

УДК 54.03+54.04

Внутренние напряжения в полимерных пленочных покрытиях, полученных плазменным осаждением

М.П. Данилаев¹, Е.А. Богослов¹, Ю.Е. Польский¹, И.В. Янилкин²,
И.Р. Вахитов², А.И. Гумаров², Л.Р. Тагиров^{2,3}

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ,
Республика Татарстан, 420111 Казань, ул. К. Маркса, 10
E-mail: danilaev@mail.ru; bogoslov_kai@mail.ru

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Республика Татарстан, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18
E-mail: yanilkin-igor@yandex.ru; iskvakhitov@gmail.com; amir@gumarov.ru; ltagirov@mail.ru

³ Институт прикладных исследований АН РТ, Республика Татарстан, 420111 Казань, ул. Лево-Булачная, 36а
Поступила в редакцию 29 августа 2018 г.

Разработана методика измерения внутренних напряжений в полимерных пленках, осажденных на стеклянную подложку в плазме газового разряда. С помощью этой методики исследована зависимость внутренних напряжений в тонких пленках полиметилметакрилата и полистирола от времени осаждения и плотности тока барьерного разряда при атмосферном давлении. Установлено, что при формировании тонких полимерных покрытий из мономеров с высокой эффективностью полимеризации средняя величина внутренних напряжений выше, чем для покрытий, получаемых из мономеров, имеющих низкую эффективность полимеризации в плазме барьерного разряда при атмосферном давлении. Это возможно объяснить увеличением удельного количества поперечных сшивок в пленках первого типа под действием ультрафиолетового излучения плазмы. Найдено квазиоптимальное время нанесения полимерного пленочного покрытия из стирола, при котором величина внутреннего напряжения минимальна при толщине пленки, приемлемой для ряда практических приложений.

Ключевые слова: полимерные пленки, плазма барьерного разряда, внутренние напряжения в полимерных пленках.

DOI: 10.30791/0015-3214-2018-3-21-26

Введение

Одними из основных требований, предъявляемых к полимерным пленочным покрытиям, являются их высокая адгезия к поверхности и сплошность в течение всего срока эксплуатации [1-3]. Обеспечить выполнение этих требований возможно, как за счет подбора типа полимера с учетом

материала обрабатываемой поверхности, так и за счет выбора параметров технологического процесса при нанесении таких покрытий. Последнее является фактически единственным путем обеспечить указанные выше требования в случае, когда тип полимера и материал обрабатываемой поверхности определены заранее. Примером может служить формирование пассивных фторполимерных

противообледенительных покрытий на дюралюминиевых поверхностях летательных аппаратов с использованием плазмохимических технологий [4].

Критерием, по которому целесообразно определять диапазон параметров технологического процесса, обеспечивающих приведенные выше требования, является величина внутреннего напряжения σ_R в полимерном покрытии (тонкой пленке). Именно внутренние напряжения влияют на скорость уменьшения адгезионной прочности пленок со временем. Так, при относительно больших значениях σ_R возможна усадка пленочного покрытия и, как следствие, нарушение его сплошности [5,6].

Основное влияние на внутреннее напряжение полимерного покрытия, наносимого в плазме газового разряда, оказывают структура материала (характерная длина полимерных молекул, число поперечных швов между ними), адгезия покрытия к подложке и режим охлаждения полимерного покрытия [5-9], причем σ_R зависит от всех этих параметров одновременно. Например, с увеличением плотности тока газового разряда (и, как следствие, интенсивности УФ излучения) характерное число поперечных швов между молекулами полимера, мономер которого полимеризуется в плазме, растет [7], что приводит к уменьшению эластичности покрытия. Если сила адгезии полимерной пленки к подложке больше характерных сил внутреннего напряжения, то усадка покрытия невелика и величина остаточного σ_R будет больше, чем в случае, когда адгезионные силы меньше характерных сил внутренних напряжений. Скорость охлаждения нанесенной на подложку полимерной пленки также влияет на ее структуру, скорость усадки и, как следствие, на величину σ_R [5,7]. Получить достоверные оценки влияния всех этих параметров на величину внутренних напряжений в тонких полимерных покрытиях возможно только эмпирическим путем.

