

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НА СКОРОСТЬ РОСТА ФТОРПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКТАФТОРЦИКЛОБУТАНА

В.А. Стратанович, В.А. Шелестова, В.М. Макаренко,

Е.М. Толстопятов, Л.Ф. Иванов, Д.В. Брель

Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси,

ул. Кирова 32а, Гомель 246050, Беларусь, vitalystratanovich.mpri@gmail.com,

sheles_v@mail.ru, etolstopy@mail.ru, brel.dmitriy@mail.ru

Экспериментально, с помощью массочувствительных кварцевых датчиков исследованы закономерности влияния технологических факторов (скорости потока газа, давления в вакуумной камере, мощности силового каскада) на скорость роста тонких фторполимерных слоев, полученных полимеризацией октафторциклобутана в низкотемпературной емкостно-связанной плазме тлеющего разряда. Показано, что наиболее значительное влияние на скорость осаждения фторполимерных слоев оказывает мощность силового каскада и давление газовой среды. Исследовано влияние времени хранения плазмохимически модифицированных углеродных тканей на краевой угол смачивания. Гидрофобные свойства сохраняются в течение не менее 7 дней, как при хранении на воздухе, так и в герметичной упаковке, однако в первом случае наблюдается их более интенсивная (на 5-10 %) деградация.

Ключевые слова плазменная полимеризация; фторорганические соединения; фторполимерные слои; октафторциклобутан; скорость роста слоя; мощность силового каскада; краевой угол смачивания.

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL MODES ON THE GROWTH RATE OF FLUOROPOLYMER LAYERS DURING PLASMA POLYMERIZATION OF OCTAFLUOROCYCLOBUTANE

V.A. Stratanovich, V.A. Shelestova, V.M. Makarenko,

E.M. Tolstopyatov, L.F. Ivanov, D.V. Brel

V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus,

32a Kirov Str., 246050 Gomel, Belarus, vitalystratanovich.mpri@gmail.com, sheles_v@mail.ru,

etolstopy@mail.ru, brel.dmitriy@mail.ru

Experimentally, using mass – sensitive quartz oscillators, the regularities of the influence of technological factors (gas flow rate, pressure in the vacuum chamber, power cascade wattage) on the growth rate of thin fluoropolymer layers obtained by polymerization of octafluorocyclobutane in a low-temperature capacitively coupled glow discharge plasma were investigated. At low voltages on the generator, the growth rate of the polymerized layer practically does not change with a shift of the gas flow rate. It is shown that the most significant influence on the deposition rate of fluoropolymer layers is exerted by the power cascade wattage and the gas pressure. The effect of the storage time of plasma modified carbon fabrics on the contact angle is investigated. Hydrophobic properties persist for at least 7 days, both when stored in air and in sealed packaging, however, in the first case, their more intense (by 5-10 %) degradation is observed.

Keywords: plasma polymerization; organofluorine compounds; fluoropolymer layers; octafluorocyclobutane; layer growth rate; power cascade wattage; contact angle.

Введение

Применение плазменной полимеризации [1-3] в среде фторорганических соединений позволяет получать тонкие тефлоноподобные функциональные слои, которые, обладая антиадгезионными, диэлектрическими, антифрикционными

свойствами, находят широкое применение: от медицины [4] и микроэлектроники [5-7] до производства полимерных композиционных материалов с регулируемой адгезией наполнителя к фторполимерной матрице [8].

Важно признать тот факт, что многие механизмы конкурирующих процессов полимеризации и травления в плазме фторорганических соединений к настоящему моменту времени довольно хорошо изучены [9-14]. Однако, параметры протекания процесса формирования функциональных слоев из активной газовой фазы сильно зависят как от геометрии реактора, характеристик генератора плазмы, которые могут быть условно постоянными, так и от ряда других факторов (мощность силового каскада, скорость потока мономера и его давление), которые активно регулируются операторами. Широкое многообразие возможных комбинаций режимов, а также влияние их на свойства получаемых функциональных слоев в процессах плазменной полимеризации является актуальной научно-прикладной задачей. В частности, существует необходимость оптимизации процесса получения фторполимерного покрытия на углеродных тканях, которые в измельченном виде служат наполнителями фторопласта-4 и фторкаучуков [8].

