

**НАНО- И МИКРОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ:
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ,
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА**

© 2007 г. А.В. РОГАЧЕВ, М.А. ЯРМОЛЕНКО, А.А. РОГАЧЕВ, Д.Л. ГОРБАЧЕВ

Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, г. Гомель, Беларусь

e-mail: rogachevav@mail.ru

Введение. Использование методов плазмохимии, технологических приемов генерации летучих активных органических и неорганических частиц, способных к химическому взаимодействию, и их осаждения на поверхности дает возможность формировать тонкопленочных систем различной природы, состава и структуры [1,2]. Так, при одновременном диспергировании нескольких полимеров возможно формирование наноконпозиционных слоев, содержащих частицы из различных по своей природе полимеров [2]. При этом, подавляя или активируя частицы, например, созданием в газовой фазе электрических разрядов можно существенно изменять состав, структуру и физико-химические свойства таких покрытий. Комплексное изучение механизма протекающих на поверхности процессов, закономерностей их влияния на свойства формируемых систем представляет научный интерес и является необходимым при разработке эффективных технологических рекомендаций по их осаждению с заданными свойствами.

Основной целью настоящей работы является изучение морфологии, молекулярной структуры, свойств нано- и микрокомпозиционных полимер-полимерных покрытий, осаждаемых из газовой фазы, и их зависимости от условий и режимов осаждения.

Методика исследования. Осаждение композиционных покрытий осуществляли из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием (ЭЛД) механической смеси порошков полимеров: полиуретана (ПУ), политетрафторэтилена (ПТФЭ), полиэтилена (ПЭ) в вакууме.

В качестве источника электронов использовали электронно-лучевой прожектор с катодом прямого накала, позволяющий формировать пучки с плотностью тока $j = 50 \div 500 \text{ А/м}^2$, энергией частиц $E = 0,1 \div 2,5 \text{ кэВ}$ и площадью пятна $S = (1 \div 5) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Плазменную обработку продуктов диспергирования осуществляли, подавая в процессе нанесения низкочастотное переменное напряжение ($f = 400 \text{ Гц}$, $U = 1500 \text{ В}$, относительно заземленной камеры) на электрод, расположенный между тиглем и подложкодержателем.

Материалами подложек при проведении ИК-спектроскопических исследований служили пленки металлизированного лавсана, пластины монокристалла кремния.

Исследование структуры покрытий производили на ИК-Фурье спектрофотометре Vertex-70 (Bruker) с использованием стандартной МНПВО приставки. В качестве отражающей призмы применяли кристалл KRS-5 (угол при основании – 45°).

Особенности фазового состояния оценивались методом дифференциально-сканирующей микрокалориметрии (ДСК) с помощью микрокалориметра МС-20. Скорость нагрева составляла $16 \text{ }^\circ\text{С/мин}$, время изотермической выдержки – 1 мин, масса навесок – 3 мг. Тепловые эффекты регистрировались при проведении двух последовательных нагревов до $400 \text{ }^\circ\text{С}$ и охлаждении до комнатной температуры.

Измерение поверхностной энергии формируемых покрытий производили по методу Фоукса [3]

Морфология покрытий изучалась с использованием растрового электронного микроскопа S-806 «Hitachi».

Результаты исследования.

Установлено, что плазменная активация оказывает заметное влияние на морфологию и молекулярную структуру покрытий. Так, покрытия ПТФЭ, полученные в условиях плазменной активации продуктов диспергирования характеризуются отсутствием в молекулярной структуре ненасыщенных связей и более низкой степенью кристалличности. С увеличением плотности тока разряда наблюдается монотонное снижение кристалличности осаждаемых покрытий. В покрытии формируются столбчатые структуры, образованные мелкими сферическими элементами (размером менее 0,1 мкм).

Плазменная активационная обработка продуктов диспергирования ПЭ приводит к снижению более чем в 2 раза содержания винильных групп в осаждаемых слоях. Установленный при этом сложный характер зависимости кристалличности покрытий ПЭ от плотности тока разряда определяется процессами деструкции молекулярных фрагментов и их сшивки при осаждении на поверхности.

Показано, что формирование покрытий ПУ осуществляется преимущественно по капельному механизму, что согласуется с данными в [4]. В процессе осаждения покрытий, преимущественно в газовой фазе протекают процессы образования микрокапель, размер которых менее 0,1 мкм, которые в результате коалесценции и взаимодействия с поверхностью подложки образуют сплошное покрытие. Под действием плазмы происходит измельчение микрокапель и активация образовавшихся частиц, что и определяет формирование покрытия с меньшим размером вторичных структурных образований.

