

УДК 54.03+54.04

Морфология полимерных пленочных покрытий, полученных в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления

Е.А. Богослов^{1,2}, М.П. Данилаев^{1,2}, Ю.Е. Польский^{1,2}, И.Р. Вахитов³,
А.И. Гумаров³, И.В. Янилкин³, 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: bogoslov_kai@mail.ru; danilaev@mail.ru

² Институт перспективных исследований АН РТ, Республика Татарстан, 420111 Казань, ул. Лево-Булачная, 36а

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Республика Татарстан, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18
E-mail: iskvakhitov@gmail.com; amir@gumarov.ru; yanilkin-igor@yandex.ru; ltagirov@mail.ru
Поступила в редакцию 1 августа 2016 г., окончательный вариант — 27 сентября 2016 г.

Изучено влияние типа мономера, его концентрации и параметров газового разряда на морфологию полимерных пленочных покрытий, формируемых в плазме. Экспериментально определена зависимость динамики роста полимерных пленок от типа мономера и установлено, что наибольшая скорость роста достигается для мономеров, молекулы которых не содержат атомов кислорода. С повышением концентрации мономера в плазмохимическом реакторе увеличивается минимальная толщина пленки сплошного полимерного покрытия. Показано, что скорость роста пленок метилметакрилата, стирола и акрилонитрила пропорциональна плотности тока разряда.

Ключевые слова: полимерные пленки, плазма барьерного разряда.

Введение

Один из перспективных подходов к получению полимерных пленочных покрытий с заданными физико-химическими свойствами основан на использовании плазмохимических технологий [1-3]. В частности, в работах [4-6] рассмотрены физико-химические аспекты получения и модификации полимерных материалов, например полистирола и его сополимеров, в низкотемпературной плазме, как низкого, так и атмосферного давления. За счет выбора параметров газового разряда возможно варьировать характеристики полимерных пленочных покрытий, например, изменять их толщину [7]. При использовании плазмохимических технологий максимальная толщина формируемого слоя

ограничена сверху, что обусловлено конкуренцией протекающих в газовом разряде процессов полимеризации и деструкции полимерной пленки и преобладанием процесса деструкции при увеличении ее толщины [2]. Эти процессы зависят от большого числа параметров, основными из которых являются плотность тока газового разряда j , концентрация C мономера, тип газа-носителя и характерное время формирования сплошной пленки. Для получения полимерных пленочных покрытий заданной толщины, не содержащих продуктов деструкции полимера [2], требуется обеспечить квазиоптимальные значения этих параметров.

Процесс формирования сплошной полимерной пленки в плазме барьерного газового разряда путем осаждения и полимеризации частиц (мел-

кодисперсных капель) мономера на поверхности диэлектрического барьера можно разделить на два этапа. На первом этапе происходит осаждение на поверхность диэлектрического барьера и полимеризация капель мономера с последующим ростом отдельных участков полимерного покрытия. По мере роста происходит слияние отдельных участков полимерного покрытия и начинается второй этап — образование и рост сплошной полимерной пленки на поверхности диэлектрического барьера. При заданном типе мономера, газа-носителя и постоянной концентрации частиц мономера в плазмохимическом реакторе скорость роста полимерного покрытия на обоих этапах определяются, в первую очередь, плотностью тока газового разряда $j = j(|\vec{E}|, d, \epsilon)$, где $|\vec{E}|$ — напряженность электрического поля, d и ϵ — толщина и диэлектрическая проницаемость материала подложки соответственно. Для типовой эквивалентной схемы электротехнической части плазмохимического реактора плотность тока разряда определяется как [8]

$$j \sim \frac{|\vec{E}| \epsilon}{d}. \quad (1)$$

Нижнее значение плотности тока j_{\min} ограничено условиями зажигания барьерного разряда атмосферного давления, верхнее j_{\max} — значением, при котором происходит деструкция молекул мономера [2], а также устойчивостью горения барьерного разряда [9]. С ростом плотности тока в интервале j_{\min} – j_{\max} характерная скорость роста полимерного пленочного покрытия на поверхности диэлектрического барьера должна увеличиваться.

