

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-КСИЛИЛЕНА МЕТОДОМ *in situ* ДСК В ВАКУУМЕ¹

Дмитряков П.В.^а, Бузин А.И.^б, Стрельцов Д.Р.^б, Завьялов С.А.^а, Чвалун С.Н.^{а,б}

^аНИЦ «Курчатовский институт», 123182 г. Москва, пл. Ак. Курчатова 1

^бИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393 г. Москва, ул. Профсоюзная 70
dmitryakov@mail.ru

Газофазная полимеризация на поверхности *n*-ксилиленов – вакуумный процесс, позволяющий получать полимерные покрытия со строго контролируемой толщиной, высокой сплошностью и равномерностью нанесения на подложках различной природы и рельефом поверхности в отсутствие растворителей и катализаторов. Поли-*n*-ксилиленовые (ППК) покрытия применяются: в качестве капсулирующих защитных покрытий [1,2], покрытий медицинских имплантов [3,4], в микро-электро-механических системах [5]. При этом можно различить «высокотемпературный» процесс формирования ППК покрытия, когда температура осаждения близка к комнатной, и «низкотемпературный» процесс, в котором осаждение происходит при криогенных температурах. «Высокотемпературный» метод широко используется для синтеза тонкопленочных полимерных защитных покрытий и исследован достаточно подробно. Для описания процесса роста ППК покрытий в этом режиме разработан ряд моделей, которые связывают условия осаждения (давление паров мономера, температуру осаждения), скорость роста пленки, эволюцию структуры поверхности [6-11]. Подобраны параметры формирования, позволяющие получить ППК покрытия с развитой наноструктурированной поверхностью и тем самым повысить гидрофобность покрытий [12, 13].

При «низкотемпературном» осаждении мономер осаждается на подложку, охлажденную до -196°C . Осажденный мономер остается метастабильным при этих температурах и полимеризуется либо при нагреве «замороженного» конденсата, либо путем фотополимеризации. При этом стадии адсорбции мо-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты №15-03-08502 и №15-03-04149, а также гранта Президента РФ МК-5990.2016.3.

номера и полимеризации оказываются разделенными во времени. Процесс низкотемпературной полимеризации *n*-ксилилена изучен несколько менее подробно по сравнению с «высокотемпературным» процессом [14-19]. Данный способ является перспективным способом формирования гибридных нанокompозитов путем совместного осаждения на подложку паров мономера и металла или полупроводника. Данный метод позволяет создавать тонкопленочные гибридные нанокompозиты с размером наночастиц от 2 нм и узким распределением их по размерам, с содержанием металла до нескольких десятков объемных процентов.

Ранее было обнаружено, что для нанокompозитов на основе ППК полимерная матрица не только стабилизирует наночастицы, но ее структура во многом определяет пространственное распределение наночастиц, а значит и электрические, и оптические свойства формируемых нанокompозитов [20]. С другой стороны присутствие наночастиц металла также оказывает влияние на кинетику полимеризации и кристаллизации полимерной матрицы, тем самым определяя ее структуру. Поскольку структура и свойства гибридного нанокompозита во многом определяются структурой полимерной матрицы, информация о механизме формирования ППК матрицы является крайне важной для решения задачи формирования нанокompозитов с регулируемыми электрическими и оптическими свойствами.

В нашей предыдущей работе [21] были опубликованы результаты исследования кинетики полимеризации *n*-ксилилена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием коммерческого калориметра Perkin Elmer DSC7. Чтобы избежать полимеризации *n*-ксилилена при переносе подложки с конденсатом в ячейку калориметра после осаждения, поддерживая температуру подложки равной температуре кипения жидкого азота, в реактор напускали охлажденный инертный газ (азот высокой степени очистки). Затем холодную подложку с конденсатом мономера быстро переносили из камеры осаждения в ячейку калориметра, охлажденную до $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, с последующей полимеризацией при разогреве с одновременной регистрацией тепловых

