

УДК 661.682:66.088

ПОЛУЧЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОЛИКАРБОНАТА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Биль А.С., аспирант гр. 3361101/90301, IV курс
Научный руководитель: Александров С.Е., д.х.н., профессор
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
г. Санкт-Петербург

В настоящее время актуальной задачей является модификация свойств поверхности полимерных материалов с целью ее упрочнения, повышения устойчивости к износу и царапанию. В частности, эта задача является острой для сферы производства различных механизмов и оптических деталей машин из поликарбоната [1]. Этот легкий, дешевый и удобный в обработке материал широко распространен в данных отраслях, однако обладает рядом недостатков, связанных с его механической прочностью, неустойчивостью под воздействием ультрафиолета и относительной мягкостью поверхности. Кроме того, поликарбонат имеет низкую термическую устойчивость, деформируясь при нагревании до 130 °С [2].

Для защиты поверхности полимеров применяют пленки различного состава, включая комбинированные многослойные покрытия [3]. Одним из наиболее перспективных для защиты от механических повреждений покрытий для деталей из поликарбоната являются кремнеземоподобные тонкие пленки состава $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$. Такие покрытия являются прозрачными в видимой области спектра, прочными и твердыми. Среди различных кремнийорганических соединений, которые могли бы быть использованы для получения таких покрытий, тетраэтоксисилан (ТЭОС) является одним из наиболее предпочтительных реагентов, поскольку содержит в своем составе четыре атома кислорода, приходящиеся на один атом кремния. Таким образом, молекула изначально содержит достаточно кислорода для формирования кремний-кислородного каркаса оксидной пленки, в отличие, например, от гексаметилдисилоксана, октаметилциклотетрасилоксана, гексаметилдисилазана и других распространенных реагентов.

Перспективным методом нанесения покрытий на поликарбонат является плазмохимическое осаждение [4], поскольку данная технология является низкотемпературной и не приводит к разрушению поликарбоната в процессе его обработки, а также позволяет получать пленки высокого качества [5]. Проведение плазмохимического осаждения при атмосферном давлении является экономически более выгодным по сравнению с технологиями, использующими вакуумное оборудование. Поэтому задачей данной работы было предложить методику плазмохимического осаждения при атмосферном дав-

лении упрочняющих покрытий на поликарбонат и проанализировать влияние данных покрытий на микротвердость поверхности изделия и ее устойчивость к внешним механическим воздействиям.

Принципиальная схема реактора, использовавшегося в данной работе, показана на рисунке 1. Камера представляет собой вертикально расположенную кварцевую трубку с холодными стенками, в которой соосно размещены два электрода. Газовая смесь подается сверху. Верхний электрод изготовлен из стальной сетки, которая способствует беспрепятственному попаданию смеси газов в зону разряда. Разряд возбуждается в межэлектродном зазоре высотой 5 мм с помощью высоковольтного (до 9 кВ) генератора низкой частоты (28 кГц). Края сетки изолированы фторопластовым кольцом, чтобы предотвратить появление дугового разряда. Изогнутая верхняя часть сетки служит в качестве электрического контакта между плоской сеткой и стержнем для избежания возникновения локального возмущения разряда вблизи места крепления стержня. Нижний электрод заземлен и покрыт слоем диэлектрика: кварцевой пластиной толщиной 2 мм. Внутри нижнего электрода расположен нагревательный элемент резистивного типа, обеспечивающий поддержание температуры подложек в диапазоне 50-250 °С. Подложки размещались непосредственно на диэлектрической пластине, находясь во время осаждения в зоне горения разряда.