Вторым параметром, влияющим на скорость образования полимерного пленочного покрытия на поверхности диэлектрического барьера, является концентрация частиц мономера C в плазмохимическом реакторе, и с ростом C , скорость роста полимерной пленки увеличивается [10].

Целью данной работы является определение влияния основных параметров формирования полимерных пленочных покрытий в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления на толщину пленок.

Методика эксперимента

Экспериментальные исследования по определению влияния основных параметров формирования сплошных полимерных пленочных покрытий в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления на толщину полимерных пленок проводились на установке, схема которой приведена в ра-

боте [2]. С помощью устройства барботирования в плазмохимический реактор подавался двухфазный газовый поток газа-носителя (аргон) и мелкодисперсных капель мономера (стирол, акрилонитрил, метилметакрилат). Расход мономера составлял от 0,1 до 6 мг/с ($\pm 10\%$), что позволяло изменять концентрацию мономера в плазмохимическом реакторе от 0,3 до 17 г/м³ с шагом 0,1 г/м³.

Плазма барьерного разряда формировалась источником переменного напряжения частотой 40 кГц, мощность разряда изменялась с шагом ~ 10 Вт от 100 до ~ 300 Вт ($\pm 10\%$). Для получения полимерного покрытия, не загрязненного продуктами деструкции мономера в разряде, плотность тока в экспериментах не превышала 25 мА/см² [2]. В качестве диэлектрического барьера в разряде использовалось предметное стекло марки СП-7102 толщиной $d = 1$ и 1,5 мм.

Первая серия экспериментов проводилась с целью исследования влияния плотности тока j на толщину полимерных пленок. Плотность тока при этом изменялась от 7 до 25 мА/см² за счет изменения напряжения источника питания U_0 (5–20 кВ), расстояния между электродами в реакторе h (9–36 мм) и толщины диэлектрического барьера d (1–1,5 мм). Измерение толщины пленок осуществлялось на профилемере Bruker DektakXT (радиус стилуса 12,5 мкм) с точностью не хуже 10 нм.

Результаты и обсуждение

Исследовались два этапа формирования полимерного пленочного покрытия — этап формирования на поверхности диэлектрического барьера отдельных участков (рис.1а) и сплошной полимерной пленки (рис.1б). Типичные зависимости времени формирования сплошной пленки на поверхности предметного стекла от плотности тока представлены на рис.2. Область формирования отдельных участков полимерного покрытия находится ниже кривых, представленных на рис.2, причем с увеличением концентрации мономеров она смещается в зону меньших времен. Вертикальная пунктирная прямая на графиках на рис.2 обозначает минимальное значение j_{\min} , необходимое для иницирования разряда в плазмохимическом реакторе.

Увеличение напряжения U_0 , уменьшение межэлектродного расстояния h и толщины диэлектрического барьера d приводит к увеличению плотности тока разряда и изменению динамики формирования полимерной пленки. С увеличением плотности тока скорость роста пленки линейно возрастает $v = kj$, где коэффициент пропорциональ-