Целью работы является исследование влияния технологических режимов на закономерности формирования тонких фторполимерных слоев из активной газовой фазы октафторциклобутана для поверхностного модифицирования углеродных волокон.

Материалы и методы исследования

Плазмохимическую обработку проводили на лабораторной и опытно-промышленной установках, оснащенных идентичными по конструкции электродными коробками и генераторами плазмы [15, 16].

В качестве реакционного газа использовали октафторциклобутан (фреон R318, ОФЦБ). Вакуумные камеры установок откачивали до давления остаточного воздуха не более 5 Па, напряжение питания на генераторе плазмы $U_{\text{пит}}$ регулировали в диапазоне 90-160 В, скорость расхода ОФЦБ - v - регулировали с помощью си-

стемы напуска «СНА-2» в диапазоне 0.1-0.5 л/мин.

Для измерения электрических характеристик использовали мультиметр DM-300 и осциллограф «Актаком ADS-2121М», с помощью которого фиксировали амплитудные и временные параметры сигнала генератора плазмы, а также показатели среднеквадратичных значений напряжения и силы тока, необходимые для оценки мощности.

При изменении напряжения питания генератора изменяется активная мощность силового каскада. Электрическая мощность силового каскада генератора $P_{\text{ск}}$ при различном напряжении питания $U_{\text{пит}}$ приведена в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость мощности силового каскада генератора от напряжения питания

Напряжение питания генератора ($U_{\text{пит}}$), В	70	80	90	100	110
Мощность силового каскада ($P_{\text{ск}}$), Вт	25	30	38	48	54
Напряжение питания генератора ($U_{\text{пит}}$), В	120	130	140	150	160
Мощность силового каскада ($P_{\text{ск}}$), Вт	67	81	97	118	133

Фторполимерные слои формировали на поверхности углеродных лент ЛО-1-12Н/160 производства ОАО «СветлогорскХимволокно» (Беларусь).

Для контроля толщин формируемых слоев фиксировалось изменение частоты колебаний кварцевых резонаторов Elzet НС-49U с базовой частотой $f_0 = 4$ МГц [17-19].

Краевые углы смачивания (КУС) поверхности углеродных лент тестовыми жидкостями: глицерином ЧДА по ГОСТ 6259-75 и дистиллированной водой фиксированного объема (10 мкл) измеряли с помощью оптического микроскопа типа МИР-2, оснащенного видеоокуляром *ToupCam SCMOS 02000KPA*, связанным с ПК. Обработка изображений капель жидкостей, а также расчёт углов смачивания

осуществлялась с помощью программного комплекса «ImageJ» с использованием плагинов *Contact angle* и *Drop analysis*.

Результаты и их обсуждение

Получены зависимости скорости роста фторполимерных слоев от скорости потока реакционной газовой смеси (Рис. 1). Можно заключить, что при малых напряжениях на генераторе скорость роста полимеризованного слоя практически не изменяется с изменением скорости потока газа.

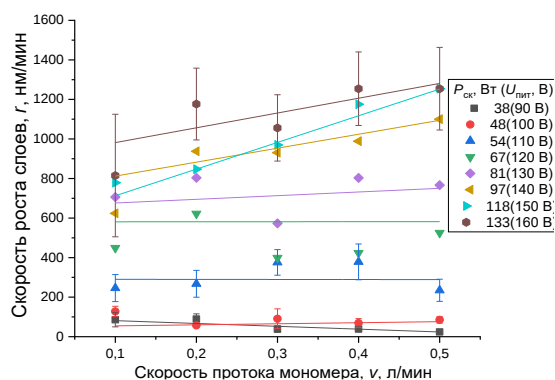


Рис. 1. Зависимость скорости роста фторполимерного слоя (r) от скорости потока газа (v) при разных значениях мощности силового каскада ($P_{ск}$) (напряжения питания генератора ($U_{пит}$)).

При незначительном увеличении напряжения и, как следствие, мощности силового каскада (от 38 до 67 Вт), происходит увеличение скорости роста слоя, но характер зависимости от скорости потока газа не меняется.

