УДК 544.72+539.23+539.611+539.612

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ЭПОКСИАМИННЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ СПИН-КОУТИНГА

© 2020 г. И. Н. Сенчихин^{1,} *, А. В. Зайцева¹, В. А. Захарова¹, Т. В. Харитонова¹, Е. С. Жаворонок²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия ²МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия *e-mail: isenchikhin@gmail.com Поступила в редакцию 28.04.2020 г. После доработки 03.05.2020 г. Принята к публикации 06.05.2020 г.

Изучены основные факторы, влияющие на качество тонких пленок, получаемых методом спин-коутинга из термореактивных стехиометрических эпоксиаминных смесей. Показано, что на кремниевых подложках из 0.025 мас. % раствора стехиометрической смеси эпоксидного олигомера и амина в толуоле формируются пленки толщиной 2.5–3.0 нм. Созданы многослойные полимерные покрытия общей толщиной до 40 нм из последовательно нанесенных частично отвержденных эпоксиаминных слоев. Толщина этих покрытий линейно возрастает с увеличением числа слоев, при этом их поверхностная энергия уменьшается. Выявленные особенности могут быть положены в основу создания многослойных полимерных покрытий с изменяющимися по толщине свойствами.

DOI: 10.31857/S002329122005016X

введение

Одним из перспективных научных направлений в настоящее время является создание и исследование двумерных систем - тонких полимерных пленок. Интерес к ним обусловлен не только принципиально новыми свойствами по сравнению с объемными материалами, но и широкими возможностями их применения в современной технике. Тонкие пленки могут использоваться в качестве мембран [1-4], сенсоров [5-8] и позитивных фото- и электронорезистов [9, 10], для изготовления оптических волноводов [11] и изделий с нелинейными оптическими эффектами [12, 13]. Интересным подходом к направленной модификации свойств изделий является получение многослойных полимерных композитов, сформированных из последовательно нанесенных тонких слоев полимера [14].

Множество исследований посвящено тонким пленкам на основе термопластов: полиакрилатов и полиметакрилатов [9, 15], поливинилового спирта и его эфиров [9], полиорганосилоксанов [9] и других синтетических полимеров. Большой интерес вызывают тонкослойные структуры из полипептидов и полисахаридов [9], моделирующие биологические мембраны.

В то же время, новым и весьма актуальным направлением в области создания тонких пленок является их формирование из термореактивных систем, что подразумевает протекание химических процессов. Это расширяет возможности варьирования свойств пленок и, согласно [16], повышает их стабильность в условиях эксплуатации. К таким объектам можно отнести, например, тонкие пленки на основе полиимидов, акрилатов или эпоксидных систем. В первом случае тонкую пленку формируют из преполимера, с последующей имидизацией и образованием полиимида [1, 9], а во втором химический процесс реализуется за счет полимеризации мономера [18, 19]. Варианты формирования эпоксидных тонких пленок более многочисленны, в том числе, из-за хорошей растворимости многих отвердителей эпоксидных олигомеров (ЭО) в воде. Это позволяет применять для их формирования метод Ленгмюра-Блоджетт. Известны работы по получению сшитых эпоксиаминных монослоев из смесей дианового ЭО с триэтилентетрамином на поверхности воды [20, 21] или из монослоя ЭО на

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ

Олигомер	<i>М</i> _n , Да	<i>f</i> эп/ <i>f</i> _{NH}	п	η, мПа с		$T^{\circ}C(w^{+} = 10 \text{ град/униц})$
				при 20°С	при 60°С	
Epikote 828	376	1.99/-	0.12	46.06×10^{3}	0.41×10^{3}	-18.0
Jeffamine D-230	230	-/3.99	2.7	10.7	5.1	-73.0

Таблица 1. Свойства олигомеров, использованных для создания тонких пленок

*M*_n – среднечисловая молекулярная масса.

*f*_{ЭП}, *f*_{NH} – значения функциональности по эпоксидным и аминогруппам соответственно.

n -среднее число звеньев в молекуле.

η – коэффициент динамической вязкости.

*T*_g – температура стеклования.

