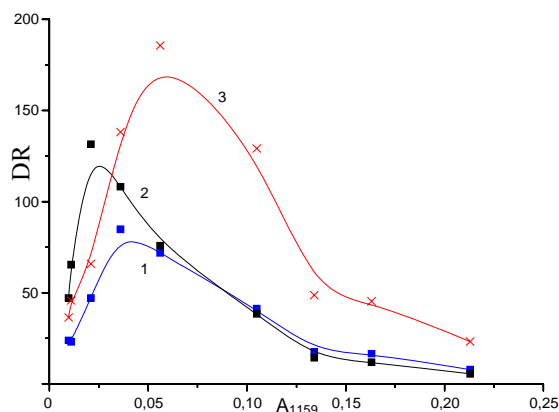


Рисунок 1 – Зависимость дихроичного отношения DR полос 1156 (1), 1210 (2), 1246 см^{-1} (3) от оптической плотности полосы при 1159 см^{-1} , пропорциональной массовой толщине покрытия ПТФЭ

Для металлополимерных покрытий на основе ПТФЭ, формируемых из активной газовой фазы, образованной электронно-лучевым диспергированием исходных компонентов в вакууме, также установлена немонотонная зависимость параметра ориентации молекул ПТФЭ от оптической плотности (массовой толщины) полимерной компоненты (рисунок 2). Следует отметить, что она зависит от природы наполняемого ПТФЭ металла. Так, в случае совместного диспергирования смеси ПТФЭ и медьсодержащего органического соединения установлено формирование высокоупорядоченной компоненты ПТФЭ уже на начальных стадиях роста композиционной системы ПТФЭ+Cu (рисунок 2а). В однокомпонентных покрытиях ПТФЭ (рисунок 1) образование высокоориентированной структуры наблюдается в более толстых слоях.

Подобная картина имеет место и при формировании системы ПТФЭ+Ag (рисунок 2б). При этом можно отметить различия в значениях дихроичного отношения, а, следовательно, и степени упорядоченности различных участков полимерной цепи ПТФЭ. Большие значения дихроичного отношения композиционных систем ПТФЭ+Cu и ПТФЭ+Ag свидетельствуют об образовании в покрытии более ориентированного состояния, формировании системы с более узким распределением различных возможных структурных форм полимерной компоненты по сравнению с однокомпонентными покрытиями ПТФЭ. Расчет усредненного угла между нормалью к подложке и осью симметрии молекулы согласно выражению (1.2) при максимальном дихроичном отношении для системы ПТФЭ+Ag дает значение примерно 6° , что ниже значения для однокомпонентного покрытия ПТФЭ, которое составляет 8° согласно данным, приведенным в работе [11].

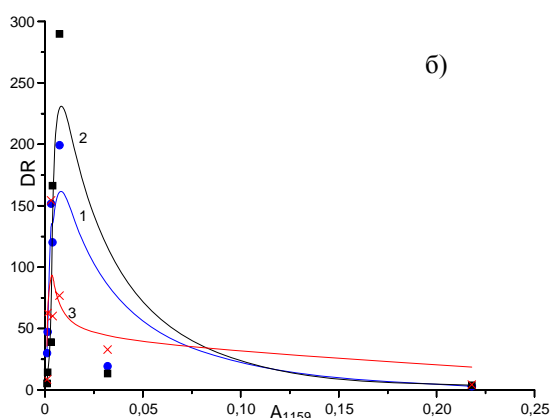
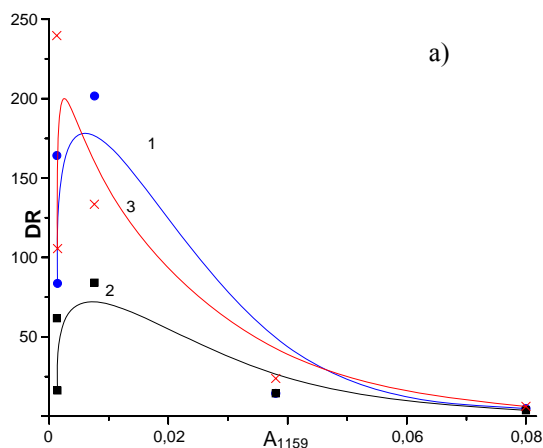


