

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.26.162

РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ
УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ ОКТАФТОРЦИКЛОБУТАНА

© 2022 г. В. А. Шелестова¹, *, Е. М. Толстопятов¹, П. Н. Гракович¹,
Л. Ф. Иванов¹, В. А. Стратанович¹

¹Государственное научное учреждение “Институт механики металлополимерных систем
имени В.А. Белого НАН Беларуси”, ул. Кирова, 32а, Гомель, 246050 Беларусь

*e-mail: sheles_v@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 09.08.2021 г.

Методом РФЭС изучен состав поверхности углеродных волокон после модифицирования в низкотемпературной плазме в среде октафторциклобутана. Показано, что на поверхности углеродных волокон на начальных стадиях обработки (30–60 с) образуются ионные и полуионные связи фтора, а затем формируется покрытие, близкое по составу к политетрафторэтилену, но характеризующееся разветвленной структурой и содержанием кислородных групп. Изучено влияние исходного состояния поверхности углеродных волокон, а именно предварительного окисления, на состав формируемого фторполимерного покрытия.

Ключевые слова: рентгенофотоэлектронная спектроскопия, низкотемпературная плазма, углеродные волокна, политетрафторэтилен, октафторциклобутан, плазмохимическая обработка

DOI: 10.31857/S0044185622030196

ВВЕДЕНИЕ

Нанесение тонких модифицирующих покрытий – эффективный прием придания поверхностям специальных свойств. Наиболее известным и изученным плазменным методом формирования фторопластового покрытия на различных поверхностях является полимеризация тетрафторэтилена: $CF_2 = CF_2$ [1, 2]. Менее изученным, но более перспективным в практическом применении является электрический разряд в октафторциклобутане (ОФЦБ): C_4F_8 . Газоразрядная полимеризация ОФЦБ включает в себя как газофазные, так и гетерофазные стадии, т.е. происходит как в объеме реактора, так и на его стенках и различных поверхностях [3]. В плазме фторорганических соединений кроме полимеризации фрагментов молекул исходных соединений и промежуточных фторуглеродов происходят конкурирующие процессы травления подложки активными атомами фтора [3]. Рост полимерной пленки может сменяться ее уменьшением в результате образования обратного потока радикалов, атомов под воздействием плазмы. Установление равновесия и направленность процесса зависит от многих параметров разряда.

Особую важность понимания особенностей такой обработки придает необходимость модифицирования объектов со сложной геометрией поверхности, для которых важен положительный эффект на всех участках, включая те, доступные компонентам плазмолиза к которым возможен лишь посредством диффузии по лабиринтным путям. К таким объектам относятся материалы с открытыми порами, волокна, ткани, порошки. В условиях пониженного давления в плазме ряд активных химических частиц обладает достаточно большими временами жизни, что позволяет им участвовать в химических процессах за пределами зоны горения разряда. Эта особенность позволила применить плазменный метод формирования фторполимера не только к плоским открытым поверхностям, но и к образцам в виде тканей, включающих тысячи моноволокон.

Метод плазменной полимеризации фторсодержащих газов используется для модифицирования углеродных волокон (УВ), служащих наполнителем при получении антифрикционных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), для усиления адгезионного взаимодействия волокон с полимером [4, 5].

Для понимания процессов, происходящих при плазмохимической обработке УВ, необходимо

Таблица 1. Изменение содержания элементов на поверхности углеродной ткани с увеличением времени плазменной обработки

Время обработки	Содержание элементов, ат. %			
	С	О	F	другие
30 с	68.3	15.2	7.6	8.9 (Na)
60 с	80.3	10.4	9.4	—
180 с	74.8	10.0	15.2	—