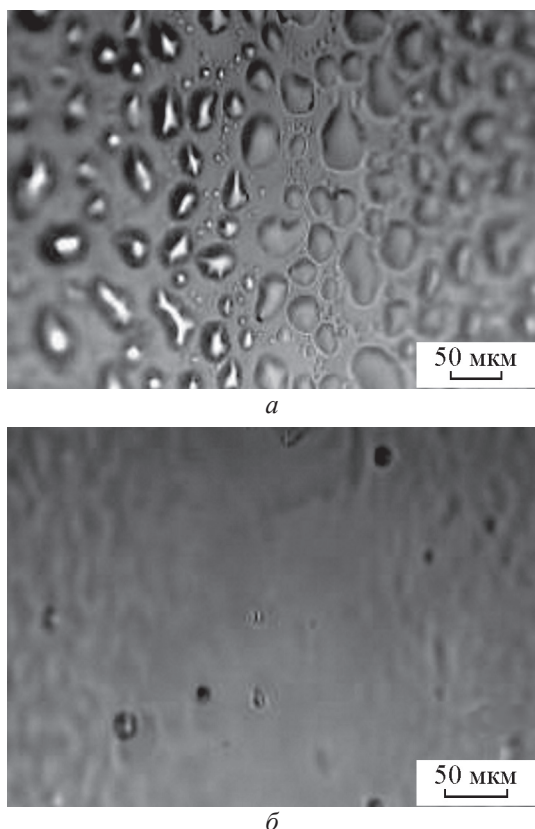


Рис.1. Поверхность стекла после плазмохимической обработки в стироле в течение 20 с (а) и 120 с (б). Плотность тока разряда $j = 15 \text{ mA/cm}^2$, концентрация мономера $C = 16 \text{ г/м}^3$.

Fig.1. The glass surface after the plasmachemical treatment during 20 s (a) and 120 s (b). Discharge current density $j = 15 \text{ mA/cm}^2$, monomer concentration $C = 16 \text{ g/m}^3$.

ности k зависит от типа и концентрации мономера. Экспериментально определенные значения k приведены в табл. 1.

Следует отметить, что отношение высоты отдельных полимерных участков к их поперечному размеру является величиной постоянной и для полистирольного покрытия составляет $\sim 0,01$ (рис.3).

Таблица 1

Значения коэффициента k в линейной зависимости скорости роста полимерной пленки от плотности тока разряда для разных мономеров

Table 1

The values of coefficient k in the linear dependencies of polymer film growth rate on discharge current density for different monomers

Тип мономера	Коэффициент k , $10^{-7} \text{ см}^3/(\text{mA} \cdot \text{с})$	
	$C = 0,37 \text{ г/м}^3$	$C = 16 \text{ г/м}^3$
Стирол	0,34	0,75
Акрилонитрил	0,359	3,06
Метилметакрилат	0,188	0,353

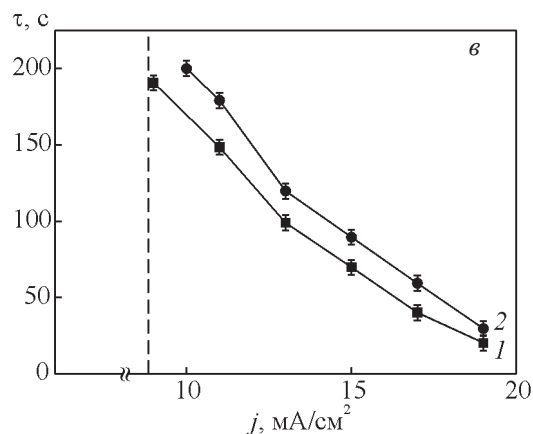
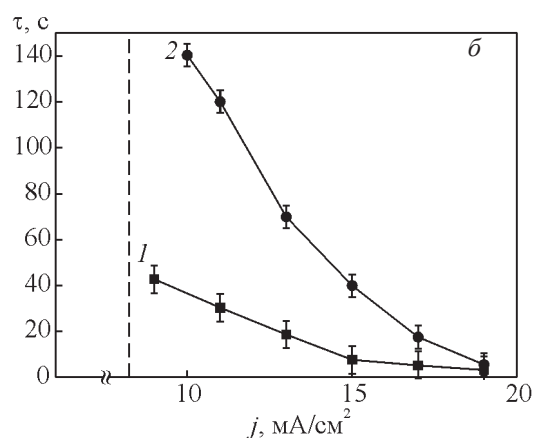
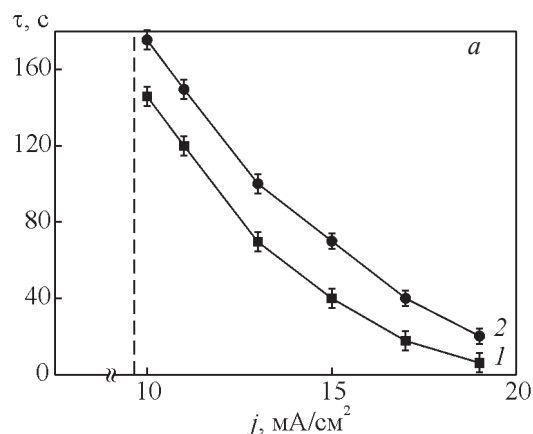


