

УДК 621.793:539.216.2

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ,
ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ (ОБЗОР).**

**2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ И РЕЖИМОВ ПРОЦЕССОВ,
ПРОТЕКАЮЩИХ НА ПОВЕРХНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ**

М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачёв, А.В. Рогачёв

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

**THE IMPACT OF TECHNOLOGICAL PROCESSES
ON THE PROPERTIES OF POLYMER-BASED COATINGS DEPOSITED
FROM ACTIVE GAS PHASE (REVIEW).**

**2. INFLUENCE OF CONDITIONS AND PARAMETERS
OF THE PROCESSES PROCEEDING ON THE DEPOSITED SURFACE**

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

F. Scorina Gomel State University

Рассмотрены закономерности влияния температуры поверхности осаждения и плотности потока летучих продуктов диспергирования, последующей термообработки сформированных покрытий на молекулярную структуру и свойства покрытий на основе полимеров, осаждаемых из активной газовой фазы. Определены особенности зарождения и роста полимерных частиц на активированной поверхности.

Ключевые слова: электронно-лучевое диспергирование, полимерные покрытия, молекулярная структура, морфология, термообработка.

Regularities of substrate temperature influence and density of a volatile dispersion products flow, following heat treatment of the formed layers on molecular structure and properties of polymer-based coatings deposited from an active gas phase are considered. Features of nucleation and growth of polymer particles on the activated surface are determined.

Keywords: electron beam dispersion, polymer coatings, molecular structure, morphology, heat treatment.

Введение

Экспериментальные исследования структуры и свойств полимерных покрытий, осаждаемых из газовой фазы – продуктов электронно-лучевого диспергирования, указывают на сложный характер их зависимости от условий и режимов генерации газовой фазы, процессов переноса генерируемых молекулярных фрагментов из зоны диспергирования до поверхности осаждения с последующим их взаимодействием с поверхностью подложки, приводящего к образованию покрытия. В [1]–[4] проведен анализ влияния энергии и плотности потока электронов, введения в мишень низкомолекулярных соединений, лазерного ассистирования процесса диспергирования, плазменной активации летучих продуктов на молекулярную структуру и свойства покрытий на основе полимеров, осаждаемых из активной газовой фазы. Определена также эффективность регулирования структуры и свойств покрытий путем изменения условий и режимов генерации газовой фазы.

В работах [5], [6] в числе наиболее значимых параметров, в значительной степени определяющих протекающие на поверхности осаждения

процессы, отмечают плотность потока молекулярных фрагментов, природу и степень активации поверхности подложки, ее температуру и режим термообработки покрытия после его нанесения. При этом характер их влияния на молекулярную структуру, морфологию и, соответственно, свойства осаждаемых покрытий является, как правило, неоднозначным и зависит от состава и реакционной активности летучих продуктов диспергирования, условиями их переноса в газовой фазе.

Основной целью настоящей работы является проведение, с учетом отмеченных особенностей, анализа зависимости молекулярной структуры и морфологии от режимов и условий процессов, протекающих на поверхности при взаимодействии с ней летучих продуктов диспергирования.

**1 Влияние температуры поверхности
осаждения и плотности потока летучих
продуктов**

В работе [7] на основании анализа процессов, протекающих на поверхности подложки при взаимодействии с ней молекулярных частиц

диспергирования, получены аналитические выражения, описывающие зависимость скорости осаждения и молекулярной массы от температуры поверхности и плотности потока фрагментов j ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). При этом учитывается тепловая десорбция фрагментов, процессы химического взаимодействия их с активными частицами, возможность проявления стереометрических эффектов, возникающих при экранировании фрагментов другими частицами, поступающими из газовой фазы. Считается, что участие максимально возможного числа адсорбированных молекулярных фрагментов в процессе полимеризации обеспечивается при одновременном выполнении следующих оптимальных условий: время жизни фрагмента в адсорбированном состоянии τ_a должно быть больше (или равно) времени захвата фрагмента растущим активным центром пленки τ_u ; τ_u должно быть меньше (или равно) времени поступления на поверхность, занимаемую адсорбированной частицей, фрагмента из газовой фазы τ_n . Если $\tau_u < \tau_n$, то молекулярные фрагменты перейдут в газовую фазу до того, как осуществится их захват растущей цепью, т. е. акт химического взаимодействия. При $\tau_u > \tau_n$ фрагмент также имеет высокую вероятность не участвовать в росте макромолекулы, ибо он окажется экранирован другими фрагментами, поступившими на эту поверхность. В результате анализа данных соотношений установлено существование интервала оптимальных плотностей потока фрагментов

