

УДК 541.64.543.422.4

ТЕРМОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ АКТИВАЦИИ МИКРОКАПЕЛЬНЫХ ПОТОКОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2000 г. Ю. П. Байдаровцев*, Г. Н. Савенков*, Е. Д. Образцова**,
В. В. Шевченко***, Ю. М. Шульга***

*Филиал института энергетических проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

**Институт общей физики Российской академии наук
117942 Москва, ул. Вавилова, 38

***Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 02.11.1999 г.
Принята в печать 06.03.2000 г.

Методами ИК-спектроскопии, спектроскопии КР и потери энергии электронов, масс-спектрометрии, электронной микроскопии и химического анализа исследованы пленки, полученные при конденсации активированных плазмой продуктов термической деструкции ПП. Описаны особенности структуры пленок и процессы, происходящие в пленках при их нагревании. Установлено, что нагревание приводит к разложению богатых водородом фрагментов изучаемых пленок. Выделение молекулярного водорода происходит по разным механизмам при температурах ниже и выше 870°C. Обеднение водородом сопровождается увеличением плотности основного материала и ростом графитовых кристаллитов.

В работе [1] высказано предположение о том, что пленки, получаемые при конденсации активированных плазмой микрокапельных потоков продуктов термической деструкции ПП можно рассматривать как композицию из полимерной матрицы с включениями более плотной углеродной фазы. Эти включения формируются под действием активных излучений плазмы в процессе конденсации полимерных фрагментов на поверхности подложки [2]. Среди свойств получаемых таким способом пленок или покрытий наибольший интерес вызывают физико-механические характеристики (модуль Юнга, достигающий значения 20 ГПа, адгезионная связь с подложкой – не хуже 0.15 МПа, высокая однородность образующегося аморфного слоя, не имеющего сквозных отверстий, размер которых превышал бы 1.5 нм) и достаточно высокая термическая (более 850°C) стабильность материала. В то же время поверхностные характеристики покрытий достаточно традиционны для используемого исходного поли-

мера. Покрытия не растворимы в обычных органических растворителях и защищают покрываемые поверхности от воздействия агрессивных сред. Все изложенное стимулировало более детальное изучение особенностей структуры слоев, получаемых плазменной активацией ПП (ПАПП). В настоящей работе приведены результаты исследования пленок методами ИК-спектроскопии, спектроскопии КР и потерь энергии электронов, масс-спектрометрии, электронной микроскопии и химического анализа. Особое внимание удалено описанию изменений, происходящих в пленках при их высокотемпературном нагревании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления ПАПП-покрытий подробно описана ранее [3]. Исходный полимер (ПП-волокна) нагревали в отдельном сосуде при температуре около 300°C. Продукты термической деструкции (парогазовая смесь, содержащая

микрокапли или кластеры или агрегаты ПП субмикронных размеров) под давлением посредством нагреваемой трубы направляли в зону разряда постоянного тока через анод в направлении катода. Осаждение покрытий происходило на подложке, располагаемой непосредственно за сетчатым катодом вне зоны разряда. Используемая установка и разряд имели следующие параметры: размер плоских электродов 20×20 см, расстояние между электродами около 20 см, давление газа (главным образом летучих продуктов термодеструкции полимера) – около 66 Па, напряжение разрядного промежутка изменяли в пределах 1.5–2 кВ для стабилизации выбранного тока разряда 50–100 мА. Образцы наносили на поверхность сколов моноокристаллов LiF, NaCl или KCl. После растворения подложки в дистиллированной воде пленки толщиной 0.1 мкм промывали, сушили и помещали на электронно-микроскопическую сетку. Полученные образцы изучали с помощью электронного микроскопа и ИК-спектрометра со сфокусированным пучком. Образцы для масс-спектральных исследований наносили на тугоплавкие подложки (вольфрамовую фольгу толщиной 15 мкм) и нагревали в капсуле из кварца непосредственно в вакуумной камере.

