

и $n=315$. По различным литературным данным, n в блочном ПИБ составляет 250–440 атомов цепи [16].

Аналогичный расчет для полибутадиена при 20° приводит к $n=181$. Соответственно литературное значение $n \approx 222$ [16]. В ПДМС при 25° $T_2/T_{20}=500$ [17] и $n=300$. Значение n , полученное на основе вязкоупругих измерений, равно 300 [16].

Приведенные примеры показывают, что в области малой распрямленности ($p \ll 1$) число связей цепи в отрезке между узлами, определенное из измерений T_2 , достаточно хорошо коррелирует с результатами, получаемыми другими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готлиб Ю. Я., Либшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
- 2 Cohen-Addad J. P. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 2440.
3. Кулагина Т. П., Марченков В. В., Провоторов Б. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 381.
4. Кулагина Т. П., Марченков В. В., Провоторов Б. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 23.
5. Лундин А. А., Хазанович Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 363.
6. Хазанович Т. Н. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 112.
7. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. С. 40.
8. Дериновский В. С., Маклаков А. И., Зоммер М. М., Косточки А. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1306.
9. Mc Brierty V. // Polymer. 1974. V. 15. № 8. P. 503.
10. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. С. 127, 167.
11. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. С. 47.
12. Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М., 1972. С. 28.
13. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М., 1981. С. 177, 181, 86, 91.
14. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. С. 385.
15. Федотов В. Д., Чернов В. Н., Хазанович Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
16. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Г. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 206.

Чувашский государственный университет
им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию
10.09.90

УДК 541.64 : 537.5

© 1991 г. А. З. Скороход, Е. В. Писанова, О. Р. Юркевич

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА РАЗЛИЧНЫХ СУБСТРАТАХ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Исследованы процессы диспергирования блочного ПТФЭ в плазме дугового разряда и вторичной полимеризации продуктов плазмолиза на твердых подложках. Химическое строение плазмоосажденных пленок существенно отличается от исходного ПТФЭ и зависит от природы подложки.

Создание фторопластовых покрытий, обладающих многими цennymi свойствами, на металлах и других материалах облегчает решение ряда технических задач [1, 2]. Однако низкая поверхностная энергия и высокая вязкость расплава ПТФЭ чрезвычайно затрудняют пленкообразование и не позволяют получать покрытия традиционными методами [3–5]. Тонкие (1–10 мкм) покрытия высокого качества могут быть получены

на различных субстратах при распылении блочного ПТФЭ в плазме дугового разряда (ПДР) [6]. Цель настоящей работы – изучение химических превращений ПТФЭ под действием ПДР в процессах формирования тонкопленочных покрытий.

В качестве исходного материала для исследований использовали ПТФЭ (ГОСТ 2422-80). Покрытия формировали в ПДР, создаваемой плазмотроном установки УМП-6 при следующих постоянных параметрах: ток дуги 320 А, рабочее напряжение 30 В, расход плазмообразующего газа (аргона) 0,9 г/с. Полимерный материал в виде брусков $5 \times 10 \times 200$ мм вводили в высокотемпературную (~ 8700 К) зону плазменного факела на расстоянии 25 мм от среза сопла плазмотрона. Подложки располагали на расстоянии 200 ± 5 мм от среза сопла под углом 90° к оси плазменного факела.

Температуру плазмы в точке ввода ПТФЭ оценивали, измеряя зондовым методом концентрацию ионов [7] с последующим решением кинетического уравнения, описывающего рождение и гибель заряженных частиц и трехчастичной рекомбинации ионов аргона [8]. Температуру подложек оценивали при помощи хромель-копелевой термопары, закрепленной на тыльной стороне подложек. Средняя температура составляла 420 К.

ИК-спектры осажденных пленок записывали на приборе UR-20. Использовали таблетки, полученные прессованием смеси KBr и исследуемого вещества, а также покрытия, сформированные на кристаллах KBr. Структуру покрытий исследовали методом широкоугловой рентгеновской дифракции на установке ДРОН-2 ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,54$ Å) с использованием графитового монохроматора.

Контактный угол смачивания поверхностей водой θ определяли по профильному теневому изображению капли, увеличенному с помощью оптической системы в 20 раз (метод лежащей капли).