Изучены особенности морфологии и молекулярной структуры покрытий, сформированных электронно-лучевым диспергированием смеси ПТФЭ и ПЭ. Покрытия ПЭ – ПТФЭ (1:1) являются сплошными бездефектными, в структуре полимерного слоя не проявляются поры и микротрещины.

В отличие от сглаженной структуры покрытий ПЭ [5], покрытие ПЭ – ПТФЭ (1:1) образуют мелкие сферические элементы, по-видимому, формируемые в газовой фазе, средний размер которых менее 0,06 мкм. Установлено, что морфология композиционных полимерных покрытий зависит от природы подложки, что свидетельствует о значительном влиянии адсорбционных межфазных процессов на процессы структурообразования.

ИК-спектр покрытия ПЭ – ПТФЭ представлен всеми полосами поглощения, характерными для покрытий ПТФЭ и ПЭ (рис. 1). Незначительные отличия ИК-спектра композиционного покрытия от ИК-спектров покрытий ПТФЭ и ПЭ связаны с изменением интенсивности и формы отдельных полос поглощения. Так, наблюдается уширение полосы поглощения в области $1100 \div 1300 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с аналогичной полосой поглощения покрытия ПТФЭ, что может свидетельствовать об аморфизации структуры фторопластового компонента комбинированного покрытия [6].

Электронно-лучевое диспергирование смеси порошков ПТФЭ и ПЭ приводит к значительному (в 3 раза) снижению разветвленности в полиэтиленовом компоненте композиционного покрытия по сравнению с гомогенным покрытием ПЭ (D_{1378}/D_{2920} для ПЭ и композиционного покрытий соответственно равно 0,68 и 0,23). Однако, для покрытия ПЭ отношение оптических плотностей $D_{730}/D_{720} = 1,01$, характеризующее степень кристалличности, для полиэтиленового компонента комбинированного покрытия ПТФЭ – ПЭ – 0,77. Полученные результаты свидетельствуют о возможном протекании химических реакций между продуктами ЭЛД различной природы, приводящих к снижению степени упорядоченности структуры компонент, формирующих композиционное покрытие ПТФЭ – ПЭ (1:1).

Таким образом, осаждаемое композиционное покрытие в общем случае может рассматриваться как механическая смесь плазменно-модифицированных компонент

ПТФЭ и ПЭ. Отличия ИК-спектра комбинированного покрытия ПТФЭ – ПЭ от ИК-спектров покрытий ПЭ и ПТФЭ обусловлены, по-видимому, химическими реакциями в газовой фазе и на поверхности с участием продуктов ЭЛД смеси полимеров.



Рис. 1. ИК-спектры покрытий: 1 – ПТФЭ; 2 – ПЭ; 3 – ПТФЭ – ПЭ.

Наличие в тигле черных углеродных образований, не характерных для процессов отдельного электронно-лучевого диспергирования порошков ПТФЭ и ПЭ, подтверждает это предположение. Графитизация мишени в зоне действия электронного потока возможна в результате взаимодействия атомов фтора с углеводородными фрагментами ПЭ. Наличие в продуктах ЭЛД ПТФЭ атомарного фтора ранее было установлено в работе [7].

На кривой нагрева покрытия ПТФЭ – ПЭ, полученной методом ДСК, фиксируются широкий пик плавления в районе $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и пик плавления при $360\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выявленного эндотермического пика в районе $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, обусловленного плавлением полиэтиленового компонента композиционного покрытия, выявить не удалось. Форма кривой нагрева механической смеси полимеров ПТФЭ и ПЭ практически полностью повторяет форму кривой нагрева фрагментов композиционного покрытия. Отличия заключаются в наличии эндотермического пика плавления полиэтиленовой компоненты механической смеси ($103\text{ }^{\circ}\text{C}$), появлении в области $240\div 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ двух дополнительных пиков.

Несмотря на некоторые отличия в термограммах, которые могут быть обусловлены различной дисперсностью отдельных компонент, результаты ДСК также подтверждают выводы, сделанные на основании ИК-спектроскопии и свидетельствующие об осаждении из газовой фазы полимерного покрытия, представляющего высокодисперсную смесь модифицированных полимеров.

При формировании покрытий ПТФЭ-ПЭ в условиях плазменной активационной обработкой ПЭЛД наблюдаются заметные изменения молекулярной структуры в сравнении со структурой покрытий, полученных при отсутствии разряда в летучих продуктах. При проведении активационной обработки в ИК-спектре композиционного покрытия (рис. 2), наблюдается появление широкой полосы поглощения с максимумом при 1715 см^{-1} и полосы поглощения 840 см^{-1} , уширение полос в области поглощения при 1640 см^{-1} и $1100\div 1300\text{ см}^{-1}$, значительное увеличение интенсивности полосы поглощения при 1450 см^{-1} . Наблюдаемые изменения могут свидетельствовать о влиянии разряда на аморфизацию полиэтиленового и фторопластового компонентов покрытия, повышении степени ненасыщенности.