Используемые приборы: ИК-фурье-спектрометр модели "Perkin-Elmer 1720X", снабженный концентриатором пучка; спектрометр КР "Jobin Yvon S-3000" с Ar-лазером ($\lambda = 514.5$ нм); монопольный газовый масс-анализатор типа АПДО-1 (ионизация – электронным ударом) и электронный микроскоп модели "JEM-1200 CX" в комплекте с β -анализатором и приставкой нагревания образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен ИК-спектр ПАПП-покрытия толщиной 0.1 мкм. В спектре покрытия присутствуют основные полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей C–H и свойственные исходному полимеру. Однако в случае полимера эта группа имеет четыре максимума ($2958, 2920, 2868$ и 2840 cm^{-1}), а в случае пленки – только три ($2953, 2922$ и 2864 cm^{-1}), которые существенным образом перекрываются. Полосы при 2864 и 2953 cm^{-1} можно отнести к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям групп CH_3 . Деформационные колебания метильных групп проявляются в виде дублета при 1459 и 1379 cm^{-1} (в исходном полимере эти полосы находятся при 1451 и 1375 cm^{-1}). Из спектра видно, что полуширина этих полос также увеличивается при переходе от полимера к исследуемому по-

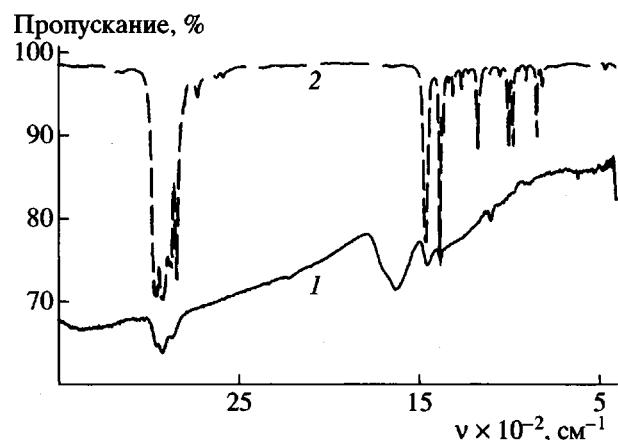


Рис. 1. ИК-спектры ПАПП-покрытия (1) и пленки исходного полипропилена (2).

крытию. Ряд менее интенсивных полос ($1169, 995, 973$ и 842 cm^{-1}) при этом переходе практически исчезают. В то же время в ИК-спектре покрытия появляются широкая полоса в диапазоне 3130 – 3680 cm^{-1} с максимумом при 3390 cm^{-1} и полоса при 1620 cm^{-1} с плечом при 1680 cm^{-1} , которые отсутствовали в спектре исходного полимера. Поглощение при 3390 cm^{-1} можно отнести к колебаниям групп OH.

Известно, молекулы воды, адсорбированные таблеткой КВг, проявляются в ИК-спектре в виде двух широких полос при 3420 и 1630 cm^{-1} , причем первая много интенсивнее второй. Широкая полоса с максимумом при 1620 cm^{-1} может быть связана также с присутствием в материале покрытия таких групп, как $\text{C}=\text{C}$ (1580 – 1600 cm^{-1}), $\text{C}=\text{N}$ (1670 cm^{-1}) и $\text{C}=\text{O}$ (1700 cm^{-1}). Формирование связей $\text{C}=\text{C}$ следует предполагать, потому что материал покрытия, согласно данным химического анализа, содержит существенно меньшую концентрацию водорода по сравнению с исходным ПП. Если в исходном ПП содержание водорода составляет 14 мас. %, то в материале пленки – 5–8 мас. %. Образование групп $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$ также следует допускать, поскольку остаточное давление воздуха в камере напыления достаточно высокое.

Общий вид спектра изучаемого покрытия, особенно в области 2800 – 3000 cm^{-1} , близок к таковому, описанному в работе [4] в качестве спектра полимерподобного углерода. Основное отличие между сравниваемыми спектрами заключается в более высокой интенсивности нашего спектра в области 1700 – 1600 cm^{-1} .

