

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ В ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ И ГИБРИДНОЙ ПЛАЗМЕ

Т.М. Васильева, М.Н. Васильев, Л.М. Василяк

АННОТАЦИЯ

Исследована возможность получения и модификации органических и неорганических полимерных покрытий в электронно-пучковой и гибридной плазме: разработаны методики осаждения полиэтилена и углерода на субстраты различной формы (плоские пластины и мелкодисперсные порошки), а также плазменно-стимулированной полимеризации пергидрополисилазана на поверхности подложек из полиэтилентерефталата и полиметилметакрилата.

КЛЮЧЕВЫЕСЛОВА

ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВАЯ ПЛАЗМА, ГИБРИДНАЯ ПЛАЗМА, ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛИСИЛАЗАН

OBTAINING OF POLYMER COATINGS IN ELECTRON-BEAM AND HYBRID PLASMAS

T.M. Vasilieva, M.N. Vasiliev, L.M. Vasilyak

ABSTRACT

The possibility of obtaining and modification of organic and inorganic polymer coatings in electron-beam and hybrid plasmas were studied: methods were developed for the deposition of polyethylene and carbon on substrates of various shapes (flat plates and fine powders), as well as plasma-stimulated polymerization of perhydropolysilazane on the surface of polyethylene terephthalate and polymethyl methacrylate substrates.

KEYWORDS

ELECTRON-BEAM PLASMA, HYBRID PLASMA, POLYMERIC COATINGS, POLYSILAZANE

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетие разработка функциональных полимерных покрытий и пленок, а также способов их эффективного нанесения на субстраты различной природы и формы стала одним из наиболее бурно развивающихся направлений в как в научных, так и прикладных исследованиях. Интерес к данной области обусловлен в первую очередь тем, что материалы, поверхности которых функционализированы органическими или неорганическими полимерами, необходимы для современной микро- наноэлектроники, биомедицины, пищевой промышленности, создании «умных» устройств и конструкций и многих других сфер, связанных с высокими технологиями.

Примером таких инновационных полимерных покрытий являются полисилазаны, содержащие чередующиеся атомы кремния и азота в их основной цепи. По сравнению с большинством органических покрытий, полисилазаны имеют более высокую адгезию к субстратам, усиливая их твердость, термическую и химическую устойчивость [1].

Для получения полимерных покрытий существует достаточно большое число методов, в которых полимерная пленка формируется на поверхности подложки из жидкой

фазы: отливка и формование окунанием в раствор, центрифугирование («Spin-Coating»), электрораспыление, золь-гель и каталитические технологии и т.д. [2–4]. В частности, для создания компактных полисилазановых пленок наиболее распространенным методом является покрытие подложки раствором прекурсора с последующим нагревом до нескольких сотен градусов Цельсия. Однако этот подход не приемлем для органических субстратов с низкой термостойкостью, т.е. для большинства пластмасс.

В ряде случаев применяются УФ-облучение [2, 5], нанесение покрытий из порошков полимеров, например, холодное газодинамическое напыление [2, 4], различные варианты физического и химического осаждения из газовой фазы [7], в том числе стимулированное низкотемпературная плазмой (НТП).

Плазмохимические способы модификации полимеров приобрели популярность, поскольку не требуют применения химических реагентов, являются экологически чистыми и существенно менее энергоемкими по сравнению с традиционными химико-технологическими процессами.

Воздействие НТП стимулирует процессы полимеризации прекурсоров полимеров и позволяет формировать органические и элементоорганические функциональные высокомолекулярные слои с заданными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками. Варьируя условия НТП-воздействия, возможно затем модифицировать рельеф и химический состав полученного покрытия, придавая им требуемые механические, оптические, гидрофильно-гидрофобные и др. свойства, избирательную газовую проницаемость, антибактериальную активность, биосовместимость с тканями живого организма.

