УДК 620.22:538.975:621.8.03

Е.В. Овчинников
УО ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь

ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОЭЛЕКТРЕТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Для фторсодержащих покрытий, формируемых на поверхности слюдяных подложки в зависимости от типа подложки, проявляется электронная или дипольная поляризация. Покрытия ФСО, формируемые на ювенильных поверхностях слюды являются наноэлектретными. Наличие электретного состояния в покрытиях фторсодержащих олигомеров оказывает существенное влияние на трибохимические реакции, происходящие на границе раздела пар трения, модифицированных фолекосами.
***Ключевые слова**: фторсодержащие покрытия, электронная или дипольная поляризация, подложка.*

Фторсодержащие соединения широко используются в технике в качестве антифрикционных, антиадгезионных, коррозионностойких покрытий для различных аппаратов и машин технологического оборудования. Научный интерес к данному виду соединений обусловлен строением молекул фторуглеродов. Атом фтора по размеру сопоставим с атомом водорода, но более электроотрицателен, что обуславливает небольшую длину связи фтор-углерод и ее крайне низкую полярность. Если рассматривать цепь политетрафторэтилена, то структура внутренней части представляет собой ненапряженную спираль, поверхность этой спирали плотно без существенных промежутков покрыта атомами фтора. Данное строение цепи фторсодержащих соединений приводит к тому, что они находятся максимально окисленном состоянии, в то время как углеродные цепи находятся в максимально восстановленном состоянии. При формировании покрытий на базе фторсодержащих соединений установлено влияние строения подложки на структуру граничных слоев, образующихся соединений [1-2]. В ряде работ было показано, что возможно образование химических связей между подложкой и молекулами фторсодержащих соединений [3-4]. Однако фактически не рассматриваются вопросы, связанные с возможностью влияния на структуру тонкослойных покрытий зарядового состояния поверхностных слов твердых тел.

Целью данной работы является изучение зарядовых эффектов в тонкослойных покрытиях фторсодержащих соединений, формируемых по растворной технологии на поверхности твердых тел.

В качестве основных объектов исследований были выбраны фторсодержащие олигомерные соединения («Фолеокс» и «Эпилам»), в состоянии промышленной поставки производителями (Институт химии синтетического каучука им. Лебедева, РАН, г. Санкт-Петербург). Олигомеры «Фолеокс» («Эпилам») ФСО представляют собой 1 – 2 мас.% растворы во фреоне активного компонента с молекулярной массой от 2200 до 5000 ед. и структурной формулой R_f-R_1, где R_f – фторсодержащий радикал, R_1 – функциональная группа (-OH, -COOH, -NH_2, -CF_3).

В качестве подложек использовали пластины слюды (мусковит, флогопит). Подложки перед нанесением покрытий подвергали очистке, обезжириванию Толщина сформированных композиционных покрытий составляла от нескольких 0,1 мкм до 5

мкм в зависимости от состава использованного полуфабриката, числа обработок и их функционального назначения.

Исследования трансформаций молекулярной и надмолеулярной структуры покрытий проводили методами ИК-спектроскопии (МНПВО). Морфологию покрытий, топографию поверхностного слоя и фазовую структуру оценивали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) с использованием программ обработки и визуализации изображений, разработанных ООО «Микротестмашины».

Зарядовое состояние композиционных покрытий и используемых модификаторов изучали методом спектроскопии термостимулированных токов (ТСТ) по рекомендациям разработчика установки ТСТ-анализа.

Сравнительные исследования особенностей строения характеристик покрытий на основе ФСО осуществляли с использованием литературных источников, посвященных анализу фторсодержащих продуктов, полученных растворными, плазмохимическими, аббляционными, лазерными и др. технологиями [5, 6, 7, 8].