эффектов, сопровождающих процесс полимеризации. Были определены температурный диапазон полимеризации в зависимости от скорости нагрева ($-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) и тепловой эффект полимеризации ($Q = 86 \pm 3\text{ кДж/моль}$). Используя изоконверсионные методы безмодельной кинетики (метод Фридмана и инкрементальный интегральный метод Вязовкина), сделана оценка эффективной энергии активации процесса полимеризации в зависимости от степени конверсии мономера, продемонстрирована зависимость морфологии поверхности ППК покрытий от скорости нагрева мономера. Однако данный метод не позволяет исключить инициирование новых радикалов при переносе и, как следствие, влияние переноса на кинетику полимеризации. Для дальнейшего изучения полимеризации п-ксилилена и его производных нами разработан *in situ* дифференциальный сканирующий калориметр.

Экспериментальная часть

Измерительная ячейка *in situ* калориметра встроена непосредственно в вакуумную камеру полимеризации (рис. 1), что позволяет избавиться от побочных эффектов, связанных с неконтролируемым разогревом конденсата мономера при переносе его из камеры осаждения в ячейку коммерческого ДСК. Кроме того, данная установка позволяет осуществлять нагрев конденсата с заданной скоростью, что дает возможность изучить влияние скорости нагрева (и, как следствие, температурного диапазона полимеризации) на структуру тонкопленочных ППК покрытий.

Эксперимент проводили по следующей методике. Некоторое количество (50 мг) димера ([2.2]*n*-циклофана) было помещено в открытой ампуле (1) в зону сублимации. Вся экспериментальная установка была отвакуумирована до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ Па. ДСК ячейка (2) охлаждается жидким азотом до температуры ниже $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Во время осаждения мономера температуру зоны сублимации (3) поддерживали равной $T_{\text{суб}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пары димера попадают в зону пиролиза (4), поддерживаемую при температуре $T_{\text{пир}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, и разлага-

ются с образованием реакционноспособного мономера — *n*-ксилилена. После этого пары мономера адсорбируются на подложке внутри ячейки ДСК.

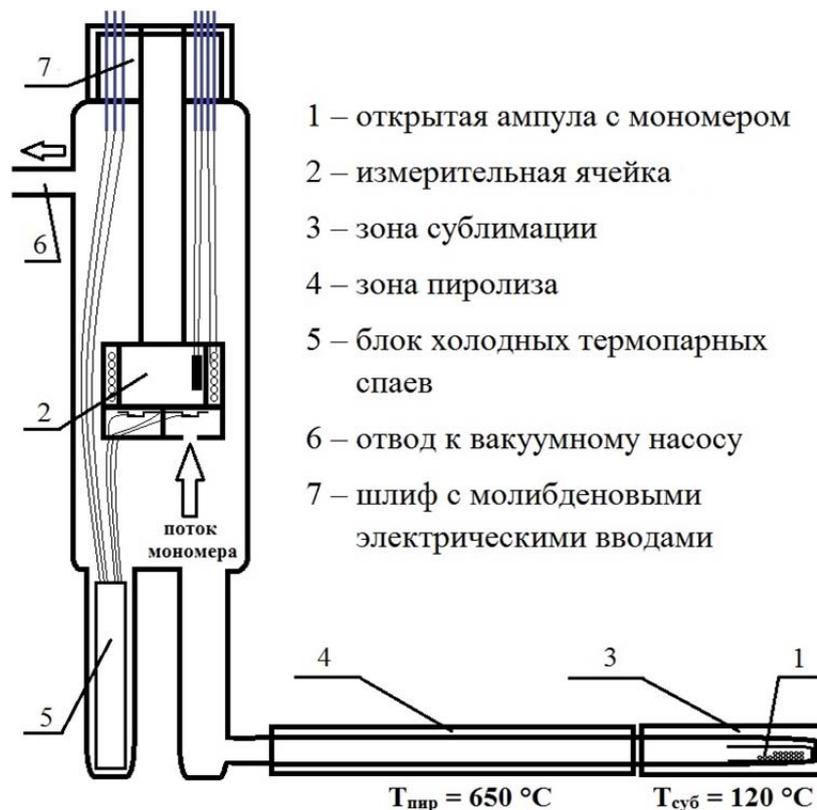


Рис. 1. Схема вакуумного *in situ* ДСК.