учитывать особенности их строения. УВ традиционно получают термической обработкой химических или природных органических волокон (полиакрилонитрильных, вискозных), при которой в материале волокна остаются главным образом атомы углерода. Свойства и поверхностное состояние УВ определяются как типом исходного сырья, так и конечной температурой термообработки (КТТО). В результате карбонизации (при КТТО от 800 до 1500°C) происходит образование углеродных структур, сохраняющих волокнистую форму и фибриллярное строение. Термическая обработка при КТТО 1600–3000°C в инертной среде приводит к графитизации, когда количество углерода в волокне достигает 99%, а структура волокна становится подобной графиту [6]. Карбонизованные УВ отличаются большой удельной поверхностью и наличием на ней кислородсодержащих групп. В качестве активных элементов поверхности УВ могут выступать гетероатомы и функциональные группы, а также торцы базисных плоскостей, содержащих атомы углерода с ненасыщенной валентностью.

Поверхность углеродных волокон часто рассматривают как плоскую, состоящую из sp^2 -гибридизированных атомов углерода. Но на поверхности УВ имеются дефекты и остаточные ковалентно-связанные полярные группы [7].

В работе [8] изучен состав покрытия, осажденного в низкотемпературной плазме в среде ОФЦБ на поверхности УВ в течение довольно длительного промежутка времени – 600 с. Это было сделано с целью гарантированного обнаружения слоя фторполимера на УВ. Однако для понимания механизма плазменной полимеризации ОФЦБ необходимо исследовать особенности процесса осаждения покрытия на ранних стадиях, а также кинетику процесса в зависимости от времени. Многие моменты и особенности плазмохимических процессов на поверхности УВ остаются неясными вследствие разнообразия исходных поверхностных состояний углеродных тканевых материалов, а также многообразия образующихся в плазме продуктов деструкции молекул и их высокой химической активностью.

Цель работы – исследование особенностей ранних стадий осаждения покрытий в плазме ОФЦБ с применением метода РФЭС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись карбонизованные УВ из гидратцеллюлозного (вискозного) сырья, полученные при КТТО 1200–1300°C. Волокна составляли жгуты, которые, в свою очередь, сплетены в структуру ткани. Часть образцов углеродных тканей предварительно подвергались электрохимической обработке (ЭХО) с целью окисления поверхности.

Плазмохимическая обработка (ПХО) образцов углеродной ткани проводилась на вакуумной установке в ВЧЕ-разряде частотой 5.28 МГц при давлении 0.2–20 Па в среде ОФЦБ. Использован ВЧЕ-генератор с выходным напряжением 1 кВ, максимальной мощностью до 100 Вт. Напряжение горения разряда около 0.5 кВ. Поток плазмообразующего газа регулировался системой запуска СНА-2. Контроль толщины пленки осуществлялся с помощью кварцевого резонатора с исходной частотой 8 МГц, которая меняется в зависимости от массы осажденной на нем пленки.

РФЭС-исследование поверхности углеродных материалов проводилось на фотоэлектронном спектрометре ЭС2401. Использован магниевый анод, спектры обработаны по методике [9]. Поверхность углеродных волокон исследовалась на растровом электронном микроскопе S-809 (Hitachi) при увеличении 8000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По общим спектрам РФЭС определено содержание элементов на поверхности УВ при возрастающем времени воздействия плазмы ОФЦБ (табл. 1). Содержание кислорода на поверхности уменьшалось с увеличением времени обработки, а фтора увеличивалось.

Для серии образцов углеродных тканей, обработанных в течение разного времени тонкая структура линии фтора изменялась (рис. 1). На ранних стадиях обработки (30 с) в структуре линии F1s преобладают линии 684.5 и 687.2 эВ. При этом соотношение F/C слишком мало для того, чтобы характеризовать его как фторполимер, но приемлемым, чтобы допустить частичное фторирование. Подобный вывод о фторировании материалов в плазме ОФЦБ сделан в [10]. Необходимо учитывать также, что на начальных стадиях обработки, когда покрытие еще не сформировалось, в спектре РФЭС поверхности сказывается влияние подложки. По мере увеличения времени формирования покрытия доля фторуглеродных групп (688.5 и 689.7 эВ) увеличивается (60 с) и становится преобладающей (180 с).