Сопоставление характерных структур тонких пленок, образованных на металлических подложках по различным механизмам (напылением, осаждением из активной газовой среды, ротапринтным методом, окунанием в раствор, разрушением адгезионного слоя и т.п.), свидетельствует о выраженной неоднородности их поверхностного слоя. Кроме того, классические представления материаловедения основаны на экспериментально доказанных особенностях кристаллизации расплавов металлов, обусловливающих образование зеренной структуры с наличием выраженных границ раздела. Различные виды термической, химико-термической, термомеханической и др. обработок способствуют формированию гетерогенных структур с заданными параметрами деформационно-прочностных, триботехнических, коррозионных, теплофизических и др. служебных характеристик металлических изделий [9]. Очевидным следствием гетерогенного строения металлических компонентов является неравновесность процессов переноса зарядов между отдельными участками поверхностного слоя и на границе раздела компонентов статических и динамических металлополимерных систем, которые оказывают существенное влияние на контактные процессы, происходящие при адгезии, хемосорбции и трении [1-2] .

Одним из типов твердых подложек, на которых формировали тонкослойные фторсодержащие покрытия являлись слоистые силикаты. Слюды обладают высокой кристаллохимической активностью поверхностного слоя. Если поверхностные атомы характеризуются такими нескомпенсированными связями, что они способны вступать во взаимодействие с молекулами полимеров и олигомеров, то вблизи поверхности подложки появляется модифицированный слой, толщина и концентрация которого, в общей толщине покрытия влияет на степень его модифицирования. Именно этим объясняется заметное изменение свойств покрытий, формируемых на активных подложках, по отношению к покрытиям, формируемым на инертных подложках.

Слюды – типичные представители слоистых силикатов, характеризуются различными составами с общей кристаллохимической формулой:

$$M_x^{+m} N_y^{+n} \left[Si_s T_{4-s}^{+t} \right] O_{10} \left(OH, F \right)_2 ,$$

где M,N,T – межслоевый, октаэдрический и тетраэдрический атомы соответственно. Верхний индекс в формуле – валентность, нижний – число атомов. При этом должны выполняться условия: mx=1, ny=6, что обеспечивает электростатическую нейтральность ячейки кристалла слюды [10]. M^{+m} – атомы K^{+1}, Na^{+1}, Li^{+1}, Ca^{+2}, N^{+n} -

Fe^{+2}, Mg^{+2}, Mn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}, Ti^{+4}; Т – Al^{+3}, Fe^{+3}, Ti^{+4}. Возможны вхождения не только комбинаций этих, но и некоторых других атомов [10]. Если в кристаллической формуле n=3, то в октаэдрическом слое заняты две из трех октаэдрических позиций, если n=2 - то все позиции, то есть три из трех. Слюды первого типа называются диоктаэдрическими, второго – триоктаэдрическими. Мусковит – $KAl_2[Si_3Al]O_{10}(OH)_2$ – является типичным представителем диоктаэдрических, флогопит – $KMg_3[Si_3Al]O_{10}OH_2$ и биотит $KFe_3[Si_3Al]O_{10}(OH)_2$ - триоктаэдрических слюд. Установлено, что при разрушении по плоскостям спайности кристаллов слюды происходит образование на свежее расщепленной поверхности кристалла заряженных областей. Однако причина появления на слюде заряженных областей с большими, по сравнению с атомными, размерами, оставалась не совсем понятной. В работах [10,11] дано обоснование появлению данной зарядовой мозаики на поверхности слоистых силикатов. При расщеплении создаются участки с различной энергией решетки. Электрические заряды, переносимые межслоевым катионом, могут перейти на любой из этих слоев. Для установления вероятности зарядового перехода применима барьерная модель. Исходя из которой получено уравнение (1), позволяющее оценить различие степени дефектности по обе стороны от ювенильной поверхности [12]:

$$P = \frac{\underline{D}}{\underline{\underline{D}}} = \frac{k_1^2}{k_2^3} = \frac{E}{E - V}. \qquad (1),$$

Таким образом, различие степени дефектности по обе стороны от ювенильной поверхности и приводят к появлению на ней электрически заряженных участков с размерами много больших атомных. Это обуславливает образование в объеме матрицы покрытия, модифицированной зарядовыми нанообластями подложки, нанофаз со специфической ориентацией молекул связующего. Молекулы связующего либо полярные, либо поляризованные поверхностным электрическим полем, взаимодействуют с зарядом на поверхности скола кристалла. Можно считать, что распределение углов (α) между векторами дипольного момента молекул прилегающего к поверхности слоя связующего и нормалью к поверхности подчиняется распределению Гаусса с дисперсией σ [14]:

$$P(\alpha_1) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \cdot \exp - \frac{\alpha_1^2}{2\sigma_3^2}. \qquad (2)$$