Затем производится контролируемый разогрев конденсата до комнатной температуры с регистрацией тепловых эффектов, сопровождающих разогрев. В качестве подложек были использованы стандартные алюминиевые чашки для калориметра Perkin Elmer DSC7. Время осаждения составляло 30-60 мин. Масса конденсата составляла ~100 мкг. Ее определяли взвешиванием подложки с использованием электронных микровесов Mettler M3, имеющих точность 10^{-6} г, до осаждения и после ДСК измерения

Конструкция ячейки вакуумного *in situ* ДСК приведена на рис. 2. Она базируется на принципе калориметра теплового потока.

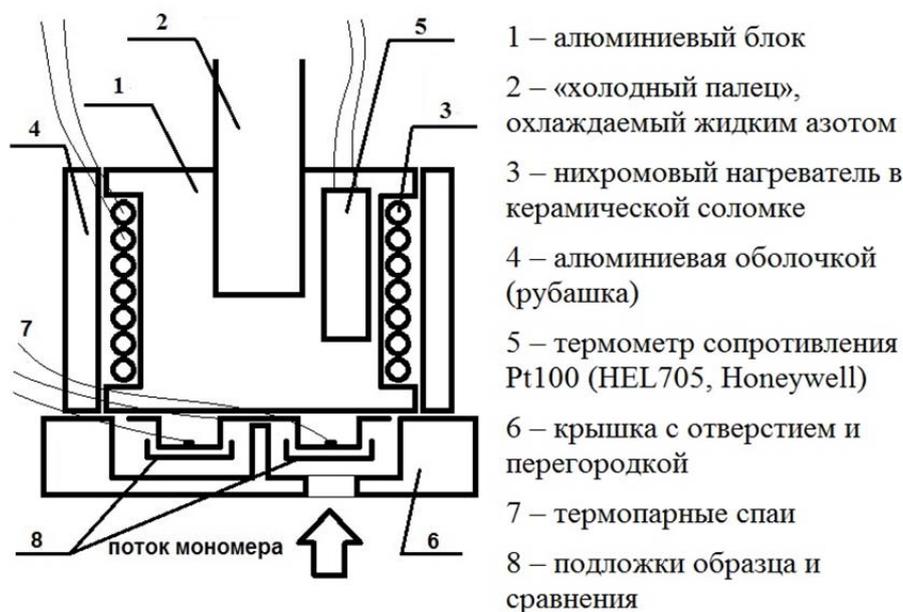


Рис. 2. Конструкция измерительной ячейки вакуумного *in situ* ДСК

Алюминиевый блок (1) присоединен к холодному пальцу (2), охлаждаемому жидким азотом. Нагреватель (3), изготовленный из нихромовой проволоки в оплетке из керамической сололки, намотан вокруг блока. Для предотвращения тепловых потерь за счет ИК излучения нагреватель закрыт алюминиевой оболочкой (4). Температура блока измеряется при помощи термометра сопротивления (5) Pt100 (HEL705, Honeywell), размещенного вертикально. Для упрощения системы охлаждения ячейка расположена «вверх ногами». Ячейка закрыта крышкой (6) с отверстием, расположенным напротив подложки образца, и внутренней перегородкой для предотвращения осаждения мономера на подложку сравнения. Подложки образца и сравнения (7) присоединены к двойной П-образной алюмелевой полоске, которая обеспечивает термическое сопротивление между образцом и блоком, необходимое для измерения дифференциальных тепловых эффектов. Хромелевые провода приварены непосредственно к алюмелевой полоске, формируя два термопарных спаи (8) для измерения разности температур между ячейками образца и сравнения. Измеренные сигналы усиливаются и детектируются при помощи цифрового синхронного детектора (lock-in amplifier). Температурный диапазон работы калориметра — от -190 до 250 °С.