Целью данной работы является определение влияния условий нанесения тонких полимерных пленочных покрытий на стеклянную подложку в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления на величину внутренних напряжений σ_R в пленке.

Методика эксперимента

Одним из практически важных параметров плазменных полимерных пленочных покрытий является их толщина h_f . Минимальное значение толщины h_{fmin} определяется условием сплошности покрытия, а максимальное h_{fmax} — процессами деструкции, приводящими к загрязнению полимер-

ной пленки частицами сажи [3]. Толщина реального покрытия зависит в основном от типа мономеров, из которых формируется полимерная пленка, плотности тока разряда j и времени t_f нанесения пленки [10]. В данной работе экспериментально исследовалась зависимость величины внутренних напряжений σ_R от плотности тока разряда и времени нанесения покрытия. Характерные скорости роста полимерных покрытий, позволяющие определить толщину пленки, зная время ее напыления при заданных условиях, были определены ранее в работе [10].

В экспериментах обеспечивалось выполнения условия $h_f \ll h_s$, где h_s — толщина подложки, на которую наносилась полимерная пленка, что позволило определять величину внутреннего напряжения σ_R в полимерной пленке по формуле

$$\sigma_R = \frac{E_S h_s^2}{6R h_f} \quad (1)$$

без проведения дополнительных экспериментов по измерению механических свойств пленки [8,9]. Здесь E_S — модуль Юнга материала подложки, R — радиус изгиба подложки при нанесении на ее поверхность полимерной пленки. В общем случае радиус R зависит как от внутреннего напряжения в полимерном пленочном покрытии, так и от условий проведения эксперимента — температуры окружающей среды T , относительной влажности ϕ и давления p_T насыщенного пара при температуре T .

Эксперименты проводились с использованием нескольких однотипных образцов подложки из стекла марки СП-7102 ($E_S = 6400 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$) тол-

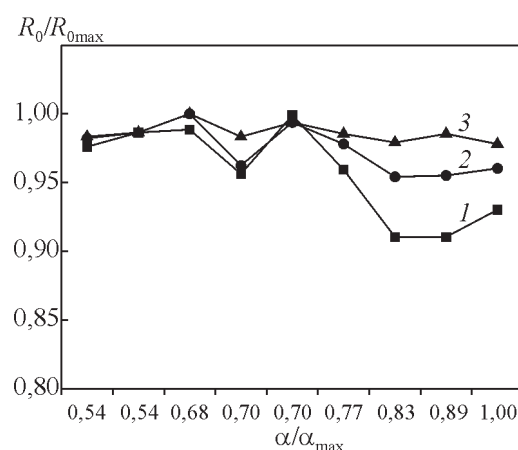


Рис. 1. Типичная зависимость нормированного радиуса изгиба R_0 стеклянной подложки от параметра α : 1 — образец №1; 2 — образец №2; 3 — образец №3.

Fig. 1. Dependencies of the normalized glass substrate bending radius R_0 on the parameter α : 1 — sample 1; 2 — sample 2, 3 — sample 3.

щиной $h_s = 1$ мм и длиной $a = 50$ мм. Зависимость радиуса изгиба R_0 подложки, не покрытой полимерной пленкой, от параметра $\alpha = (T\varphi p_T)^{-1}$ приведена на рис.1. Нормировка величин R_0 и α проводилась на их максимальные значения, которые в эксперименте составили $\alpha_{\max} \approx 2,06 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ кПа $^{-1}$ и $R_{0\max} \approx 240,9$ м (образец №1), 150,3 м (образец №2) и 52,35 м (образец №3).