Характерный КР-спектр исследуемого покрытия представлен на рис. 2. По форме приведен-

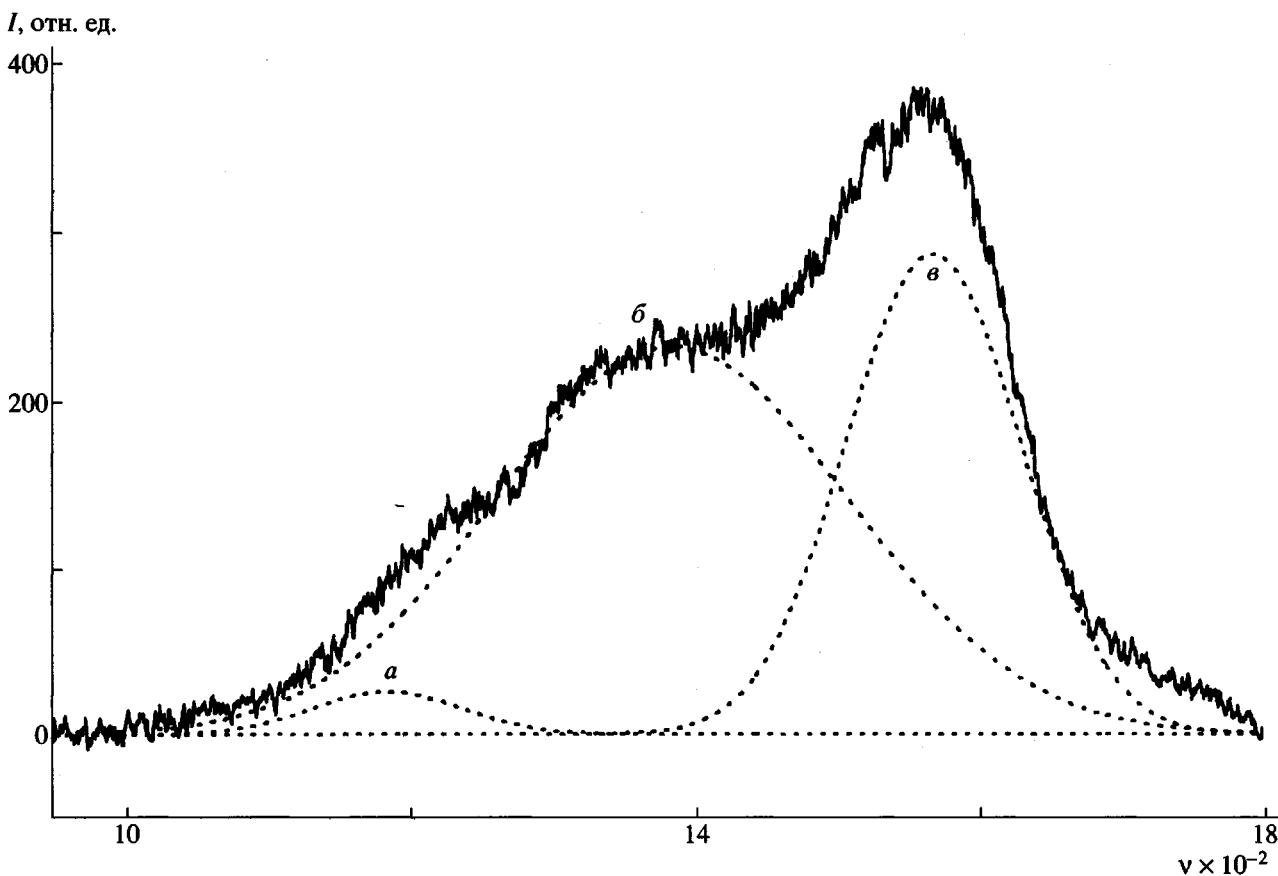


Рис. 2. КР-спектр ПАПП-покрытия (сплошная линия) и результат его описания тремя гауссовыми кривыми (штриховые линии). Максимумы 1184 (a), 1385 (b) и 1569 cm^{-1} (c).

