Повышение адсорбционной способности поверхности полимеров в многослойных структурах интеллектуальных архитектурных пленок

Слепцов Владимир Владимирович
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 08fraktal@inbox.ru

Ревенок Татьяна Валентиновна
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Технологии вяжущих веществ и бетонов, Национальный исследовательский «Московский государственный строительный университет», trevenok@gmail.com

Современные архитектурные решения при создании комфортной среды предполагают активное использование интеллектуальных материалов, обладающих свойствами с элементами интеллекта, энергосбережения и информационной безопасности. В настоящее время сложился и развивается рынок интеллектуальных стекол, обеспечивающих эффективный светоклиматический контроль. В составе светопропускающих систем используются архитектурные полимерные пленки, наносимые на поверхность стекла.
Целью исследования являлась разработка технологии для изготовления архитектурных пленок без применения адгезивов с возможностью управлять структурой и адгезионной способностью наносимого покрытия.
Проведено исследование механизма увеличения адгезионной способности металлических покрытий, нанесенных без клеевого подслоя на полимерную основу, применяемую в многофункциональных покрытиях интеллектуальных архитектурных пленок. В качестве механизма роста адгезии к полимерной основе рассматривали создание на границе раздела полимер – металл наноструктурированный переходный слой с высокой удельной поверхностью. В качестве модельного образца полимерного материала использовали полиэтилентерефталат. Развитие поверхности полиэтилентерефталата проводили за счёт обработки в плазме аргона и кислорода.
Было показано, что поверхность полиэтилентерефталата наноструктурируется и на границе раздела образуется интерметаллический слой при осаждении паров металла в вакууме, способствующий повышению адгезии металлической пленки к поверхности полимера.
Разработаны технологические режимы ионно-плазменной обработки пленки полиэтилентерефталата, повышающие адгезионную способность поверхности полимера, что позволит повысить эксплуатационные характеристики полимерных материалов и интеллектуальных устройств, используемых в системах комплексного обеспечения комфортной среды.
Ключевые слова: энергетическая эффективность зданий, светопропускающие системы, архитектурные полимерные пленки, магнетронные распылительные системы, обработка поверхности низкотемпературной плазмой, адгезионная способность

В условиях роста потребления и стоимости энергоресурсов и усиления негативного воздействия человека на окружающую среду для формирования комфортной и экономически эффективной среды востребованными становятся решения, связанные с повышением экономической и энергетической эффективности зданий и сооружений. Особая роль при создании комфортной среды принадлежит решениям связанным с оптимизацией климатического комфорта внутри возводимых и существующих зданий. Современные архитектурно-дизайнерские решения предполагают активное использование интеллектуальных материалов, обладающих совокупностью свойств с элементами интеллекта, энергосбережения и информационной безопасности.

В настоящее время сложился и развивается рынок интеллектуальных стекол, обеспечивающих эффективный светоклиматический контроль. Их применение способствует созданию светового, акустического и психологического комфорта, обусловленного степенью защищенности от нежелательного визуального доступа, вместе с системами обеспечивающими защиту от нежелательных электромагнитных воздействий, а также устройств гибридной солнечной энергетики [1-3].

В составе светопропускающих систем в последнее время используются архитектурные полимерные пленки, наносимые на поверхность стекла [4-5].

Архитектурные пленки формируют в виде многослойных сэндвич-структур, состоящих из тонких слоев полимеров с добавлением в структуру металлизированных слоев и слоев оксидов металлов. В составе подобных структур используются серебро, медь, алюминий, никель, хром и оксиды редкоземельных металлов. В качестве основы для сэндвич-структур последнее время получили распространение полимерные пленки на основе полиэтилентерефталата, этиленвинилацетата, полианилина, полиимида, а также пленки из термопластичного полиуретана [6]. Характеристики интеллектуальных пленок определяются составом и свойствами функциональных слоев.

Основные препятствия к более широкому использованию архитектурных пленок заключаются в их высокой стоимости и в непродолжительном по сравнению с прочими конструктивными элементами сроке эксплуатации, обусловленному процессами старения материалов, используемых для создания активного слоя, что приводит к ощутимой деградации их параметров. Современные исследования направленные на решение этих проблем связаны с изучением новых материалов в сочетании с повышением технологичности производства.

Для обеспечения более надежной фиксации пленок в многослойных структурах используют высокомолекулярные клеи на основе акрилатов, акрилэпоксидов и полиуретанов. Их применение часто является одним из

факторов, сдерживающих повышение эксплуатационных характеристик многослойных структур, используемых в архитектурных пленках.