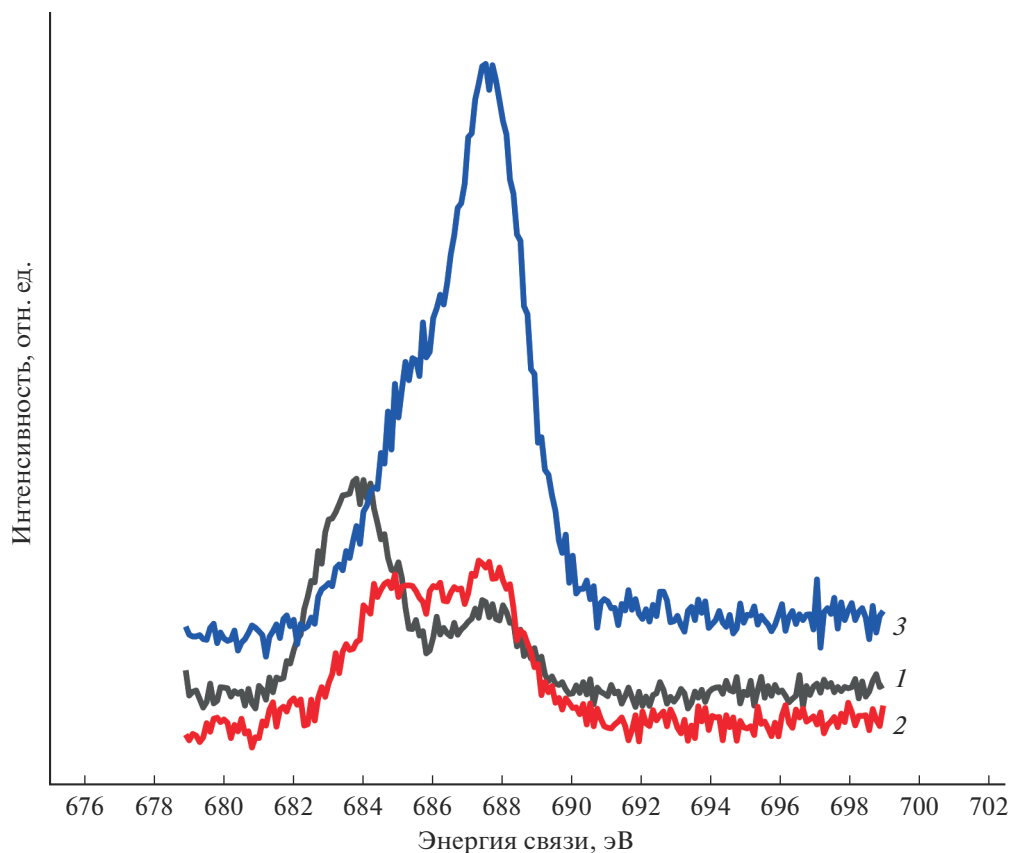


Рис. 1. Спектры высокого разрешения линии F1s для УВ после ПХО в течение 30 с (1), 60 с (2), 180 с (3).

Вероятно, на начальных стадиях воздействия плазмы на поверхность УВ происходит образование ионных и полуионных связей С–F. Про возможность образования таких связей говорится в [11, 12]. Необходимым условием для образования С–F полуионного типа является неоднородное электронное строение углеродной матрицы [13]. При изучении фторидов графита установлено [14], что в спектрах РФЭС для C_4F энергия связи F1s составляет 685.5 эВ. При этом степень ионности связи С–F в C_2F выше, чем в CF , но ниже, чем в C_4F .

