

МОРФОЛОГИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПЛЕНОК, ОБРАБОТАННЫХ ПЛАЗМОЙ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

О. А. Саркисов^а, А. А. Рогачев^а, А. В. Рогачев^{а*}, М. А. Ярмоленко^а, Цзян Сяо Хун^б

УДК 536.422;678.029;62

^а УО Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Беларусь, 246019, Гомель, ул. Советская, 104; e-mail: rogachevav@mail.ru

^б Нанкинский университет науки и технологии, Китай

(Поступила 2 августа 2007)

Определены основные физико-химические изменения, протекающие в поверхностных слоях полиуретана при его обработке в плазме тлеющего разряда. Показано, что наряду с процессами травления и деструкции полимера имеют место перераспределение водородных связей, возрастание концентрации карбонильных групп и степени самоассоциации уретановых фрагментов. Сделан вывод, что установленные физико-химические изменения обусловлены в основном селективным травлением поверхностных слоев под действием УФ излучения и потока заряженных частиц, генерируемых в тлеющем разряде.

Ключевые слова: плазменная обработка, тлеющий разряд, полиуретан, молекулярная структура, ИК спектроскопия, морфология, травление.

We have determined the principal physical-chemical changes in the surface layers of polyurethane during its treatment in a glow discharge plasma. It is shown that in parallel with the processes of etching and destruction of polymer there takes place the redistribution of the hydrogen bonds, increase in the concentration of the carbonyl groups and degree of the self-association of polyurethane fragments. It is inferred that the physical-chemical changes are determined by the selective etching of the surface layers exposed to UV radiation and a flux of charged particles generated in a glow discharge.

Keywords: plasma treatment, glow discharge, polyurethane, molecular structure, IR spectroscopy, morphology, etching.

Введение. Обработка полимерных материалов в плазме тлеющего разряда — эффективный технологический прием поверхностной активации, часто используемый для повышения прочности адгезионного соединения при вакуумной металлизации [1], склеивании, формировании многослойных адгезионных систем [2], для поверхностного модифицирования и травления [3]. К основным процессам, протекающим при обработке в разряде и оказывающим влияние на адгезионную активность поверхности, относят зарядку поверхностных слоев [2, 4]; деструкцию макромолекул, вызванную воздействием ионов, электронов, электромагнитного излучения, внешних электрических полей на полимер [5]; химические реакции с участием радикалов, ионов, протекающие в поверхностных слоях [5, 6]; десорбцию низкомолекулярных соединений [5]. Активационный эффект, его механизм и характер проявления в значительной степени зависят от природы полимера и параметров обработки. Так, в работах [2, 5] установлено, что доминирующее влияние на степень активации оказывают зарядовое состояние поверхности и формирование электретных структур.

Вместе с тем сохранение в течение длительного времени активности поверхности полимеров и заметное изменение ее морфологии [7] указывают на возможное влияние химических изменений состава и структуры слоев, обработанных в тлеющем разряде, на их свойства.

Цель настоящей работы — определение изменений химического состава, молекулярной структуры, морфологии и свойств поверхностных слоев полиуретана, происходящих при их обработке в плазме тлеющего разряда.

Эксперимент. Полимерные пленки формировали путем нагрева исходного порошка полиуретана (Десмопан 385) до температуры 160 °С в вакууме между двумя кусками алюминиевой фольги. После ох-

MORPHOLOGY AND MOLECULAR STRUCTURE OF POLYURETHANE FILMS TREATED IN A GLOW DISCHARGE PLASMA

O. A. Sarkisov^a, A. A. Rogachev^a, A. V. Rogachev^{a*}, M. A. Yarmolenko^a, and J. Xiao-hong^b (^a Gomel State University, 104 Sovetskaya Str., Gomel, 246019, Belarus; e-mail: rogachevav@mail.ru; ^b Nanjing University of Science and Technology, China)

лаждения в вакууме проводилось удаление алюминиевой фольги растворением ее в щелочи NaOH с последующей промывкой в дистиллированной воде.