Технология вакуумной металлизации с нанесением слоев непосредственно на полимерную основу может быть успешно использована при получении многослойных структур для архитектурных пленок, обеспечивая улучшение традиционных характеристик и создавая новые возможности за счет использования многослойных структур с толщинами менее микрона.

Сочетание использования полимерных материалов, «roll-to-roll» технологий и ионно-плазменных методов нанесения обеспечивает получение наноразмерных структур для создания интеллектуальных стекол с высокой эффективностью. Применение установок с дуговыми и магнетронными распылительными системами позволяет наносить многокомпонентные покрытия с возможностью оптимизации технологических решений под конкретный процесс [7].

Решением задачи повышения адгезионной способности слоев в многослойных структурах используемых в архитектурных пленках, может стать разработка технологии модификации полимерных материалов, которая осуществляется обработкой их поверхности низкотемпературной плазмой. При воздействии плазмы на поверхность полимера происходит изменение контактных свойств материала, увеличиваются гидрофильность и адсорбционная способность поверхности материала. Природа физико-химических процессов, которые могут протекать поэтапно, одновременно и в различных сочетаниях, зависит от свойств и составов обрабатываемого материала и газовой фазы.

Основной задачей проводимых исследований являлась разработка технологических приемов с целью повышения адгезии наносимого слоя к поверхности полимерной пленки на примере полиэтилентерефталата. В качестве механизма роста адгезии к полимерной основе рассматривали создание на границе раздела полимер – металл наноструктурированный переходный слой с высокой удельной поверхностью. Для достижения необходимых параметров была использован метод предварительной ионно-плазменной обработки поверхности пленки полиэтилентерефталата перед напылением. Было изучено влияние режимов работы источника ионов и состава газовой среда на адгезионную способность меди к поверхности полиэтилентерефталата. В качестве модельных образцов полимерного материала использовали пленки полиэтилентерефталата.

Исследования проводили в газовых средах с использованием аргона, кислорода, фторида углерода и смеси этих газов.

В качестве основных технологических операций для активации поверхности полимера проводились очистка, травление и металлизация поверхности пленки полиэтилентерефталата. Для нанесения слоя металла использовали протяженную магнетронную распылительную систему, оптимизированную под конкретный технологический процесс [8]. Металлизация полимерной пленки осуществлялась в среде аргона. Травление поверхности полиимида проводилось ионным источником в разных средах (*Ar*, O_2, CF_4, O_2+CF_4, *Ar*+O_2). В процессе очистки, травления и металлизации обеспечивалось вращение полимерной пленки.

Для анализа рельефа поверхности пленки основы и определения величины микронеровностей на поверхности пленки использовали электронный растровый микроскоп.

Одним из преимуществ использования разработанной конструкции магнетрона [8] по сравнению со стандартными устройствами, описываемыми в литературе [9], можно отнести схему подачи газа на поверхность мишени магнетрона, обеспечивающую более равномерное газораспределение по длине мишени, что позволяет снизить рабочее давление, соответственно уменьшить расход подаваемого газа и способствует улучшению качества наносимых покрытий.

Исследования проводились на предельных режимах работы оборудования для каждого газа. Максимальные значения напряжения ограничивались технологическими возможностями конструкции протяженной магнетронной распылительной системы.

Результаты исследований влияния газовой среды на адгезионную способность меди к поверхности пленки полиэтилентерефталата представлены в таблице 1.

Таблица 1

Адгезионная способность меди к поверхности пленки полиэтилентерефталата основы при работе источника ионов в различных газовых средах

Номер образца	Вид газа	Адгезионная способность, Н/м
1	Без обработки	10
2	O_2	1230
3	CF_4	26
4	O_2+CF_4	510
5	Ar	1490
6	Ar+O_2	480

Проведенные исследования показали более высокие значения адгезионной способности при использовании газовой среды аргона и кислорода, для которых наблюдалась наибольшая скорость травления.

Изучение микрофотографий рельефа поверхности полиэтилентерефталата, полученных с помощью электронного растрового микроскопа, показало, что после обработки поверхности пленки потоком ионов рельеф поверхности приобретает выраженную пористую структуру. Плотность пор на единицу площади больше у модифицированного образца по сравнению с немодифицированным.

Обработка поверхности в среде аргона приводит к преобладанию пилообразного характера пористости на поверхности полиэтилентерефталата,, что способствует повышению адгезии металлического покрытия к поверхности полимера. При нанесении меди происходит ее диффузия в приповерхностные слои полимерной пленки. Между слоями полимера и металла образуется переходный слой, способствующий повышению адгезии и упрочнению нанесенного слоя металла.