Для n-го слоя [13]

$$P(\alpha_n) = \frac{1}{(2\pi \cdot n)^{1/2}\sigma} \cdot \exp - \frac{\alpha_1^2 \cdot n}{2\sigma_n^2}. \qquad (3)$$

Если принять, что влияние поверхности распространяется вплоть до слоя с дисперсией $\sigma_n = \pi$, то число молекулярных слоев в модифицированной кристаллом области равно

$$n = \left(\frac{\pi}{\delta}\right)^2. \qquad (4)$$

Было установлено, что действие слюд на приповерхностные слои воды распространяются до $n \approx 100$ [10, 11]. В случае полимерных матриц при $n \approx 10$ величина σ не должна превышать 60^0. Учитывая размеры полимерных молекул, такая дисперсия вполне допустима. Становится понятным, почему ювенильная поверхность слюды (и других слоистых веществ) может вызвать значительные изменения свойств

тонкослойных покрытий, формируемых из растворов, газовой среды, ротапринтным методами.

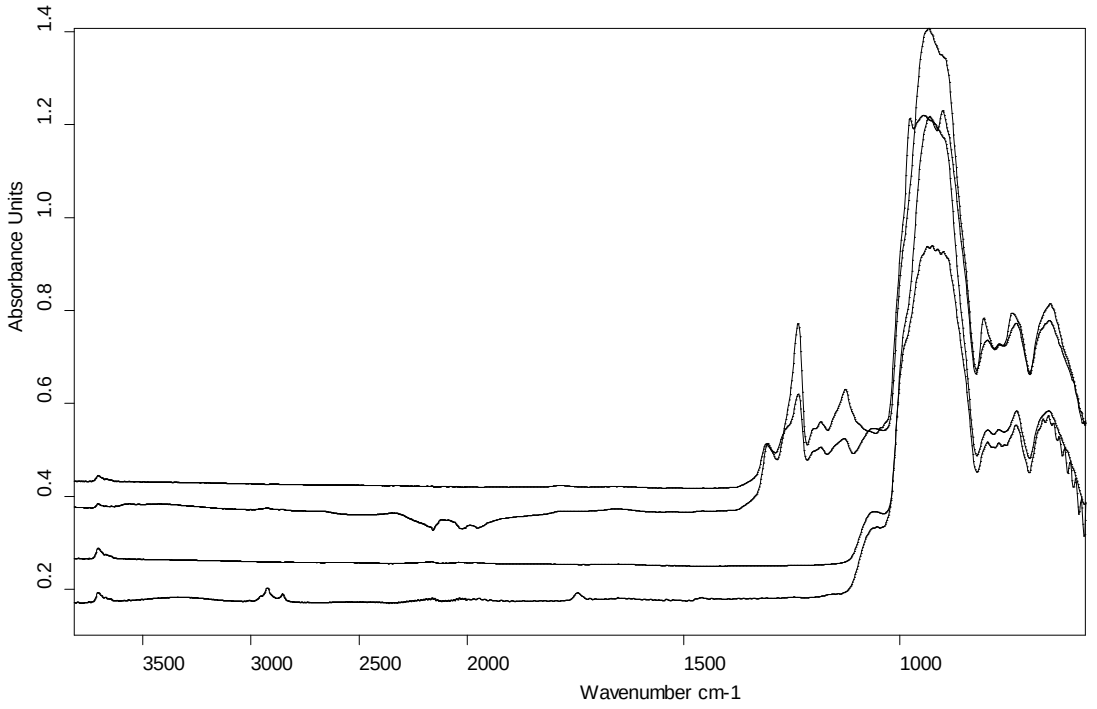


Рис.1. ИК-спектры поглощения фторсодержащих олигомеров, нанесенных на флогопит : 1- исходный образец ; 2- образец после расслоения по плоскостям спайности; 3- образец с покрытием Ф1 (3 слоя); 4- образец с покрытием Ф1 (3слоя), сформированным сразу после расслоения по плоскостям спайности

На рис. 1 представлены спектры флогопита с покрытием фторсодержащего олигомера, в зависимости от технологических методов формирования фторорганических слоев.