При введении бруска ПТФЭ в высокотемпературную зону плазменного факела на его поверхности образуется пленка расплава. Как показано ранее [9, 10], в случае ПЭ, полисульфона, поликарбоната расплав в виде капель уносится газодинамическим потоком плазмы к поверхности субстрата, и пленкообразование происходит в результате аутогезии капель. При этом образуются достаточно толстые (50–200 мкм) покрытия, по химическому строению мало отличающиеся от исходного полимера. Поведение ПТФЭ в ПДР имеет характерные особенности. Расплав ПТФЭ макродиспергировано (распылению в виде капель) не подвергается, к подложке уносятся газообразные продукты плазмолиза. Пленкообразование является результатом конденсирования газообразных продуктов на поверхности подложки, взаимодействия с ней и друг с другом. Таким образом формируются покрытия толщиной 1–5 мкм, причем дальнейшего роста пленки с увеличением времени экспозиции не происходит.

Имеющиеся литературные данные о превращениях ПТФЭ в результате воздействия плазмы тлеющего разряда указывают на разрыв C–C-связей с образованием фторалкильных радикалов, главным из которых является C_2F_4 [11–13]. Сведения о поведении ПТФЭ в ПДР в литературе практически отсутствуют. Большая плотность мощности плазменного источника ($\sim 0,4$ кВт/см²) позволяет предположить, что молекулы мономера разлагаются в ПДР с образованием фторалкильных радикалов различного строения, которые согласно работе [14], попадая на подложку, образуют пленки путем «атомной полимеризации».

ИК-спектральный анализ пленок, сформированных на различных подложках, показал (рис. 1), что молекулярная структура покрытий заметно отличается от структуры исходного ПТФЭ и существенно зависит от типа субстрата. Так, в спектре покрытия, сформированного на стекле, наряду с характерными для ПТФЭ колебаниями при 1150 и 1250 см⁻¹ ($\nu_{\text{C-F}}$ и $\nu_{\text{C-C}}$) появляются интенсивные широкие полосы при 440, 500,

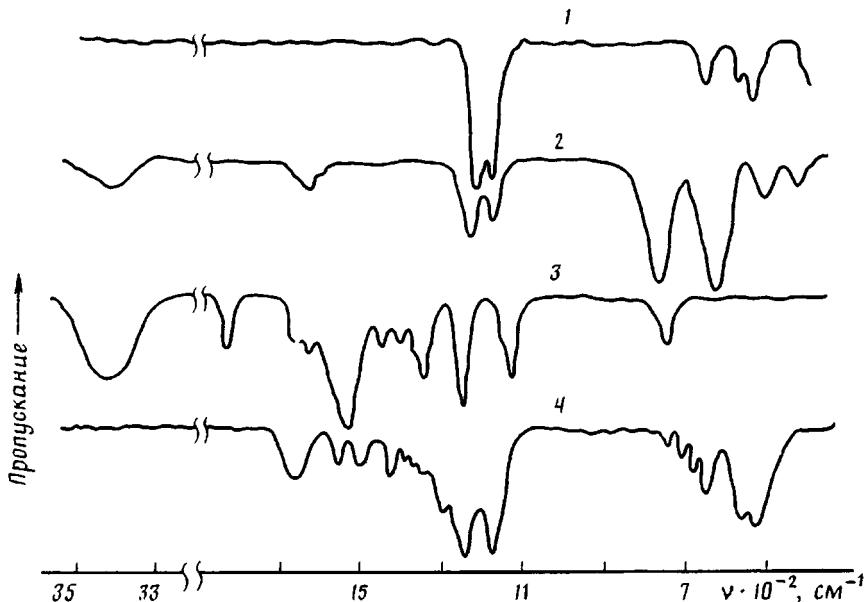


Рис. 1. ИК-спектры исходного ПТФЭ (1) и покрытий, полученных при его распылении на стекле (2), KBr (3) и алюминий (4)

630 и 765 cm^{-1} , позволяющие предположить, что на поверхности стекла происходит сополимеризация продуктов деструкции ПТФЭ с частицами иной химической природы.

Взаимодействие фторуглеродных радикалов с поверхностью кремния и стекла в плазме тлеющего разряда, в отличие от ПДР, хорошо изучено [14–16]. При этом происходят два конкурирующих процесса: травление подложки с образованием частиц SiF_2 и SiF_4 , а также рост на поверхности аморфной полимерной пленки состава C_xF_y . В некоторых случаях наблюдается участие в процессе полимеризации атомов кремния, приводящее к образованию пленки $\text{C}_x\text{Si}_y\text{F}_z$ [15]. Вероятно, аналогичные процессы — травление подложки и полимеризация на поверхности с включением в пленку атомов кремния — происходят на стекле под действием продуктов деструкции ПТФЭ в ПДР. Об этом свидетельствуют интенсивные полосы поглощения в области 400–850 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к различным колебаниям связи Si—F [17]. В отличие от аморфных пленок, формирующихся на стекле в плазме тлеющего разряда, покрытие, полученное с использованием ПДР, имеет сложную кристаллическую структуру (рис. 2). Следует отметить, что покрытие, образующееся на стекле, отличается гидрофобностью ($\theta=102^\circ$) и стабильностью: его ИК-спектр, а также угол смачивания не изменяются с течением времени.