При увеличении времени обработки УВ до 180 с тонкая структура линии F1s принимает вид, более соответствующий ПТФЭ: преобладает линия фторуглеродных групп (688.5 эВ), но с наложением сигналов, характерных для $-CF_2CH_2$ и $O-C(O)-CF_3$. Это говорит о том, что фторполимерное покрытие на углеродных волокнах, кроме характерных для ПТФЭ-групп, содержит кислородсодержащие группы, а также существенное количество концевых групп $-CF_3$ [18].

Изучено влияние предварительного окисления методом электрохимической обработки по-

верхности УВ на процесс осаждения на ней фторполимерного покрытия.

По данным обзорного спектра РФЭС, представленного на рис. 2а, в поверхностном слое окисленного образца углеродной ткани без ПХО имеются атомы только углерода и кислорода, содержание которых соответственно 83 и 17 ат. % согласно табл. 1 (водород методом РФЭС не определяется). После ПХО в течение 60 с появились атомы фтора, а содержание кислорода возросло (рис. 2б).

В спектрах высокого разрешения исходных образцов углеродной ткани с ЭХО (рис. 3а) видно, что в составе поверхности волокон окисленные группы представлены карбонильной ($E_{св} C1s \sim 287$ эВ и $E_{св} O1s \sim 532.3$ эВ) и карбоксильной ($E_{св} C1s \sim 289.8$ эВ и $E_{св} O1s \sim 531.2$ эВ) группами. Основная линия в C1s-спектре имеет $E_{св} 285.0$ эВ, что соответствует связям С–Сили С–Н. Однако ее можно представить и суммой двух линий с $E_{св} 284.6$ и 285.0 эВ, первая линия будет соответствовать графитоподобным структурам. Следует отметить, что в образце имеется довольно много воды, линия в O1s-спектре с $E_{св}$ в области 534.0 эВ.