ный спектр похож на спектры пленок алмазоподобного углерода [5], а также на спектр поверхности алмаза после ее очистки излучением лазера [6]. Спектр аппроксимируется тремя пиками, максимумы которых расположены при 1569 (пик G), 1385 (пик D) и 1184 cm^{-1} (пик X). (Отношение пикиных интенсивностей $X : D : G = 0.06 : 0.83 : 1.00$, отношение интегральных интенсивностей — $0.07 : 1.67 : 1.00$, полуширина пиков равна 85 , 262 и 120 cm^{-1} соответственно.) Известно, что спектр КР графита с высокой степенью кристалличности состоит из одного пика G (graphite peak) с максимумом при 1582 cm^{-1} [5]. При уменьшении степени кристалличности появляется пик D (disorder peak). Отношение интегральных интенсивностей $I(D)/I(G)$ часто используют для оценки размера зерна графитовой фазы L_g ($1/L_g \sim I(D)/I(G)$) [7]. Спектр КР кристаллического алмаза состоит из узкого одиночного пика при 1332 cm^{-1} . Поперечное сечение КР для алмазного пика в 30 – 60 раз меньше аналогичной величины для G-моды [5]. Поэтому пик G всегда доминирует в смешанных алмазно-графитовых системах. Пленки алмазо-

подобного углерода всегда характеризуются двумя широкими пиками (G и D) в спектрах КР (см., например, работу [5]). Присутствие в спектре ПАПП-покрытия помимо пиков G и D пика X указывает на то, что в составе пленки имеются локальные образования, где атомы углерода связаны sp^3 -связями [8]. Близкие по положению пики были обнаружены в спектрах КР нанокристаллического алмаза [9] и α -С-пленок, полученных магнетронным распылением в комбинации с ионной имплантацией [8]. Авторы работы [8] также утверждают, что в случае водородсодержащих алмазоподобных пленок пик X отсутствует.

Масс-спектры газовой фазы, образующейся при нагревании исследуемых покрытий до 600°C , близки к таковым для продуктов термической деструкции ПП (рис. 3, спектр 4). Помимо пиков, соответствующих метану ($m/z = 16$, 15 , и 14), в масс-спектрах пленок, нагретых до 600°C , присутствуют пики с $m/z = 27$, 29 , 41 , и 43 , которые относятся к ионам C_2H_3^+ , C_2H_5^+ , C_3H_5^+ и C_3H_7^+ соответственно. Пик с $m/z = 18$ обусловлен молекулами воды, являющимися основными компонентами

остаточных газов в вакуумной системе используемого спектрометра. Спектр 1 (рис. 3) представляет собой спектр газовой фазы покрытия, находящегося при 600°C. Этот спектр можно считать спектром фона – выдержка при обозначенной температуре была достаточно длительной, чтобы все фрагменты исходного полимера были удалены с поверхности и достаточно открытых участков объема покрытия. Отметим здесь, что доля уносимых продуктов в диапазоне температур до 600°C оценивается величиной в несколько процентов. В то же время слои ПП, наплавленные на такие же подложки из металлической фольги, полностью уносятся при температурах ниже 600°C.

Последующее нагревание до 800°C происходит практически без потери массы образца. Можно отметить только незначительное увеличение интенсивности пиков с $m/z = 2$ (H_2) и 28 (CO и C_2H_4). Закономерность образования газообразного CO не вызывает сомнения, поскольку эта группа проявляется в ИК-спектре в виде полосы при 1680 cm^{-1} . Только при 850°C снова начинается заметное газоизделие, максимум которого приходится на 980°C (рис. 3). Вновь, как и при температурах до 600°C, появляются пики с большими значениями m/z . Однако есть существенные различия в спектрах газовой фазы до 600 и после 850°C, а именно, более интенсивными становятся пики с $m/z = 2$ и 28. И в целом центр тяжести спектра смешается в стороны малых значений m/z . В работе [10] было показано, что при температурах вблизи 900°C в масс-спектрах уносимых продуктов наблюдается интенсивный рост пика молекулярного водорода. На рис. 4 приведена зависимость логарифма интенсивности масс-спектрального пика молекулярного водорода от обратной температуры. Для линейных участков зависимости указаны тангенсы углов наклона. Энталпия активации на “низкотемпературном” участке оценивается величиной $\Delta H \approx 41.9$ кДж/моль, а на “высокотемпературном” – $\Delta H \approx 230$ кДж/моль. Полученные значения энталпии близки к известным значениям энергии активации процесса пиролиза ПП [11]. Можно думать, что выделение молекулярного водорода происходит по разным механизмам на участках выше и ниже 870°C.