При дальнейшем увеличении мощности в диапазоне 81...133 Вт проявляется влияние скорости потока плазмообразующего газа: с его повышением наблюдается линейное увеличение скорости роста слоев. Такой характер зависимостей может быть объяснен тем, что увеличение мощности, приводит к увеличению фрагментации молекул ОФЦБ, росту количества активных радикалов, ионов и, как следствие, более интенсивному осаждению полимера. Однако разнообразие активных компонентов плазмы вызывает нестабильность процесса и значительные разбросы значений толщины осаждаемого слоя. При низкой мощности в полимери-

зации участвуют более крупные фрагменты молекул ОФЦБ, что обуславливает стабильность и низкую скорость роста покрытия. Так, по данным [20], степень диссоциации молекул ОФЦБ круто снижается с повышением давления и снижением мощности разряда.

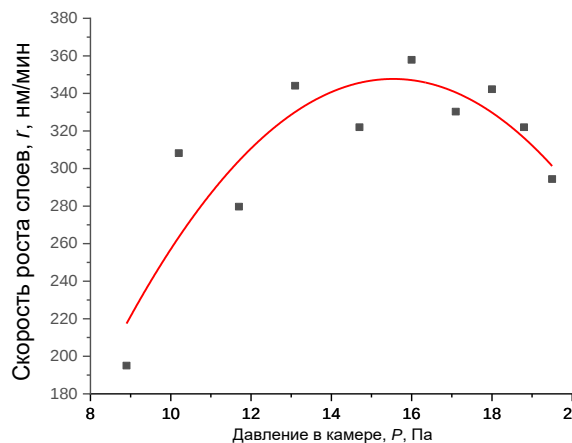


Рис. 2. Зависимость скорости роста слоя (r) от давления газа (P) в камере при $P_{ск}=54$ Вт.

В целом повышение расхода газа приводит к увеличению концентрации активных компонентов плазмы, число вступающих в реакцию частиц растет, что при прочих постоянных факторах приводит к увеличению скорости роста полимерного слоя.

Зависимость скорости роста осаждаемых слоев от давления носит экстремальный характер (Рис. 2). Существует оптимальный интервал давлений (12...18 Па) для наиболее эффективного получения фторполимерного слоя.

Визуально заметно, что при росте давления в вакуумной камере изменяется объем и интенсивность горения разряда, что увеличивает отношение количества полимера, осаждающегося на поверхностях к общему количеству образовавшегося в плазме полимера (степени конверсии), что и объясняет возрастание скорости роста. Снижение давления в системе приводит к частичному выходу разряда за пределы реакторной коробки, что снижает степень конверсии и, как следствие, скорость роста слоев.

Таким образом, можно заключить, что наиболее значительное влияние на ско-

рость осаждения фторполимерных слоев оказывают энергетические параметры электрического разряда (мощность силового каскада) и давление газовой среды. Наиболее простым и в то же время достаточно надёжным для технологических применений методом регулирования энергетических режимов процесса является изменение напряжения питания силового каскада генератора плазмы.

С практической точки зрения заслуживает внимания исследование стойкости полученного фторполимерного покрытия на углеродных материалах. Исследовано влияние времени хранения плазмохимически модифицированных углеродных тканей на их КУС. Эксперимент проводили для двух условий хранения: на воздухе и в герметичном пакете).

Установлено, что КУС снижается со временем хранения. При этом очевидно, что данные зависимости для воды и глицерина имеют практически одинаковую форму. При хранении на воздухе наблюдается более быстрое снижение угла смачивания, за которое может быть ответственен кислород воздуха, вступающий, по видимому, во взаимодействие со сформированным фторполимерным слоем с образованием карбоксильных и гидроксильных групп.

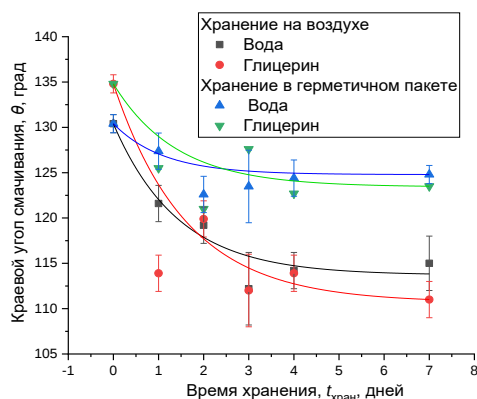


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания углеродной ленты водой ($\theta_{\text{вод.}}$) и глицерином ($\theta_{\text{глиц.}}$) от времени хранения ($t_{\text{хран}}$).