Одним из перспективных подходов модификации материалов и синтезу покрытий является применение сильнонеравновесной электронно-пучковой плазмы (ЭПП), генерируемой электронным пучком при его инжекции в плотные газообразные среды, находящиеся в форвакуумном диапазоне давлений ($0,1 < P_m < 10$ кПа) [8]. Преимуществами использования ЭПП являются возможности:

- Осуществлять процесс обработки в средах специально подобранного химического и фазового состава, т.к. наличие пылевых частиц в реакционном объеме не препятствует генерации ЭПП;
- Задействовать механизмы низкотемпературной плазмохимической модификации полимеров;
- Использовать совместимость электронных пучков с другими ионизаторами (например, с газовым разрядом) для получения комбинированной (или как ее часто называют, гибридной) плазмы с целью получения дополнительных преимуществ от их совместного воздействия на плазмообразующую среду и обрабатываемый материал;
- Безинерционно управлять направлением оси концентрированного электронного пучка после его инжекции в плазмообразующую среду и, соответственно, - пространственным распределением энерговыделения в реакционном объеме и на поверхности обрабатываемого изделия.

Целью настоящей работы прямое доказательство применимости пучково-плазменных реакторов и реакторов гибридного типа для получения органических и неорганических покрытий на поверхности полимерных субстратов. При этом было исследовано:

- осаждение полиэтилена на поверхность частиц углерода и плоских подложек из полиэтилентерефталата;
- получение покрытий на основе неорганического прекурсора полисилазана (пергидрополисилазана) на органических полимерных подложках и их дальнейшая плазмохимическая модификация.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах по ЭПП-стимулированному осаждению покрытий использовались полиэтилен, полиметилметакрилат (ПММА) и полиэтилентерефталат (ПЭТ) (ОАО «Владимирский химический завод», г. Владимир, Россия), а также углерод, предоставленный государственным научно-исследовательским институтом конструкционных материалов на основе графита (г. Москва).

Для получения RHPS-покрытий в качестве исходного вещества был использован прекурсор – пергидрополисилазан (RHPS), а именно коммерческий раствор RHPS в 20% в дибутиловом эфире) (Ming Yi Silicone Co., Ltd., КНР), который перед нанесением разводили до 10% концентрации дибутиловым эфиром (Sigma-Aldrich, Германия). Перед плазмохимической модификацией 25 мкл 10% раствора RHPS наносили на ПЭТ подложку (15×15 мм) посредством Spin-Coating центрифугирования на центрифуге ELMi CM-6M (ELMI, Латвия) в течение 1 мин при скорости 1700 об/мин и затем сушили при комнатной температуре в течение суток. На часть полимерных подложек раствор прекурсора RHPS наносили (метод Drop Casting) непосредственно перед обработкой в гибридной плазме.

Изображения покрытий были получены методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с помощью микроскопа FEI Quanta 200 (FEI Company, США). Рамановские спектры были записаны на спектрометре комбинационного рассеивания света Horiba Jobin Yvon T64000 (Horiba Jobin Yvon IBN Ltd., Япония) с CCD-детектором, охлаждаемым жидким азотом.

Гидрофильно-гидрофобные свойства полученных покрытий были охарактеризованы путем измерения статического краевого (контактного) угла смачивания для дистиллированной воды (θ_w) методом лежащей капли. Измерения проводили на оптическом приборе CAM101 (KSV Instruments LTD, Финляндия) при комнатной температуре и относительной влажности 45%.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