$$j_2 \leq j \leq j_1,$$

где $j_1 = \frac{\gamma D}{0,0144 \cdot S_0^2}$, $j_2 = \frac{0,0144 \cdot a}{\gamma D \tau_a^2}$, S_0 – площадь, занимаемая адсорбированным фрагментом, D – коэффициент диффузии, γ – доля активных частиц, способных инициировать процессы полимеризации, a – постоянная величина.

Из результатов, представленных на рисунке 1.1, следует также существование и оптимального температурного режима формирования покрытия.

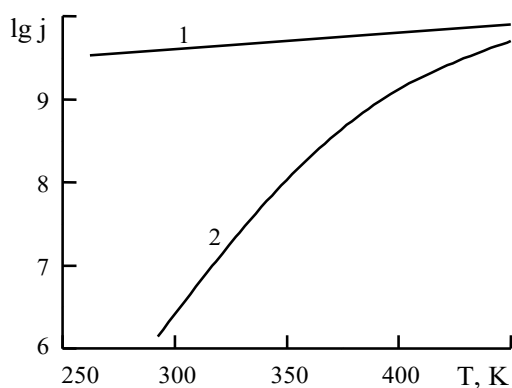


Рисунок 1.1 – Зависимость j_1 (1) и j_2 (2) от температуры поверхности ($\gamma = 10^{-3}$, энергия адсорбции фрагментов $E = 4,5 \cdot 10^{-20}$ Дж)

Отметим, что при увеличении плотности потока частиц диапазон оптимальных температур расширяется. Увеличение доли активных, инициирующих процесс полимеризации частиц γ в падающем на поверхность подложки потоке приводит также к расширению интервала оптимальных температур и плотностей потока.

В рамках молекулярно-кинетической модели в [7] рассмотрено влияние технологических режимов на скорость роста и молекулярную массу. Показано, что степень полимеризации макромолекул полимера и скорость роста покрытия достигают максимального значения при температуре

$$T_0 = \frac{E}{R \ln \left[\frac{2E - E_0}{\tau_0 (\alpha_u + S_0) j E_0} \right]},$$

где E_0 – энергия активации процесса диффузии, τ_0 – постоянная величина, α_u – эффективное сечение взаимодействия при ионно-стимулированной десорбции.

Следует отметить, что характер зависимости $m(T)$ зависит в значительной степени от вклада в массоперенос ионно-стимулированной десорбции

(коэффициент α_u). При $\alpha_u + S_0 \gg \frac{1}{j \tau_a}$ во всем

интервале температур $\frac{dm}{dT} < 0$. При осаждении

покрытия из молекулярного потока, не содержащего активных частиц и $\alpha_u + S_0 \ll \frac{1}{j \tau_a}$, $\frac{dm}{dT} < 0$.

Данный результат согласуется с экспериментальными данными по исследованию температурной зависимости молекулярной массы покрытий, полученных методом электронно-лучевого диспергирования [8].

Экстремальной является и зависимость $m(j)$.

При $j_0 = \frac{1}{(\alpha_u + S_0) \tau_a}$ средняя молекулярная масса

имеет максимальное значение. При увеличении температуры оптимальное значение плотности потока возрастает.

В работе [7] установлено, что с увеличением плотности потока летучих продуктов скорость роста покрытия возрастает при значениях $j < j_{кр}$, при более высоких значениях j скорость роста слоев снижается, что обусловлено, в основном, протеканием процессов газофазной полимеризации, потерей активности летучих продуктов диспергирования.