Результаты измерения величины адгезии слоя меди к полиэтилентерефталату в зависимости от напряжения разряда источника приведены в таблице 2. Анализ приведенных зависимостей показывает, что с ростом напряжения разряда происходит увеличение адгезионной способности металлического слоя к поверхности полиэтилентерефталата.

Это приводит к выводу о целесообразности использования аргона качестве рабочего газа, поскольку в этом случае, отсутствует необходимость применения средств откачки активных газов и снижается вероятность загрязнения образующимися оксидами наносимого покрытия.

С целью изучения влияния термического воздействия на адгезионную способность меди к полиэтилентерефта-

лату, полученные образцы после гальванизации подвергали термической обработке при температуре 105°С. Величины остаточной адгезии меди к поверхности полиэтилентерефталата в зависимости от времени термической обработки приведены в таблице 3.

Таблица 2
Зависимость адгезии от напряжения разряда источника при обработке поверхности полиэтилентерефталата

Тип рабочего газа	Напряжение источника при обработке поверхности, кВ	Адсорбционная способность, Н/м
Кислород	1,7	169
	2,0	460
	3,0	740
	4,0	1100
	4,5	1155
	5,0	1242
Аргон	1,7	75
	2,0	85
	3,0	135
	4,0	305
	4,5	760
	5,0	1490

Таблица 3
Зависимость остаточной адгезии покрытия меди от времени нагрева

Номер образца	Тип рабочего газа	Время нагрева, час.	Адгезионная способность, Н/м
1	кислород	0	622
		24	924
		88	792
2	аргон	0	210
		24	1525
		60	1464
		88	318

Режимы модификации поверхности в различных газовых средах аргона и кислорода представлены в таблице 4.

Таблица 4
Режимы ионно-плазменной обработки поверхности полиэтилентерефталата

Номер образца	Тип рабочего газа	Напряжение, кВ	Ток, мА	Давление, мм рт.ст.	Время обработки, мин
1	кислород	3,0	200	$7{,}6\cdot10^{-4}$	30
2	аргон	3,0	300	$4{,}5\cdot10^{-4}$	30

Результаты, приведенные в таблице 3 показывают, что для всех образцов максимальное значение адгезионной способности колеблется в диапазоне времени обработки от 20 до 40 часов. При более длительной термической обработке величина остаточной адгезии убывает.

Контактные свойства полимера и металла изменяются под воздействием плазмы [10-11]. При ионной обработке поверхности наблюдается возникновение пилообразного характера пористости поверхности с ростом на поверхности подложки структур конической формы. Этот эффект обусловлен селективностью скорости травления отдельных участков поверхности полимера. Образующаяся при обработке ионами высокой энергии пористая структура обуславливает увеличение эффективной площади контакта, повышение адгезионной способности поверхности полиэтилентерефталата и интенсификацию процессов диффузии.

В результате ионно-плазменной обработки поверхности полимера происходит очистка и активация его поверхности. При разрыве поверхностных связей образуются гидрофильные группы различной химической природы, свойства, которых определяются природой основы пленки, плазмообразующего газа и свойствами плазмы, зависящими от режимов работы источников ионов. В атмосфере кислорода протекают процессы окисления поверхностного слоя с образованием полярных групп, что влечет за собой протекание химических реакций гидрофилизации поверхности, изменению ее энергетических свойств и увеличению адсорбционной способности полимера.

При обработке поверхности полиэтилентерефталата в атмосфере аргона происходит изменение диффузионных свойств полимера за счет сшивания его поверхностного слоя. Увеличение адгезионной прочности покрытий в атмосфере инертного газа происходит за счет образования свободных радикалов в плазме, в результате чего на поверхности полимера при взаимодействии с воздухом протекают реакции с образованием полярных кислородосодержащих групп.

Эти процессы могут протекать в различных сочетаниях при плазмохимической модификации поверхности пленки полимера [12]. При протекании химических реакций на границе раздела фаз между металлом и полиимидом образуется прослойка новой фазы. Такая диффузионная граница обладает повышенной адгезионной прочностью вследствие уменьшения концентрации механических напряжений, возникающих из-за резкого скачка механических констант материалов, это способствует изменению адгезионных свойств материалов и обеспечивает более высокое значение прочности соединения с подложкой.

Исследование влияния температурного воздействия на адгезионную способность металлического слоя к поверхности полиимида, показало более высокую величину адгезии слоя металла в случае обработки поверхности полимера аргоном.