Основные полосы поглощения в спектрах ФСО марок Ф1 находятся в области волновых чисел от 700 до 1800см$^{-1}$. Полоса поглощения при 980 см$^{-1}$ может быть отнесена к поглощению CF_3-групп макромолекул ФСО. Интенсивные полосы поглощения около 1130-1340 см$^{-1}$ обязаны своим происхождением колебанию связей C–F и C–F_2. При формировании покрытия фторсодержащего олигомера на поверхностях флогопита после расщепления в области 1780 см$^{-1}$ появляется дополнительная полоса поглощения, что может свидетельствовать о химическом взаимодействии фторорганических соединений с силикатной подложкой. Смещение полосы поглощения, наблюдаемой в спектре ФСО при 1306 см$^{-1}$, на 10см$^{-1}$ в случае формирования на свежерасщепленных поверхностях флогопита свидетельствует, также об электростатическом взаимодействии покрытия с подложкой.

Слабая полоса поглощения при 780 см$^{-1}$ отнесена к поглощению групп CF_2 в аморфных областях. Увеличение толщины покрытия ФСО приводит к повышению контрастности спектров МНПВО ФСО. При этом следует отметить неоднозначность изменения оптических плотностей полос поглощения с увеличением толщины слоя ФСО (рис. 1), что свидетельствует об оптической неоднородности слоев ФСО разной толщины, и может быть объяснено ориентационной неоднородностью фолеоксов в зависимости от толщины слоя.

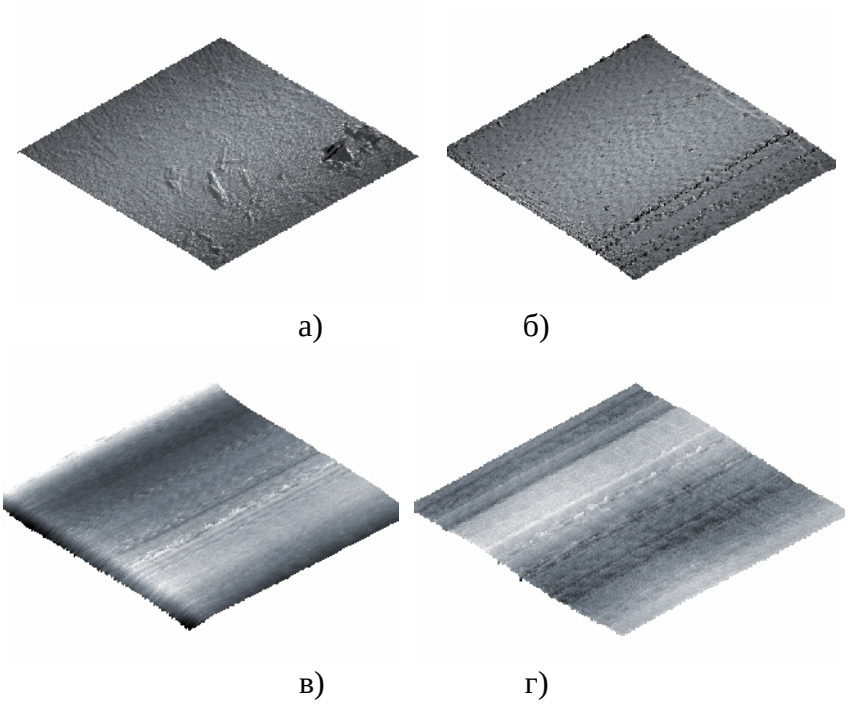
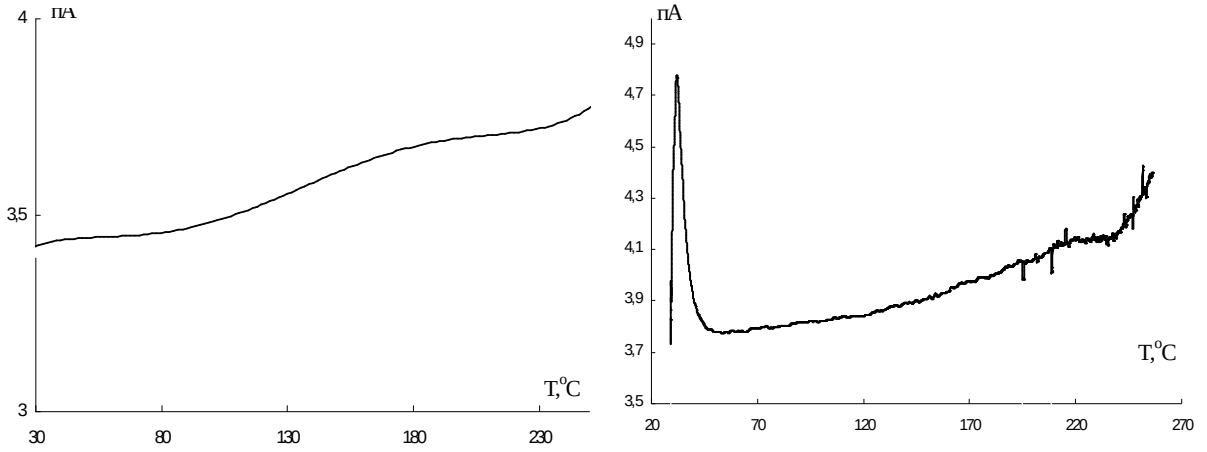