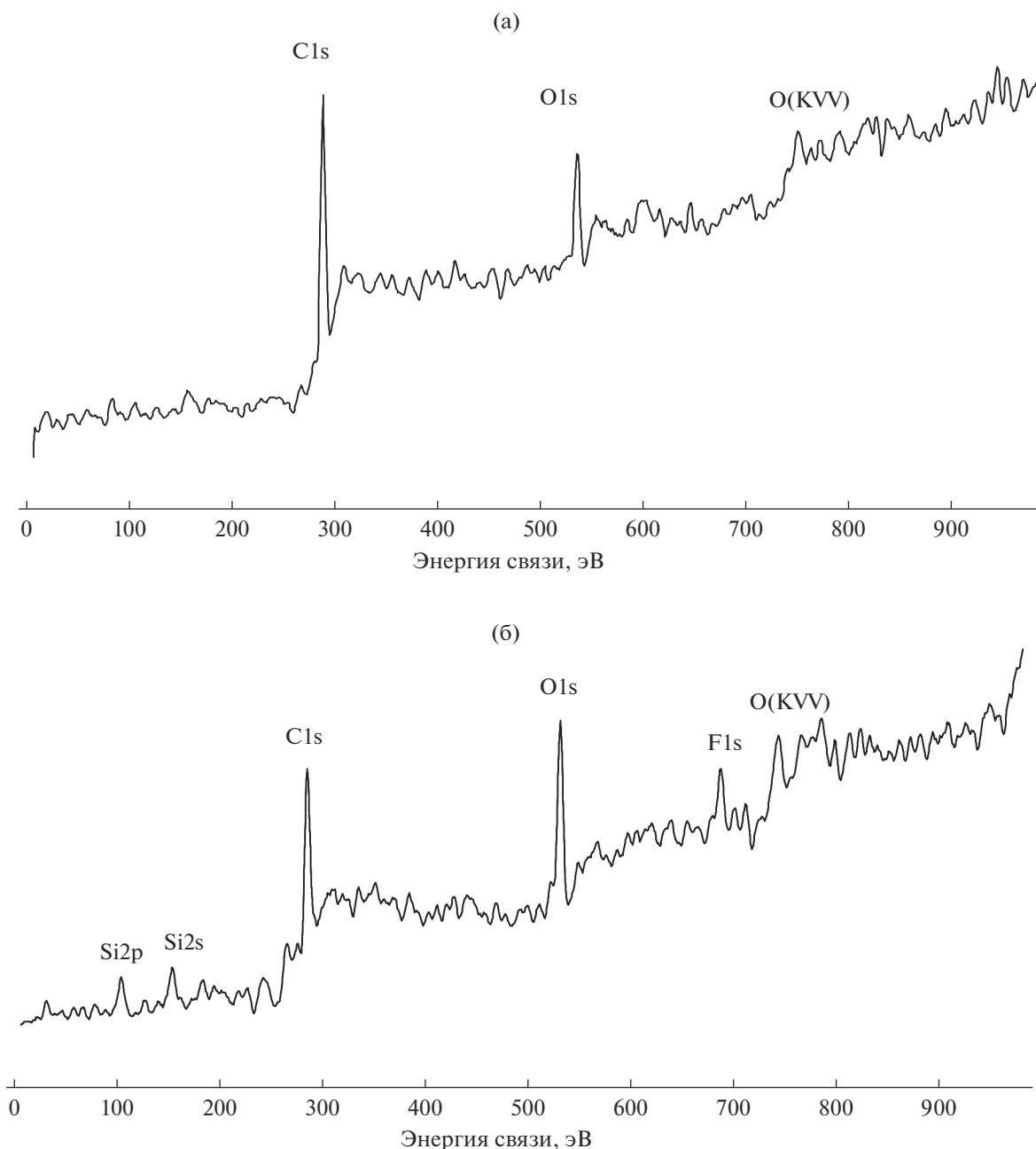


Рис. 2. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр поверхности углеродной ткани до (а) и после (б) ПХО.

Тонкая структура спектров РФЭС поверхности УВ после ПХО показана на рис. 3б. В состав линии углерода C1s входят группы C–C (~285 эВ), C–O (~287 эВ), C=O (~289.8 эВ), как и до обработки, но добавляется вклад группы CF₂ (~291 эВ). Линия кислорода O1s состоит из прежних линий C=O (~531.2 эВ), C–O (~532.3 эВ) и добавленных O–C(O)–CF₃. (~533.1 эВ). Появление фторполимерного покрытия на поверхности УВ в результате ПХО подтверждается появлением в спектрах

РФЭС интенсивной линии фтора F1s. Она состоит из линий, которые можно отнести к группам –CF₂CH₂ и O–C(O)–CF₃. (~688.5 эВ) и –CF₂ (~688.7 эВ). Линии, соответствующие 684.5 и 687.2 эВ в составе общей линии фтора F1s, могут принадлежать ионным и полуионным связям фтора, как отмечено выше. Известно, что энергия связи уменьшается при добавлении валентных электронов, т.е. при восстановлении. Можно предположить, что при образовании фторполимера на поверхности предварительно окисленных уг-