поверхности водного раствора отвердителя (триэтилентетрамина [17] или 12-фосфорновольфрамовой кислоты [16, 19, 21]). Однако согласно [16, 20, 21] между молекулами воды и ЭО и/или отвердителя имеет место химическое взаимодействие, что вносит серьезные изменения в структуру сетки. Менее инвазивным подходом можно считать формирование сшитых тонких эпоксидных пленок путем нанесения эпоксиаминной системы на вращающуюся подложку (так называемый спинкоутинг, spin-coating) [22, 23].

Важной особенностью тонких эпоксиаминных пленок, получаемых разными методами, повидимому, является их гетерогенный характер. Так, в [19] отмечено выделение части отвердителя в отдельную фазу в эпоксиаминной пленке Ленгмюра—Блоджетт. Авторы [23], получавшие образцы методом спин-коутинга, отмечают наличие двух температур стеклования (T_g) для тонкой эпоксиаминной пленки со значительным избытком аминного отвердителя, тогда как для квазистехиометрической системы зафиксирована только одна T_g . В [24] разделение фаз связывают с размороженной подвижностью молекул компонентов при $T > T_g$ или влиянием рельефа поверхности подложки, а в [25] — с сегрегацией амина на границе с воздухом. Выделение отвердителя в отдельную фазу в значительной мере препятствует формированию регулярной эпоксиаминной сетки, поэтому для снижения вероятности проявления этого эффекта необходимо, прежде всего, использовать исходные олигомеры в строго стехиометрическом соотношении. Однако помимо этого условия на качество тонких пленок могут влиять и многие другие факторы, среди которых наиболее существенными являются природа подложки и условия нанесения на нее термореактивной смеси олигомеров. В связи с этим целью настоящей работы было выявление факторов, влияющих на качество эпоксиаминных тонких пленок, и получение как отдельных ультратонких пленок, так и многослойных полимерных систем на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие эпоксиаминные пленки получали из смесей ЭО Ерікоte 828 (І, Нехіоп, США) и аминного отвердителя — олигооксипропилендиамина (ІІ, Huntsman Corp., США). Ключевые свойства этих олигомеров приведены в табл. 1.



Ерікоte 828 перед смешением с отвердителем термостатировали в течение 3 ч при 60°С для плавления возможно присутствующих кристал-

литов. Эпоксиаминные смеси готовили механическим смешением стехиометрических количеств ЭО и отвердителя при комнатной температуре с

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020

последующим вакуумированием для удаления пузырьков воздуха.

В качестве подложек для формирования пленок использовали пластины механически шлифованного алюминия и кремния КДБ-100, покрытые слоями естественных оксидов, и слюды, а также покровные стекла для микропрепаратов. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) показала. что шероховатость поверхностей кремния, стекла и слюды составляла менее 1 нм; это позволяло использовать их для создания ультратонких покрытий толщиной в несколько нанометров. Поверхность шлифованного алюминия по данным АСМ имела развитый рельеф с перепадом высот в десятки нанометров, поэтому алюминиевые подложки использовались нами для формирования покрытий большей толщины (от сотен нанометров до нескольких микронов). Выбор метода предварительной очистки подложки зависел от ее типа. Поверхность слюды подготавливали стандартным образом – путем снятия верхних слоев с помощью клейкой ленты. Поверхности стекла и алюминия последовательно обрабатывали раствором моющего средства Fairy, ацетоном, затем промывали деионизованной водой и высушивали при 25°C в течение не менее 10 мин. Поверхность кремния последовательно обрабатывали раствором моющего средства Fairy, ацетоном и нагретой до появления пузырьков свежеприготовленной хромовой смесью в течение 10-20 мин, а затем промывали деионизованной водой и высушивали в таких же условиях.

