

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2017 г. М.А. ЯРМОЛЕНКО

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Беларусь
e-mail: simmak79@mail.ru

Введение

Полиолефины относятся к числу химически стойких материалов и формирование их покрытий толщиной до 10 мкм возможно только полимеризацией мономера. Использование электронно-лучевого диспергирования для создания активной газовой фазы открывает новые возможности синтеза тонкослойных систем на их основе и с учетом достаточно высокой технологичности данного метода представляет значительный практический интерес при решении ряда технических задач: формирование диэлектрических, коррозионностойких, гидрофобных слоев; функциональных элементов сенсоров; в качестве матрицы нанокпозиционных покрытий, содержащих неорганические соединения и др. [1].

Полиэтилен имеет простую и хорошо изученную молекулярную структуру, что позволяет использовать его в качестве модельного материала при исследовании физико-химических особенностей генерации газовой фазы, процессов массопереноса, вторичной полимеризации молекулярных фрагментов на подложке. Полиэтилен удобен при исследовании влияния различных технологических факторов (лазерной и плазменной обработке продуктов диспергирования, температуры подложки при осаждении и др.) на структуру формируемого покрытия. Проведение подобных исследований необходимо для установления наиболее эффективных технологических приемов синтеза покрытий с заданными свойствами и получения новых данных, способных заметно расширить научные представления в области физикохимии межфазных процессов.

Методика эксперимента

Электронно-лучевое диспергирование порошка полиэтилена (ПЭ, ГОСТ 16337-77, марка 16803-070) осуществляли потоком электронов с энергией 800-1600 эВ и плотностью 0,01-0,03 А/см². Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па. Среднее расстояние от электронной пушки до мишени составляло, как правило, 150 мм, а от мишени до подложки – 200 мм. Контроль толщины осаждаемых тонкопленочных систем осуществляли с помощью кварцевого измерителя толщины. Эффективная толщина покрытий составляла 1 мкм.

В качестве источника лазерного излучения использовали наносекундный лазер L-2137U+HG-5. Максимальная энергия лазерного импульса в системе генератор-усилитель в режиме модулированной добротности – 120 мДж ($\lambda = 266$ нм). Частота следования импульсов – 10 Гц, длительность импульса ~ 6 нс, диаметр пятна излучения – 7 мм.

Плазменная обработка продуктов электронно-лучевого диспергирования осуществлялась путем подачи на сетчатый электрод переменного потенциала φ относительно земли с частотой 400 [1]. Плотность тока разряда регулировали в интервале $2,5 \div 10$ А/м².

Определение молекулярной структуры органических покрытий, формируемых из активной газовой фазы, производили с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker) с использованием стандартных приставок многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), на пропускание.

Результаты исследования

Результаты ИК спектроскопических исследований сформированных покрытий представлены в табл. 1 – 5. Видно, что молекулярная структура углеводородных покрытий, сформированных при различных скоростях осаждения, не имеет существенных отличий. Таким образом, скорость нанесения в ряде случаев может не являться основным технологическим фактором, определяющим молекулярную структуру наносимого слоя. Независимо от значения скорости осаждения и режима последующей термообработки для сформированных слоев характерны близкие значения структурной упорядоченности, оцениваемые по D_{1473}/D_{1465} (1473 см^{-1} и 1465 см^{-1} – полосы поглощения связей С–Н в –CH₂– в кристаллической и аморфной фазе соответственно), незначительное изменение плотности винилиденовых связей, что является дополнительным подтверждением отсутствия заметного влияния на структуру покрытия реакций между продуктами диспергирования ПЭ в газовой фазе при рассматриваемых условиях синтеза. Следует отметить, что утверждение об отсутствии какого-либо заметного влияния скорости осаждения на молекулярную структуру покрытия не является однозначным при осаждении покрытий в условиях горения в продуктах диспергирования газового разряда (табл. 2). С увеличением расстояния от зоны диспергирования до подложки и возрастанием времени отжига покрытий значительно повышается степень окисления (возрастает значение D_{1730}/D_{1465}). Различие в содержании *транс*-виниленовых связей (–CH=CH–) в молекулярной структуре углеводородных слоев в зависимости от расстояния до подложки может быть объяснено снижением воздействия на растущий слой упруго отраженных от мишени электронов.