2 Особенности зарождения и роста полимерных частиц на активированной поверхности

Кинетика протекания процессов адсорбции, диффузии, полимеризации, особенно на начальной стадии осаждения полимерного слоя, его

структура и свойства определяется энергетическими параметрами поверхности, ее дефектностью. Данное обстоятельство объясняет высокую эффективность применения дополнительной активации поверхности подложки, в частности, ее ионной обработки в качестве технологического приема, активно влияющего на процессы осаждения и свойства покрытия.

Кинетические и морфологические особенности роста полимерных покрытий политетрафторэтилена из активной газовой фазы на подложки, обработанные различными методами, рассмотрены в [9]. Установлено, что при осаждении покрытий ПТФЭ на поверхности монокристалла кремния, обработанной растворителем и имеющей наиболее низкое значение поверхностной энергии ($53,1 \text{ мДж/м}^2$), процессы адсорбции и образования микрочастиц полимерной фазы характеризуются поверхностной неоднородностью. Имеются поверхностные участки, на которых уже на начальных стадиях образуются достаточно большие по размеру частицы. Так, при эффективной толщине слоя $3,8 \text{ нм}$ на таких участках растущие частицы имеют куполоподобную форму с площадью основания до $0,6 \text{ мкм}^2$ и высотой до 20 нм , фрактальная размерность таких структур равна $D_f = 2,73 \pm 0,19$, т. е. ее значение близко к $D_f = 3$, что характерно для неупорядоченных структур. Формирование на такой поверхности подложки полимерного покрытия с эффективной толщиной $3 \dots 5 \text{ нм}$ снижает суммарную поверхностную энергию до значения $18,5 \text{ мДж/м}^2$, характерного для блочного полимера [10].

Обработка ионами Ag^+ , N^+ поверхности кремния приводит к возрастанию поверхностной энергии до 74 мДж/м^2 и к практически безактивационному процессу роста покрытия, формированию сплошного, даже на начальных стадиях осаждения, полимерного слоя. Отметим, что значение суммарной поверхностной энергии таких слоев составляет $13 \dots 15 \text{ мДж/м}^2$. Согласно известным представлениям, для фторполимеров такое уменьшение поверхностной энергии связано в первую очередь с увеличением содержания концевых групп CF_3 , имеющих больший молекулярный радиус, по сравнению с группами CF_2 . В нашем случае, вследствие активации поверхности подложки, наблюдается ориентированный рост низкомолекулярных фрагментов, приводящий к выходу CF_3 -групп на внешнюю поверхность покрытия. Стабилизация значений поверхностной энергии и ее составляющих в слоях толщиной более 2 нм характерно для адсорбционно-однородных поверхностей.

В работе [10] на основании анализа морфологических особенностей сделан вывод о преимущественно адсорбционно-диффузионном механизме роста полимерных покрытий из активной газовой фазы и предложена аналитическая модель, описывающая кинетику процесса осаждения.

В рамках данной модели проанализирована зависимость скорости роста полимерной фазы от состояния поверхности, на которой осаждается полимерное покрытие. Показано, что скорость роста покрытия неоднозначно чувствительна к изменению степени активации поверхности подложки. При условиях осаждения, когда основным процессом является адсорбция молекулярных фрагментов, увеличение поверхностной энергии (степени активации) приводит к возрастанию времени жизни фрагментов в адсорбционном состоянии и, соответственно, росту скорости осаждения. При достаточно высокой степени активации процесс осаждения лимитируется диффузионной активностью фрагментов. Поэтому при значении энергии адсорбции E_a , большем некоторого порогового, дальнейшее ее увеличение сопровождается снижением скорости роста. Экспериментальные исследования закономерностей осаждения полимерных слоев на активированной поверхности, проведенные с помощью двух кварцевых кристаллов, показали их высокое согласование с результатами моделирования: при осаждении слоя толщиной менее 3 нм на поверхности, обработанной ионами, скорость роста возрастает в 5 и более раз (рисунок 2.1).