Для обеспечения высокой адгезионной способности слоя металла к полимерной основе, в качестве альтернативы применения адгезивов в многослойных структурах архитектурных пленок целесообразно использовать предварительную ионно-плазменную очистку и травление поверхности подложки непосредственно перед нанесением активного слоя. Данный вид обработки представляет собой стабильный технологический процесс, так как свойства разряда определяются электрическими параметрами цепи и легко контролируются. В качестве источников металлизации рекомендуется использовать перспективные протяженные магнетронные системы, оптимизированные под конкретный технологический процесс.

Проведенные исследования показали, что в качестве рабочего газа предпочтительнее использовать инертный аргон. В данном случае, можно говорить об упрощении технологического процесса, поскольку отсутствует необходимость использования средств откачки активных газов при нанесении покрытий.

Разработанные технологические режимы ионно-плазменной обработки повышают адгезию металлических слоев к поверхности полимеров, что будет способствовать улучшению эксплуатационных характеристик многослойных покрытий в сэндвич-структурах, используемых при создании интеллектуальных стекол, и позволит повысить сроки эксплуатации в интеллектуальных системах комплексного обеспечения комфортной среды.

Литература

1. Подковырина К.А., Подковырин В.С. Светопрозрачные ограждающие конструкции (методы снижения тепловых потерь и мировой опыт применения) //Архитектура и дизайн. 2018. №1. с. 45-51
2. Майоров В.А. Оконные стекла – состояние и перспективы //Оптика и спектроскопия. 2018. Т.124. № 4. с.559-573
3. Попов А.В., Сорокоумова Т.В., Янова Р.Ю., Тимина А.И. Светопрозрачные несущие конструкции и их влияние на архитектурное формообразование // Градостроительство и архитектура. 2019. Т. 9. № 2(35). с. 91-95
4. Gao E., Wang Z., Zhang L., Yang H., Yao W., Sun J., Zhang H., Wang L., Yang D. A novel soft matter composite material for energy-saving smart windows: from preparation to device application // Journal of materials chemistry A. 2015. Vol.3. № 20. p. 10738-10746
5. Mertin S., Hody-Le Caër V., Joly M., Scartezzini J.-L., Schüler A., Mack I., Oelhafen P. Reactively sputtered coatings on architectural glazing for coloured active solar thermal facades // Energy and Buildings. 2014. Vol. 68. Part C. p. 764-770.
6. Imran M., Ahmad R., Afzal N., Rafique M. Copper ion implantation effects in ZnO film deposited on flexible polymer by DC magnetron sputtering // Vacuum. 2019. Vol. 165. p. 72-80.
7. Multifunctional Ti-O coatings on polyethylene terephthalate fabric produced by using roll-to-roll high power impulse magnetron sputtering system. Nguyen, T.-T.-N., Chen, Y.-H., Chen, M.-Y., Cheng, K.-B., He, J.-L. // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol.324. p. 249-256.
8. Bizyukov A.A., Girka A.I., Sereda K.N., Sleptsov V.V., Romashchenko E.V. Longitudinal ion source with a current self-compensation of the focused ion beam // Plasma Physics Reports. 2012. Vol. 38. № 13. p. 1032-1036.
9. Бурмаков А.П., Кулешов В.Н., Столяров А.В. Система стабилизации процесса реактивного магнетронного распыления // Приборы и методы измерений. 2018. Т. 9. № 2. С. 114-120.
10. Chun I., Kwon K.-H., Efremov A.,Yeom G.Y. A comparative study of CF_4/O_2/Ar and C_4F_8/Ar plasmas for dry etching application // Thin solid films. 2015. Vol.579. p.136-143
11. Коц И.Н., Коломийцев А.С., Лисицын С.А., Полякова В.В., Климин В.С., Агеев О.А. Исследование режимов профилирования поверхности кремния методом фокусированных ионных пучков // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 2. С. 97-105.
12. Lee J., Kwon K.-H., Efremov A. On the relationships between plasma chemistry, etching kinetics and etching residues in CF_4+C_4F_8+Ar and CF_4+CH_2F_2+Ar plasmas with various CF_4/C_4F_8 and CF_4/CH_2F_2 mixing rations // Vacuum. 2018. Vol.148.p.214-223

Increasing the adsorption capacity of polymer surfaces in multilayer structures of intelligent architectural films

JEL classification: L61, L74, R53

Sleptsov V.V., Revenok T.V.