Таблица 1

Влияние величины скорости осаждения и термической обработки на оптическую плотность полос поглощения ИК спектра покрытий на основе ПЭ

Отжиг (150°C), мин	D_{889}/D_{1465} >C=CH ₂	D_{908}/D_{1465} –CH=CH ₂	D_{965}/D_{1465} –CH=CH–	D_{1473}/D_{1465}	D_{1730}/D_{1465} C=O
11,5 нм/с					
без отжига	0,027	0,140	0,068	0,72	–
90	0,022	0,110	0,054	0,65	0,056
180	0,018	0,094	0,038	0,66	0,157
360	0,017	0,090	0,031	0,66	0,195
480	0,013	0,082	0,021	0,63	0,276
4 нм/с					
без отжига	0,032	0,155	0,060	0,73	–
90	0,028	0,134	0,048	0,72	0,098
180	0,022	0,112	0,032	0,72	0,240
360	0,020	0,103	0,028	0,73	0,286
480	0,013	0,087	0,021	0,68	0,296
1,88 нм/с					
без отжига	0,028	0,132	0,056	0,73	–
90	0,013	0,100	0,033	0,66	0,213
180	0,011	0,082	0,020	0,69	0,439
360	0,009	0,078	0,017	0,70	0,485
480	0,009	0,069	0,014	0,71	0,660

Отдельное внимание было уделено винилиденовой ненасыщенности (>C=CH₂).

Известно, что формированию такого типа насыщеных двойных связей предшествует возникновение третичного атома углерода [2]. В этой связи вполне логично формирование винилиденной ненасыщенности в молекулярной структуре осаждаемых из газовой фазы покрытий связать с межмолекулярным взаимодействием продуктов диспергирования. Однако согласно результатам многочисленных исследований покрытия, нанесенные при различных параметрах диспергирования, характеризуются близким содержанием винилиденных связей (табл. 1 – 5). Необходимо отметить, что данный тип ненасыщенности присутствует и в исходном полимере. Сделано предположение о том, что в процессе диспергирования винилиденная ненасыщенность не способна претерпевать какой-либо заметной трансформации в зоне воздействия потока электронов и присутствует в структуре генерируемых продуктов. Вывод косвенно подтверждают эксперименты с парафином П-2, основным типом ненасыщенности которого является винилиденная. Воздействие потока электронов на исходный парафин заметно снижает содержание винилиденной ненасыщенности в формируемом тонком слое. При этом содержание винилиденной ненасыщенности в тонком покрытии на основе парафина приблизительно такое, как и в тонких слоях на основе ПЭ. Это может указывать на единый механизм генерации летучих углеводородных продуктов диспергирования. Таким образом, присутствие винилиденной ненасыщенности в тонких покрытиях в значительной степени обусловлено наличием данного вида двойных связей в исходном материале мишени. Содержание таких связей определяется временем нахождения фрагментов в зоне диспергирования. При более длительном воздействии на фрагменты потока электронов происходит более интенсивное разрушение данного типа ненасыщенности.

Морфология покрытий, сформированных на различном расстоянии от мишени, косвенно подтверждает отсутствие интенсивных взаимодействий между генерируемыми продуктами диспергирования в газовой фазе (рис. 1).

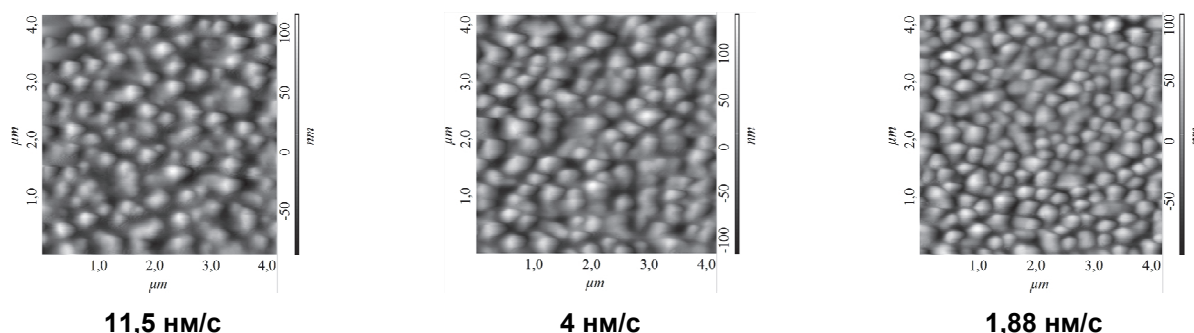


Рис. 1. Влияние скорости нанесения на морфологию покрытий на основе ПЭ.

Для детального рассмотрения вопроса о газофазных взаимодействиях между продуктами диспергирования были проанализированы данные молекулярной структуры покрытий сформированных в условиях плазменной активации генерируемых продуктов диспергирования (табл. 2).