Рис.2. Морфология поверхности флогопитовой подложки после обработки фолеоксом Ф1: а,б,– исходная поверхность; в,г – 3 слоя Ф1;.б - поверхность скола слюды; в-покрытие формировали на свежерасщепленной поверхности слюды; г-расщепление слюды проводили в растворе фторсодержащего олигомера (поле сканирования 3х3 мкм)

Установлено, что топография поверхности слюдяных подложек после нанесения фторсодержащих олигомеров претерпевает существенные изменения.

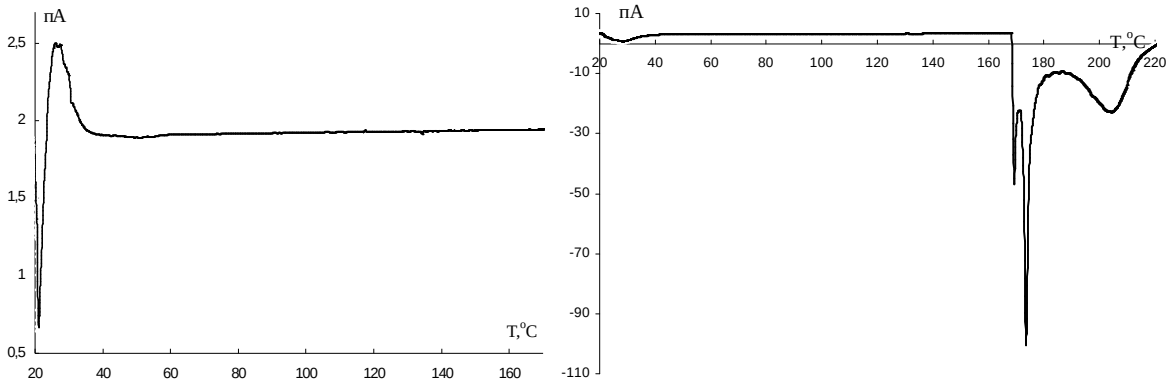


а) б)

Рис. 3. Спектры термостимулированных токов флогопита: а – исходный образец, б – образец после расслоения по плоскостям спайности

Проведенные исследования электретных характеристик тонкослойных покрытий фторсодержащих соединений, сформированных на слюдяных подложках различной

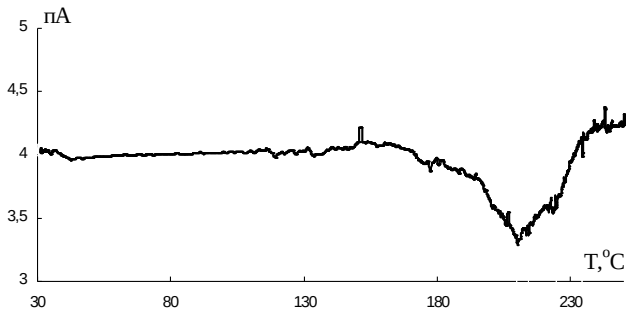
природы и по различным технологиям показало существенное различие в спектрах термостимулированных токов (рис.3-6).