Плазменную обработку сформированных пленок осуществляли в низкочастотном ($f = 1$ кГц) тлеющем разряде, создаваемом в среде остаточного воздуха. Расстояние между электродами 7 см, плотность тока разряда 0.5 A/m^2 . Образцы помещались на заземленный электрод. Время обработки устанавливали до 30 мин.

Молекулярную структуру пленок полиуретана исследовали на ИК-фурье-спектрофотометре Vertex-70 (Bruker) и ИК микроскопе Hyperion (Bruker) по стандартным методикам. В качестве внутреннего стандарта при проведении ИК-исследований пленок полиуретана выбрана полоса валентных колебаний C–H с $\nu = 2920 \text{ см}^{-1}$ в CH_2 -группах. Выбор полосы основан на рекомендациях, приведенных в [8, 9], и построенной экспериментальной зависимости оптической плотности полосы поглощения 2920 см^{-1} от толщины полимерного слоя. Установлено, что данная зависимость линейная с достоверностью аппроксимации $R^2 > 0.97$.

Микроскопические исследования пленок осуществлены с помощью атомно-силового микроскопа Solver P 47 PRO (NT-MDT г. Зеленоград, Россия). Фрактальный анализ морфологических изображений проведен методом подсчета площади и периметра в горизонтальном сечении с максимальным количеством обособленных кластеров, не касающихся границ изображения. Монофрактальная размерность сечения D_f определена по методике [10].

Поверхностная энергия сформированных пленок измерена по методу Фоукса [11].

Обсуждение результатов. Обработка пленок полиуретана в плазме тлеющего разряда приводит к заметным изменениям молекулярной структуры. В частности, установлено, что с увеличением длительности обработки заметно уменьшается ширина полосы поглощения, ответственной за валентные колебания NH-групп, ассоциированных за счет образования межмолекулярных H-связей (рис. 1, а). Одновременно с уменьшением ширины полосы поглощения при 3338 см^{-1} под действием плазменного разряда снижается ее относительная оптическая плотность (табл. 1).

Увеличение длительности плазменной обработки пленки полиуретана сопровождается также монотонным снижением относительной оптической плотности полосы при 3448 см^{-1} , ответственной за поглощение свободных от водородной связи NH-групп (табл. 1).

В области деформационных колебаний NH-групп ($1600\text{—}1490 \text{ см}^{-1}$) в ИК спектре пленок полиуретана регистрируется двойной пик поглощения (рис. 1, б), высокочастотная составляющая которого может быть обусловлена поглощением связанных, а низкочастотная — свободных NH-групп [12]. С увеличением продолжительности плазменной обработки уменьшается ширина двойной полосы поглощения со смещением ее в низкочастотную область. При этом обработка способствует значительному (более чем в 1.4 раза) изменению соотношения оптических плотностей полос поглощения, ответственных за деформационные колебания неассоциированных и ассоциированных NH-групп (табл. 1), а также заметному уменьшению ширины низкочастотной составляющей двойного пика поглощения.

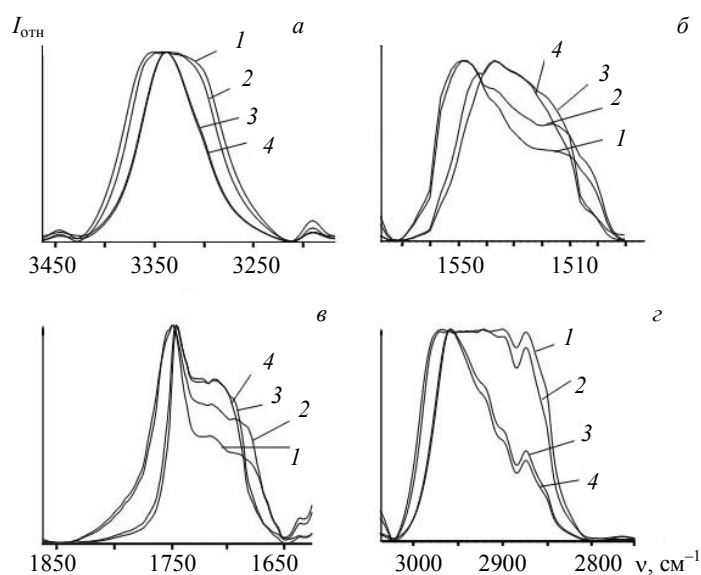


Рис. 1. ИК спектры пленок полиуретана после плазменной обработки в течение 0 (1), 10 (2), 20 (3) и 30 мин (4)