Рис.2. Зависимость времени формирования сплошного полимерного пленочного покрытия от плотности тока разряда при различных концентрациях стирола (а), акрилонитрила (б) и метилметакрилата (в): 1 — 16 г/м^3 , 2 — $0,37 \text{ г/м}^3$.

Fig.2. Dependence of the time of the continuous polymer film coating formation on discharge current density at different concentration of sterol (a), acrylonitrile (b), and methylmethacrylate (c): 1 — 16 g/m^3 ; 2 — $0,37 \text{ g/m}^3$.

Скорость роста полимерной пленки увеличивается с повышением концентрации мономера и, при прочих равных условиях, минимальна для ме-

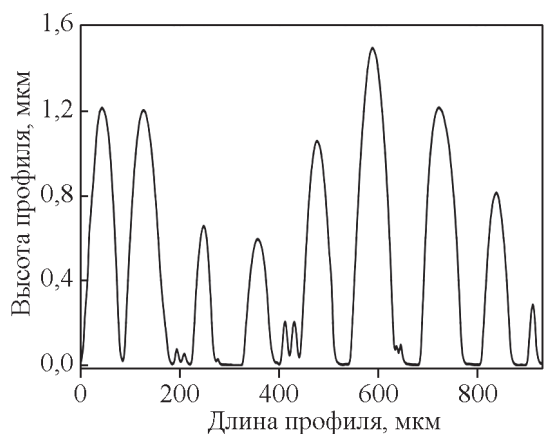


Рис.3. Профиль рельефа поверхности несплошного полимерного покрытия из полистирола.

Fig.3. Profile of the surface relief of discontinuous island polystyrene.

тилметакрилата, что связано с преимущественным разложением этого мономера, молекулы которого содержат атомы кислорода, в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления [10]. Концентрация мономера также существенно влияет на минимальную толщину сплошного полимерного пленочного покрытия. Например, повышение концентрации стирола с 0,37 до 16,6 г/м³ приводит к увеличению минимальной толщины сплошной пленки с 70 до 700 нм.

Выбор скорости роста полимерных пленочных покрытий в плазмохимических реакторах определяется функциональным назначением покрытия. Так, для получения нерастворимых пленок, а также для повышения температуры их плавления, требуется обеспечить большое число поперечных связей между молекулами полимера, что достигается при низкой скорости роста [10]. В случае, когда формируемое полимерное покрытие выполняет роль промежуточного липкого слоя для создания адгезионного контакта с другим материалом, скорость его роста, по-видимому, должна быть близка к максимальной [11], что обусловлено необходимостью образования большого числа связей молекул полимера с молекулами склеиваемых поверхностей [12].

Выводы

Экспериментальные исследования влияния основных параметров формирования полимерных пленочных покрытий в плазме барьерного газового разряда атмосферного давления на толщину полимерных пленок показали, что толщина сплошного

покрытия, не загрязненного продуктами деструкции мономера в разряде, определяются, в основном, плотностью тока разряда. Характерные значения плотности тока, обеспечивающие получение таких полимерных покрытий, составляют 7-25 мА/см².

Показано, что скорость роста полимерного покрытия линейно зависит от плотности тока разряда и определяется типом и концентрацией мономера. При формировании островковых пленок отношение высоты отдельных участков полимерного покрытия к их поперечному размеру является величиной постоянной и для полистирольного покрытия составляет ~0,01.

Исследования профиля полимерных покрытий проводились на оборудовании ФЦКП ФХИ КФУ.

Работа выполнена при поддержке задания на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности №11.34.214/К.