Тонкие пленки формировали из растворов стехиометрической смеси ЭО и отвердителя в толуоле (х.ч.) или ацетоне (х.ч.) с концентрацией диапазоне от 0.025 до 2 мас. % методом спин-коутинга на установке SM-180 (Sawatec AG, Швейцария). Предварительные эксперименты позволили установить, что наиболее качественные тонкие пленки формируются при скорости вращения подложки 5000 об./мин в течение 5 мин после нанесения на нее смеси ЭО и отвердителя. Затем удаляли растворитель и отверждали пленки, помещая подложку с тонкой пленкой в термошкаф, нагретый до 60°С. Определенной проблемой при этом является выбор времени отверждения. Сведения о влиянии толщины пленки на скорость химического взаимодействия между ЭО и амином, а, значит, и время отверждения, весьма противоречивы. Так, согласно [16] в тонком слое Ленгмюра-Блоджетт реакции протекают значительно быстрее, чем в блочном образце, и этот вывод находится в соответствии с данными работы [26], где отмечено снижение степени конверсии эпоксидных групп в объеме эпоксиаминной системы по сравнению с ее поверхностью, контактирующей с воздухом. С другой стороны, по данным [27] с уменьшением толщины эпоксиаминной пленки скорость отверждения, наоборот,

уменьшается; такой же результат дает и моделирование этих систем методами молекулярной динамики [28]. Поэтому для обеспечения контролируемого отверждения эпоксиаминных систем мы в качестве первого приближения воспользовались собственной схемой расчета условий отверждения по TTT-диаграммам (TTT – time-temperature-transformation) [29]. Такой режим, повидимому, не является оптимальным для тонких пленок, но позволяет получать слои с ориентировочно известной степенью отверждения.

Для получения многослойных полимерных покрытий отверждение предыдущего слоя останавливали при достижении расчетной степени превращения 40% путем прекращения нагрева подложки с пленкой. Систему охлаждали до комнатной температуры. Затем наносили следующий слой и повторяли процедуру. Таким способом получали многослойные покрытия, содержащие до 17 полимерных слоев.

Исследования отвержденных тонких пленок и многослойных полимерных покрытий проводили методами ACM и тензиометрии.

АСМ-эксперименты проводили на микроскопе Multimode V (Veeco, США) на воздухе при комнатной температуре. Обработку результатов измерений и построение профилей поверхности образцов осуществляли с использованием программного комплекса Nanoscope 7.0. Морфологию поверхности исследовали в контактном и в полуконтактном режимах с использованием в первом случае кремниевых кантилеверов НА NC (Tipsnano, Россия) и TESP (Bruker, CША), а во втором — кантилеверов из нитрида кремния NP (Bruker). Для определения толщины полимерной пленки на кремниевых подложках выполняли "скретч-тест" (scratch-test): участки поверхности $(2 \times 2 \text{ мкм и } 5 \times 5 \text{ мкм})$ сканировали в контактном режиме под нагрузкой, превышающей предел прочности пленки, для удаления материала пленки вплоть до жесткой подложки. Затем нагрузку снимали, а участок поверхности с полученной "царапиной" исследовали в неразрушающем полуконтактном режиме с целью определения профиля деформированного участка. Глубину "царапины" считали приблизительно равной толщине пленки (подробнее об этом - в разделе "Результаты и их обсуждение").

Тензиометрию проводили на приборе Drop Shape Analyzer DSA10 (KRÜSS, Германия) при 22°С. В качестве тестовых подложек для определения свободной поверхностной энергии γ олигомеров использовали пластинки из фторопласта-4 и полиметилметакрилата. Тестовыми жидкостями для определения γ подложек и покрытий служили дистиллированная вода и дийодметан (99%). Краевые углы θ измеряли при комнатной температуре методом лежащей капли с использо-

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ

Вещество	γ, мДж/м ²	<i>W</i> _c , мДж/м ²				
Олигомер						
Epikote 828	45.3	90.6				
Jeffamine D-230	34.1	68.2				
Epikote 828–Jeffamine D-230	41.2	82.4				
(мольное соотношение 2 : 1, стехиометрическая смесь)						
Подло	жка					
Алюминий	27.6	55.2				
Кремний	56.6	113.2				
Стекло	56.8	113.6				
Слюда	127.0	254.0				

Таблица 2. Экспериментально определенные значения поверхностной энергии (γ) и рассчитанные по ним значения энергии когезии (W_c) исходных олигомеров и подложек, использованных для создания тонких пленок

ванием программы Krüss Advance 1.5.1.0, а расчет γ проводили методом Оуэнса–Вендта–Рабеля– Кьельбле [30, 31] с помощью той же программы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение качественных – сплошных и равномерных по толщине – субмикронных и нанопленок представляет собой серьезную научнопрактическую задачу.