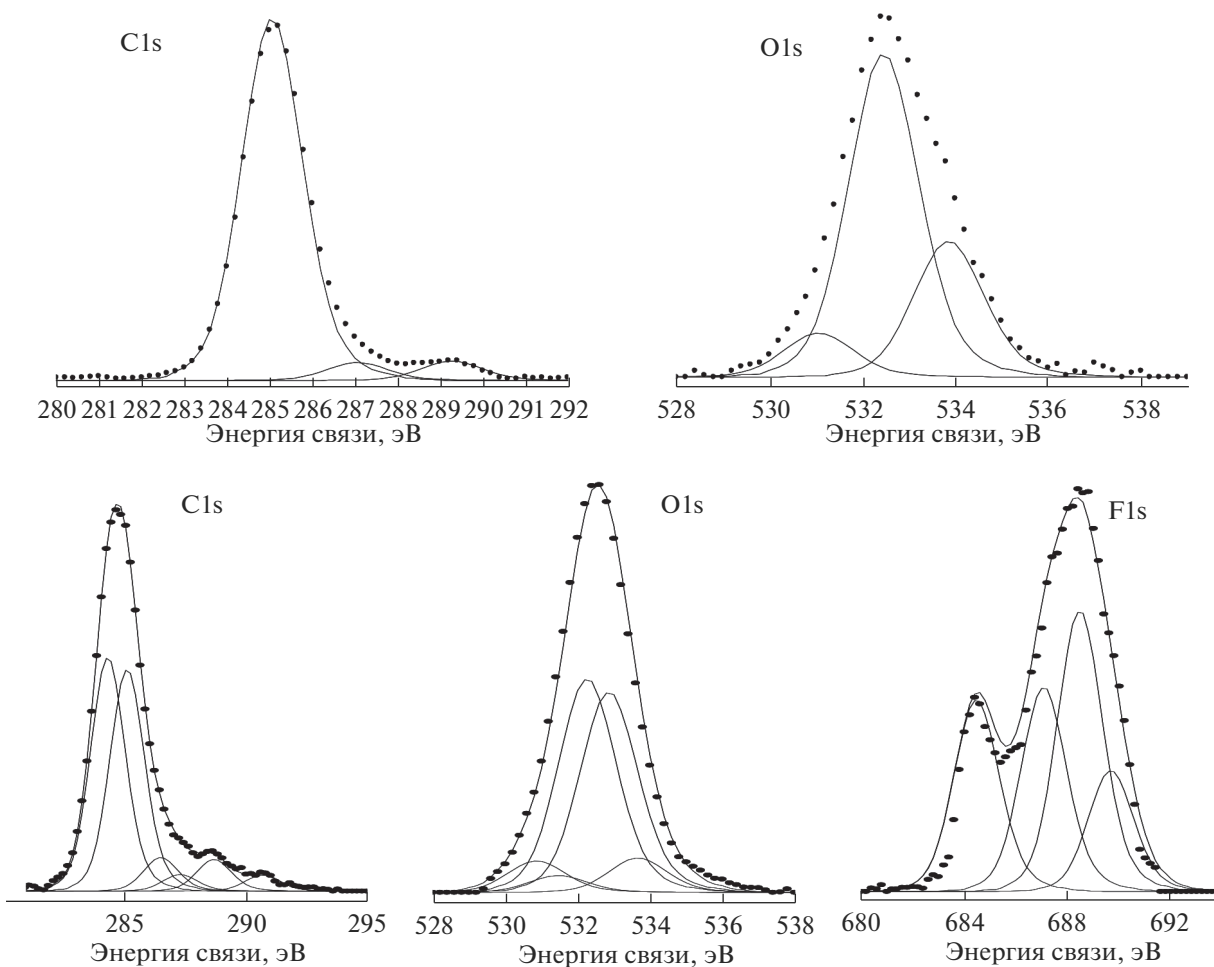


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения образца углеродной ткани с ЭХО до (а) и после (б) ПХО.

леродных волокон присоединение фтора происходит с участием кислородсодержащих групп, присутствующих на поверхности волокон. Кроме того, плазменно-полимеризованные пленки обычно содержат значительное количество свободных радикалов, которые активно присоединяют кислород воздуха после извлечения из вакуумной камеры.

Структура линии фтора в изучаемых РФЭС-спектрах более сложная, чем наблюдалась ранее для УВ без предварительного окисления [8]. Это объясняется большим многообразием групп в фторполимерном покрытии и свидетельствует о влиянии исходного состава поверхности волокон на процесс плазменной полимеризации ОФЦБ. Таким образом, полимеризованное в плазме на УВ покрытие представляет собой фторсодержащий полимер, близкий к ПТФЭ, но отличающийся от него наличием разветвлений и кислородсодержащих групп.