Рисунок 2 – Зависимость дихроичного отношения DR полос 1156 (1), 1210 (2), 1246 см^{-1} (3) от оптической плотности полосы при 1159 см^{-1} композиционного покрытия ПТФЭ+Cu (а), ПТФЭ+Ag (б)

Анализ результатов ИК-спектроскопических измерений в неполяризованном свете позволил установить, что, как и в случае однокомпонентных покрытий ПТФЭ, на начальных стадиях

роста образуются слои с преимущественной ориентацией осей молекул ПТФЭ вдоль поверхности подложки. С ростом композиционного покрытия степень ориентации фторопластовой компоненты значительно увеличивается, причем молекулы располагаются преимущественно перпендикулярно поверхности подложки. Далее с увеличением толщины степень ориентации фторопластовой компоненты снижается.

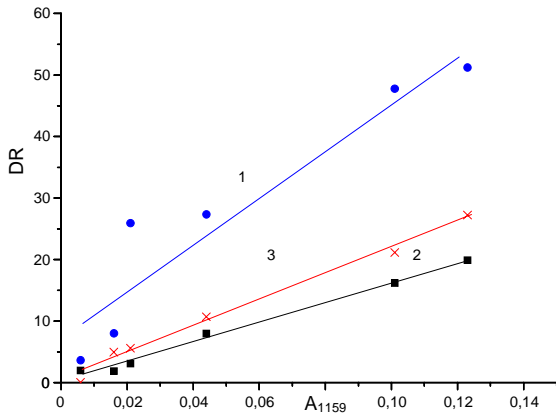


Рисунок 3 – Зависимость дихроичного отношения DR полос 1156 (1), 1210 (2), 1246 см^{-1} (3) от оптической плотности полосы $\tilde{\nu} = 1159 \text{ см}^{-1}$ композиционного покрытия ПТФЭ+Мо

Полученные экспериментальные данные подтверждаются результатами морфологических исследований начальных стадий роста композиционных слоев на основе ПТФЭ, согласно которым образование сплошных слоев наблюдается уже при толщине более 3 нм (при пересчете по плотности ПТФЭ) [12], [25]. Отметим, что при формировании однокомпонентных покрытий ПТФЭ осаждение сплошного конформного

покрытия не наблюдается в значительно более толстых слоях [8]. Такая структура композиционных покрытий обусловлена, по-видимому, инициирующим влиянием металлических дисперсных частиц на процессы адсорбции, вторичную полимеризацию молекулярных фрагментов и последующее структурообразование.

При формировании композиционной системы ПТФЭ+Мо молекулярная организация полимерной компоненты имеет особенности (рисунок 3). Установлено, что с ростом толщины таких покрытий дихроичное отношение (ориентация макромолекул полимера) изменяется практически линейно. В частности, на начальных стадиях образуются слои, в пределах которых молекулы ПТФЭ практически разориентированы. С ростом толщины покрытия степень ориентации фторопластовой компоненты линейно возрастает, молекулы ПТФЭ располагаются преимущественно вдоль поверхности подложки. Важно отметить, что степень ориентации формируемых слоев значительно ниже, чем у однокомпонентного покрытия ПТФЭ, и, конечно же, чем у композиционных систем ПТФЭ+Cu и ПТФЭ+Ag.

Установленные особенности молекулярного строения формируемых слоев сказываются и на их морфологии (рисунок 4). Для систем ПТФЭ+Ag в толстых слоях установлено образование большего числа устойчивых к травлению в плазме тлеющего разряда сферических структур диаметром до 100 нм, которые представляют собой вершины столбчатых надмолекулярных образований. Плотность и размер таких образований в системе ПТФЭ+Мо (рисунок 4) более низкая, но выше чем на начальных стадиях роста однокомпонентных слоев ПТФЭ [8].