Т а б л и ц а 1. Относительные оптические плотности полос поглощения в ИК спектре пленок полиуретана при разном времени плазменной обработки

Время обработки, мин	$\nu, \text{см}^{-1}$						$R = D_{1705}/D_{1748}$
	$\nu(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{NH})_{\text{ac}}$	$\nu(\text{NH})_{\text{неас}}$	$\delta(\text{NH})_{\text{ac}}$	$\delta(\text{NH})_{\text{неас}}$	$\nu(\text{CO}-\text{O}-\text{C})$	
	2783	3338	3448	1548	1521	1080	
0	1.78	1.71	0.10	1.29	0.66	0.26	0.50
10	1.32	1.39	0.06	1.03	0.66	0.18	0.65
20	0.76	1.29	0.04	1.61*	1.35*	1.25	0.75
30	0.75	1.34	0.02	2.12*	1.56*	1.64	0.74

* После 20 мин обработки для полосы поглощения $\delta(\text{NH})_{\text{ac}} \nu = 1541 \text{ см}^{-1}$, для $\delta(\text{NH})_{\text{неас}} \nu = 1519 \text{ см}^{-1}$, после 30 мин, соответственно, 1538 и 1519 см^{-1} .

В области колебаний карбонильных групп наблюдается расщепление полосы на две составляющие с максимумами при 1748 и 1705 см^{-1} (рис. 1, в). Низкочастотную полосу относят к поглощению связанных, а полосу 1748 см^{-1} — свободных карбонильных групп уретанового фрагмента. Отношение площадей низкочастотной и общей полос поглощения при условии равенства коэффициентов поглощения при этих частотах представляет долю карбонильных групп, связанных с NH-группами [13, 14]. О степени самоассоциации уретановых фрагментов можно судить также по параметру R , равному отношению оптических плотностей полос при 1705 и 1748 см^{-1} . Увеличение продолжительности плазменной обработки пленок полиуретана сопровождается значительным уменьшением ширины полосы поглощения в рассматриваемой области и увеличением степени самоассоциации уретановых фрагментов (параметра R) (табл. 1).