Литература

1. Hegemann D., Nisol B., Watson S., Wertheimer M.R. Energy conversion efficiency in plasma polymerization. A comparison of low- and atmospheric-pressure processes. *Plasma Processes and Polymers*, 2016, v.13, iss.8, pp.834-842.
2. 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.
3. Кошуро В.А., Нечаев Г.Г., Лясникова А.В. Влияние плазменных процессов формирования покрытий на структуру и свойства титана. *ФХОМ*, 2015, №2, с.35-41.
4. Зынь В.И., Опарин В.Б., Потапов В.К., Тузов Л.С. Пространственное распределение полимеризационных процессов в реакторе тлеющего разряда. *Химия высоких энергий*, 1989, т.23, №3, с.276-281.
5. Палистрант Н.А., Кравец Л.И., Гильман А.Б., Бивол В.В., Робу С.В., Барба Н.А. Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе аминостирола, модифицированных в плазме. *Химия высоких энергий*, 2009, т.43, №4, с.377-382.
6. Пономарев А.Н., Василец В.Н., Тальрозе Р.В. Плазмохимическое модифицирование полимеров. *Химическая физика*, 2002, т.21, №4, с.96-102.
7. Thiry D., Konstantinidis S., Cornil J., Snyders R. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review. *Thin Solid Films*, 2016, v.606, pp.19-44.
8. Айбагов Л.Р., Орлов В.В., Польский Ю.Е., Хохлов Ю.М. Анализ работы импульсного генератора в системе предьонизации газовых смесей. *Радиотехника и электроника*, 1986, т.31, №7, с.1352-1357.

9. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т.2. Генерация плазмы и газовые разряды. Диагностика и метрология плазменных процессов. Ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000, 634 с.
10. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988, 376 с.
11. Кудряшов С.В., Перевезенцев С.А., Рябов А.Ю., Щеголева Г.С., Сироткина Е.Е. Исследование продуктов превращения бензола в присутствии аргона, водорода и пропан-бутановой смеси в барьерном разряде. Нефтехимия, 2012, т.52, №1, с.66-70.
12. Справочник по клеям. Л.:Химия, 1980, 304 с.
5. Palistrant N.A., Kravets L.I., Gilman A.B., Bivol V.V., Robu S.V., Barba N.A. Study of the physicochemical properties of aminostyrene copolymers modified by plasma treatment. High Energy Chemistry, 2009, v.43, No.4, pp.324-329.
6. Ponomarev A.N., Vasilets V.N., Talroze R.V. Plazmokhimiicheskoe modifitsirovanie polimerov [Plasmochemical modification of polymers]. Khimicheskaya fizika [Chemical physics], 2002, v.21, No.4, pp.96-102. (In Russ.).
7. Thiry D., Konstantinidis S., Cornil J., Snyders R. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review. Thin Solid Films, 2016, v.606, pp.19-44.
8. Aybatov L.R., Orlov V.V., Polsky Yu.E., Khokhlov Yu.M. Analiz raboty impulsnogo generatora v sisteme predyonzatsii gazovykh smesey [Analysis of a pulse generator operation in gas mixtures pre-ionization system]. Radiotekhnika i elektronika [Radiotechnics and electronics], 1986, v.31, No.7, pp.1352-1357. (In Russ.).