Радиус кривизны $R_{0\max}$ и R_0 рассчитывался по результатам измерений высоты прогиба d (рис.2). Из подобия прямоугольных треугольников с общим углом ABD и CBE следует, что $2R/l = l/d$. Так как $d \ll l$ ($d/l \approx 10^{-4}$), то $l \approx a/2$ и тогда $R \approx a^2/8d$.

Измерения высоты прогиба подложки d проводились на профилометре Bruker DektakXT (радиус стилуса 2 мкм, сила прижима стилуса 3 мг) с точностью не хуже 10 нм. Температура окружающей среды измерялась многофункциональным прибором Testo-435 с погрешностью не больше 10%, влажность — психрометром с погрешностью не больше 10%.

Для определения вклада в радиус изгиба подложки R_f только внутреннего напряжения полимерной пленки, проводились измерения высоты прогиба подложки без полимерной пленки (d_0) и подложки, покрытой полимерной пленкой (d), при постоянной величине параметра α (рис.1):

$$R_f = \frac{a^2}{8(d - d_0)}. \quad (2)$$

Таким образом, для вычисления σ_R в формулу (1) вместо радиуса полного прогиба подложки R подставлялась величина радиуса изгиба R_f только за счет нанесения полимерной пленки.

Полимерные пленки формировались на стеклянной подложке путем инициирования поверхностной полимеризации мономера в плазме барьерного газового разряда атмосферного дав-

ления по методике, описанной в работах [3,10]. Температура стеклянной подложки поддерживалась постоянной и составляла $60 \pm 5^\circ\text{C}$, средняя скорость охлаждения подложки до температуры $25 \pm 3^\circ\text{C}$ после нанесения полимерной пленки составляла $\sim 0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. При формировании полимерных пленок плотность тока в разряде не превышала $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ для исключения деструкции полимера в плазме газового разряда. В экспериментах использовались два типа мономеров: стирол (S) и метилметакрилат (ММА). Выбранные мономеры имеют различную эффективность полимеризации δ в плазме и под действием УФ излучения плазмы, $\delta_S/\delta_{\text{ММА}} \approx 2$ [10].

Результаты и обсуждение

Экспериментальные зависимости внутреннего напряжения в тонких пленках полистирола (PS) и полиметилметакрилата (PMMA), напыленных в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления, от времени напыления и плотности тока приведены на рис.3, 4. Было установлено, что в момент времени $t_0 = 180$ с величина внутренних напряжений $\sigma_R(t_0)$ в пленке PMMA составила 321 МПа, а в пленке PS — 1,6 МПа. Плотность тока $j = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ для пленки PMMA и $j = 16 \text{ mA}/\text{cm}^2$ для пленки PS. Все измерения проводились при значении параметра $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ кПа $^{-1}$.

Установлено, что для пленки PS существует квазиоптимальное время напыления, при котором формируется сплошное покрытие с минимальным уровнем внутренних напряжений (рис.3). Толщина сплошной пленки PS, напыляемой за время 360 с, составляет ~ 1 мкм, что согласуется с данным [10]. Такая толщина вполне достаточна, например, для создания переходного слоя (праймера) между фторопластовой пленкой и клеящим слоем для обеспечения высокой адгезии фторопласта при его подклейке известными способами [4,5,13].

При времени напыления пленок 180 с величина внутренних напряжений $\sigma_R(j_0)$ составила ~ 302 МПа в пленке PMMA ($j_0 = 7 \text{ mA}/\text{cm}^2$) и $\sim 1,2$ МПа — в пленке PS ($j_0 = 9 \text{ mA}/\text{cm}^2$) (рис.4).