а) б)

Рис.4. Спектры термостимулированных токов мусковита. а – исходный образец, б – образец после расслоения по плоскостям спайности

а)



б)

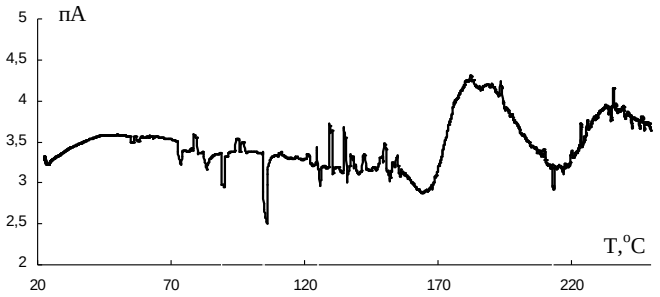


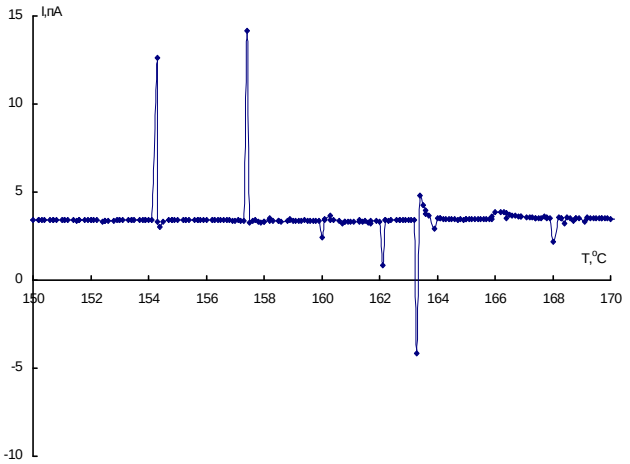
Рис.5. Спектры термостимулированных токов фторсодержащих олигомеров, сформированных на флогопитовой подложке; а – образец предварительно расслоен по плоскостям спайности и за тем обработан в растворе ФСО, б – образец расслоен по плоскостям спайности в растворе ФСО

Слюда в исходном состоянии поставки является инертным материалом (рис.3-4) Проведение расслоения по плоскостям спайности исследуемых образцов приводит к появлению интенсивных термостимулированных токов, что свидетельствует о наличии электретного заряда у слюды после механического разрушения (рис.3-4).

Согласно представленных данных электретный заряд зависит от типа слоистого силиката. Нанесение фторсодержащих олигомеров на поверхность слюдяной подложки приводит к формированию в структуре покрытия поляризованных областей, которые при изменении температуры проявляют себя в виде термостимулированных токов (рис.3-4). Характер изменения спектра термостимулированных токов фторсодержащих покрытий, сформированных на подложке мусковита свидетельствует, об упругой (деформационной) поляризации, возникающей в исследуемых образцах. Данный вид поляризации характерен в основном для неполярных диэлектриков и обусловлен

сдвигом носителей заряда относительно друг друга в направлении поля. Скорее всего, в данном случае проявляется электронная поляризация, являющаяся частным случаем упругой поляризации, обусловленной упругим смещением деформацией электронных оболочек относительно ядер в атомах диэлектрика.