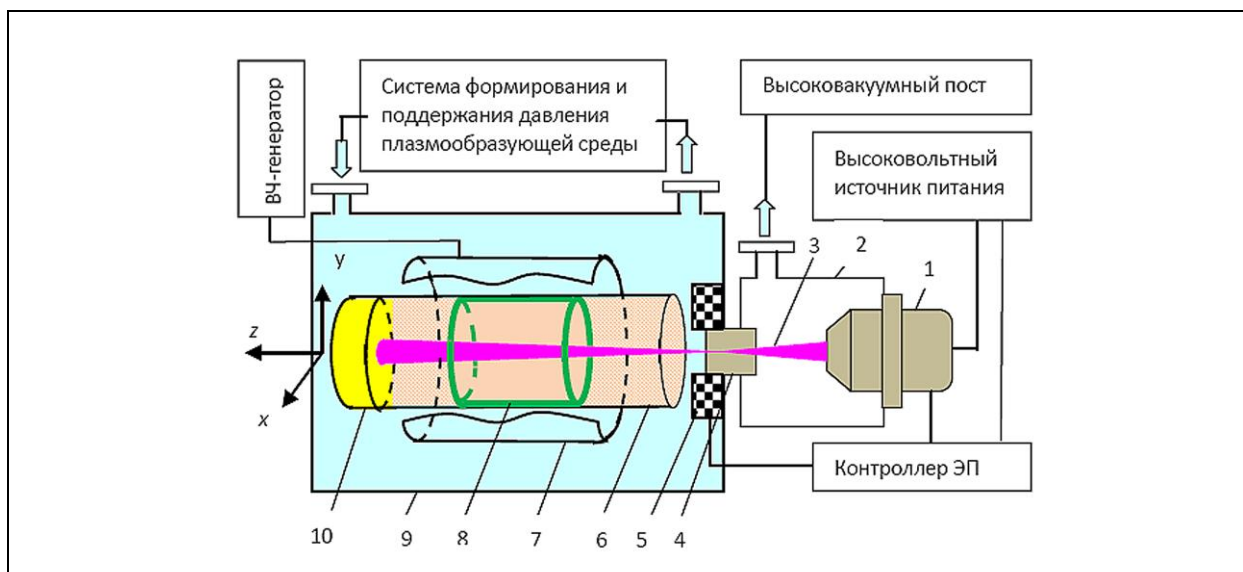


Рис. 1. Схема пучково-плазменного реактора: 1 – электронная пушка, 2 – высоковакуумная камера, 3 – электронный пучок, 4 – выводное окно, 5 – отклоняющая система, 6 – реакционная камера, 7 – ВЧ-электрод, 8 – подложка, 9 – рабочая камера, 10 – испаряемая мишень

Эксперименты проводили в плазмохимическом реакторе, конструкция и принцип работы которого детально описаны в работе [9]. В этом реакторе возможно получать достаточно большие устойчивые плазмы ВЧ-разряда, а также ЭПП и гибридной плазмы [8, 9].

На рис. 1 представлена общая схема осаждения частиц полиэтилена на ПЭТ подложки. Реакционная камера (6), в которой проводили процесс, представляла собой кварцевую трубу длиной 200 мм и диаметром 25 мм и располагалась внутри рабочей камеры (9) плазмохимического реактора. Рабочая камера заполнялась плазмообразующей средой, в качестве которой использовался гелий (при $P_m < 300$ Па).

Один торец реакционной камеры был открыт для инъекции через него электронного пучка (ЭП) (3). Тонкий ЭП формировался электронной пушкой (1) внутри высоковакуумной камеры (2), а затем выводился в рабочую камеру через выводное окно (4), описанное в [6]. Выводное устройство конструктивно объединено с электромагнитной отклоняющей системой (5), которая может при необходимости сканировать ЭП по двум координатам для формирования желаемого раstra. Вокруг реакционной камеры располагался ВЧ-электрод (7), на который подавалась мощность от генератора ВЧ-частоты (13,56 МГц) Genesis GHW-12 (MKS Instruments).

В противоположный торец реакционной камеры помещалась мишень (10) из полиэтилена (цилиндр высотой 15 мм и диаметром 25 мм). Также в реакционную камеру помещали ПЭТ подложки (8) (пленки с характерным размером 90×90 мм и толщиной 70 мкм) как это показано на рис. 1. Поток паров полиэтилена создавали локальным воздействием непрерывного концентрированного ЭП на мишень. Оптимальные величины тока пучка I_b были подобраны экспериментально в зависимости от давления в реакционной камере и варьировались в пределах 0,5–1,0 мА.