С одной стороны, ниже определенной толщины, сопоставимой, по-видимому, с размерами клубков/глобул или агрегатов макромолекул, полимерные слои можно рассматривать как наногранулярные структуры [19]. С другой стороны, в зависимости от соотношения энергий взаимодействия молекул пленки и поверхности подложки, даже для более толстых слоев возможны три различных механизма роста [32, 33], перечисленные ниже.

1. Послойный рост по Франку—ван дер Мерве [32, 33]: молекулы полимера, формирующие пленку, сильнее взаимодействуют с подложкой, чем друг с другом. В результате рост следующего слоя не начинается, пока не завершено формирование предыдущего, то есть имеет место строго двумерный послойный рост.

2. Островковый (зародышевый) рост по Фольмеру-Веберу [32, 33]: молекулы пленки сильнее связаны между собой, чем с подложкой. В этом случае рост пленки идет преимущественно за счет увеличения размеров островков.

3. Послойно-островковый рост по Странскому— Крастанову [32, 33]: промежуточный случай, когда пленка растет сначала послойно, но после достижения некоторой критической толщины слоя механизм меняется на островковый.

Другими словами, один из факторов, обеспечивающих получение сплошных тонких пленок, —

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020

сильное адгезионное взаимодействие наносимых олигомеров с подложкой, превышающее когезионное взаимодействие макромолекул. Когезионные характеристики подложек и олигомеров можно, в первом приближении, оценить по уравнению [34]:

$$W_{\rm c} = 2\gamma, \tag{1}$$

где $W_{\rm c}$ — работа когезии, γ — свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на границе с воздухом.

Результаты расчетов по уравнению (1) с использованием экспериментально полученных значений γ олигомеров и подложек представлены в табл. 2. Видно, что значения W_c для подложек, в общем, выше, чем для олигомеров.

В свою очередь, энергия адгезии между олигомерами и подложкой может быть оценена по известному уравнению Юнга–Дюпре [34]

$$W_{\rm a} = \gamma_{\rm lv} (1 + \cos\theta), \qquad (2)$$

где $W_{\rm a}$ — работа адгезии, $\gamma_{\rm lv}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость—газ, θ — угол смачивания жидкостью подложки.

Результаты расчета по формуле (2) с использованием экспериментально полученных нами значений γолигомеров и угла смачивания θ ими подложек представлены в табл. 3.

Для оценки степени смачивания подложек реагирующей эпоксиаминной системой был рассчитан параметр Ф [35], который представляет собой отношение работы адгезии жидкости к твердому телу и корня квадратного из произведения работ когезии исходных компонентов – жидкости и твердого тела:

$$\Phi = \frac{W_{\rm a}}{\sqrt{W_{\rm c}^{\rm l} W_{\rm c}^{\rm s}}},\tag{3}$$

Полложка	<i>W</i> _a (мДж/м ²)/Ф				
Подложки	Epikote 828	Jeffamine D230	Epikote 828–Jeffamine D230		
Алюминий	68.2/0.96	61.9/1.00	45.7/0.68		
Кремний	66.9/0.66	65.4/0.74	80.1/0.83		
Стекло	67.0/0.66	64.2/0.73	72.8/0.75		
Слюда	81.3/0.54	65.4/0.50	75.2/0.52		

Таблица 3. Работа адгезии Epikote 828, Jeffamine D-230 и их стехиометрической смеси к различным подложкам, рассчитанная по уравнению (2), и параметр Φ , рассчитанный по уравнению (3)

где W_a — работа адгезии жидкости к твердому телу, W_c^1 и W_c^s — работа когезии жидкости и твердого тела соответственно.

Результаты расчетов по формуле (3) представлены в табл. 3. Они свидетельствуют о том, что наибольшее значение Φ наблюдается для кремниевой подложки. Таким образом, именно для нее следует ожидать наилучшего смачивания олигомерами. При этом не исключено формирование островковых пленок (Φ , хотя и близко, но все же меньше 1) или пленок смешанного типа.