Moscow Aviation Institute (National Research University), National Research Moscow State University

When creating a comfortable environment, modern architectural solutions involve the active use of intelligent materials with properties with elements of intelligence, energy saving and information security.

At present, the market for smart glass has developed and is developing, providing effective light and climatic control.

Architectural polymer films applied to the glass surface are used as part of light-transmitting systems.

The aim of the study was to develop a technology for the manufacture of architectural films without the use of adhesives with the ability to control the structure and adhesion of the applied coating.

The study of the mechanism of increasing the adhesion ability of metal coatings applied without an adhesive sublayer on a polymer base used in multifunctional coatings of intelligent architectural films has been carried out.

The formation of a nanostructured transition layer with a high specific surface area at the polymer - metal interface was considered as a mechanism for the growth of adhesion to a polymer base.

Polyethylene terephthalate was used as a model sample of the polymer material.

The development of the surface of polyethylene terephthalate was carried out due to treatment in argon and oxygen plasma.

It was shown that the surface of polyethylene terephthalate is nanostructured and an intermetallic layer is formed at the interface during the deposition of metal vapors in vacuum, which contributes to an increase in the adhesion of the metal film to the polymer surface.

Technological modes of ion-plasma processing of polyethylene terephthalate films have been developed, which increase the adhesive ability of the polymer surface, which will improve the performance characteristics of polymer materials and intelligent devices used in systems for complex provision of a comfortable environment.

Keywords: energy efficiency of buildings, light transmitting systems, architectural polymer films, magnetron sputtering systems, surface treatment with low temperature plasma, adhesive ability

References

1. Podkovyrina K.A., Podkovyrin V.S. Translucent enclosing structures (methods of reducing heat losses and world experience of application) // Architecture and design. 2018. №1. p. 45-51
2. Mayorov V.A. Window panes - the state and prospects // Optics and spectroscopy. 2018. Vol.124. № 4. p.559-573
3. Popov A.V., Sorokoumova T.V., Yanova R.Yu., Timina A.I. Translucent load-bearing structures and their influence on architectural shaping // Urban planning and architecture. 2019. Vol. 9. № 2(35). p. 91-95
4. Gao E., Wang Z., Zhang L., Yang H., Yao W., Sun J., Zhang H., Wang L., Yang D. A novel soft matter composite material for energy-saving smart windows: from preparation to device application // Journal of materials chemistry A. 2015. Vol.3. № 20. p. 10738-10746
5. Mertin S., Hody-Le Caër V., Joly M., Scartezzini J.-L., Schüler A., Mack I., Oelhafen P. Reactively sputtered coatings on architectural glazing for coloured active solar thermal facades // Energy and Buildings. 2014. Vol. 68. Part C. p. 764-770.
6. Imran M., Ahmad R., Afzal N., Rafique M. Copper ion implantation effects in ZnO film deposited on flexible polymer by DC magnetron sputtering // Vacuum. 2019. Vol. 165. p. 72-80.
7. Multifunctional Ti-O coatings on polyethylene terephthalate fabric produced by using roll-to-roll high power impulse magnetron sputtering system. Nguyen, T.-T.-N., Chen, Y.-H., Chen, M.-Y., Cheng, K.-B., He, J.-L. // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol.324. p. 249-256.
8. Bizyukov A.A., Girka A.I., Sereda K.N., Sleptsov V.V., Romashchenko E.V. Longitudinal ion source with a current self-compensation of the focused ion beam // Plasma Physics Reports. 2012. Vol. 38. № 13. p. 1032-1036.
9. Burmakov A.P., Kuleshov V.N., Stolyarov A.V. Reactive magnetron sputtering process stabilization system // Instruments and methods of measurement. 2018. Vol. 9. № 2. p. 114-120.
10. Chun I., Kwon K.-H., Efremov A.,Yeom G.Y. A comparative study of CF_4/O_2/Ar and C_4F_8/Ar plasmas for dry etching application // Thin solid films. 2015. Vol.579. p.136-143
11. Kots I.N., Kolomiytsev A.S., Lisitsyn S.A., Polyakova V.V., Klimin V.S., Ageev O.A. Investigation of modes of silicon surface profiling by the method of focused ion beams // Microelectronics. 2019. Vol. 48. № 2. p. 97-105.
12. Lee J., Kwon K.-H., Efremov A. On the relationships between plasma chemistry, etching kinetics and etching residues in CF_4+C_4F_8+Ar and CF_4+CH_2F_2+Ar plasmas with various CF_4/ C_4F_8 and CF_4/ CH_2F_2 mixing rations // Vacuum. 2018. Vol.148.p.214-223