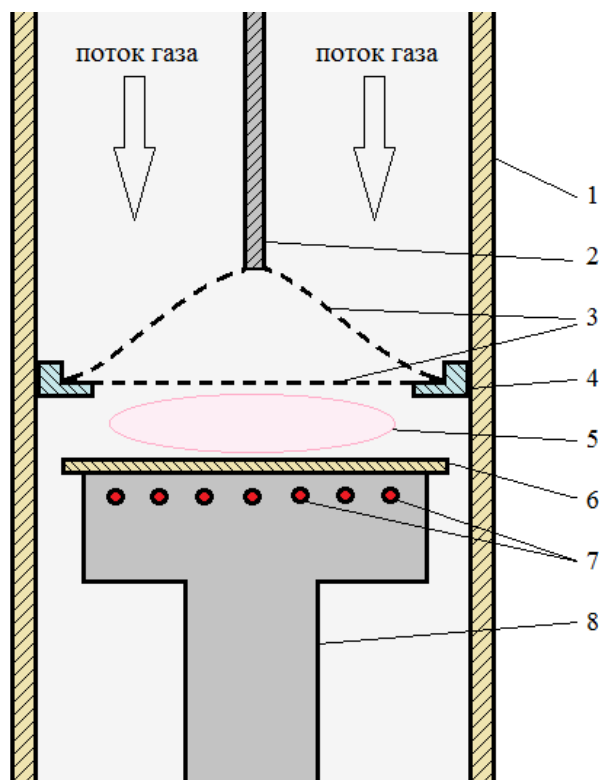


Рисунок 1 – Схематическое изображение реакционной камеры: 1 – кварцевые стенки, 2 – держатель верхнего электрода, 3 – сетчатый верхний электрод, 4 – изолирующее кольцо, 5 – область разряда, 6 – диэлектрик (кварц-

цевая пластина), 7 – нагреватель резистивного типа, 8 – нижний заземленный электрод

Газораспределительная схема установки приведена на рисунке 2. Основной поток гелия (марка 6.0, ООО «ТД «КЛИМ») с расходом 1,6 л/мин подается в реактор по магистрали, перекрываемой клапаном "Кл1", через ротаметр. Регулятором расхода газа (модель РРГ-9М, ПКГ «Гранат») задается поток гелия через испаритель барботажного типа, из которого пары жидкого реагента ТЭОС (ос.ч. 14-5, ЗАО «Экос-1»), поступает в реактор. Температура реагента в испарителе поддерживается постоянной при помощи термостата, подающего воду заданной температуры во внешний контур испарителя. Байпасный канал, перекрываемый клапаном "Кл4", позволяет осуществлять продувку магистрали до и после подачи реагента. Выхлоп организован при помощи гидрозатвора, препятствующего проникновению внешней атмосферы в реактор обратным ходом.

Эксперименты по получению упрочняющих покрытий из ТЭОС на поликарбонате проводились при температуре пьедестала 110 °С и парциальном давлении ТЭОС 66 Па с варьированием продолжительности осаждения от 10 до 30 минут. В качестве подложек в экспериментах использовался литой поликарбонат толщиной 2 мм.