Влияние природы подложки на морфологию пленок, сформированных из растворов эпоксиаминных систем в ацетоне и толуоле, было исследовано нами методом АСМ. На алюминиевых подложках вследствие их высокой шероховатости получение гладких покрытий было возможно лишь при толщине пленок более 1 мкм, поэтому мы отказались от использования этих подложек при создании ультратонких пленок. На слюде были получены неравномерные островковые пленки, определение толщины которых с помощью скретч-теста было затруднительно ввиду низкого предела прочности подложки. На стекле формировались более равномерные покрытия, чем на слюде, сохраняющие, тем не менее, островковый характер. Однако наилучшего качества пленок удалось достичь на кремниевых подложках, что согласуется с результатами расчетов по уравнению (3) (табл. 3). Кроме того, как показали предварительные эксперименты, предел прочности кремниевой подложки много больше предела прочности эпоксиаминного полимера на основе Epikote 828 и Jeffamine D-230, что позволяет корректно выполнять скретч-тест и, следовательно, определять толщину пленки. Поэтому именно эти кремниевые подложки были выбраны в качестве базовых для создания многослойных полимерных покрытий.

Для улучшения качества тонких пленок на кремниевых подложках были проведены эксперименты по их формированию из растворов в высококипящем (толуол, температура кипения 110.6°С) и низкокипящем (ацетон, температура кипения 56.0°С) растворителях. Оказалось, что из толуола формируются преимущественно сплошные пленки, тогда как из ацетона — более дефектные пленки островкового типа. Учитывая, что значения поверхностного натяжения этих растворителей близки (соответственно 28.6 и 23.7 мДж/м² при 20 °C [36]), можно считать, что существенную роль в данном случае играет скорость испарения растворителя.

Толщина формируемой пленки определяется, прежде всего, концентрацией наносимого на подложку раствора олигомеров. На примере системы Epikote 828–Jeffamine D-230 было показано, что, как и следовало ожидать, с увеличением концентрации раствора *C* толщина *h* нанесенной пленки возрастает (рис. 1). При этом, если *C* > 1 мас. %, толщина пленки значительно превышает 1 мкм, а ее свойства (например, поверхностная энергия) уже слабо отличаются от свойств объемного образца. На основе полученных данных (рис. 1 и 2) для изготовления однородной сплошной тонкой пленки мы выбрали значение C = 0.025 мас. %, при котором достигалось наименьшее значение h = 2.5-3.0 нм (рис. 1).

Обнаруженные особенности позволили нам приступить к созданию многослойных эпоксиаминных



Рис. 1. Зависимость толщины пленки, формирующейся на кремниевой подложке, от концентрации раствора стехиометрической смеси Epikote 828–Jeffamine D-230 в толуоле по данным ACM.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020



Рис. 2. АСМ-изображения и профили поверхности для пленки, сформированной на поверхности кремния из раствора стехиометрической смеси олигомеров Epikote 828 и Jeffamine D-203 в толуоле с концентрацией 0.025 мас. %. Площадь сканирования 0.5×0.5 мкм² (а) и 20×20 мкм² (б).

пленок. Для этого были выбраны кремниевые подложки и оптимальная концентрация олигомеров в толуоле C = 0.025 мас. %. Были изготовлены многослойные эпоксиаминные пленки с числом слоев от 1 до 17 и проведены ACM-исследования их морфологии и толщины путем скретч-тестирования.

Как мы и ожидали (см. результаты расчета в табл. 3), на поверхности пластин из КДБ-100 формировались пленки смешанного типа (смешанный механизм роста). То есть пленка росла неоднородно: наряду с образованием островков с латеральными размерами от десятых долей до единиц микронов происходило и заполнение пространства между ними.

Согласно предварительным экспериментам на подложках без пленок, при выбранных условиях скретч-теста происходило удаление с поверхности КДБ-100 слоя толщиной 1—2 нм, что соответствует, по-видимому, слою остаточных загрязнений и адсорбата, а также, вероятно, части верхнего дефектного слоя естественного оксида. Данное

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020

обстоятельство учитывалось при определении толщины первого слоя по профилю деформированного после "царапания" участка образца (рис. 3а).