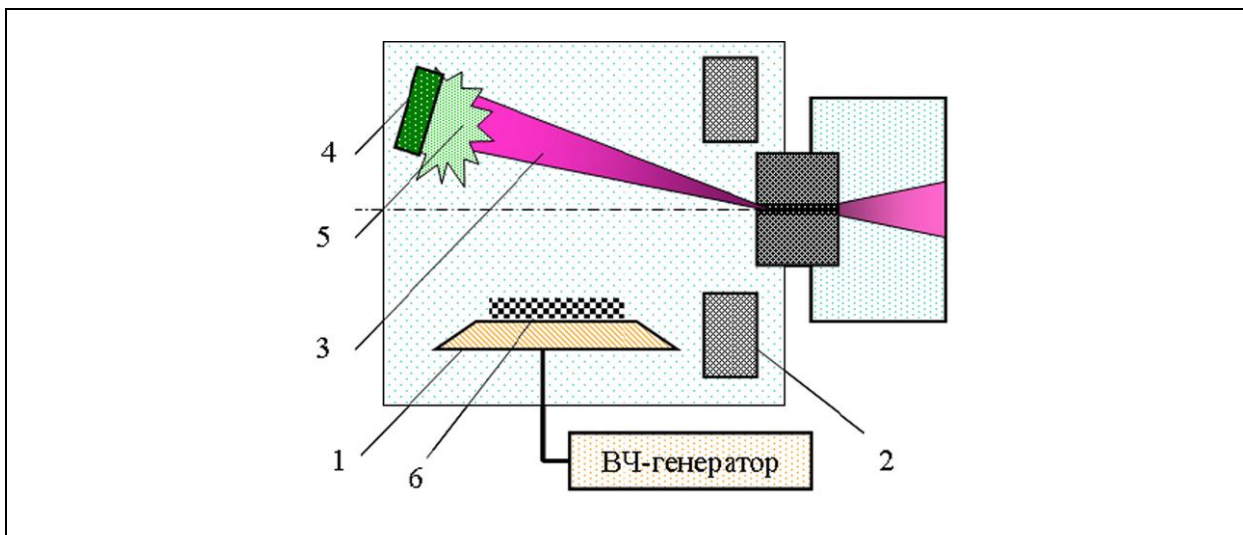


Рис. 2. Осаждение паров углерода на поверхность порошков полимеров: 1 – ВЧ-электрод, 2 – отклоняющая система, 3 – ЭП, 4 – испаряемая мишень, 5 – облако пара, 6 – порошок полимера

Процессы нанесения покрытия на порошки полимеров в гибридной плазме подробно рассматриваются в наших предыдущих работах [8, 10]. В одном из вариантов гибридной схемы, который иллюстрируется рис. 2, емкостной ВЧ-разряд генерировали над планарным уединенным ВЧ-электродом (1) специально разработанной для данного цикла экспериментов конструкции, обеспечивающей формирование над электродом устойчивых плазменно-пылевых структура) [7, 8]. Фактически, такие трехмерные структуры представляли собой распределенную по некоторому объему подложку в виде нескольких слоев левитирующих в электромагнитном поле частиц порошка (область (6) на рис. 3). В экспериментах рассматриваемого здесь цикла мы использовали мелкодисперсные порошки из полиэтилена низкой плотности.

Навеску углерода (4), размещали в рабочей камере и затем направляли на нее ЭП (3), при этом электронная пушка работала в импульсно-периодическом режиме. Энергию импульсов, их частоту и скважность подбирали экспериментально так, чтобы поток испаренного углерода (5) конденсировался на поверхности левитирующих в ВЧ-разряде частиц, не вызывая потерю устойчивости плазменно-пылевой структуры.

В других экспериментах по плазменно-стимулированной полимеризации для получения RHPS покрытий на полимерных субстратах образцы помещали в ВЧ-разряде ёмкостного типа при мощности 30 Вт и 55 Вт. Образцы, представлявшие собой пленки из ПЭТ или ПММА с нанесённым на них слоем прекурсора, располагались на поверхности горизонтального пассивного, обычно заземленного электрода. Плазмообразующими газами являлись аргон и кислород при $P_m = 65\text{--}130$ Па, время обработки τ варьировали от 5 до 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

SEM-изображения ПЭТ пленки с нанесенным слоем полиэтилена представлены на рис. 3. Полученные покрытия имели однородную и регулярную складчатую структуру с достаточно плотной упаковкой и покрывали полностью поверхность ПЭТ подложки (на спектрах комбинационного рассеивания не было обнаружено полос, характерных для полиэтилентерфталата). При большем увеличении SEM (рис. 3б) видно, что покрытие

состоит из глобулярных кластеров с диаметром ~10 мкм. На рис. 4 приведено изображение частиц полиэтилена, покрытых слоем углерода.