References

1. Hegemann D., Nisol B., Watson S., Wertheimer M.R. Energy conversion efficiency in plasma polymerization. A comparison of low- and atmospheric-pressure processes. Plasma Processes and Polymers, 2016, v.13, iss.8, pp.834-842.
2. Bogoslov E.A., Danilaev M.P., Polsky Yu.E., Pudovkin M.S. Formirovanie polistirolnoy plenki v plazme gazovogo razryada atmosfernogo davleniya [Formation of polystyrene film in gas discharge plasma at atmospheric pressure]. Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2016, No.2, pp.23-27. (In Russ.).
3. Koshuro V.A., Nechaev G.G., Lyasnikova A.V. Vliaynie plazmennykh protsessov formirovaniya pokrytiy na strukturny i svoystva titana [Effect of plasma processes of coating formation on the structure and mechanical properties of titanium]. Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2015, №2, pp.35-41. (In Russ.).
4. Zyn V.I., Oparin V.B., Potapov V.K., Tuzov L.S. Prostranstvennoe raspredelenie polimerizatsionnykh protsessov v reaktore tleushchego razryada [Spatial distribution of polymerization processes in a glow discharge reactor]. Khimiya vysokikh energiy [High Energy Chemistry], 1989, v.23, No.3, pp.276-281. (In Russ.).
9. Entsiklopediya nizkotemperaturnoy plazmy. V.2. Generatsiya plazmy i gazovye razryady. Diagnostika i metrologiya plazmennykh protsessov [Encyclopedia of a low-temperature plasma. V.2. Plasma generation and gas discharges. Diagnostics and metrology of plasma processes]. Ed. V.E. Fortov. Moscow: Nauka Publ., 2000, 634 p. (In Russ.).
10. Yasuda H.K. Plasma polymerization. London: Academic Press, 1985, 432 p.
11. Kudryashov S.V., Perevezencev S.A., Ryabov A.Yu., Schegoleva G.S., Sirotkina E.E. Issledovanie produktov prevrashcheniya benzola v prisutstvii argona, vodoro-da i propan-butanovoy smesi v bariernom razryade [Investigation of benzene transformation products in presence of argon, hydrogen and propane-butane mixture in the barrier discharge]. Neftkimiya [Petrochemistry], 2012, v.52, No.1, pp.66-70. (In Russ.).
12. Spravochnik po kleyam [Handbook of adhesives]. Leningrad: Khimiya Publ., 1980, 304 p. (In Russ.).

Morphology of polymer film coatings produced in a barrier gas discharge at atmospheric pressure

Е.А. Богослов^{1,2}, М.П. Данилаев^{1,2}, Ю.Е. Польский^{1,2}, И.Р. Вакхитов³, А.И. Гумаров³,
И.В. Янилкин³, Л.Р. Тагиров^{2,3}

¹ Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – 10 K. Marx st., 420111 Kazan, Tatarstan, Russia
² Institute for Advanced Studies of the Tatarstan Academy of Sciences, 36a Levobulachnaya st., 420111 Kazan, Tatarstan, Russia
E-mail: bogoslov_kai@mail.ru; danilaev@mail.ru

³ Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya st., 420008 Kazan, Tatarstan, Russia
E-mail: iskvakhitov@gmail.com; amir@gumarov.ru; yanilkin-igor@yandex.ru; ltagirov@mail.ru

The technique of polymer films deposition from the barrier gas discharge plasma on top of dielectric substrates is developed. The film precursor is a monomer material highly dispersed in a transport plasma gas. The plasma formation of the continuous polymer film can be divided into two stages. The first stage is deposition of liquid monomer droplets with subsequent polymerization on the dielectric barrier surface resulting in growth of discontinuous film. It is found that the ratio of the droplets height to their lateral size is almost constant and for polystyrene it is equal to ~ 0.01 . The second stage is expansion of the droplets into islands and their coalescence into a continuous polymer film on the dielectric barrier surface. The polymer coating thickness and amount of the cross bonds essentially depend on the current density and concentration of the monomer in the transport discharge gas. The continuous polymer film, which is not contaminated with the monomer destruction products, can be obtained in the current density range (7 – 25 mA/cm²). Experiments with several monomers, like methylmethacrylate, styrene and acrylonitrile, have shown that the growth rate is maximal for monomers with oxygen-free molecules. At the same time, higher growth rate provides low cross-bond coatings, whereas to get high density of the cross-linked bonds one has to utilize low deposition rates. The minimal thickness, at which continuity of the film is achieved, increases when the monomer concentration in the plasma rises. In general, the coating thickness depends linearly with the discharge current density, the particular figures depend on the type and concentration of the monomer. The technological parameters are established and given for the three above mentioned monomers.

Keywords: polymer films, barrier discharge plasma.