На поверхности KBr была получена пленка, существенно отличающаяся как от исходного ПТФЭ, так и от покрытия на стекле (рис. 1). Полосы поглощения при 1130 и 1260 cm^{-1} свидетельствуют о наличии в материале пленки связей C—F и C—C. Появление новых интенсивных полос при 1365, 1545, 1840, 2100 и 2920 cm^{-1} свидетельствует о полной перестройке скелета макромолекул и позволяет предположить включение в их состав атомов азота и кислорода, что часто наблюдается при проведении плазменной полимеризации в присутствии воздуха [14, 18]. В работе [14] приведены ИК-спектры покрытий на NaCl, полученных полимеризацией тетрафторэтилена в плазме тлеющего разряда. Эти спектры, в отличие от полученных нами (рис. 1), не содержат полос в области 1300–1900 и 3200–3600 cm^{-1} . В то же время поглощение в указанной

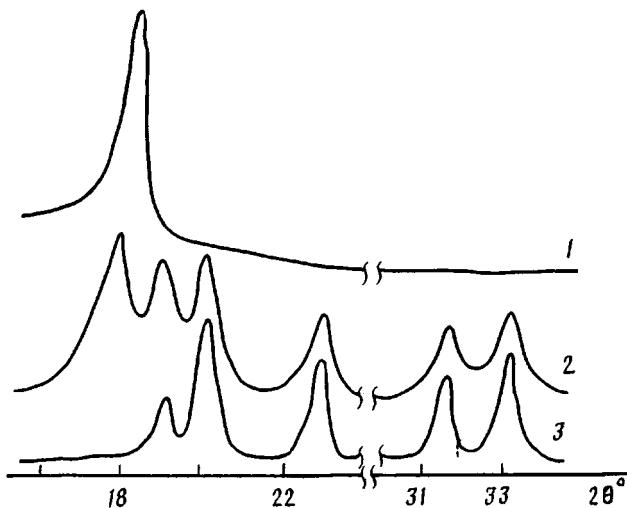


Рис. 2. Дифрактограммы исходного ПТФЭ (1) и покрытия на стекле, неотожженного (2) и отожженного в течение 7,2 кс при 423 К (3)

области характерно для пленок, образующихся при плазменной полимеризации этилена, ацетилена и других мономеров в присутствии азота, и относится к колебаниям амино-, амидо- и нитрозогрупп [14, 19, 20].

В ПДР в результате захвата аргоновой струей кислорода и азота воздуха образуются различные активные частицы, в частности нитроксильный радикал NO [21]. По всей вероятности, взаимодействие этих частиц с продуктами плазмолиза ПТФЭ происходит преимущественно на подложке, а не в плазменной струе, чем обусловлено столь существенное различие в строении и свойствах покрытий, полученных на стекле и KBr. В литературе описаны случаи влияния подложек на свойства и строение плазменно-полимеризованных пленок, связанные с каталитической способностью поверхности. Известно, например, что LiBr катализирует синтез нитрозофторополимеров [20]. В работе [22] установлено различное химическое строение пленок, полученных полимеризацией тетраметилсилина на стеклянной и ПЭ-подложках.

Судя по соотношению интенсивностей пиков в ИК-спектре, покрытие на KBr содержит большое количество азота и кислорода (рис. 1). В отличие от гидрофобного покрытия на стекле, пленка на KBr является гидрофильной ($\theta=34^\circ$), что характерно для плазменно-полимеризованных пленок, содержащих N и O [18, 23]. Полосы при 1640–1685 и 3300–3500 cm^{-1} в ИК-спектре покрытий на KBr относятся к молекулам воды. Адсорбцию воды на поверхности покрытия наблюдали при охлаждении образца.