На электронограммах пленок исследуемого материала можно выделить два дифракционных кольца, соответствующие межплоскостным расстояниям 2.03 ± 0.08 и 1.18 ± 0.06 Å. Линии на фотометрическом профиле электронограммы находятся на большом по величине фоне, интенсивность которого также меняется вдоль радиуса, что затрудняет точное определение такого параметра, как полуширина линии (рис. 5). Отжиг

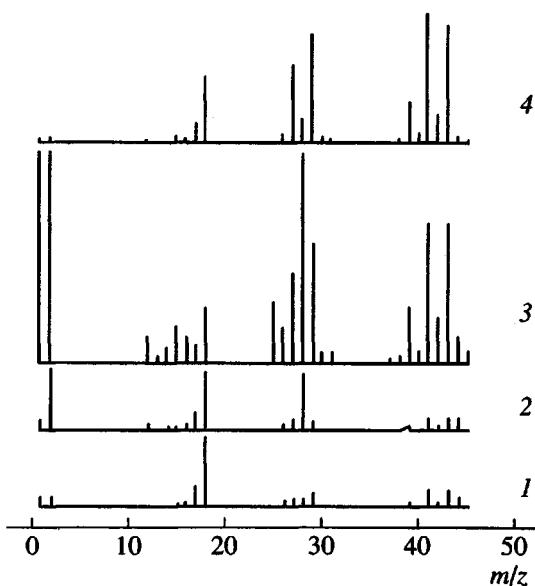


Рис. 3. Масс-спектры газовой фазы, образующейся при 600 (1), 800 (2) и 980°C (3); 4 – масс-спектр газовой фазы над полипропиленом, нагретым до 400°C.

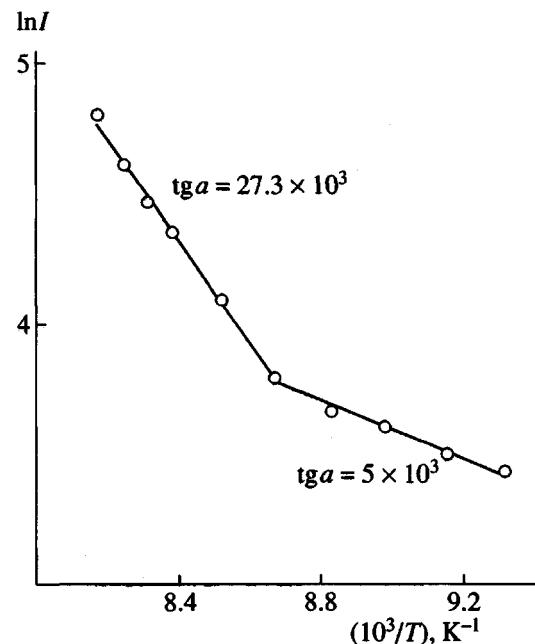


Рис. 4. Зависимость интенсивности масс-спектрального пика молекулярного водорода, выделяющегося из ПАПП-покрытия, от температуры его нагревания в вакууме (в аррениусовых координатах).