Температурную калибровку ячейки образца при нагревании с различными скоростями нагрева β в диапазоне от 1 °С/мин до 10 °С/мин осуществляли, используя в качестве калибровочных стандартов начало (onset) пика плавления индия и ртути. В рабочем диапазоне скоростей нагрева калориметра разность между температурой ячейки образца и температурой блока линейно зависит от скорости нагрева образца с коэффициентом пропорциональности $\Delta T_e / \Delta \beta = 0.9 \pm 0.1$ К/(К мин⁻¹), характеризующим температурное сопротивление между блоком и ячейками калориметра, который в пределах ошибки измерения не зависит от температуры. Температурная поправка на нулевую скорость нагрева задается линейной зависимостью:

$$\Delta T_{\text{corr}}(\beta = 0) = -0.013 T - 0.24,$$

где T – температура в градусах Цельсия. Таким образом, для ДСК кривых полимеризации *n*-ксилилена, измеренных при различных скоростях нагрева, вводили температурную поправку:

$$\Delta T_{\text{corr}}(\beta) = \Delta T_{\text{corr}}(\beta = 0) - \beta \Delta T_e / \Delta \beta = -0.013 T - 0.21 - 0.9 \beta$$

Калибровку теплового потока проводили, используя измеренные площади пиков этих же стандартов. Величина теплового эффекта при плавлении калибровочных образцов не зависит от скорости нагрева. Поэтому для калибровки теплового эффекта брали среднее значение площади пика плавления.

Для оценки постоянной времени калориметра использовали пики плавления и кристаллизации индия, а также пики самопроизвольной полимеризации *n*-ксилилена в достаточно толстых слоях, которая сопровождается быстрым и интенсивным выделением тепла («spike polymerization») [16-18]. В результате была сделана оценка постоянной времени калориметра τ_2 , которая является следствием конечных значений теплопроводности и теплоемкости между блоком и ячейками калориметра, в широком диапазоне температур. Постоянная времени достаточно велика (от 15 с при –190 °С до 35 сек при 156 °С) и в диапазоне работы калориметра линейно зависит от температуры. Оценка постоянной времени τ_1 (следствие конечных значений теплоемкости и теплопроводности между образцом и термопарой, которая измеряет температуру образца) бы-

ла сделана из пика кристаллизации индия и спайков полимеризации относительно толстых слоев *p*-ксилилена и составила $\tau_1 = 0.7 \pm 0.1$ сек. На основании оценки этих двух постоянных времени калориметра была построена аппаратная функция калориметра (отклик калориметра на дельта импульс), которая представляет из себя сумму двух экспонент с постоянными времени $\tau_1 = 0.7 \pm 0.1$ сек и $\tau_2 = 21 \pm 1$ сек, соответствующими температурному диапазону полимеризации *n*-ксилилена. Данная аппаратная функция затем была использована для процедуры деконволюции пиков полимеризации *n*-ксилилена.

Результаты и обсуждение

ДСК термограммы реакции полимеризации *n*-ксилилена демонстрируют два линейных участка до и после пика полимеризации, соответствующих теплоемкости мономера и полимера. Для последующей обработки из полученных экспериментальных ДСК кривых вычитали сигмоидальную базовую линию. На рис. 3 приведены исходная ДСК кривая и сигмоидальная базовая линия.

Полученную кривую нормировали на массу и смещали по температурной шкале согласно результатам температурной калибровки. На рис. 4 приведены нормированные на массу кривые ДСК с учетом температурной калибровки.

Затем проводили процедуру деконволюции с аппаратной функцией калориметра. Для деконволюции сигнала использовали метод байесовской деконволюции (Richardson-Lucy method) [22]. Процедуру деконволюции проверяли обратной сверткой с аппаратной функцией. Пример процедуры деконволюции для пика полимеризации *n*-ксилилена приведен на рис. 5.