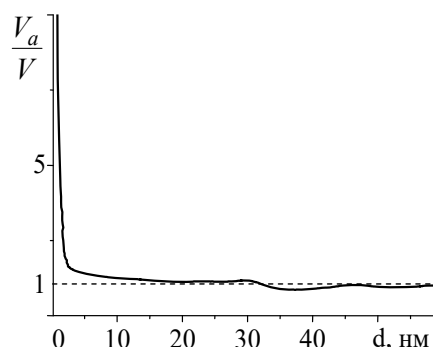


Рисунок 2.1 – Зависимость отношения скоростей роста покрытия, осажденного на активированной ионами N^+ (V_a) и обработанной растворителем (V) поверхности, от толщины полимерного слоя

Спектры высокого разрешения уровней C1s , полученные в [10] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и представленные на рисунке 2.1, свидетельствуют о влиянии активационной обработки поверхности и на молекулярную структуру покрытия ПТФЭ.

Установлено, что тонкие слои ПТФЭ, осажденные на подложку, предварительно обработанную ионами N^+ , представляют собой более низкомолекулярные фрагменты, в то время как у покрытия ПТФЭ на подложке, обработанной только растворителем, регистрируется большая молекулярная масса, концентрация разветвлений и поперечных сшивок. К тому же повышение концентрации $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, $\text{C}-\text{CF}_2$ в таких слоях свидетельствует о сравнительно большей длине

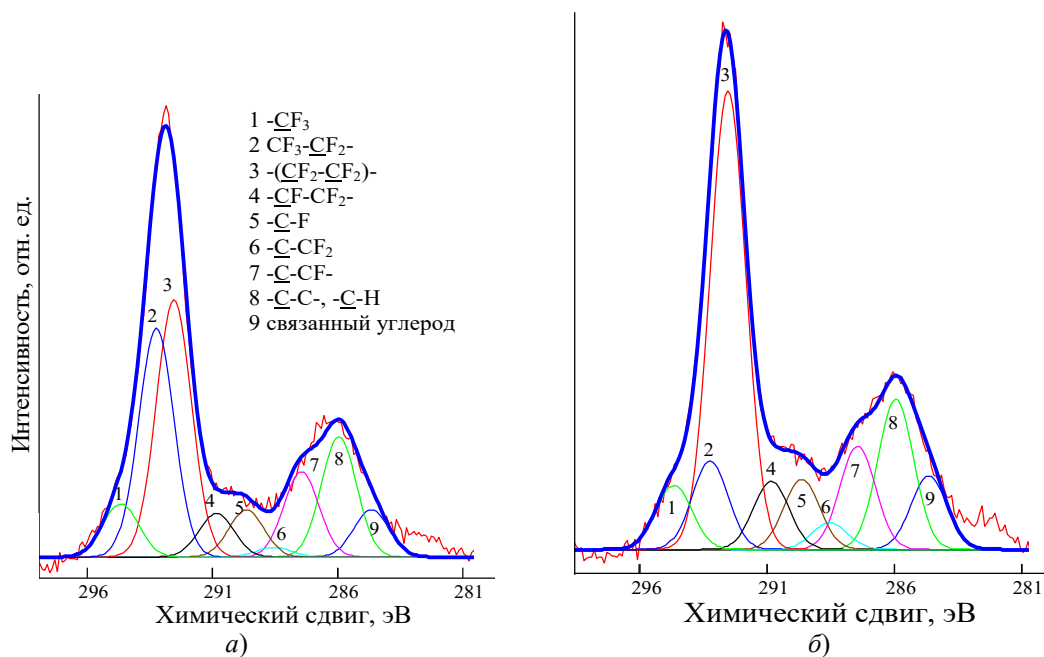


Рисунок 2.2 – Спектры C1s покрытий ПТФЭ толщиной 7,5 нм на поверхности монокристалла кремния, обработанной ионами азота (а) и растворителем (б)

молекулярных фрагментов, что совпадает с результатами приведенного в [11] аналитического описания процесса осаждения. Установленный эффект объясняется уменьшением подвижности адсорбированных молекулярных фрагментов и, соответственно, снижением вероятности их захвата растущими активными ядрами полимеризации. Отметим, что влияние активации поверхности подложки на молекулярную структуру покрытия проявляется только в граничном слое, в пределах которого осуществляется влияние поверхностного поля подложки.