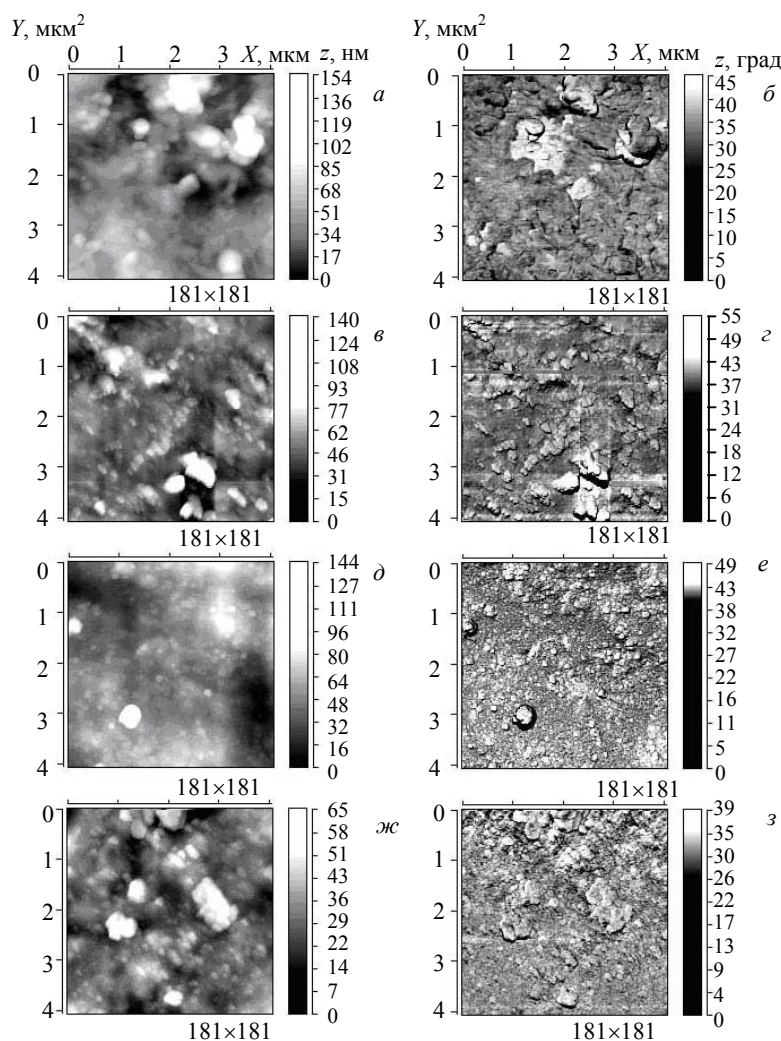


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленок полиуретана (а, в, д, ж — топография; б, г, е, з — фазовый контраст) после плазменной обработки в течение 0 (а, б), 10 (в, г), 20 (д, е) и 30 мин (ж, з)

Плазменная обработка пленки полиуретана оказывает значительное влияние на структуру углеводородных фрагментов полимера. В области поглощения СН-групп ($3020\text{--}2800\text{ см}^{-1}$) с увеличением времени обработки значительно уменьшаются ширина и оптическая плотность ряда полос поглощения (рис. 1, *з*). В частности, значительно снижается оптическая плотность полосы поглощения при 2874 см^{-1} , ответственной за валентные колебания С–Н в CH_3 -группе [9]. ИК спектры пленок полиуретана, прошедших плазменную обработку в течение длительного времени (20–30 мин), характеризуются также высокими значениями оптических плотностей поглощения валентных колебаний сложноэфирных (СО–О–С)-групп (табл. 1).

На рис. 2 представлены АСМ-изображения пленок полиуретана, прошедших активационную обработку в плазме тлеющего разряда, которые указывают на протекание процессов травления поверхностного слоя. После обработки на поверхности установлено образование более рельефных структур с развитой поверхностью (рис. 2, *в–з*) в сравнении с более гладкими структурными образованиями, наблюдаемыми у исходной пленки (рис. 2, *а, б*).

С целью описания протекающих морфологических изменений рассчитана фрактальная размерность сечений АСМ-изображений поверхности обработанной пленки (рис. 3). Видно, что с увеличением времени обработки пленки полиуретана монофрактальная размерность, полученная по данным топографии и фазового контраста, а следовательно, “изрезанность” структурных образований возрастают.

Вследствие конечных размеров исследуемых полей фрактальная размерность сечений изображений фазового контраста выше фрактальной размерности, полученной по данным топографии. Это объясняется прежде всего большим количеством наблюдаемых структурных образований, выявленных в режиме фазового контраста. Однако при таком подходе можно проследить существенные морфологические изменения как по данным топографии, так и по данным фазового контраста. Во-первых, значительно изменяется морфология пленки после 10 мин обработки. Во-вторых, в процессе обработки наблюдается травление не только гладкой подложки, но и крупных кластерных образований исходной пленки (рис. 2).

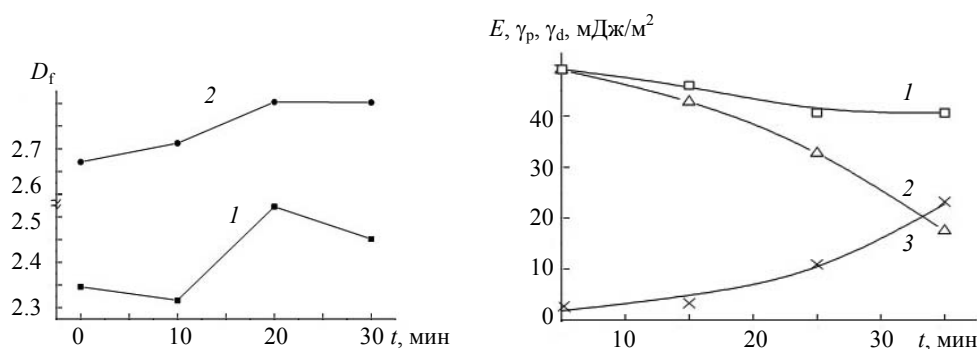


Рис. 3. Зависимость монофрактальной размерности сечения поверхности от времени плазменной обработки:
1 — по данным топографии, 2 — по данным фазового контраста