Различный характер зависимостей внутренних напряжений в полимерных пленках PS и PMMA от времени нанесения и плотности тока связан, по-видимому, с разной эффективностью полимеризации мономеров в плазме газового разряда с учетом УФ излучения плазмы. В пленке PMMA процессы разрыва связей в молекулах преобладают над процессами образования дополнительных, поперечных связей между молекулами при воздействии УФ

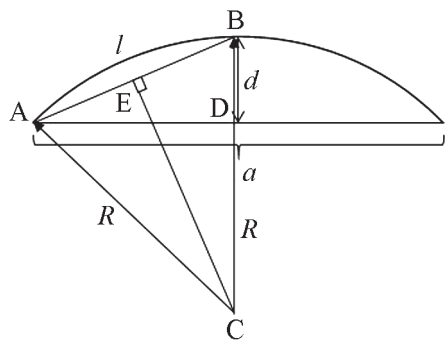


Рис.2. Схема вычисления радиуса R изгиба подложки.
Fig.2. Model of calculation of the substrate bending radius R .

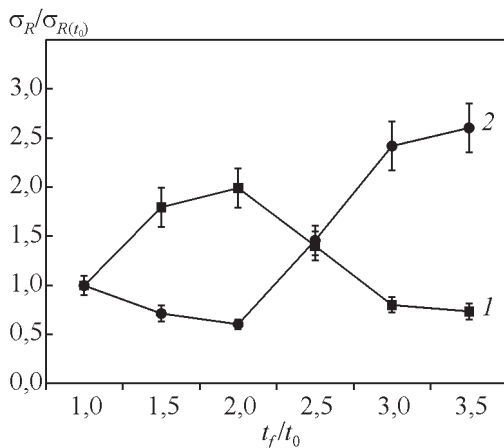


Рис.3. Зависимость нормированного внутреннего напряжения $\sigma_R/\sigma_{R(t_0)}$ от времени напыления t_f/t_0 полимерных пленок полиметилметакрилата (1) и полистирола (2) на стеклянную подложку в течение времени $t_0 = 180$ с.

Fig.3. The normalized internal stresses $\sigma_R/\sigma_{R(t_0)}$ versus time t_f/t_0 for polymer films deposition on a glass substrate: 1 — polymethylmethacrylate; 2 — polystyrene.

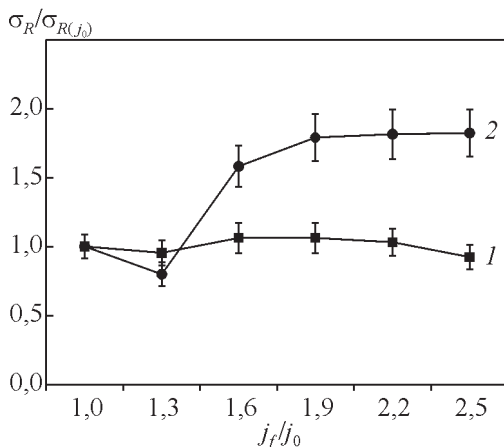


Рис.4. Зависимость нормированного внутреннего напряжения $\sigma_R/\sigma_{R(j_0)}$ от плотности тока разряда j_f/j_0 при плазменном напылении полимерных пленок: 1 — полиметилметакрилата, $j_0 = 7$ мА/см²; 2 — полистирола, $j_0 = 9$ мА/см².

Fig.4. The normalized internal stresses $\sigma_R/\sigma_{R(j_0)}$ versus discharge current density j_f/j_0 at the plasma deposition of the polymer films: 1 — polymethylmethacrylate, $j_0 = 7$ mA/cm²; 2 — polystyrene, $j_0 = 9$ mA/cm².

излучения плазмы атмосферного давления. В отличие от РММА, в пленке PS воздействие УФ излучения плазмы атмосферного давления способствует эффективному образованию поперечных связей, и, как следствие, изменению физико-механических характеристик, в том числе и внутреннего напряжения [7]. Так, при повышении плотности разряда (рис.4) интенсивность УФ излучения плазмы возрастает, что способствует повышению удельного

количества поперечных связей в пленке PS и приводит к повышению внутренних напряжений при постоянном времени напыления [8,10-12].