Плазменная обработка сопровождается прогнозируемым снижением степени упорядоченности осаждаемого углеводородного слоя и ростом *транс*-виниленовой ненасыщенности в молекулярной структуре. Снижение упорядоченности структуры покрытия не может быть связано исключительно с процессами сшивки углеводородных фрагментов активируемых плазменным разрядом. Подобный вывод противоречит ряду экспериментальных данных. В частности, покрытия, сформированные в условиях плазменной активационной обработки и без подобной обработки, после отжига характеризуются близкими значениями упорядоченности молекулярной структуры. Если влияние плазменной обработки связывать лишь со сшивкой углеводородных фрагментов, то сложно объяснить более высокую степень окисления таких покрытий, так как общая степень их ненасыщенности практически не отличается от покрытий, сформированных без активационной обработки. Низкая стойкость к окислению не может быть

объяснена присутствием свободных радикалов [3]. При этом плазменная обработка не оказывает заметного влияния на содержание винилиденовой ненасыщенности. Незначительное снижение винилиденовой ненасыщенности, как ранее уже было отмечено, обусловлено снижением скорости осаждения под действием плазменной обработки.

Таблица 2

Относительная оптическая плотность полос поглощения ИК спектра покрытий, сформированных в условиях плазменной обработки продуктов диспергирования ПЭ ($j=0,5 \text{ A/m}^2$)

Отжиг (150°C), мин	D_{889}/D_{1465} >C=CH ₂	D_{908}/D_{1465} -CH=CH ₂	D_{965}/D_{1465} -CH=CH-	D_{1473}/D_{1465}	D_{1730}/D_{1465} C=O
без плазменной обработки (скорость нанесения 3,58 нм/с)					
0	<u>0,011</u> 0,012	<u>0,068</u> 0,067	<u>0,091</u> 0,089	0,66	–
90	<u>0,013</u> 0,013	<u>0,068</u> 0,044	<u>0,089</u> 0,027	<u>0,49</u> 0,36	<u>0,046</u> 0,797
180	<u>0,012</u> 0,007	<u>0,067</u> 0,052	<u>0,082</u> 0,018	<u>0,50</u> 0,32	<u>0,056</u> 1,580
360	0,012	0,062	0,075	0,54	<u>0,184</u>
480	0,011	0,057	0,067	0,50	<u>0,136</u>
плазменная обработка (скорость нанесения 2,47 нм/с)					
0	0,009	0,035	0,132	0,47	–
90	<u>0,011</u> 0,011	<u>0,033</u> 0,036	<u>0,123</u> 0,044	<u>0,50</u> 0,46	<u>0,063</u> 1,008
180	<u>0,012</u> 0,007	<u>0,034</u> 0,045	<u>0,110</u> 0,023	<u>0,48</u> 0,45	<u>0,085</u> 2,063
360	0,009	0,034	0,098	0,52	<u>0,202</u>
480	0,010	0,031	0,099	0,46	<u>0,147</u>

Примечание: в числителе – до, а в знаменателе – после УФ обработки осажденного покрытия.

Таблица 3

Относительная оптическая плотность полос поглощения ИК спектра покрытий на основе ПЭ

Отжиг (150°C), мин	D_{889}/D_{1465} >C=CH ₂	D_{908}/D_{1465} -CH=CH ₂	D_{965}/D_{1465} -CH=CH-	1473/1465	D_{1730}/D_{1465} C=O
скорость нанесения (9,42 нм/с)					
0	0,017/0,018	0,119/0,119	0,075/0,075	0,75/0,75	–
90	0,016/0,016	0,098/0,099	0,063/0,068	0,51/0,53	0,092/0,074
180	0,012/0,016	0,090/0,099	0,058/0,065	0,50/0,51	0,122/0,096
360	0,013/0,015	0,081/0,089	0,045/0,056	0,53/0,54	0,251/0,160
480	0,012/0,013	0,077/0,81	0,039/0,050	0,54/0,54	0,287/0,212

Примечание: числитель – без обработки, знаменатель – после 15 минутной плазменной обработки подложки перед нанесением покрытия (ток разряда 20 мА).

В целом, влияние плазменной обработки проявляется в повышении *транс*-виниленовой ненасыщенности, а также молекулярной массы формирующих покрытие углеводородных фрагментов. Следствием повышения молекулярной массы формирующих тонкий слой продуктов диспергирования является снижение степени упорядоченности покрытия и стойкости его к окислению. Необходимо отметить, что в условиях плазменной обработки продуктов диспергирования активационной обработке подвер-

жена и сама подложка. Результаты исследования влияния предварительной активационной обработки подложки на молекулярную структуру покрытий на основе ПЭ представлены в табл. 3.