Принимая во внимание, что островки занимали примерно 50% площади поверхности, толщину пленки определяли на половине высоты островков. Таким образом, толщина первого слоя полимерной пленки составила ≈2.5-3.0 нм. В итоге были сформированы сплошные многослойные покрытия, причем средняя толщина покрытия имела тенденцию к линейному росту с увеличением числа х нанесенных слоев (рис. 4), а толщина одного слоя сохранялась примерно постоянной и равной 2.5-3 нм. Следует отметить, что с увеличением х прирост толщины пленки между островками постепенно уменьшался, а высота островков и общая неоднородность пленки возрастала. Иными словами, наблюдалось повышение гетерогенности покрытия с ростом *х*. Снижение степени этой гетерогенности и формирование



Рис. 3. АСМ-изображение поверхности после скретч-теста и профили деформированного участка для пленок, сформированных на кремниевой подложке из раствора стехометрической смеси олигомеров Epikote 828 и Jeffamine D-203 в толуоле с концентрацией 0.025 мас. %: 1 слой (а) и 14 слоев (б).

многослойных пленок, однородность которых сохраняется с ростом *x*, будут предметом наших дальнейших исследований.

Отметим, что свободная поверхностная энергия γ^{Σ} верхнего слоя с увеличением *x* снижается от ≈46 до ≈40 мДж/м² (рис. 4). Это изменение происходит, в основном, за счет полярной составляющей γ^{P} (табл. 4), на основании чего можно предположить, что в первом слое бо́льшая часть полярных групп (эпоксидных, аминных, гидроксильных) олигомеров ориентирована в сторону воздуха, чем в последующих. Интересно, что после нанесения 14-го слоя значение свободной поверхностной энергии верхнего слоя приближается к значению 37.5 мДж/м², рассчитанному нами методом атомных вкладов [37, 38] для дифенилолпропанового фрагмента ЭО.

Выявленные особенности следует учитывать при создании многослойных материалов, в том

числе из слоев разной, но не критически отличающейся друг от друга природы. Таким путем мы

Таблица 4. Свободная поверхностная энергия (γ^{Σ}) многослойных эпоксиаминных пленок и ее полярная (γ^{P}) и дисперсионная (γ^{D}) составляющие

Final (1) Final design of the second se					
Число слоев	γ ^Σ , мДж/м ²	γ ^Р , мДж/м²	γ ^D , мДж/м ²		
0 (подложка)	55.6 ± 1.3	34.5 ± 0.2	21.1 ± 1.1		
1	46.4 ± 1.6	7.2 ± 0.7	39.2 ± 0.9		
4	43.9 ± 1.4	5.7 ± 1.1	38.2 ± 0.4		
7	43.7 ± 2.1	7.0 ± 1.4	36.6 ± 0.7		
14	39.9 ± 2.3	3.9 ± 0.6	36.0 ± 1.8		
17	41.5 ± 1.0	4.6 ± 0.3	36.9 ± 0.7		

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020



Рис. 4. Зависимости общей толщины многослойной пленки (1) и ее свободной поверхностной энергии (2) от числа нанесенных слоев стехиометрической эпоксиаминной системы Epikote 828–Jeffamine D-203.