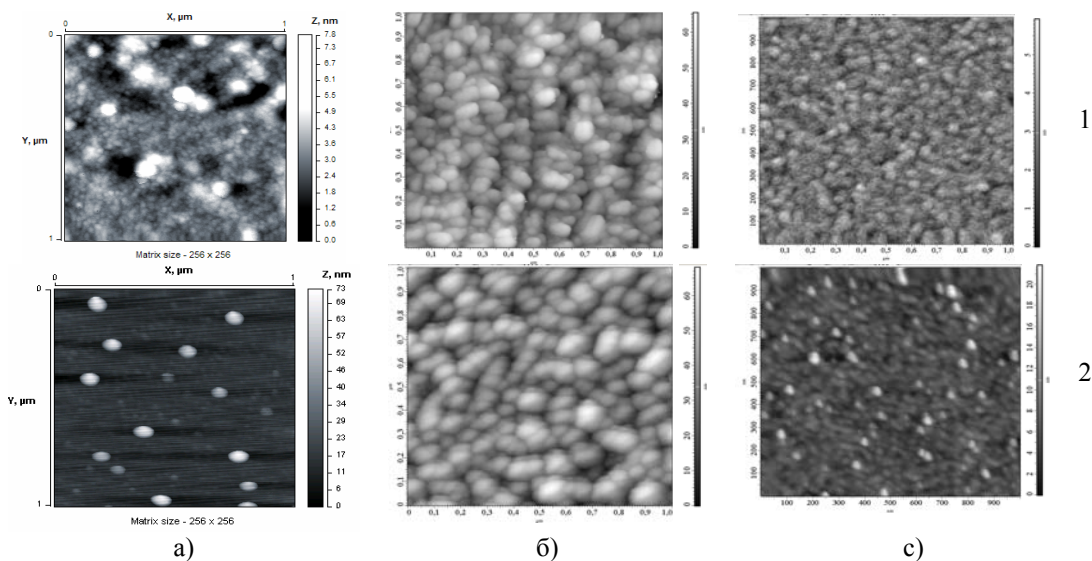


Рисунок 4 – Данные топографии АСМ покрытий ПТФЭ (а), ПТФЭ+Ag (б), ПТФЭ+Мо(с) до (1) и после (2) травления в плазме тлеющего разряда