Рис. 4. Зависимость поверхностной энергии E (1), ее полярной γ_p (2) и дисперсионной γ_d (3) составляющих от времени плазменной обработки

Увеличение продолжительности плазменной обработки приводит к снижению поверхностных энергий пленок полиуретана (рис. 4) несмотря на повышение содержания эфирных групп в молекулярной структуре (табл. 1), установленное методом ИК спектроскопии, что свидетельствует об изменении структуры поверхностных слоев после травления, перераспределении в них полярных групп.

Закключение. При обработке пленок полиуретана в плазме тлеющего разряда наблюдается перераспределение водородных связей, в поверхностных слоях снижается концентрация углеводородных фрагментов и повышается концентрация карбонильных групп, их активность во взаимодействии с NH-группами с образованием водородных связей, значительно (более чем в 5 раз) возрастает концентрация сложноэфирных групп.

Как следствие протекающих под действием компонентов тлеющего разряда процессов травления, перераспределения водородных связей, самоорганизации уретановых фрагментов следует рассматривать снижение поверхностной энергии пленок в процессе обработки. На основании данных фрактального анализа, результатов оценки поверхностной энергии, морфологии можно заключить, что установленные физико-химические изменения обусловлены в основном селективным травлением поверхностных слоев под действием УФ излучения и потока заряженных частиц, генерируемых в тлеющем разряде.

-
- [1] **Ю.В.Липин, А.В.Рогачев, С.С.Сидорский, В.В.Харитонов.** Технология вакуумной металлизации полимерных материалов, Гомель, Гомельское отд. БИТА (1994) 116—135
- [2] **С.С.Сидорский, А.В.Рогачев.** Физика и технология тонкопленочных материалов, № 2 (1994) 11—15
- [3] **В.С.Данилин, В.Ю.Киреев.** Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов, Москва, Энергоатомиздат (1987)
- [4] **А.И.Драчев, А.Б.Гильман, Л.С.Тузов, В.К.Потапов.** Физика и технология тонкопленочных материалов, № 2 (1994) 16—20
- [5] **Ю.Н.Пучкин, Ю.П.Байдаровцев, В.Н.Василец, А.Н.Пономарев.** ХВЭ, 17, № 4 (1983) 368—371
- [6] **А.В.Корюкин.** Металлополимерные покрытия полимером, Москва, Химия (1983)
- [7] **В.П.Казаченко, С.С.Сидорский, А.В.Рогачев, В.М.Мисин.** Конструкции из композиционных материалов, № 3 (2001) 21—27
- [8] **В.Н.Ватулев, С.В.Лаптий, Ю.Ю.Керча.** Инфракрасные спектры и структура полиуретанов, Киев, Наукова думка (1987)
- [9] **Л.Беллами.** Инфракрасные спектры сложных молекул, Москва, Мир (1963) 23—52
- [10] **Е.Федер.** Фракталы, Москва, Мир (1991)
- [11] **L.Lieng-Huang.** J. Adhes. Sci. Technol., 7, N 6 (1993) 583—634
- [12] **О.М.Куценко, В.А.Храновский, Т.М.Гриценко.** Высокомол. соед., 20, № 8 (1978) 579—583
- [13] **В.П.Волков, К.В.Нельсон, Э.П.Сотникова и др.** Журн. прикл. спектр., 36, № 5 (1982) 787—792
- [14] **Ю.М.Боярчук, Л.Я.Раппопорт, В.Н.Никитин, Н.П.Апухтина.** Высокомол. соед., 7, № 5 (1965) 778—785