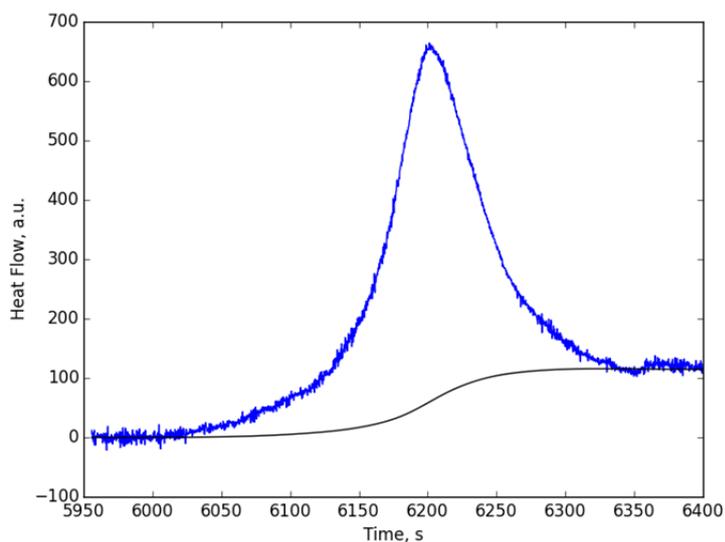


Рис. 3. Экспериментальная ДСК кривая полимеризации *n*-ксилилена (синяя) и соответствующая ей сигмоидальная базовая линия (черная). Скорость нагрева 6 °С/мин.

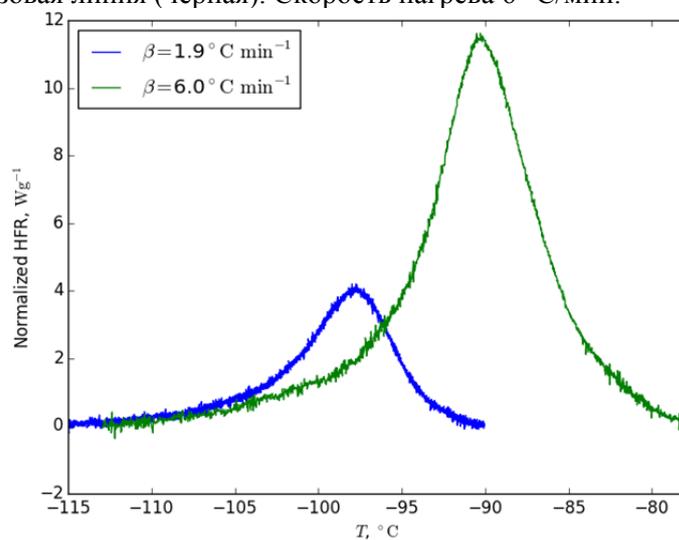


Рис. 4. Нормированные ДСК кривые полимеризации *n*-ксилилена с учетом температурной калибровки. Скорости нагрева 1.9 °С/мин (синяя) и 6 °С/мин (зеленая).

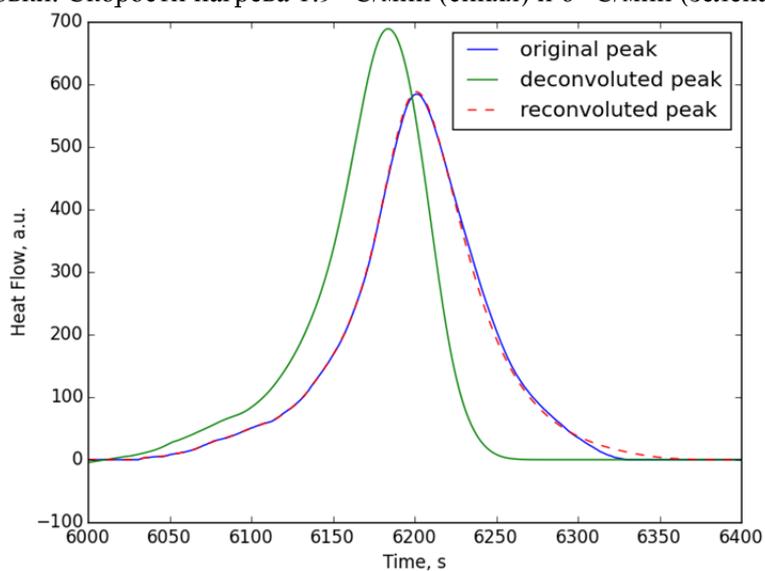


Рис. 5. ДСК кривые полимеризации *n*-ксилилена: исходный пик (синяя), пик после деконволюции (зеленая), восстановленный пик (красная)