Заключение

На эффективность осаждения фторполимерных слоев плазменной полимеризацией октафторциклобутана оказывают

влияние параметры электрического разряда, а также скорость потока и давление плазмообразующего газа. При малых напряжениях на генераторе скорость роста полимеризованного слоя практически не изменяется с изменением скорости потока газа и линейно увеличивается при дальнейшем повышении мощности силового каскада. Давление плазмообразующего газа должно составлять 12...18 Па.

Гидрофобные свойства углеродных лент, модифицированных из активной газовой фазы ОФЦБ сохраняются как минимум в течение 7 дней при хранении как в герметичной упаковке, так и на воздухе. Однако при хранении в герметичной упаковке интенсивность деградации гидрофобных свойств (краевого угла смачивания) ниже на 5-10%.

Исследования выполнены в рамках задания 4.2.2 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Библиографические ссылки

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. Москва: Мир; 1988. 376 с.
2. Максимов А.И. Плазмохимия неравновесных процессов. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун. 2010. 114 с.
3. Van Os M.T. Surface modification by plasma polymerization: film deposition, tailoring of surface properties and biocompatibility. Twente. Universiteit Twente. 2000. 146 с.
4. Vassallo E., et al. Bactericidal performance of nanostructured surfaces by fluorocarbon plasma. *Materials Science and Engineering: C*. 2017; 80(1): 117-121.
5. Амиров И.И. Плазменные процессы формирования высокоаспектных структур для микро-и наномеханических устройств: дис. 2010.
6. Запевалин А.И. Обзор газовой химии, используемой для плазмохимического травления Si, SiO₂ и Si₃N₄. *Современные научные исследования и инновации* 2014; 6(1): 1-2.
7. Сильницкая О.А. Исследование и разработка многофункциональных наноструктурированных барьерных слоев на основе фторуглеродных пленок. Москва. 2017.
8. Шелестова В.А. Конструкционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и модифицированных углеволокон : дис. 2002.

9. Зименко А.И. Газофазные превращения и полимеризация перфтороциклобутана в ВЧ-разряде пониженного давления: дис. 1994.
10. Stepanov S. Absolute number density and kinetic analysis of CF, CF₂ and C₂F₄ molecules in pulsed CF₄/H₂ RF plasmas : дис. 2010.
11. Nelson C. T. Gain and loss mechanisms in fluorocarbon plasmas. *The University of Texas at Dallas* 2010; 30(2): 8-21.
12. Sant S. P. et al. Chemistry in long residence time fluorocarbon plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2009; 27(2): 193-208.
13. Le Dain G. et al. Multiscale approach for simulation of silicon etching using SF₆/C₄F₈ Bosch process. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2017; 35(3): 100-113.
14. Москвин Д. И. Исследование димеризации и полимеризации перфтормономеров при высоких давлениях: дис. 2007.
15. Гракович П.Н., Толстомятов Е.М., Иванов Л.Ф., Шелестова В.А., Макаренко В.М., Стратанович В.А. Установка для плазмохимической обработки углеродных тканей. IX Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии // XVI Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ (13 – 17 сентября 2021 г., Иваново, Россия): сборник трудов / Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т. Иваново, 2021. 101 с.
16. Стратанович В.А., Иванов Л.Ф., Гракович П.Н., Макаренко В.М., Ломач В.А. Лабораторная установка для плазмохимической обработки волокнистых материалов. Материалы XIV международной научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий». Казань, 2-4 ноября 2022 г.
17. Майселл Л., Гленг Р. Технология тонких пленок: справочник, Т. 2. Москва: Сов. Радио, 1977. 664 с.
18. Sauerbrey G. The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing. *Z. Phys.* 1959; 155: 206-222.
19. Zhang Y., Chen D. Multilayer integrated film bulk acoustic resonators. Springer Science & Business Media, 2012. 150 p.
20. Shu-Xia Zhao, Yu-Ru Zhang, Fei Gao, You-Nian Wang, Annemie Bogaerts. *J. App. Phys.* 2015. 117(15): 33-49.