а)



б)

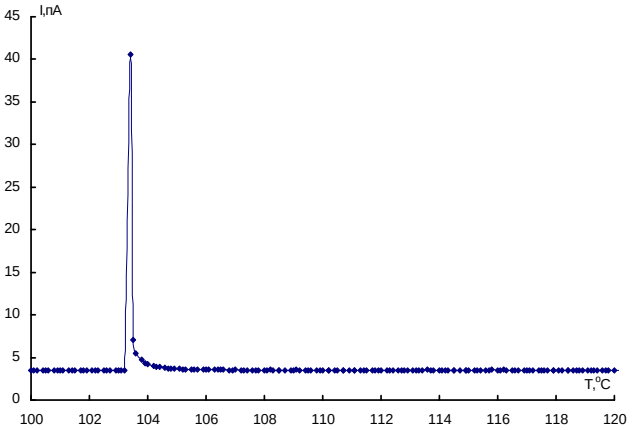


Рис.6. Спектры термостимулированных токов фторсодержащих олигомеров, сформированных на мусковитовой подложке ; а – образец предварительно расслоен по плоскостям спайности и за тем обработан в растворе ФСО, б – образец расслоен по плоскостям спайности в растворе

Электронная поляризация является универсальной, т.к. она наблюдается у всех без исключения диэлектриков независимо от возможности появления в них других видов поляризации. Характерной особенностью электронной поляризации является чрезвычайно короткое время ее установления (10^{-15}-10^{-14}с), что выражается в появлении термостимулированных токов в небольших температурных интервалах в течение небольшого промежутка времени. В покрытиях фторсодержащих олигомеров, сформированных на подложке из флогопита, наблюдается также возникновение электретного состояния. Однако в отличие от покрытий, сформированных на мусковитовой подложке наблюдается сочетание упругой и релаксационной поляризации. Релаксационная поляризация объединяет несколько видов поляризации, связанных с неупругим перемещением зарядов диэлектрике: дипольная (ориентационная) и ионная тепловая поляризация. В случае фторсодержащих покрытий, скорее всего, проявляется дипольная поляризация обусловленная преимущественной ориентацией электрических моментов диполей ФСО в одном направлении под действием заряженных нанообластей на поверхности флогопита, что и создает электретное состояние в тонкослойных покрытиях фторсодержащих соединений на поверхности слоистых силикатов. Электретные характеристики

покрытий существенно зависят от технология формирования, природы и предыстории подложки. Исходя из данных представленных на рис.5-6 видно, что наибольшим значением электретных характеристик обладают покрытия, сформированные при расслоении слоистого силиката в растворе фторсодержащего олигомера. При расслоении слоистого силиката на воздухе с последующей обработкой во фторсодержащем олигомере, в течение малого промежутка времени происходит взаимодействие ювенильной поверхности подложки с газовой средой и адсорбцией на ее поверхности кислорода с образованием оксидной пленки. Данная пленка экранирует действие зарядовых областей, имеющихся на поверхности слюды на поляризацию фторсодержащих молекул при дальнейшем формировании покрытия. Проведенные исследования показали наличие электретного состояния в покрытиях фторсодержащих соединений сформированных на металлических и стеклянных подложках

Таким образом, установлено влияние зарядового состояния слюды на электретные характеристики фторсодержащих покрытий. Данный эффект скорее всего характерен для различного класса веществ, включая металлы и стекла. Технология подготовки подложки, вид минерала и метод нанесения покрытия из раствора оказывает влияние на электретные характеристики фторсодержащих покрытий. Для фторсодержащих покрытий, формируемых на поверхности слюдяных подложки в зависимости от типа подложки, проявляется электронная или дипольная поляризация. Покрытия ФСО, формируемые на ювенильных поверхностях слюды являются наноэлектретными, т.к. размер зарядовых областей на поверхности слюды соизмерим с наноразмерами, и данная зарядовая мозаика приводит к существенным изменениям в физических характеристиках покрытий в сравнении с покрытиями фторсодержащих олигомеров, формируемых на инертных подложках. Наличие электретного состояния в покрытиях фторсодержащих олигомеров, должно оказывать существенное влияние на трибохимические реакции, происходящие на границе раздела пар трения, модифицированных фолеоксами.

Список литературы:

1.Овчинников, Е.В. Тонкие пленки фторсодержащих олигомеров: основы синтеза, свойства и применение / Е.В. Овчинников, В.А. Струк, В.А. Губанов. – Гродно: ГГАУ, 2007. – 326 с.