3 Влияние термообработки сформированных покрытий на их структуру

Термообработка сформированных тонких покрытий является наиболее простым технологическим способом изменения их структуры, свойств. Отжиг полимерных покрытий, сформированных из активной газовой фазы, вызывает повышение подвижности адсорбированных молекулярных фрагментов, инициирует протекание реакций с их участием, процессов структурообразования. Наиболее значительные изменения наблюдаются при термообработке диспергированных, наноразмерных покрытий. Установлено, что после отжига островкового слоя ПТФЭ плотность и высота микрочастиц полимера возрастают, уменьшается их средняя площадь основания. Так, после термообработки слоя ПТФЭ с эффективной толщиной 4,5 нм плотность кластеров увеличилась в 3,5 раза, взвешенная площадь уменьшилась в 1,8 раза, а их средняя высота возросла с 7,6 нм до 12,2 нм. При нагреве более толстых слоев, например, имеющих эффективную

толщину 9,1 нм, средняя высота микрочастиц возросла с 11,4 нм до 27,1 нм. Наблюдаемый экспериментальный факт можно объяснить, если учесть, что в соответствии с данными [9] на поверхности подложки на начальных стадиях осаждения формируется слой из адсорбированных частиц диспергирования, которые участвуют в процессах полимеризации. При нагреве слоя выше температуры стеклования подвижность макромолекул возрастает, что и является основной причиной протекания более интенсивных агломерационных процессов.

Более сложными и менее изученными являются процессы термического инициирования химических взаимодействий при осаждении их активной газовой фазы нанокмпозиционных металл-полимерных покрытий.

В работе [12] показано, что нагрев композиционных покрытий, полученных диспергированием ПЭ и нитрата серебра, сопровождается ростом в его ИК-спектре значений оптических плотностей полос поглощения при 1720, 1410, 1350, 1170 и 836 см^{-1} . Данные изменения являются следствием протекания процессов окисления углеводородных фрагментов макромолекул полиэтилена, активируемых при нагреве. При этом регистрируется существенное увеличение оптической плотности полосы поглощения при 1350 см^{-1} , которые относят к валентным колебаниям нитрогрупп $-\text{C}-\text{NO}_2$, что указывает на возможность протекания при нагреве реакций с участием нитрогрупп.

Термообработка таких покрытий вызывает более полный распад соли, образование наночастиц серебра в полимерной матрице (интенсивность

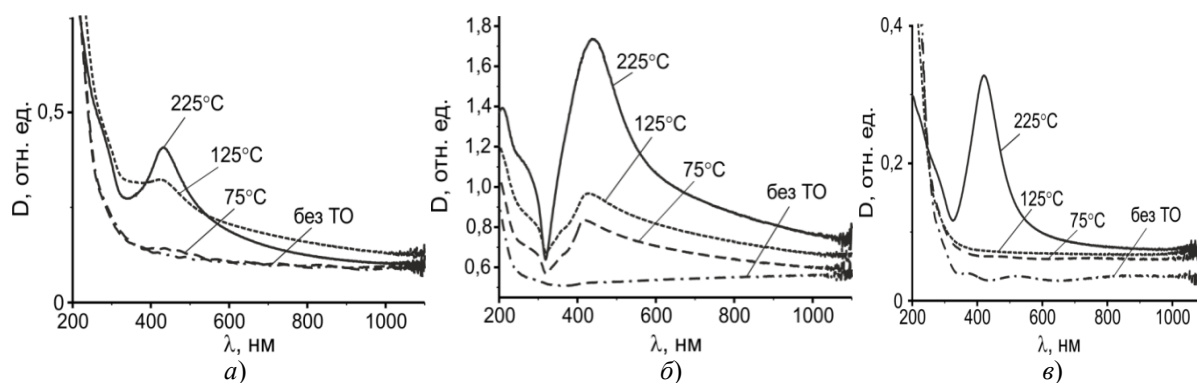


Рисунок 3.1 – Электронные спектры покрытий, сформированных в процессе электронно-лучевого диспергирования смесей нитрата серебра с полиэтиленом (а), полилактидом (б), полиметилметакрилатом (в)