Отличительной чертой покрытия на KBr является его нестабильность. Выдерживание кристаллов KBr с покрытием как на воздухе, так и в атмосфере аргона в течение 2 недель приводит к заметному изменению интенсивности и положения полос в ИК-спектре в интервале 1300–1700 cm^{-1} , а также к увеличению угла смачивания до 50–60°. Нестабильность характерна для многих пленок, полученных полимеризацией в плазме тлеющего разряда, и вызвана высоким содержанием в таких пленках долгоживущих свободных радикалов [14]. Изменение свободной энергии поверхности пленок с течением времени объясняется как реакциями этих радикалов с окружающими молекулами, так и поворотом полярных групп с поверхности внутрь пленки [14, 22].

В ИК-спектре пленок, полученных на алюминиевых подложках (рис. 1, спектр 4), наряду с характерными для ПТФЭ полосами при

1150 и 1250 см⁻¹ появляются группы полос в интервале 1300–1700 см⁻¹, относящиеся, как и в предыдущем случае, к различным колебаниям азотсодержащих групп (относительная интенсивность полос в данном случае меньше, чем для покрытий, сформированных на КBr).

Необходимо отметить, что для всех покрытий характерны полосы поглощения при 1640–1680 см⁻¹. Обычно их наличие в сочетании с полосой ОН-группы при 3500 см⁻¹ указывает на присутствие адсорбированной воды. Однако отсутствие поглощения, характерного для валентных колебаний ОН, в спектре пленки, сформированной на алюминии, позволяет отнести полосу при 1640 см⁻¹ к колебаниям амидной группы. Аналогичное отнесение сделано в работе [22] для пленки, полученной плазменной полимеризацией нитроэтана.

По стабильности, а также по смачиваемости водой ($\theta=78^\circ$) покрытие, полученное на алюминии, занимает промежуточное положение между покрытиями на стекле и на КBr.

Таким образом, диспергирование ПТФЭ струей плазмы дугового разряда приводит к образованию газообразных продуктов плазмолиза, которые, конденсируясь на поверхности твердых тел, образуют покрытия. Химическое строение и свойства покрытий существенно отличаются от структуры исходного ПТФЭ и определяются природой поверхности субстрата. Во всех рассмотренных случаях наблюдается включение в состав осажденных пленок атомов и групп иной химической природы. На стекле происходит травление поверхности и сополимеризация образующихся частиц с фторуглеродными радикалами, а на поверхности КBr и Al преобладают реакции этих радикалов с азотом и кислородом воздуха.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горлинова А. В., Божков Г. К., Тихонова М. С. Фторопласти в машиностроении. М., 1971. 232 с.
- Металлополимерные материалы и изделия/Под ред. Белого В. А. М., 1979. 312 с.
- Белый В. А., Довгяло В. А., Юркевич О. Р. Полимерные покрытия. Минск, 1976. 416 с.
- Hauck J. L. // Modern Plastics. 1970. V. 47. № 10. P. 164.
- Wallace F. J. // Plating and Surface Finishing. 1979. V. 62. № 6. P. 562.
- Скороход А. З., Юркевич О. Р. // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Модификация полимерных материалов в процессе их переработки и модификация формованных изделий из них». Ижевск, 1988. С. 84.
- Диагностика плазмы/Под ред. Хаддистона Р., Леонарда С. М., 1967. С. 21.
- Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М., 1984. 415 с.
- Скороход А. З., Юркевич О. Р. // Пласт. массы. 1990. № 3. С. 53.
- Скороход А. З., Писанова Е. В., Жандаров С. Ф., Зaborская Л. В., Юркевич О. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2.
- Вонсяцкий В. А., Рогер Е. А., Мамуня Е. Н. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 5. С. 986.
- Стефанович И. И., Виленский А. И., Вирлич Э. Э. Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе, 1974. С. 94.
- Mathias E., Miller G. H. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 8. P. 2671.
- Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М., 1988. 160 с.
- Ивановский Г. Ф., Петров В. И. Ионно-плазменная обработка материалов. М., 1986. 232 с.
- Hatsutaira H., Furukawa S. // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 50/60. № 2. P. 739.
- Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М., 1982. 328 с.
- Хироцу Т., Суда Е. // Когё дзайрэ. 1983. Т. 31. № 7. С. 56.
- Kim S. N., Xie H. K., Kao K. C. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 12. P. 5543.
- Фторполимеры/Под ред. Кнунианца И. Л., Пономаренко В. А. М., 1975. 448 с.
- Ганз С. Н., Пархоменко В. Д. Получение связанного азота в плазме. Киев, 1976. 192 с.
- Chen K. S., Inagaki N., Katsumura K. J. // Appl. Polymer Sci. 1982. V. 27. № 12. P. 4655.
- Inagaki N., Yasukawa Y. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 33. P. 1641.