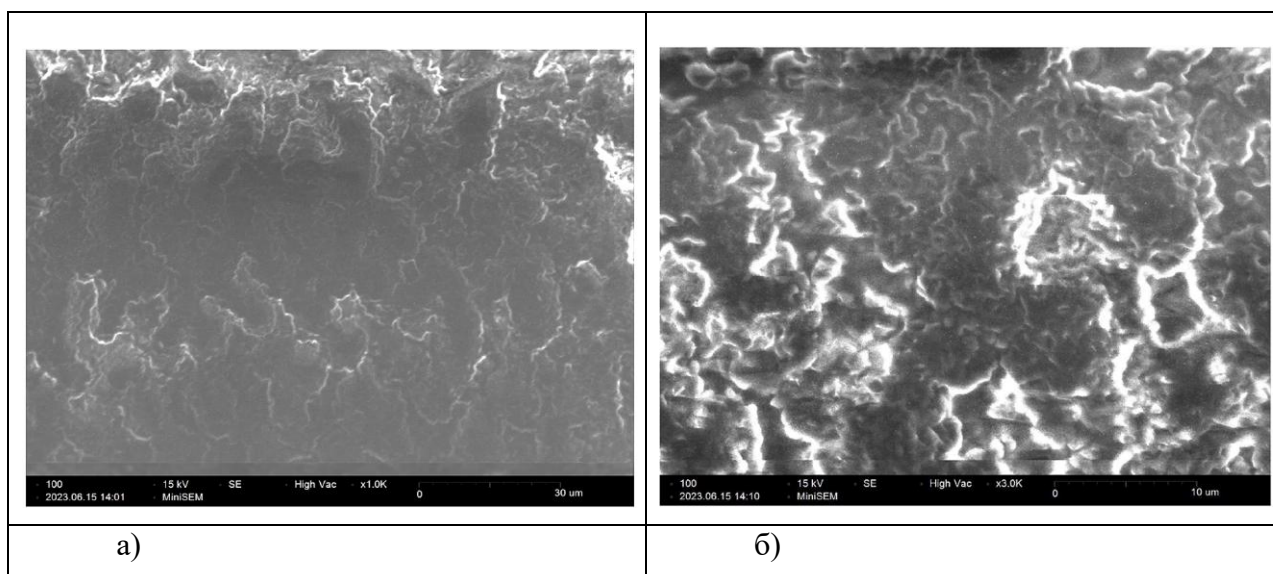


Рис. 3. SEM-изображение пленки со слоем полиэтилена, нанесенным в гибридной плазме гелия (при $P_m = 130$ Па): а) $\times 1000$, б) $\times 3000$

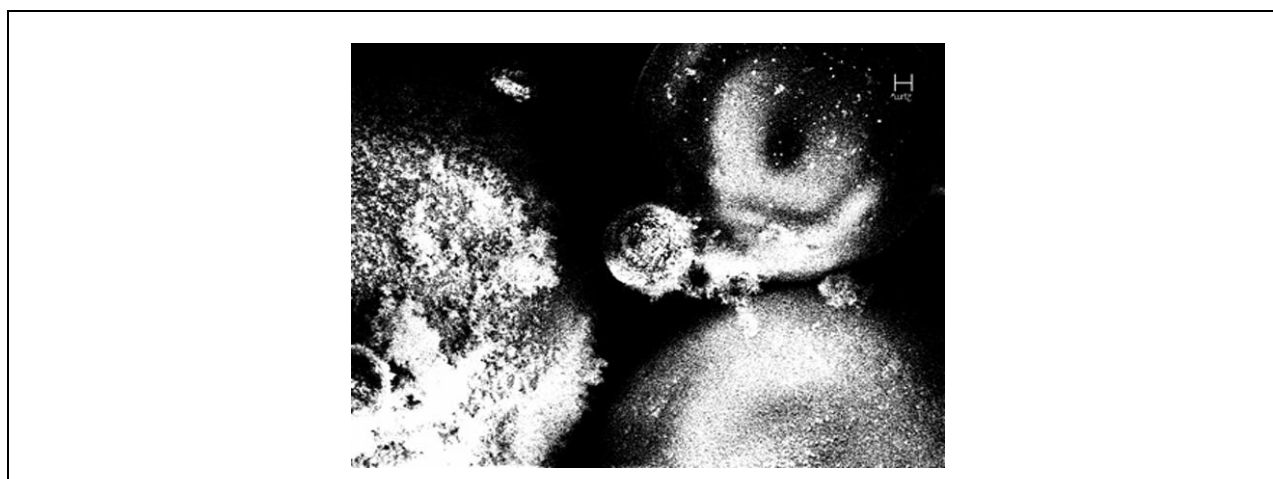


Рис. 4. Фотография частиц полиэтилена, покрытых слоем углерода в гибридной плазме гелия

Таблица 1.
Контактный угол по воде (θ_w , °) РНPS-покрытий, полученных на поверхности ПЭТ, после обработки в гибридной плазме аргона

Мощность ВЧ-разряда	55 Вт			30 Вт	
	65 Па			130 Па	130 Па
P_m	65 Па			130 Па	130 Па
τ	5 мин	15 мин	30 мин	15 мин	15 мин
θ_w	48,8±2,8	51,2±2,3	55,4±4,4	41,7±6,6	38,4±4,6

Данные в таблице представлены в виде среднее значение \pm стандартное отклонение.