пленки в вакууме при 800°C приводит к увеличению второго дифракционного кольца и появлению третьего (таблица). Известно, что для алмаза $d_{111} = 2.060$ и $d_{220} = 1.261$ Å, а на дифрактограммах

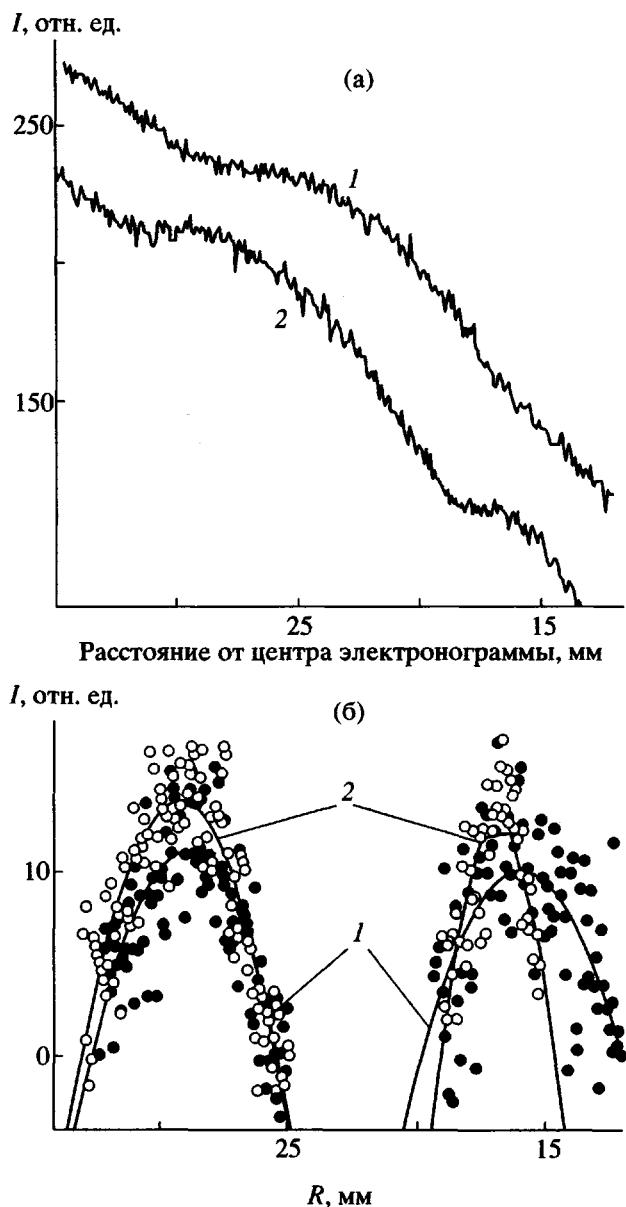


Рис. 5. Профили электронных дифрактограмм ПАПП-покрытий при комнатной температуре (1) и при 800°C (2) (а), а также пример обработки, используемой для определения диаметра дифракционных колец (б).

графита пик с максимальной интенсивностью соответствует межплоскостному расстоянию 3.35 Å [12]. Сопоставление литературных данных [13] с измеренными нами межплоскостными расстояниями в изучаемых пленках позволяет полагать, что в пленках наряду с аморфной матрицей присутствуют ультрадисперсные частицы алмаза с очень дефектной решеткой. Отжиг при 800°C приводит также к появлению (росту) графитовых кристаллитов в пленках.

Спектр потери энергии электронов покрытия (рис. 6) в области плазменных осцилляций валентных электронов представляет собой одиничный пик с максимумом при ~20 эВ и плечом при 32–38 эВ. Пик с максимумом при ~20 эВ обусловлен валентными электронами основного материала пленки, имеющего удельную плотность 1.1–1.3 г/см³, а плечо связано с присутствием в зоне анализа ультрадисперсных частиц с более высокой удельной плотностью, сравнимой с плотностью алмаза [1]. При нагревании пленки до 800°C в вакууме ее основной материал становится более плотным, видимо, за счет деструкции фрагментов с высоким содержанием водорода, что приводит к смещению основного пика на спектрах потерь в область более высоких энергий на 1.2 эВ. На спектрах отожженных образцов появляется также особенность в области 5–7 эВ, которая отсутствовала в спектре исходного образца и которая связана с возбуждением π-электронов. Полученные данные свидетельствуют о том, что состав изучаемых покрытий не гомогенен. Минимум четырех типа фрагментов можно выделить в материале покрытия: полимерподобный углерод, ПП, графит и алмаз. Полимерподобный углерод представляет собой аморфную основу (матрицу), в которой связи углерод–углерод образуют трехмерную сетку. Остальные фрагменты представляют собой локальные наноразмерные выделения в пределах обозначенной матрицы.