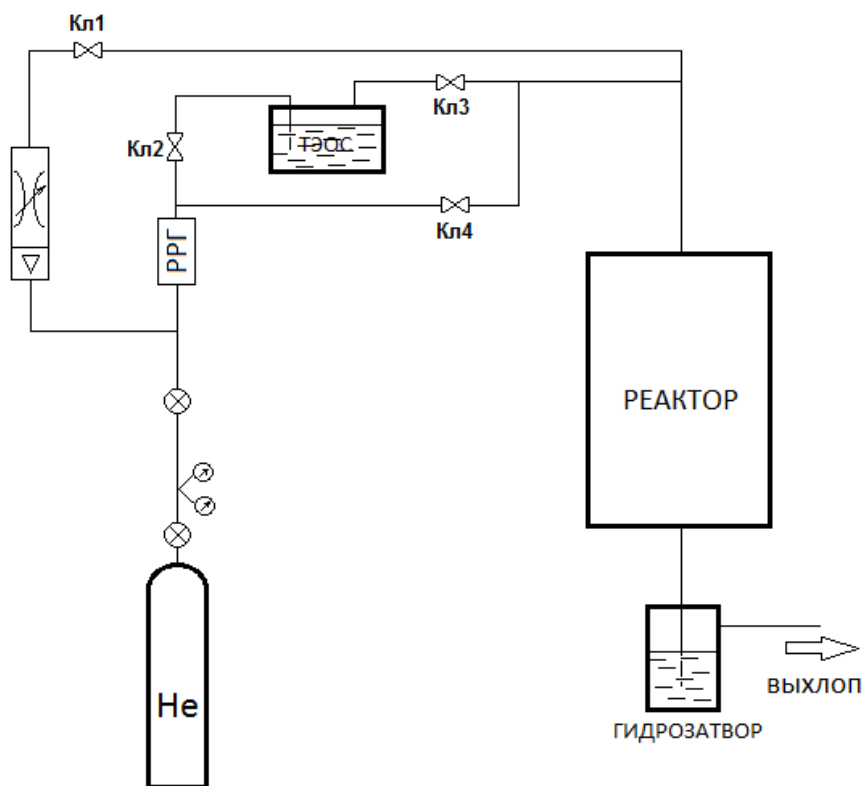


Рисунок 2 – Газораспределительная схема установки по получению пленок из ТЭОС на поликарбонате

Полученные в результате проведенных экспериментов покрытия были изучены с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии (ФСМ-1201, ООО «Мониторинг»), эллипсометрии (ЛЭМ-3М с гелий-неоновым лазером 632,8 нм, АО «ФОЗ»), стандартизированного карандашного метода определения устойчивости к царапанию [6]. Также была определена устойчивость к истиранию качением при 50 проходах абразивным кругом с нагрузкой 2 кг методом оценки оптического пропускания, измеренного на длине волны 750 нм, при помощи спектрофотометра СФ-26 и определена микротвердость композиций "поликарбонат-покрытие", а также самих покрытий на ПМТ-3 по методике, описанной в [7]. Для возможности проведения ИК спектроскопии в реактор одновременно с подложками из поликарбоната закладывался кристалл KBr, прозрачный в ИК диапазоне, толщина которого совпадала с толщиной поликарбонатных подложек.

Измерение толщины полученных покрытий показало ее однородность по площади подложки в пределах 10%. Скорость роста во всех экспериментах по продолжительности осаждения была стационарной и составляла $17,5 \pm 0,5$ нм/мин. Показатель преломления покрытий, вычисленный на основе результатов эллипсометрических измерений, был также примерно одинаков: $1,46 \pm 0,01$, что близко к значению показателя преломления диоксида кремния стехиометрического состава [8]. При этом результаты измерения пропускания покрытий на длине волны 750 нм показали, что покрытия являются просветляющими относительно чистого поликарбоната, что может оказаться привлекательным для ряда применений в оптике.

ИК анализ состава покрытий показал, что все спектры содержат ярко выраженную полосу поглощения валентных колебаний Si–O–Si с максимумом около 1060 см^{-1} [9]. При продолжительности осаждения 20 минут и выше на спектрах появляются полосы поглощения в области $3100\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$, как видно из рисунка 3. Эти полосы поглощения соответствуют колебаниям связей в группировках CH_x [9]. При осаждении в течение 10 минут их количество ниже предела обнаружения данным методом.

Содержание группировок CH_x в пленке при увеличении продолжительности осаждения растет, а количество связей кремний-кислород уменьшается, что иллюстрирует изменение отношения интегральных интенсивностей соответствующих полос поглощения, показанное на рисунке 4. Увеличение содержания углерод-водородных фрагментов при большей продолжительности осаждения, вероятно, связано с тем, что значительное их количество успевает проникнуть и остаться в образующихся в пленке порах. Доля связей кремний-кислород в пленке с увеличением продолжительности осаждения, соответственно, уменьшается по отношению к толщине покрытия.