θ_w измеряли сразу после обработки. Контрольный образец – РНПС-покрытие, полученное на поверхности ПЭТ, не подвергнувшееся обработке в гибридной плазме, $97,2 \pm 4,0^\circ$. Результаты достоверны по отношению к контролю.

Результаты измерения контактного угла смачивания по воде для образцов органических полимеров с РНПС-покрытием представлены в таблице 1 и рис. 5. РНПС-покрытия, сформированные на поверхности ПЭТ и ПММА после сушки при комнатной температуре в течение 24 часов, и не подвергнувшиеся воздействию НТП обладали $\theta_w = 90-100^\circ$, т.е. проявляли гидрофобные свойства. При полимеризации прекурсоров РНПС в гибридной плазме аргона ($P_m = 130$ Па, мощность ВЧ-разряда 30 Вт, $\tau = 15$ мин), нанесенных на полимерные подложки непосредственно перед плазмохимическим воздействием, были получены покрытия с контактным углом смачивания $71,5 \pm 4,7^\circ$. Причем значения θ_w как контрольного, так и полученного в гибридной плазме РНПС-покрытий оставались стабильными в течение по крайней мере двух месяцев.

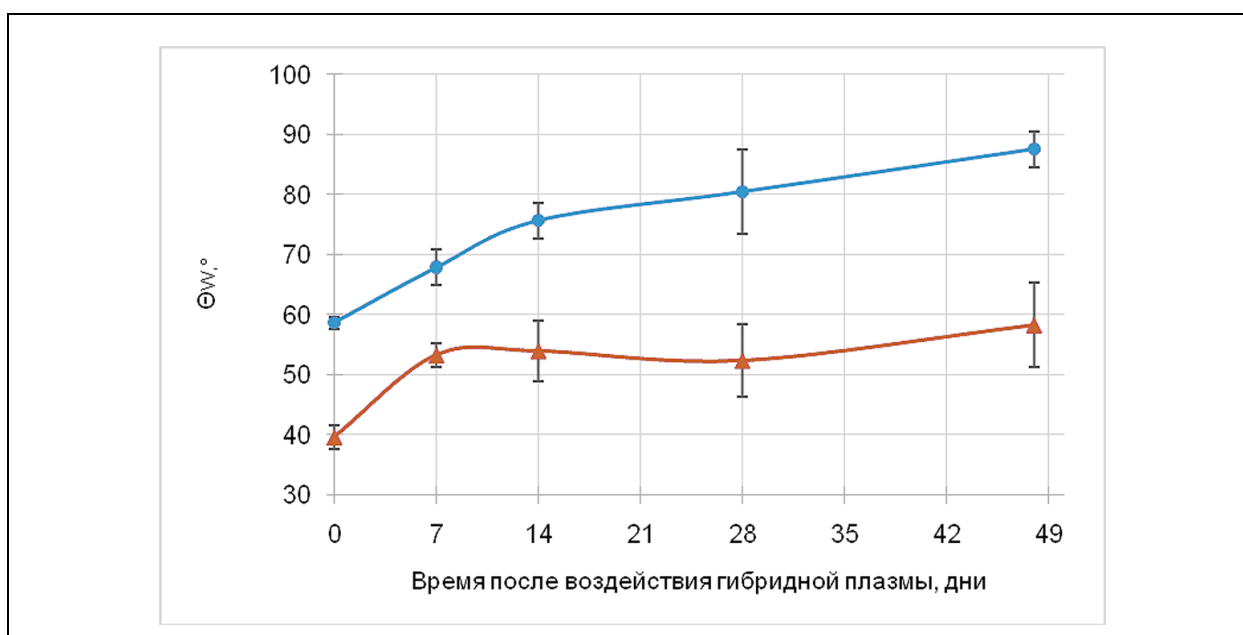


Рис. 5. Динамика изменения гидрофильных свойств РНПС-покрытий, обработанных в гибридной плазме аргона (—●—) и кислорода (—▲—) ($P_m = 65$ Па, $\tau = 30$ мин)