Отметим, что ИК-спектр композиционного покрытия, сформированного из активированных в разряде ПЭЛД, имеет особенности в сравнении с ИК-спектрами отдельных покрытий ПЭ и ПТФЭ, осажденных при таких же условиях (рис. 3). Изменения интенсивности и формы полос поглощения в области $1100 \div 1300 \text{ см}^{-1}$, $600 \div 660 \text{ см}^{-1}$, $1600 \div 1700 \text{ см}^{-1}$ позволяют предположить протекание процессов химического взаимодействия углеводородных фрагментов и атомов фтора в плазме электрического разряда при электронно-лучевом диспергировании смеси порошков ПЭ и ПТФЭ.

Как следствие протекающих физико-химических изменений при создании разряда в ПЭЛД следует рассматривать установленное существенное влияние плазменной активационной обработки на адсорбционные свойства осажденных композиционных покрытий ПТФЭ – ПЭ. Так, поверхностная энергия покрытий ПТФЭ – ПЭ, формируемых в условиях плазменной активационной обработки летучих продуктов диспергирования ($j = 2,5 \text{ А/м}^2$) составляет $24,62 \text{ мДж/м}^2$ (дисперсионная и полярная составляющие соответственно – $4,2$ и $20,42 \text{ мДж/м}^2$), без активационной обработки ПЭЛД – $14,51 \text{ мДж/м}^2$ (дисперсионная и полярная составляющие соответственно – $7,05$ и $7,46 \text{ мДж/м}^2$).

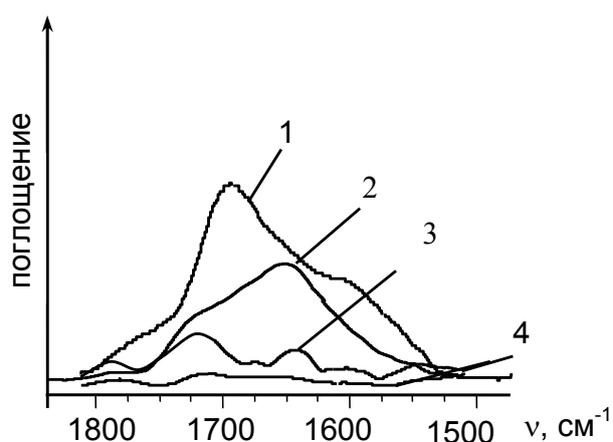


Рис. 2. ИК-спектры покрытий:
1 – ПЭ ($j = 2,5 \text{ А/м}^2$); 2 – ПТФЭ – ПЭ ($j = 2,5 \text{ А/м}^2$);
3 – ПТФЭ – ПЭ ($j = 0$); 4 – ПТФЭ ($j = 2,5 \text{ А/м}^2$).

Рассмотрены структурные особенности композиционных покрытий ПУ – ПТФЭ, осаждаемых при различных условиях и режимах, изучены их механические свойства. Показано, что покрытия содержат квазисферические образования ПУ, размер которых уменьшается с увеличением доли ПТФЭ в исходной смеси порошков. Анализ результатов ИК-спектороскопии, морфологии слоев дает основание считать, что композиционные слои ПТФЭ – ПУ также представляют собой высокодисперсные бинарные механические смеси модифицированных компонент (рис. 4).

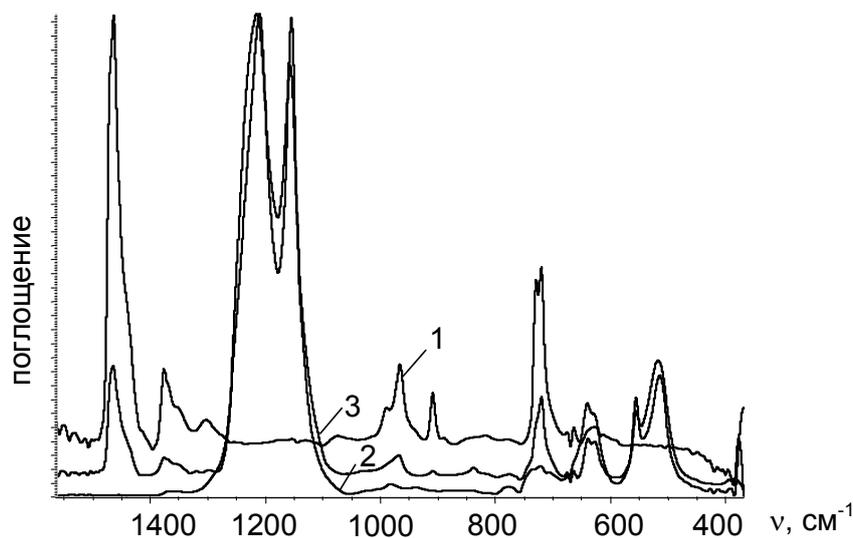


Рис. 3. ИК-спектры покрытий, формируемых из активированных в плазме ПЭЛД ($j = 2,5 \text{ А/м}^2$): 1 – ПЭ; 2 – ПТФЭ; 3 – ПТФЭ – ПЭ.