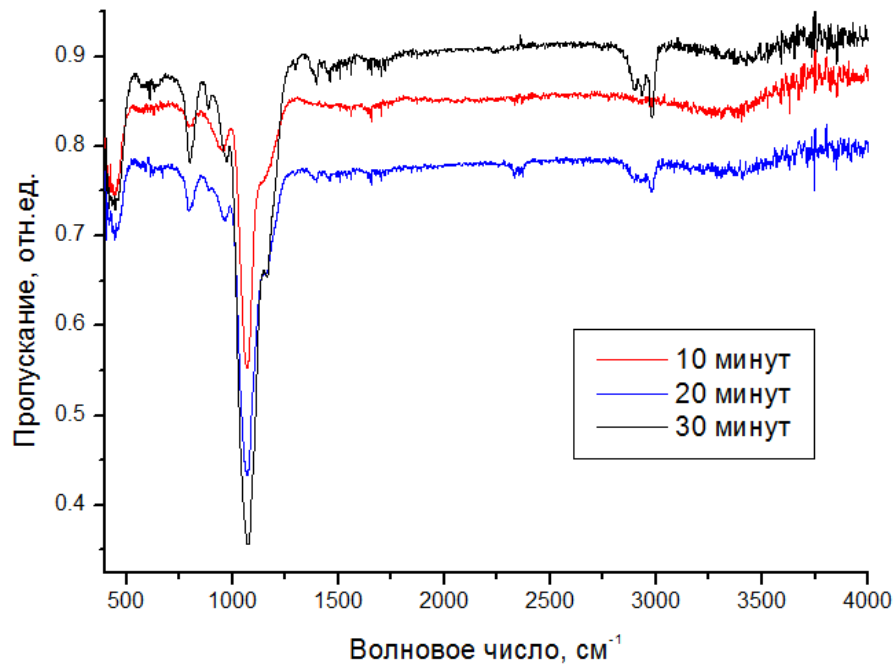


Рисунок 3 – ИК спектры пропускания пленок, полученных в результате процессов осаждения различной продолжительности

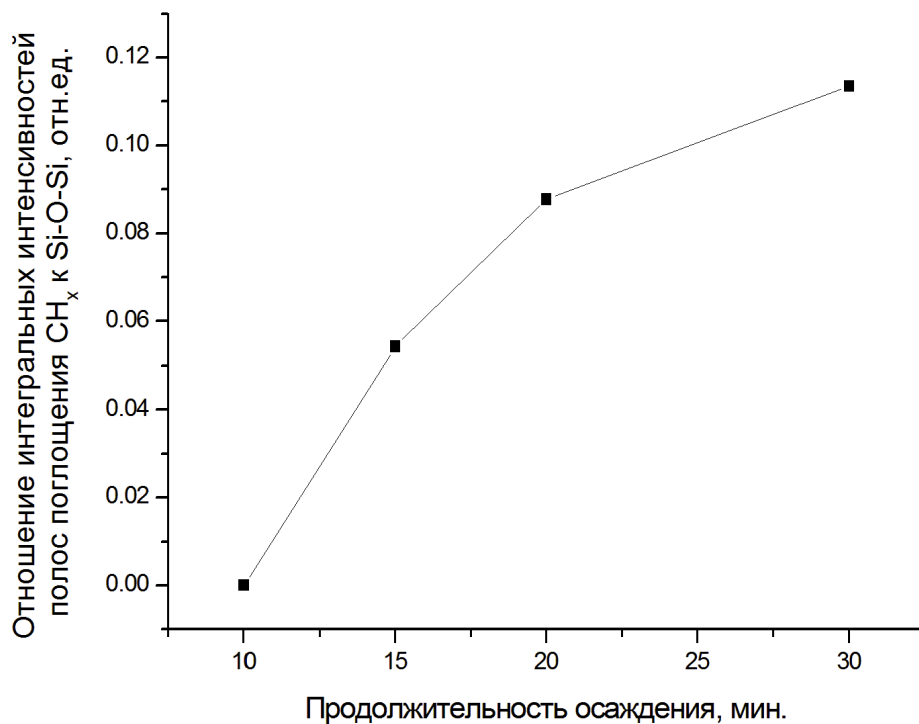


Рисунок 4 – Зависимость величины отношения интегральной интенсивности полосы поглощения при 3100–2800 см⁻¹, соответствующей колебаниям

связей в C–N_x группировках, к интегральной интенсивности полосы поглощения с максимумом при 1060 см⁻¹, соответствующей колебаниям связи Si–O–Si, от времени осаждения покрытий

Для определения устойчивости к царапанию были использованы карандаши с градацией твердости от В до 6Н при нагрузке на грифель в точке касания с покрытием 42 г. При этом карандаш В соответствовал устойчивости к царапанию чистого поликарбоната без покрытия. Результаты испытания покрытий, полученных при различной продолжительности осаждения, можно увидеть в таблице 1. Как видно из полученных результатов, тонкие пленки, осажденные даже в течение 10 минут (170 нм), повышают устойчивость поликарбонатной поверхности к царапанию на 4 единицы. А пленки толщиной 540 нм улучшают этот показатель на 6 единиц.