Таким образом, используя разработанный *in situ* калориметр, были определены температурный диапазон ($-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) и тепловой эффект полимеризации *n*-ксилилена $Q = 86 \pm 7$ кДж/моль. Значение температурного интервала полимеризации практически совпадает с предыдущими данными [21], полученными с использованием коммерческого калориметра Perkin Elmer DSC 7 ($-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Значение теплового эффекта с учетом калибровки теплового потока также совпадает в пределах погрешности эксперимента ($Q = 86 \pm 3$ кДж/моль). Кроме того, на кривых, полученных на коммерческом ДСК, слева от пика наблюдается плечо, которое предположительно связано со способом переноса образца в ячейку калориметра и образованием в процессе переноса центров роста в конденсате. Использование *in situ* калориметра позволяет исключить стадию переноса образца и связанные с ней эффекты.

Литература

1. N. Kim, W.J. Potscavage, B. Domercq, B. Kippelen, S. Graham, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94 (2009), no. 16, pp. 163308 – 163308-3
2. J. Jacabovic, J. Kovac, M. Weis, D. Hasko, R. Srnanek, P. Valent, R. Resel, *Microelectronics J.*, vol. 40 (2009), no. 3, pp. 595-597
3. X.Z. Xie, L. Rieth, P. Tathireddy, F. Solzbacher, *Procedia Engineering*, vol. 25 (2011), pp. 483-486
4. J. Noordegraaf, *Medical Device Technology*, vol. 8 (1997), no. 1, pp. 14-20
5. H.M. Gensler, E. Meng, *J. Micromech. & Microeng.*, vol. 22 (2012), no. 11, p. 115031
6. W.F. Beach. *Macromolecules*, vol. 11 (1978), no. 1, pp. 72–76
7. W.F. Beach. ACS Spring 2008 meeting in New Orleans. LA:2008. April 6–12. p. 24
8. J.F. Gaynor, *Electrochem. Soc. Proc.*, vol. 97 (1997), no. 8, pp. 176–185
9. Y.-P. Zhao, J.B. Fortin, G. Bonvallet et al, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85 (2000), no. 15, pp. 3229–3232
10. J.B. Fortin, T.M. Lu, *Chem. Mater.*, Vol. 14 (2002), no. 5, pp. 1945–1949
11. S. Rogojevic, J.A. Moore, W.N. Gill, *J. Vac. Sci. Tech. A.*, vol. 17 (1999), no. 1, pp. 266–274
12. M. Cetinkaya, S. Boduroglu, M. C. Demirel, *Polymer*, Vol. 48 (2007), no. 14, pp. 4130–4134
13. S. Boduroglu, M. Cetinkaya, W. J. Dressick, A. Singh, M. C. Demirel, *Langmuir*, vol. 23 (2007), pp. 11391–11393

14. P. Kramer, A.K. Sharma, E.E. Hennecke, H. Yasuda, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, vol. 22 (1984), no. 2, pp. 475-491
15. S. Kubo, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, vol. 10 (1972), no. 10, pp. 1949-1966
16. Treiber G., Boehlke K., Weitz A., Wunderlich B., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1973, vol.11, pp.1111-1116
17. M. Gazicki, G. Surendran, W. James, H. Yasuda, H. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, vol. 23 (1985), no. 8, pp. 2255-2277
18. Gazicki M., Surendran G., James W., Yasuda H., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1986, vol.24, pp.215-240
19. R. Iwamoto, R.C. Bopp, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, vol.13 (1975), no. 10, 1925-1938
20. D.R. Streltsov, K.A. Mailyan, A.V. Gusev, I.A. Ryzhikov, N.A. Erina, C. Su, A.V. Pebalk, S.A. Ozerin, S.N. Chvalun, *Appl. Phys. A: Materials Sci. & Processing*, Vol. 110 (2013), no. 2, pp. 413-422
21. D.R. Streltsov, A.I. Buzin, P.V. Dmitryakov, N.P. Bessonova, P. Kamasa, D.A. Ivanov, S.N. Chvalun, *Thermochimica Acta*, V. 573 (2013), pp.175-180
22. A. Banyasz, E. Keszei, Model-Free Deconvolution of Femtosecond Kinetic Data. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 6192-6207