При совместном диспергировании смеси ПТФЭ-ПУ в массовом соотношении (1:1) покрытие формируют связанные между собой сферические частицы ПУ, окружен-

ные ПТФЭ. Плазменная активация ПЭЛД существенно изменяет морфологию формируемого покрытия. Покрытие ПТФЭ-ПУ (1:1), сформированное в условиях обработки продуктов диспергирования в плазме тлеющего разряда, имеет достаточно сглаженный рельеф. Отсутствуют четко выраженные сферические капельные образования, характерные для покрытий, осаждаемых без плазменной обработки.

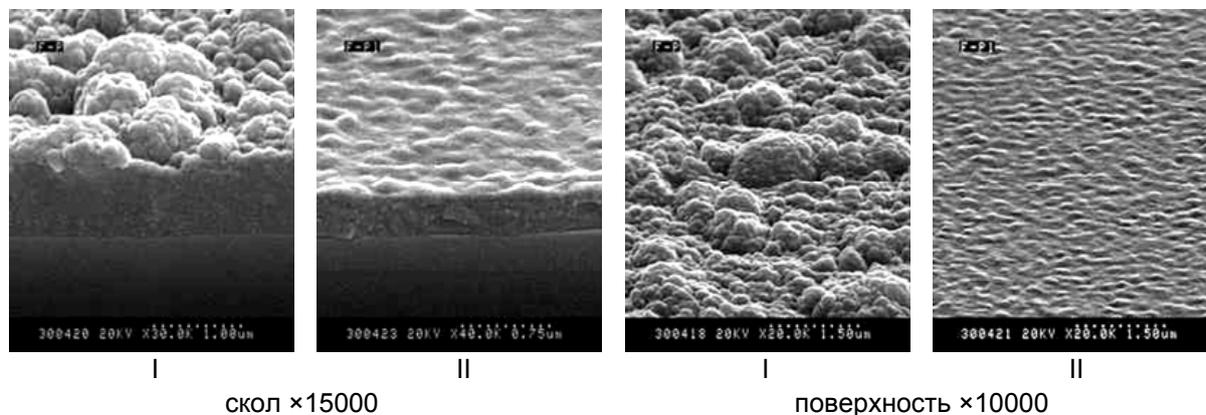


Рис. 4. РЭМ-изображения сколов и поверхностей композиционных покрытий ПТФЭ-ПУ (1:1): I – $j=0 \text{ A/m}^2$, II – $j= 5 \text{ A/m}^2$.

Установлено, что композиционное покрытие ПТФЭ-ПУ сочетает высокие антифрикционные свойства ПТФЭ и износостойкость ПУ и может быть с успехом использовано в узлах трения [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовский А.М., Толстопятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. – Мн.: Наука и техника, 1989. – 181 с.
2. Нанокomпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / Авдейчик С. В Костюкович Г. А., Кравченко В. И., Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф., Пантелеенко Ф. И., Рогачев А. В., Струк В. А., Точицкий Э. И. Гродно: ГрГУ, 2006. – 403 с.
3. Lee Lieng-Huang. Roles of molecular interactions in adhesion, adsorption, contact angle and wettability // J. Adhesion Sci. Technol. – 1993. – Vol. 7. – № 6. – P. 583 – 634.
4. Rogachev A.V., Egorov A.I., Jiang Xiao Hong, Rogachev A.A., Yarmolenko M.A. Structure and properties of nanocomposite polymer coatings// The 5th International Conference on Global research and Education «Inter-academia-2006», proceedings, Romania, Iasi., 2006, Vol.1, p. 214-247.
5. Рогачев А.В., Ярмоленко М. А., Рогачев А.А. Формирование и свойства тонкопленочных покрытий из продуктов диспергирования полиэтилена// Известия НАН Б, сер. хим. наук, 2005, №4, с.38-41
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Мир, 1963. – 592 с.
7. В. П. Казаченко. Кинетика электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме, структура, свойства покрытий, полученных осаждением летучих продуктов. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. М.:НИФХИ. 1992.
8. Рогачев А.В., Ярмоленко М. А., Jian Xiao Hong, Lu Lude. Триботехнические свойства покрытий на основе политетрафторэтилена и полиуретана, осажженных из активной газовой фазы// Трение и износ. 2004, т.25, №2, с. 197-301.