Видно, что плазменная активационная обработка подложки NaCl незначительно проявляется на структуре осаждаемого тонкого слоя. Этот результат может быть обусловлен значительно толщиной анализируемых слоев. По данным [4] заметное влияние активации поверхности подложки проявляется в слоях толщиной до 200 нм. При толщине покрытия большей 0,5 мкм изменения молекулярной структуры незначительны (табл. 4). При отжиге таких слоев характер изменений молекулярной структуры не зависит от их толщины. С увеличением времени термообработки практически не изменяется степень упорядоченности, возрастает окисление, снижается ненасыщенность.

Таблица 4

Влияние толщины осаждаемого слоя на его молекулярную структуру

Отжиг (150°C), мин	D_{889}/D_{1465} >C=CH ₂	D_{908}/D_{1465} -CH=CH ₂	D_{965}/D_{1465} -CH=CH-	D_{1473}/D_{1465}	D_{1730}/D_{1465} C=O
0,5 мкм					
0	0,031	0,163	0,063	0,73	–
90	0,023	0,119	0,049	0,59	0,049
180	0,017	0,100	0,036	0,61	0,147
360	0,016	0,093	0,029	0,63	0,230
480	0,017	0,089	0,023	0,62	0,318
1 мкм					
0	0,024	0,138	0,069	0,71	–
90	0,022	0,117	0,059	0,58	0,052
180	0,018	0,097	0,040	0,64	0,248
360	0,018	0,090	0,029	0,68	0,412
480	0,015	0,088	0,027	0,67	0,410

Примечание – скорость нанесения 10,15 нм/с.

Определена связь между молекулярной структурой покрытий и стойкостью их к окислению кислородом воздуха при термообработке. Отжиг покрытий на основе ПЭ сопровождается снижением общей степени ненасыщенности углеводородного слоя. Наибольшая чувствительность к нагреву характерна для *транс*-виниленовых двойных связей. При этом содержание винилиденовой ненасыщенности в меньшей степени подвержено влиянию термообработки. Отмечено отсутствие выраженной взаимосвязи между особенностями молекулярной структуры тонкого слоя (содержание двойных связей, степень упорядоченности) и стойкостью к окислению. При этом толщина осаждаемого слоя и предварительная плазменная активационная обработка подложки определяют стойкость осажденного слоя к термоокислению. Следует отметить, что термообработка покрытий приводила к их плавлению. Результат еще раз указывает на отсутствие сшивок в покрытиях, сформированных в условиях плазменной обработки. Повышение стойкости к термическому окислению обусловлено влиянием подложки, проявляющейся в снижении подвижности углеводородных фрагментов, находящихся вблизи нее.

Определено влияние лазерной УФ обработки растущего слоя на его молекулярную структуру и стойкость к термоокислению (табл. 5). Влияние УФ излучения проявляется в повышении общего уровня ненасыщенности. Характер ее изменения при увеличении продолжительности термообработки для покрытий, осажденных при различной скорости осаждения, практически не изменяется; для всех покрытий наблюдается снижение плотности двойных связей в 2-3 раза. При лазерной обработке покрытий, осажденных с меньшей скоростью, такие изменения минимальные и проявляется наиболее высокая стойкость к окислению, что может быть объяснено формированием более плотных равновесных структур.

Таблица 5

Влияние лазерной УФ обработки растущего слоя ПЭ на относительную оптическую плотность полос поглощения его ИК спектра

Отжиг (150°C), мин	D_{889}/D_{1465} >C=CH ₂	D_{908}/D_{1465} -CH=CH ₂	D_{965}/D_{1465} -CH=CH-	D_{1473}/D_{1465}	D_{1730}/D_{1465} C=O
без обработки (3,27 нм/с)					
0	0,019	0,114	0,062	0,69	
90	0,017	0,096	0,051	0,55	0,037
180	0,012	0,078	0,021	0,61	0,229
360	0,010	0,067	0,016	0,66	0,434
Лазер (8,03 нм/с)					
0	0,023	0,127	0,050	0,69	
90	0,023	0,119	0,046	0,57	0,028
180	0,017	0,096	0,028	0,62	0,129
360	0,013	0,073	0,015	0,70	0,372
Лазер (1,06 нм/с)					
0	0,028	0,151	0,066	0,66	
90	0,025	0,132	0,056	0,59	0,009
180	0,020	0,113	0,043	0,62	0,070
360	0,017	0,093	0,027	0,68	0,189