Таблица 1 – Устойчивость к царапанию поверхности поликарбоната с покрытием и без

| Толщина покрытия на поверхности поликарбоната, нм | Устойчивость к царапанию, единицы твердости карандаша |
|---|---|
| 0 | В |
| 170 | 3Н |
| 270 | 3Н |
| 350 | 5Н |
| 540 | 5Н |

Измерения на ПМТ-3 позволили определить микротвердость чистого поликарбоната, равную 13 кгс/мм². Это значение оказалось очень близким к величине микротвердости поликарбоната, определяемой ГОСТом [10], – 12,6 кгс/мм². Микротвердость композиции “поликарбонат-покрытие” с пленкой толщиной 540 нм увеличивается на 25% и составляет 16,3 кгс/мм². При этом вычисленная микротвердость такого покрытия, полученного за 30 минут осаждения при описанных выше условиях, составляла 24,4 кгс/мм², что почти в два раза выше, чем микротвердость чистого поликарбоната.

Опыты по истиранию абразивным кругом показали, что покрытие, полученное осаждением в течение 30 минут, улучшает устойчивость поверхности поликарбоната к данному виду механического воздействия в 1,4 раза.

Как видно из полученных результатов, кремнеземоподобные тонкие слои, осажденные на поверхность поликарбоната предложенным методом, существенно улучшают ее устойчивость к царапанию и истиранию. Микротвердость композиции “поликарбонат-покрытие” также становится выше. Таким образом, можно сделать вывод о том, что разработанная методика плазмохимического низкотемпературного осаждения кремнеземоподобных слоев при атмосферном давлении может быть успешно использована для продления

срока эксплуатации различных деталей машин и механизмов, выполненных из поликарбоната.

Список литературы:

1. Shi Y. et al. Insight into chain scission and release profiles from photodegradation of polycarbonate microplastics // *Water Research*. – 2021. – Т. 195. – С. 116980.
2. Белов, П. С. Основы технологии нефтехимического синтеза / П. С. Белов. – Москва: Химия, 1982. – 282 с.
3. Ebert D., Bhushan B. Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO₂, ZnO, and ITO nanoparticles // *Langmuir*. – 2012. – Т. 28. – №. 31. – С. 11391-11399.
4. Massines F. et al. Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology: status and challenges for thin film deposition // *Plasma Processes and Polymers*. – 2012. – Т. 9. – №. 11-12. – С. 1041-1073.
5. Hilt F. et al. Efficient flame retardant thin films synthesized by atmospheric pressure PECVD through the high co-deposition rate of hexamethyldisiloxane and triethylphosphate on polycarbonate and polyamide-6 substrates // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Т. 8. – №. 19. – С. 12422-12433.
6. Standard A. et al. Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test // D3363–20. – 2020. – С. 3363-20.
7. Определение твердости нанопокровий / Ю.А. Быков, С.Д. Карпухин, В.М. Полянский. – Москва : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010. – 32 с.
8. Peña-Rodríguez O. et al. Refractive index changes in amorphous SiO₂ (silica) by swift ion irradiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2012. – Т. 277. – С. 126-130.
9. Применение спектроскопии в химии : пер. с англ. / А. Дункан, В. Горди, Н. Джонс [и др.] ; под ред. В. Веста. Москва : Изд-во иностранной литературы, 1959. 659 с. : ил.
10. ГОСТ 4670–77. Пластмассы. Определение твердости: утвержден и введен в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 24.10.91 N 1646: дата введения 1993-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200020721> (дата обращения: 30.03.2023). – Текст: электронный.