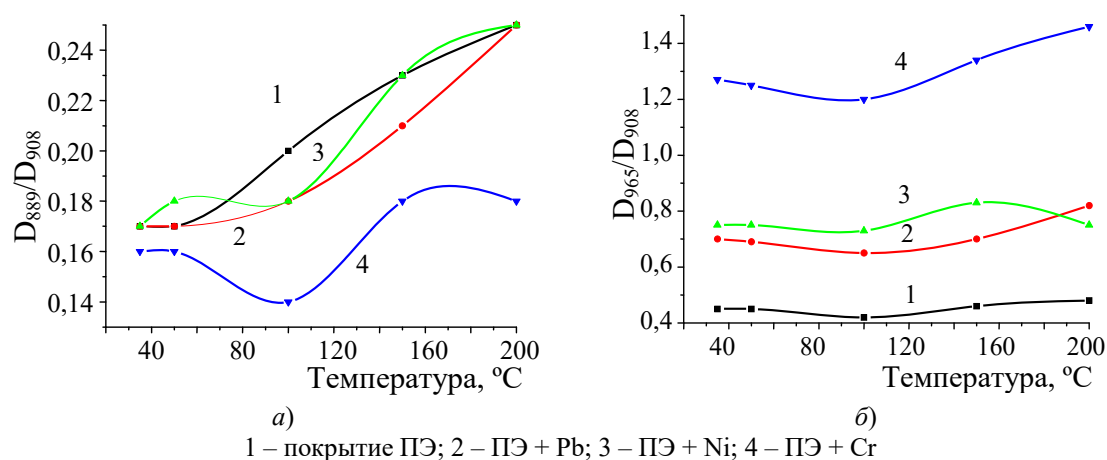


Рисунок 3.2 – Зависимость концентрации винилиденовых (а) и трансвиниленовых групп (в) от температуры отжига покрытий на основе полиэтилена (ПЭ)

полос плазмонного поглощения возрастает). При этом характер изменения интенсивности плазмонных полос при нагреве зависит от природы полимера: наиболее заметен данный эффект при использовании в качестве матрицы полярных полимеров (рисунок 3.1).

Термообработка наноконпозиционных полимерных покрытий оказывает влияние и на молекулярную структуру, топографию матрицы [10], [13], [14]. Зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения винилиденовых ($>C=CH_2$, 889 см^{-1}), винильных ($-CH=CH_2$, 908 и 990 см^{-1}) и трансвиниленовых ($-CH=CH-$, 965 см^{-1}) групп от температуры отжига представлена на рисунке 3.2.

Наиболее заметно параметры отжига металлсодержащих полиэтиленовых покрытий сказываются на относительном содержании винилиденовых групп. В целом, как для однокомпонентных, так и для наноконпозиционных покрытий их содержание при нагреве покрытий возрастает. При этом введение металла, как правило, вызывает снижение доли винилиденовых концевых двойных связей относительно винильных.

Введение в полиэтиленовую матрицу металлических кластеров и отжиг оказывают существенное влияние и на морфологию покрытий [11]. После отжига в вакууме для всех покрытий фиксируется появление на фазовом контрасте слоистой структуры, подобной структуре, образованной пластинчатыми кристаллами, формируемыми из разбавленных растворов полимеров [15]. Для покрытий, содержащих никель и хром, подобная слоистая структура имеет наиболее выраженный характер. Это может указывать на иницирование данными металлами реакций, приводящих к снижению молекулярной массы макромолекул полимера.