ПП-фрагменты разлагаются в первую очередь при нагревании покрытия. Массовые потери до температуры, соответствующей полному удалению наплавленного ПП, составляют несколько процентов. Именно таким способом можно оценить содержание ПП-фракции в покрытии.

Графитовые фрагменты проявляются в спектрах КР покрытий. Отжиг в вакууме ведет к росту графитовых кристаллитов, и их присутствие в материале пленки уже можно обнаружить с использованием дифракции быстрых электронов.

Наконец, самым удивительным фактом, вытекающим из проведенного комплекса исследований, является присутствие в составе пленки плотной фазы, электронная дифрактограмма которой заметно отличается от электронограммы алмаза, особенно при комнатной температуре. Ожидалось, что отжиг при высоких температурах должен приводить к графитизации материала покрытий (пленок). Действительно, при высоких температурах мы наблюдали рост графитовых кристаллитов. Однако удивительным является также то, что отжиг в вакууме при 800°C делает электронограммное проявление этой плотной фазы более четким (соответствующие дифракции

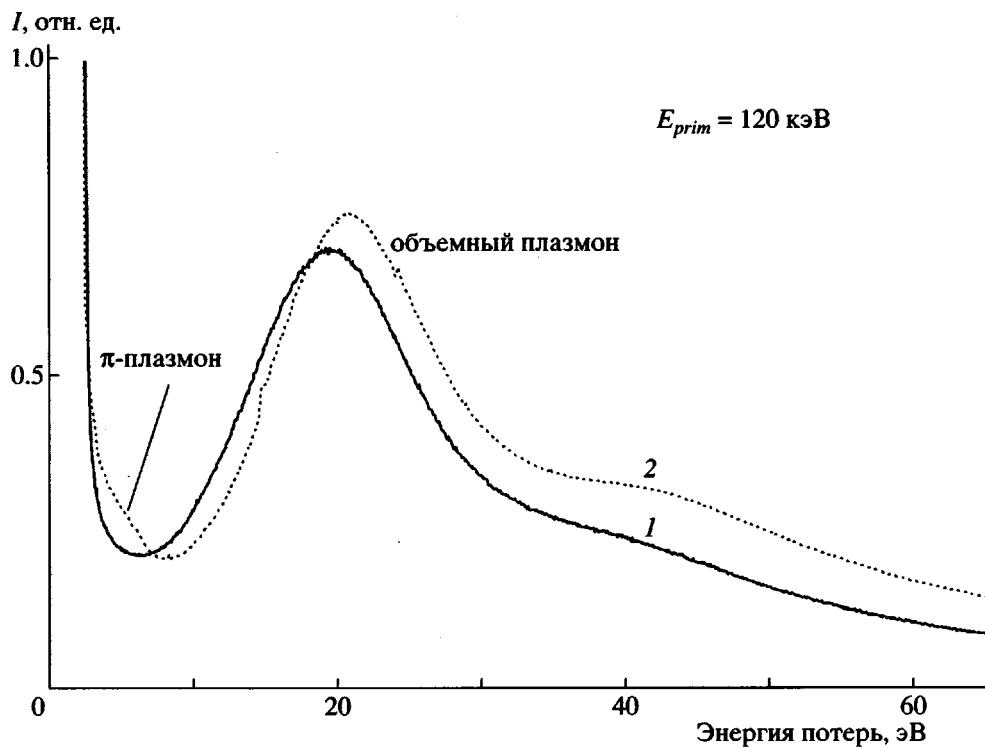


Рис. 6. Спектры потерь энергии электронов, полученные от исходной пленки (1) и от пленки, отожженной в вакууме при 800°C (2).