В то же время РНПС-покрытия, обработанные в гибридной плазме кислорода в течение 30 мин имели $\theta_w = 35,7 \pm 1,8^\circ$. Обработка образцов в гибридной плазме аргона приводила к снижению θ_w до $40-50^\circ$, при этом результат практически не зависел от давления плазмообразующего газа, мощности ВЧ-разряда и времени плазмохимического воздействия (Таблица 1). Таким образом, НТП-модификация уже сформировавшихся полимерных РНПС-слоев способна изменять их гидрофильно-гидрофобные свойства, что вероятно связано с изменением рельефа РНПС-покрытия и образованием на нем новых заряженных групп (например, $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$) под действием химически активных частиц плазмы. С течением времени отмечалась постепенная деградация смачиваемости РНПС-поверхностей (рис. 5), которая особенно интенсивно протекала в образцах, полученных в гибридной плазме аргона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гибридной плазме гелия проведено нанесение покрытий полиэтилена на пленки полиэтилентерефталата, а также напыление углерода на мелкодисперсные частицы полиэтилена. Метод в дальнейшем может быть использован для получения новых многокомпонентных функциональных материалов.

Показана возможность создания покрытий на основе пергидрополисилазана на органических полимерных подложках и их дальнейшая плазмохимическая модификация в гибридной плазме аргона и кислорода. Установлено, что модификация сформированных полисилазановых пленок способна изменять их гидрофильно-гидрофобные свойства.

Работа была выполнена в рамках гранта РФФИ № 21-79-30062.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам кафедры «Электронные технологии в машиностроении» (МТ-11) МГТУ им. М.Э. Баумана за помощь в подготовке РНПС образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barroso G., Döring M., Horcher A., Kienzle A., Motz G. Polysilazane-based coatings with anti-adherent properties for easy release of plastics and composites from metal mold, *Adv. Mater. Interfaces*, 7 1901952 (2020)
2. Sharma D., Rawat M., Sharma J., Ahuja S.K., Chandra A., Barman S. Polymer Coating Methods, In: *Polymer coatings technology and applications*, Rangappa S.M., Parameswaranpillai J., Siengchin S. (Eds.), CRC Press, Taylor and Francis: Boca Raton, NY, USA, Chapter 2 (2021)
3. Guo Q., Mather J.P., Yang P., Boden M, Mather P.T. Fabrication of polymeric coatings with controlled microtopographies using an electrospraying technique, *PLoS One*, 10 e0129960 (2015)
4. Channa I.A., Shah A.A., Rizwan M., Makhdoom M.A., Chandio A.D., Shar M.A., Mahmood A. Process parameter optimization of a polymer derived ceramic coatings for producing ultra-high gas barrier, *Materials*, 14 7000 (2021)
5. Morlier A., Cros S., Garandet J.-P., Alberola N. Structural properties of ultraviolet cured polysilazane gas barrier layers on polymer substrates, *Thin Solid Films*, 550 85 (2014)
6. Fotovvati B, Namdari N, Dehghanhadikolaei A. On coating techniques for surface protection: a Review, *J. Manuf. Mater. Process.*, 3 28 (2019)
7. Козлов И.А., Лещев К.А., Никифоров А.А., Демин С.А. Холодное газодинамическое напыление покрытий (обзор), *Труды ВИАМ*, 90 77 (2020)
8. Vasiliev M., Vasilieva T. Beam plasmas: materials production. In: *Encyclopedia of Plasma Technology*, Shohet J.L. (Ed.) Taylor & Francis Inc.: Boca Raton, NY, USA, 152 (2016)
9. Vasiliev M., Vasilieva T., Hein Aung Miat. Hybrid plasma chemical reactors for biopolymers processing, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 52 335202 (2019)
10. Васильева Т.М. Экспериментальное исследование синтеза супрамолекулярных комплексов в гибридной пылевой плазме, *ХВЭ*, 45 69 (2011)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Васильева Татьяна Михайловна – доктор технических наук, доцент (ORCID: 0000-0001-6103-6195). Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва. e-mail: tmvasilieva@gmail.com

Васильев Михаил Николаевич – доктор технических наук, профессор (ORCID: 0000-0002-7586-5573). Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва. e-mail: mvasiliev2006@rambler.ru

Василяк Леонид Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор (ORCID: 0000-0001-6982-3038). Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва. e-mail: vasilyak@yandex.ru