Выводы

Определены особенности молекулярной архитектуры наноразмерных композиционных металлополимерных слоев на основе ПТФЭ, формируемых из активной газовой фазы. Установлено, что природа металла оказывает влияние на морфологию покрытия и ориентацию молекул полимерной матрицы. Введение металла приводит к формированию дисперсных структур, при этом граничный с подложкой слой, характеризующийся ориентацией молекул параллельно поверхности подложки, по сравнению с однокомпонентными покрытиями имеет значительно меньшую толщину. При осаждении слоев ПТФЭ+Мо ориентирующее влияние дисперсных частиц металла является доминирующим и в таких системах установлено линейное возрастание степени ориентации фторопластовой компоненты с ростом толщины композиционного покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tkachuk, B.V. Thin polymer film deposition from the gas phase / B.V. Tkachuk, V.M. Kolytyrkin. – Moscow Khim, 1977. – 321 с.
2. Yasuda, H. Plasma polymerization / H. Yasuda. – Academic Press : New York, 1985.
3. Laser Ablation and the Production of Polymer Films / G.B. Blanchet [et al.] // Science, 1993, Vol. 262. – P. 719–721.
4. Брук, М.А. Полимеризация на поверхности твердых тел / М.А. Брук, С.А. Павлов. – М. : Химия, 1990. – 184 с.
5. Kodas, T.T. Role of Mass Transport in Laser-Induced Chemistry / T.T. Kodas, P.B. Comit // Ace. Chem. Res. – 1990. – № 23. – P. 188–194.
6. Gritsenko, K.P. Thin-Film Deposition of Polymers by Vacuum Degradation / K.P. Gritsenko, A.M. Krasovsky // Chem. Rev. – 2003. – Vol. 103. – P. 3607–3649.
7. Mindaugas Andrulėvičius Features of Polytetrafluoroethylene Coating Growth on Activated Surfaces from Gas Phase / A.A. Rogachev [et al.]; H.-G. Rubahn, H. Sitter, G. Horowitz, K. Al-Shamery, Ed.s Interface controlled organic thin films. – Springer Proceedings Physics, Berlin, 2009. – P. 85–90.
8. Rogachev, A.A. Morphological Features of the First Growth Steps of Polymeric Coatings from the Active Gas Phase on the Activated Surface / A.A. Rogachev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2004. – Vol. 77, №2. – P. 281–284.
9. Determination of Surface Structure and Orientation of Polymerized Tetrafluoroethylene Films by Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Static Secondary Ion Mass Spectrometry / D.G. Castner [et al.] // Langmuir. – 1993. – Vol. 9, №2. – P. 537–542.
10. Study of oriented growth of oligofluorene-thiophene films onto aligned vacuum-deposited polytetrafluoroethylene layers / M. Prelipceanu [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2007. – № 10. – P. 24–35.
11. The structure and molecular orientation of polytetrafluoroethylene coatings deposited from active gas phase / A.A. Rogachev [et al.] // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 255, №15. – P. 6851–6856.
12. Structure and properties of nanocomposite polymer coatings / A.A. Rogachev [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – № 100. – 082042.
13. Structure and Tribological Properties of Polytetrafluoroethylene Nanocomposite Coatings Formed from Active Gas Phase / A.A. Rogachev [et al.] // ISSN 1392-1320 Materials science. – 2008. – Vol. 14, № 1. – P. 40–43.
14. Натансон, Э.М. Металлополимеры / Э.М. Натансон, М.Т. Брык // Успехи Химии. – 1972. – Вып. 8. – Т. 41. – С. 280–295.
15. Carlo, S.R. Iron Metalization of Fluorinated Organic Films: A Combined X-ray Photoelectron Spectroscopy and Atomic Force Microscopy Study / S.R. Carlo, A.J. Wagner, D.H. Fairbrother // J. Phys. Chem. B. – 2000. – № 104. – P. 6633–6641.
16. Hoshen, J. Percolation and cluster distribution / J. Hoshen, R. Kopelman // Phys. Rev. – 1976. – Vol. B14. – P. 3488–3498.
17. Рогачев, А.А. Фрактальный анализ морфологии поверхности / А.А. Рогачев // Новые математические методы и компьютерные технологии в проектировании, производстве и научных исследованиях : материалы IX респ. науч. конф. студентов и аспирантов, Гомель, 13–15 марта 2006 г. / ГГУ им. Ф. Скорины; редкол.: Д.Г. Лин [и др.]. – Гомель, 2006. – С. 108–109.
18. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren / J. Dechant [et al.]. – Berlin : Akademie-Verlag, 1972.
19. Moynihan, R.E. The Molecular Structure of Perfluorocarbon Polymers. Infrared Studies on Polytetrafluoroethylene / R.E. Moynihan // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81, №5. – P. 1045–1050.
20. Rogachev, A.A. CO-MAT-TECH-2006 Contributed papers / A.A. Rogachev, M.A. Yarmolenko. – Trnava, Slovakia. – 2006. – P. 1089–1092.
21. Conformational Order and Disorder in Poly (tetrafluoroethylene) from the Infrared Spectrum / G. Masetti [et al.] // Macromolecules. – 1973. – Vol. 6, № 5. – 1973. – P. 700–707.
22. Giuseppe, Z. Dynamics of Polymers as Structurally Disordered Systems. Vibrational Spectrum and Structure of Poly (tetrafluoroethylene) / Z. Giuseppe, M. Sacchi // Macromolecules. – 1973. – Vol. 6, № 5. – P. 692–699.
23. Tamm, L.K. Infrared spectroscopy of proteins and peptides in lipid bilayers / L.K. Tamm, S.F. Tatulian // Quarterly Reviews of Biophysics 30. – 4 Cambridge University Press. – 1997. – P. 365–429.

24. *Runge, A.F.* Combination of polarized TIRF and ATR spectroscopies for determination of the second and fourth order parameters of molecular orientation in thin films and construction of an orientation distribution based on the maximum entropy method / A.F. Runge, S.S. Saavedra, S.B. Mendes // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Apr 6. – Vol. 110, № 13. – P. 6721–6731.

25. *Рогачев, А.А.* Морфология и молекулярная структура наноразмерных металлсодержащих покрытий ПТФЭ, формируемых из активной газовой фазы / А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко // *Материалы, технологии и инструменты.* – 2006. – Т. 11, № 4. – С. 51–55.

Поступила в редакцию 11.11.09.