В работах [10], [14] определены особенности влияния отжига на морфологию и молекулярную структуру композиционных покрытий ПЭ–ПТФЭ. Нагрев покрытий в вакууме до температуры плавления полиэтилена не приводит к увеличению кристалличности. При этом наиболее низкое значение кристалличности характерно для покрытия, сформированного в условиях плазменной обработки продуктов диспергирования, и составляет 0,48 (для покрытий, осажденных без активации продуктов диспергирования

степень кристалличности 0,67). Подобные результаты, однако, не могут быть объяснены только сшивкой фрагментов макромолекул при нагреве вследствие инициирования радикальных реакций. Существенное влияние на процессы структурирования при этом, по-видимому, оказывают процессы взаимодействия, протекающие в межфазных переходных областях.

Установлено, что если плазменная обработка продуктов электронно-лучевого диспергирования приводит к появлению различного рода дефектов во фторопластовой компоненте композиционного покрытия, то отжиг покрытия ПЭ-ПТФЭ снижает дефектность молекулярной структуры политетрафторэтиленовой компоненты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dynamics of combined electron beam and laser dispersion of polymers in vacuum* / P.A. Luchnikov [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – № 110. – 012081 DOI:10.1088/1757-899X/110/1/012081.
2. *A preparation of polyethylene coatings by pulse laser-assisted electron beam deposition* / Zhubo Liu [et al.] // Progress in Organic Coatings. – 2011. – Vol. 136. – P. 28–31.
3. *Молекулярная структура и морфология покрытий полиэтилена, легированных при их формировании из газовой фазы низкомолекулярными соединениями* / М.А. Ярмоленко [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2010. – № 2 (3). – С. 10–20.
4. *Growth feature of PTFE coatings on rubber substrate by low-energy electron beam dispersion* / Zhubo Liu, Bing Zhou, A.V. Rogachev, M.A. Yarmolenko // Polym. Adv. Technol. – 2016. – № 27. – P. 823–829.
5. *Красовский, А.М.* Нестационарные процессы в тонких пленках, формируемых лазерным распылением полимеров в вакууме / А.М. Красовский, Е.М. Толстомятов, П.Н. Гракович // Высокомолекул. соед. – 1988. – 30А. – № 2. – С. 448–452.
6. *Классов, В.Н.* Флуктуационные явления в процессах электропереноса в тонких фторполимерных пленках / В.Н. Классов, А.П. Лучников,

В.В. Филимонов // Электроника нелинейных диэлектриков. Э.Т. – 1988. – Сер. 6. – № 3. – С. 66–69.

7. *Буй, М.В.* Релаксационно-диффузионная теория межфазных процессов / М.В. Буй, А.В. Рогачев. – БелГУТ, 1997. – 177 с.

8. *Задорожный, В.Г.* Получение тонких пленок и покрытий из фторопластов в вакууме и исследование их свойств: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.09 / В.Г. Задорожный; Л.: ЛТИ, 1978. – 23 с.

9. *Рогачев, А.А.* Морфология и молекулярная структура наноразмерных защитных полимерных покрытий, осажденных из активной газовой фазы: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07 / А.А. Рогачев; ИММС НАНБ. – Гомель, 2006. – 23 с.

10. *Рогачев, А.А.* Физико-химия полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы / А.А. Рогачев. – М.: Научный мир, 2014. – 278 с.

11. *Микро- и нанокмпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы* / М.А. Ярмоленко [и др.]: под ред. А.В. Рогачева. – М.: Радиотехника, 2016. – 424 с.

12. *Heat treatment impact on molecular structure of polymer-based silver containing coatings deposited from the active gas phase* / A.A. Rogachev [et al.] // Progress in Organic Coatings. – 2015. – Vol. 81. – P. 80–86.

13. *Влияние межфазного взаимодействия на морфологию наноразмерных покрытий на основе полиэтилена, осажденных из активной газовой фазы* / А.А. Рогачев [и др.] // Наноматериалы и наноструктуры. – 2012. – № 3. – С. 21–27.

14. *Морфология покрытий политетрафторэтилена, осажденных из активной газовой фазы, ее изменения при термообработке* / А.А. Рогачев [и др.] // ЖПХ. – 2006. – Т. 79, № 7. – С. 1217–1219.

15. *Тагер, А.А.* Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1968. – 536 с.

Поступила в редакцию 03.10.16.