Снимки исходной поверхности УВ, а также поверхности подвергнутой плазменной обработке показали (рис. 4), что осажденное покрытие не является ровным и конформным, а представляет собой как участки избыточного покрытия лоскутного типа, так и более гладкие поверхности, на которых сложно однозначно определить наличие покрытия. По-видимому, это связано с неравномерностью обработки отдельных УВ в составе ткани и экранировании одних волокон другими.

Таблица 2. Содержание элементов в предварительно окисленных образцах углеродной ткани до и после плазменной обработки

Метод обработки УВ	Содержание элементов, ат. %			
	С	О	F	другие
ЭХО	83	17	—	—
ЭХО+ ПХО 60 с	66	23	4	7 (Si)

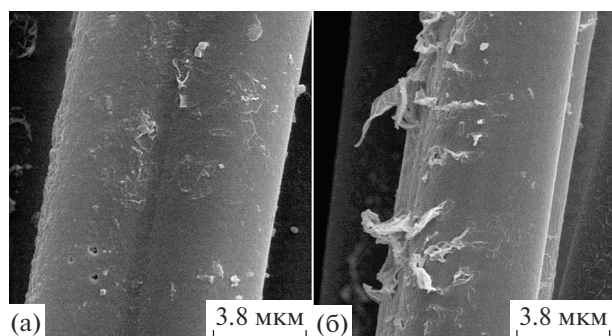


Рис. 4. Электронномикроскопические снимки поверхности УВ до (а) и после (б) ПХО.

ВЫВОДЫ

На начальных стадиях воздействия плазмы ОФЦБ на поверхность УВ происходит образование ионных и полуионных связей С–F. По мере увеличения времени формирования покрытия доля фторуглеродных групп увеличивается и образуется фторсодержащий полимер, близкий к ПТФЭ, но отличающийся от него разветвленной структурой и наличием кислородсодержащих групп. При образовании фторполимера на поверхности предварительно окисленных углеродных волокон присоединение фтора происходит с участием кислородсодержащих групп, присутствующих на поверхности волокон.

Авторы выражают благодарность А.М. Ляхович и А.А. Рогачеву за содействие в получении РФЭС-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов С.И. // Химия выс. энергий. 1979. № 1. С. 70.
2. Зынь В.И., Опарин В.Б., Потапов В.К. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 1. С. 75.
3. Виноградов Г.К., Иманбаев Г.Ж., Словецкий Д.И. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 5. С. 455.
4. Шелестова В.А., Юркевич О.Р., Гракович П.Н. // Высокомолекулярные соединения. 2002. Т. 44. № 4. С. 697.
5. Шелестова В.А., Гракович П.Н. / Патент РБ № 6214 // Официальный бюллетень. 2001. № 1. С. 33.
6. Углеродные волокна / Под ред. С. Симамуры. Перевод с япон. М.: Мир. 1987. 304 с.
7. Do D.D., Do H.D. // Molecular Simulation. 2005. V. 31. № 9. P. 651.
8. Шелестова В.А., Жандаров С.Ф., Данченко С.Г., Гракович П.Н. // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 4. С. 12.
9. Повстугар В.И., Шаков А.А., Михайлова С.С., Воронина Е.В. и др. // Журн. аналитической химии. 1998. Т. 53. № 8. С. 795.
10. Demyanova L., Tressand A., Labrugere C. et al. // Fluorine Notes. 2012. V. 3(82). May–June. <https://546.282.3-31; 66.018>
11. Куркина И.И. 01.04.07. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М: ФГБУН Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН. 2020.
12. Wang Y., Lee W.Ch., Manga K.K., Ang P.K. et al. // Advanced Materials. 2012. V. 24. № 31. P. 4285.
13. Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М. // Вестник ДВО РАН. 2012. № 5. С. 32.
14. Макотченко В.Г., Назаров А.С. // Журн. структурной химии. 2009. Т. 50. № 6. С. 1139.