2.Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития / В.И. Кравченко, А.А. Дудук, В.А. Струк, Г.А. Костюкович, О.В. Авдейчик, А.И. Гордиенко, М.Е. Кипнис, Е.В. Овчинников – Гродно: ГГАУ, 2008. – 418с .

3. Структурно-морфологические особенности тонких пленок фторсодержащих олигомеров на металлических подложках / В.А Струк., С.А. Чижик, Е.В. Овчинников, В.А. Губанов, П.Е. Тройчанская // Трение и износ. – 1995. – Т.16, №5. – С. 974 – 979.

4. Металлополимерные покрытия на основе модифицированного хрома и фторсодержащих олигомеров / А.И. Мамончик, Е.В. Овчинников, С.Д. Лещик, А.Ф. Сенько // Материалы. Технологии. Инструменты. - 1998. – Т.3, №2. – С.101

5. Металлополимерные нанокомпозиты. (получение, свойства, применение) / В.М. Бузник, В.М. Фомин, А.П. Алхимов [и др.] – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 260с.

6. Гракович, П.Н. Применение фторопластового композита Флувис в поршневых компрессорах / П.Р. Гракович [и др.]. // Материалы. Технологии. Инструмент. -- №3. 2005. С. 33 – 36.

7. Серафимович, В.В. Влияние плазмохимической обработки углеродных волокон в среде фторорганических газов на из физико-механические свойства. / Поликомтриб – 2007. Тезисы докл. межд. научно-техн. конф. – Гомель: ИММС НАНБ, 2007. – С. 186 – 187.

8. Рогачев, А.В. Кинетические и физико-химические закономерности процессов тепло- и массопереноса при формировании тонкопленочных металлополимерных систем в вакууме. Дисс. … докт. хим. наук. – М.: 1989. – 364с.

9. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф.Г. Ловшенко, Ф.И. Пантелеенко, А.В. Рогачев и др. – М.: Энергоатомиздат, Гомель. БелГУТ, 2004. – 519с.

10. Мецик М.С. Механические свойства слюд. Иркутск: Изд. ИГУ. – 1982. –268 с.

11. Лиопо В.А., Мецик М.С., Перевертов В.Д., Киселев А.Б., Тимощенко Г.Т. Влияние поверхности слюд на структуру прилегающих водных пленок //ЖФК. 1972.-Т XXVI.-№3.- С. 526-531.

12. Металлополимерные нанокомпозиты: особенности структуры, технология, применение / А.А. Рыскулов, С.В. Авдейчик, М.В. Ищенко, Е.В. Овчинников. Под научн. ред. В.А. Струка, В.А. Лиопо. – Гродно: ГГАУ, 2010. – 335 с.

13. Кузнецова Г.А., Лиопо В.А., Струк В.А., Скаскевич А.А. Физические основы модифицирования полимеров допинговыми добавками слоистых минералов // Материалы, технологии, инструменты. 2002. №4. – С. 54-58.

14. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИИЛ. – 1958. – 488 с.

Надійшла до редколегії 18.06.2012 р.

Є.В.Овчінніков

ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОЭЛЕКТРЕТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Для фторовмісних покриттів, які формуються на поверхні слюдяної підкладки в залежності від типу підкладки, проявляється електронна або дипольна поляризація. Покриття ФСО, що формуються на ювенільних поверхнях слюди є наноелектретнимі. Наявність електретного стану в покриттях фторовмісних олігомерів впливає на трібохімічні реакції, що відбуваються на межі розділу пар тертя, модифікованих фторвмісними сполуками.

Ключові слова: *фторсодержащие покриття, електронна або дипольна поляризація, підкладка.*

E. Ovchinnikov

FLUOROORGANIC NANOELEKTRETNYE COVERAGE

For the fluorine-containing coatings, formed on the surface of mica substrate, depending on the type of substrate, is shown an electronic or dipolar polarization. Coatings FSO formed on mica surfaces are juvenile nanoelektrets. The presence of the electret state in the coatings of fluorinated oligomers have a significant impact on the tribochemical reactions occurring at the interface of the friction pairs, modified organofluorine compounds.

Keywords: *fluorine-containing coatings, electronic or dipole polarization, the substrate.*