планируем получать покрытия с изменяющимися по толщине свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенной работе были исследованы особенности получения из растворов стехиометрических эпоксиаминных смесей тонких пленок наноразмерной толщины методом спин-коутинга. Показано, что пленки наилучшего качества формируются на кремниевых подложках из растворов в высококипящем растворителе - толуоле. Оптимальная концентрация эпоксиаминных растворов для получения тонких пленок составляет 0.025 мас. %, а соответствующая ей толщина первого слоя пленки равна 2.5-3.0 нм. Последовательное нанесение тонких пленок позволило получить многослойные покрытия, толщина которых линейно растет с увеличением числа слоев, при этом их свободная поверхностная энергия уменьшается, приближаясь к величине поверхностной энергии неполярного дифенилолпропанового фрагмента эпоксидного олигомера. Выявленные особенности могут быть положены в основу создания многослойных материалов с изменяющимися по толщине свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны за возможность использования при проведении экспериментов оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 18-79-00114.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лучинин В.В., Голоудина С.И., Пасюта В.М., Панов М.Ф., Гофман И.В., Склизкова В.П., Кудрявцев В.В. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. С. 57.
- Stroeve P., Spooner G.J.R., Bruinsma P.J., Coleman L.B., Erdelen C.H., Ringsdorf H. // ACS Symp. Ser. 1991. V. 447. P. 177.
- 3. Bruinsma P.J., Sturesson C., Spooner G.J.R., Coleman L.B., Stroeve P. // Polym. Prepr. 1991. V. 32. P. 242.
- Bruinsma P.J., Spooner G.J.R., Coleman L.B., Koren R., Sturesson C., Stroeve P. // Thin Solid Films. 1992. V. 210/211. P. 440.
- Carriere P. Polymers thin films: model systems to characterize and understand complex mechanisms at interfaces// Thesis HDR Defended. 2015. University of Toulon, France. 1 p. https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4364.2963
- 6. Arora W.J., Tenhaeff W.E., Gleason K.K., Barbastathis G.J. // Microelectromech. Syst. 2009. V. 18. P. 97.
- 7. Kang T.J., Cha M., Jang E.Y., Shin J., Im H.U., Kim Y., Lee J., Kim Y.H. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 3131.
- Zeng T., Claus R., Zhang F., Du W., Cooper K.L. // Smart Mater. Struct. 2001. V. 10. P. 780.
- 9. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 1.
- Kuan S.W.J., Frank C.W., Fu C.C., Allee D.R., Maccagno P., Pease R.F.W. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1988. V. 6. P. 2274.
- 11. Hickel W., Appel G., Lupo D., Prass W., Scheunemann U. // Thin Solid Films. 1992. V. 210/211. P. 182.
- 12. Wada K., Onodera T., Kasai H., Sato R., Takeda Y., Oikawa H. // Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 25781.
- 13. Hsiung H., Rodriguez-Parada J., Bekerbauer R. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 182. P. 88.
- 14. Iler R.K. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. P. 569.
- Букреева Т.В, Парахонский Г.В., Фейгин Л.А. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей XV Всерос. конф-ции. Йошкар-Ола. 2008. С. 6.
- 16. *Арсланов В.В., Шейнина Л.С., Калинина М.А. //* Защита металлов. 2008. Т. 44 С. 5.
- 17. Letts S.A., Fort T. // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 202. P. 341.
- 18. Lee B.-J., Kunitake T. // Langmuir. 1994. V. 10. P. 557.
- Чернова-Хараева И.А. Атомно-силовая микроскопия наноструктурированных гибридных пленок Ленгмюра-Блоджетт стеаратов металлов и сетчатых полимеров. Автореферат. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН. 2005.
- 20. Арсланов А.В., Шейнина Л.С., Булгакова Р.А., Беломестных А.В. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. С. 611.

- 21. Арсланов В.В., Шейнина Л.С., Булгакова Р.А. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. С. 444.
- 22. Emsile A.G., Bonner F.T., Peek L.G. // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 858.
- Carriere P., Onard S., Martin I., Chailan J.-F. // J. Ap. Pol. Sci. 2015. Article 42078.
- 24. Budkowski A., Bernasik A., Cyganik P., Rysz J., Brenn R. // e-Polymers. 2002. № 006. http://www.e-polymers.org/.
- Onard S., Martin I., Chailan J.-F., Crespy A., Carriere P. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 3485.
- Красовский А.Н., Харлампиев А.А., Плодистый А.Б. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. С. 661.
- 27. Веселовский Р.А., Филиппович А.Ю., Храновский В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. С. 497.
- 28. Li C., Strachan A. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 9448.
- 29. Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Пчелинцев И.Е., Ролдугин В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2018. Т. 60. С. 140.

- Owens D., Wendt R. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.
- 31. Kaelble D.H. // J. Adhesion. 1970. V. 2. P. 66.
- 32. Bauer E. // Z. Kristallogr. 1958. V. 110. P. 372.
- Herman M.A., Sitter H. Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status. 2nd ed. Berlin: Springer, 1988.
- 34. Фридрихсбере Д.А. Курс коллоидной химии. 2-ое изд. Л.: Химия, 1984.
- 35. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974.
- https://tehtab.ru/Guide/GuidePhysics/SurfaceTension/ SurfaceTensionLiquidsChT1/, дата обращения: 27.04.2020.
- Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
- Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999.