Выводы

Экспериментальные исследования влияния условий нанесения тонких полимерных покрытий в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления на величину внутренних напряжений в пленке показали, что:

— внутренние напряжения в тонких пленочных покрытиях из мономеров, эффективно полимеризующихся в плазме газового разряда атмосферного давления, выше, чем в покрытиях из мономеров, имеющих низкую эффективность полимеризации в плазме, что объясняется увеличением удельного числа поперечных сшивок в пленках первого типа под действием УФ излучения плазмы;

— для пленок полистирола существует квазиоптимальное время нанесения, при котором формируется сплошное покрытие достаточной для практического применения толщины с минимальным уровнем внутренних напряжений.

Измерения проводились с использованием оборудования ФЦКП ФХИ КФУ. А.И. Гумаров, И.В. Янилкин, И.Р. Вахитов и Л.Р. Тагиров благодарят Программу повышения конкурентоспособности КФУ за поддержку. Работа выполнена при частичной поддержке хоздоговора №ММЛ-1 (КНИТУ-КАИ – ОНПП “Технология” им. А.Г. Ромашина).

Литература

1. Сафонов В.В. Защитные полимерные покрытия и материалы. М.: МГУДТ, 2014, т.1, 145 с.
2. Головин В.А. Композитные полимерные защитные покрытия для агрессивных сред. Коррозия: материалы, защита, 2011, №2, с.1-11.
3. Богослов Е.А., Данилаев М.П., Польский Ю.Е., Пудовкин М.С. Формирование полистирольной пленки в плазме газового разряда атмосферного давления. ФХОМ, 2016, №2, с.23-27.
4. Богослов Е.А., Данилаев М.П., Михайлов С.А., Польский Ю.Е. Энергетическая эффективность интегральной противообледенительной системы на основе фторопластовых пленок. Инженерно-физический журнал, 2016, т.89, №4, с.812-817.
5. Берлин А.А., Васин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969, 319 с.
6. Чалых А.Е., Щербина А.А. Адгезия полимеров. Клеи, Герметики, Технологии, 2007, №11, с.2-15.

7. Ясуда Х. Полимеризация в плазме: М.: Мир, 1988, 376 с.
8. Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids. Ed. V.I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, 401 p.
9. Санжаровский А. Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1975, 264 с.
10. Богослов Е.А., Данилаев М.П., Польский Ю.Е., Вахитов И.Р., Гумаров А.И., Янилкин И.В., Тагиров Л.Р. Морфология полимерных пленочных покрытий, полученных в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления. ФХОМ, 2017, №2, с.23-28.
11. Stoney G.G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. Proc.Roy.Soc. London, ser.A, 1909, v.82, pp.172-175.
12. Feng X., Huang Y., Rosakis A.J. On the Stoney formula for a thin film/substrate system with nonuniform substrate thickness. J.Appl.Mech., 2007, v.74, pp.1276-1281.
13. Справочник по клеям. Л.: Химия, 1980, 304 с.
4. Bogoslov E.A., Danilaev M.P., Mikhailov S.A., Polskii Yu.E. Energy efficiency of an integral anti-ice system based on fluoroplastic films. J. Engineering Physics and Thermophysics, 2016, v.89, iss.4, pp.815-820.
5. Berlin A.A., Vasin V.E. Osnovy adgezii polimerov [Fundamentals of polymer adhesion]. Moscow: Khimiya Publ., 1969, 319 p. (In Russ.).
6. Chalykh A.E., Shcherbina A.A. Adgeziya polimerov [Polymer adhesion]. Klei, Germetiki, Tekhnologii [Adhesives, Sealants, Technologies], 2007, No.11, pp.2-15. (In Russ.).
7. Yasuda H.K. Plasma polymerization. London: Academic Press, 1985, 432 p.
8. Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids. Ed. V.I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, 401 p.
9. Sanzharovsky A.T. Fiziko-mehaniicheskie svoystva polimerov i lakokrasochnykh pokrytiy [Physico-mechanical properties of polymer and varnish-and-paint coatings]. Moscow: Khimiya Publ., 1975, 264 p. (In Russ.).
10. Bogoslov E.A., Danilaev M.P., Polsky Yu.E., Vakhitov I.R., Gumarov A.I., Yanilkin I.V., Tagirov L.R. Morfologiya polimernykh plenochnykh pokrytiy, poluchennykh v plazme bareernogo gazovogo razryada atmosfernogo davleniya [Morphology of polymer film coatings produced in a barrier gas discharge at atmospheric pressure]. Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2017, No.2, pp.23-28. (In Russ.).