При анализе особенностей влияния различных технологических параметров на термоокислительную стойкость тонких слоев необходимо учитывать, что физические методы обработки молекулярных фрагментов (плазменная, УФ) не приводят, как правило, к образованию поперечных связей между углеводородными молекулами. Такое воздействие повышает степень их дефектности, отклонение от стехиометрического соотношения между углеродом и водородом, вызывает более интенсивное протекание процессов деструкции. Так, в работе [3] установленная среднечисловая молекулярная масса покрытий на основе ПЭ не превышала 1750, что более чем в 2 раза превышает молекулярную массу покрытий, сформированных продуктами термической деструкции [5]. Среднечисловой массе 1750 приблизительно соответствует 63 элементарных звеньев полиэтилена (~ 15,8 нм). При проведении АСМ исследований углеводородных покрытий, сформированных из активной газовой фазы, часто фиксируются слоистые образования, по форме напоминающие пластинчатые кристаллы. Средняя толщина подобных структур – (100÷150) Å. Это значит, что при образовании данных структур продуктами электронно-лучевого диспергирования ПЭ углеводородные фрагменты не складываются, что и объясняет отсутствие жесткой зависимости между упорядоченностью и параметрами осаждения. Нагрев тонкого покрытия сопровождается его плавлением во всем объеме. Соответственно, первоначальная степень упорядоченности сформированного покрытия не является значимым фактором для термоокислительного процесса. Как ранее уже было отмечено, повышение стойкости к термическому окислению обусловлено влиянием подложки, проявляющейся в снижении подвижности углеводородных фрагментов, находящихся вблизи нее.

Выводы

При рассмотрении особенностей электронно-лучевого диспергирования ПЭ отмечено, что скорость нанесения покрытий в ряде случаев может не являться основным технологическим фактором, определяющим молекулярную структуру наносимого слоя. Показано, что радиационная составляющая электронно-лучевого и плазменного воздействия ответственна за возникновение *транс*-виниленовой ненасыщенности. Присутствие винилиденовой ненасыщенности в углеводородном слое в значительной степени обусловлено наличием данного вида двойных связей в исходном материале ми-

шени. Количественное содержание определяется скоростью генерации газовой фазы (временем нахождения материала мишени под действием потока электронов). Отмечено, что физические методы обработки (плазменная, УФ) не приводят к образованию поперечных связей между углеводородными молекулами и заметному увеличению их молекулярной массы. Физическое воздействие повышает степень дефектности углеводородных фрагментов формирующих покрытие (отклонение от стехиометрического соотношения между углеродом и водородом). Установлено, что толщина покрытия не оказывает заметного влияния на его молекулярную структуру. Данный экспериментальный факт обусловлен низкой молекулярной массой генерируемых продуктов электронно-лучевого диспергирования полиэтилена. Отсутствие выраженной взаимосвязи между особенностями молекулярной структуры тонкого слоя (содержание двойных связей, степень упорядоченности) и стойкостью к окислению также обусловлено низкой молекулярной массой углеводородных молекул образующих покрытие. Показано, что влияние УФ излучения проявляется в фотоактивации двойных ненасыщенных связей. В условиях повышенной подвижности углеводородных фрагментов, что имеет место при отжиге, подобная активация приводит к резкому снижению общего уровня ненасыщенности покрытия, в частности, за счет взаимодействия с кислородом воздуха.

Показано, что образование винильной ненасыщенности в тонком слое в значительной степени обусловлено термическим воздействием на полиэтилен. Показано, что соотношение *транс*-виниленовых и винильных ненасыщенных связей в молекулярной структуре углеводородных слоев может быть использовано для разграничения влияния термической и радиационной составляющих физического воздействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микро- и нанокomпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы М.А. Ярмоленко [и др.]: под ред. А.В. Рогачева. – М.: Радиотехника, 2016. - 424 с.
2. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / А.В. Поляков, Ф.И. Дунтов, А.Э. Софиев и др. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
3. *Задорожный В.Г.* Физико-химические процессы при осаждении полимеров в вакууме и создание новых технологий на их основе. Дисс. докт. хим. наук. 01.04.19. – Одесский технологический институт пищевой промышленности, Одесса, 1989. – 511 с.
4. *Рогачев, А.А.* Физико-химия полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы / А.А. Рогачев. – М.: Научный мир, 2014. – 287 с.
5. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. – М.: Мир, 1967. – 328 с.