онные линии становятся более узкими) и близким к таковому для алмаза (положение линий на дифрактограмме отожженной пленки и алмаза практически совпадают). Возможно, при прогревании в первую очередь разрушаются менее совершенные частицы плотной фазы, а оставшиеся более крупные и совершенные имеют структуру, близкую к структуре алмаза. Отметим, что присутствие плотной фазы вытекает также из данных спектроскопии КР (линия X).

Межплоскостные расстояния, соответствующие дифракционным кольцам на электронограмме исследуемых покрытий

Температура, °C	Кольцо	Диаметр, мм	$d, \text{ \AA}$	Ошибка, \AA
20	1	58.3 ± 1.18	1.145	0.023
20	2	32.83 ± 1.43	2.034	0.086
800	1	55.67	1.199	0.022
800	2	31.50	2.120	0.034
800	3	17.04	3.908	0.100

Таким образом, нагревание покрытий (пленок), полученных при конденсации активированных плазмой микрокапельных потоков продуктов термической деструкции ПП, приводит к разложению богатых водородом фрагментов изучаемого материала. Выделение молекулярного водорода происходит по разным механизмам при температурах ниже и выше 870°C. Обеднение водородом сопровождается увеличением плотности основного материала и ростом графитовых кристаллитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Байдаровцев Ю.П., Савенков Г.Н., Шевченко В.В., Шульга Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 1.
- Байдаровцев Ю.П., Несторов М.А., Савенков Г.Н., Пономарев А.Н. // Машиностроитель. 1997. № 9. С. 34.
- Савенков Г.Н., Байдаровцев Ю.П., Янчишенко К.Н., Пономарев А.Н. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 65.
- Boinpouh Y., Theye M.L., Dehbi-Alaoui A., Matthews A., Stoquert J.P. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 15. P. 9597.
- Robertson J. // Surface Coat. Technol. 1992. V. 50. P. 185.

6. *Pimanov S.M., Shafeev G.A., Konov V.I., Loubin E.N.* // Diam. Rel. Mater. 1996. V. 5. № 4. P. 1042.
7. *Tuinstra F., Koenig J.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 3. P. 1126.
8. *Schwan J., Ulrich S., Batori V., Ehrhard H., Silva S.R.P.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. № 1. P. 440.
9. *Yarbough W., Rey R.* // Diamond and Related Materials / Ed. by Bardzian A. Pittsburgh, Pennsylvania, 1988.
10. *Нестеров М.А., Байдаровцев Ю.П., Савенков Г.Н., Пономарев А.Н.* // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 1. С. 46.
11. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров / Пер. с англ. под ред. Рафикова С.Р. М.: Мир, 1967.
12. Inorganic Index to the Powder Diffraction File. Philadelphia: ASTM, 1969.
13. *Liu Y., Meletis E.I.* // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. № 5. P. 3491.

Thermal Structuring of Films Obtained by Plasma Activation of Polypropylene Microdroplet Streams

Yu. P. Baidarovtsev*, **G. N. Savenkov***, **E. D. Obraztsova****,
V. V. Shevchenko***, and **Yu. M. Shul'ga*****

*Institute of Energy Problems of Chemical Physics (Chernogolovka Branch), Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 38, Moscow, 117942 Russia

***Institute for Chemical Physics Research, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—Films prepared by plasma-enhanced deposition of polypropylene thermal degradation products were studied by the techniques of IR, Raman, and electron energy loss spectroscopy; mass spectrometry; electron microscopy; and elemental analysis. The specific features of the film structure and processes occurring upon heating of the films are described. The heating was found to lead to degradation of hydrogen-rich moieties of the films. Evolution of molecular hydrogen follows different mechanisms at temperatures below and above 870°C. Depletion in hydrogen is accompanied by an increase in the density of the base material and by a growth of graphite crystallites.