References

1. Safonov V.V. Zashchitnye polimernye pokrytiya i materialy [Protective polymer coatings and materials]. Moscow: Moscow State University of Design and Technology Publ., 2014, v.1, 145 p. (In Russ.).
2. Golovin V.A. Kompozitnye polimernye zashchitnye pokrytiya dlya agressivnykh sred [Composite polymer protective coatings for corrosive media]. Korroziya: Materialy, Zashchita [Corrosion: Materials, Protection], 2011, No.2, pp.1-11. (In Russ.).
3. Bogoslov E.A., Danilaev M.P., Polsky Yu.E., Pudovkin M.S. Formirovanie polistirolnoy plenki v plazme gazovogo razryada atmosfernogo davleniya [Formation of a polystyrene film in a gas-discharge plasma of atmospheric pressure]. Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2016, No.2, pp.23-27. (In Russ.).
11. Stoney G.G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. Proc.Roy.Soc. London, ser.A, 1909, v.82, pp.172-175.
12. Feng X., Huang Y., Rosakis A.J. On the Stoney formula for a thin film/substrate system with nonuniform substrate thickness. J.Appl.Mech., 2007, v.74, pp.1276-1281.
13. Spravochnik po kleyam [Handbook of adhesives]. Leningrad: Khimiya Publ., 1980, 304 p. (In Russ.).

Internal stresses in plasma deposited polymer film coatings

**M.P. Danilaev¹, E.A. Bogoslov¹, Yu.E. Polsky¹, I.V. Yanilkin², I.R. Vakhitov²,
A.I. Gumarov², L.R. Tagirov^{2,3}**

¹ *Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI,
10 Karl Marx st., 420111 Kazan, Tatarstan Republic, Russia*

E-mail: danilaev@mail.ru; bogoslov_kai@mail.ru; danilaev@mail.ru

² *Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya st., 420008 Kazan, Tatarstan Republic, Russia*

E-mail: iskvakhitov@gmail.com; amir@gumarov.ru; yanilkin-igor@yandex.ru; ltagirov@mail.ru

³ *Institute for Applied Research of Tatarstan Academy of Sciences, 36a Levobulachnaya st., 420111 Kazan, Tatarstan Republic, Russia*

A technique for measuring internal stresses in polymer films deposited on a glass substrate in gas discharge plasma has been developed. Using this technique, the dependence of internal stress in thin films of polymethylmethacrylate and polystyrene on the deposition time and the current density of the barrier discharge at atmospheric pressure was studied. It was found that when forming thin polymer coatings from monomers with high polymerization efficiency, the average value of internal stresses is higher than for coatings obtained from monomers having low polymerization efficiency in barrier discharge plasma at atmospheric pressure. This can be explained by an increase in the specific number of cross-links in the first type of films under the action of ultraviolet radiation from the plasma. The quasi-optimal deposition time of the polymer film coating from styrene is found, in which the value of the internal stress is minimal at a film thickness acceptable for a number of practical applications.

Keywords: polymer films, barrier discharge plasma, internal stresses in polymer films.