

(10) **LT 2014 510 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2014 510** (51) Int. Cl. (2016.01): **C23C 14/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **2014-11-11**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2016-06-27**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

Lietuvos energetikos institutas, Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, LT

(72) Išradėjas:

**Darius MILČIUS, LT
Martynas LELIS, LT
Simona TUČKUTĖ, LT
Šarūnas VARNAGIRIS, LT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Gediminas PRANEVIČIUS, Advokatų kontora VARUL, Konstitucijos pr. 7, LT-09308 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Polimerinių medžiagų paviršiaus apsaugos, panaudojant nanokristalinių oksidų dangas, būdas

(57) Referatas:

Išradimas skirtas polimerinių medžiagų apsaugai, panaudojant nanokristalinių oksidų dangas. Šios dangos yra užnešamos ant suformuotų EPS plokščių gaminių paviršių, panaudojant plazminio aktyvavimo, magnetroninio garinimo ir paviršinių sluoksnių oksidacijos plazmoje technologijas. Gaunamos dangos pasižymi pagerintu atsparumu tiesioginiam liepsnos poveikiui ir savaiminio nusivalymo savybėmis. Gaunamos dangos yra hidrofobinės. Norint gauti hidrofilines dangas, proceso metu ant paviršiaus užnešami Si ar Ti ar Si/Ti klasteriai, kurie vėliau visiškai oksiduojami deguonies plazmoje.

POLIMERINIŲ MEDŽIAGŲ PAVIRŠIAUS APSAUGOS, PANAUDOJANT NANOKRISTALINIŲ OKSIDŲ DANGAS, BŪDAS

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas skirtas sukurti nanokristalines plonasluoksnes oksido dangas, skirtas polimerinių medžiagų (tame tarpe polistireninis putplastis (EPS)) paviršių apsaugai nuo išorinio poveikio ir darbinių savybių pagerinimui.

TECHNIKOS LYGIS

Polimerinių medžiagų (EPS) paviršiuje suformuotos nanodangos gali pakeisti tam tikras paviršines savybes. Dažniausiai šios savybės keičiamos tam, kad pagerintų medžiagos atsparumą liepsnos poveikiui, antibakterines savybes, kietumą, atsparumą nusidėvėjimui, išvaizdos pokyčiui ir t.t.

Šiuo metu pasaulyje egzistuojantys pagrindiniai nanodangų formavimo ant polimerinių medžiagų paviršiaus būdai:

- Purškimas. Labiausiai visame pasaulyje paplitęs polimerinių medžiagų paviršiaus poveikio būdas. Jo paplitimą lemia tai, jog šis būdas yra labai paprastas, greitas, pigus. Šis būdas dažniausiai naudojamas pagerinti polimerinių medžiagų atsparumo ugnies poveikiui, kietumo, antibakterines (naudojant TiO_2) ir kitas savybes. Naudojant šį metodą, polimerinių medžiagų paviršių dažniausiai reikia nuvalyti bei „pašiaušti“ tam, kad padidintų purškiamų medžiagų adheziją ant polimerinių medžiagų paviršiaus. Tam naudojami įvairūs tirpikliai, kurie tam tikrais atvejais gali paveikti polimerinių medžiagų tūrį. Pagrindinis šio metodo trūkumas yra tai, jog labai sunku padengti paviršių norimo storio danga (purškiamas junginys dangos paviršiuje dažniausiai pasiskirsto netolygiai) (V. Loddo, G. Marci, G. Palmisano, S. Yurdakal, M. Brazzoli, L. Garavaglia, L. Palmisano „Extruded expanded polystyrene sheets coated by TiO_2 as new photocatalytic materials for foodstuffs packaging“, Applied surface science, Italy, 2012; L. Garavaglia, M. Brazzoli „Titanium dioxide-coated expanded polymer sheet having photocatalytic activity, container and packaging for foodstuffs obtained from such polymer sheet“, EP2418238 A1, 2012; <http://econcoat.com/blog/index.php/2012/12/coating-fire-protection-expanded-polystyrene-foam/>).

- Elektrocheminis zolių-gelių metodas. Naudojant šį metodą, EPS nardinamas į ultragarsinę vonelę su specialiais chemikalais, reikalingais polimerinių medžiagų paviršiaus nuvalymui. Dangos formuojamos ant polimerinių medžiagų paviršiaus, naudojant elektrocheminį zolių-gelių metodą. Dažniausiai šis metodas naudojamas Si/SiO₂ dangoms ant polimerinių medžiagų paviršiaus formuoti. Pavyzdžiui EPS su tokiomis dangomis gali būti naudojamas katalizės procesuose, jutikliuose, elektroniniuose ar optiniuose prietaisuose. Pagrindinis šio metodo trūkumas yra tai, jog atliekant polimerinių medžiagų paviršiaus valymą yra galimas poveikis ir visai polimerinių medžiagų struktūrai. Nors šis metodas turi didelį potencialą, šiuo metu jis vis dar yra mokslinio tyrinėjimo stadijoje (X. Wang, R. Xiong, G. Wei „Preparation of mesoporous silica thin films on polystyrene substrate by electrochemically induced sol-gel technique“, Surface & Coatings Technology, China, 2010).

- Magnetroninis dulkinimas. Šiuo metodu formuojant dangas putplasčio paviršiuje, nanodalelės sudarančios dangą yra nusodinamos iš garų fazės. Naudojant šį metodą, prieš nusodinimo procesą polimerinių medžiagų paviršius yra aktyvinamas deguonies plazmoje. Šis procesas naudojamas polimerinių medžiagų paviršiaus nuvalymui bei tam, kad būtų pasiekta geresnė paviršiaus adhezija. Aktyvinimo plazmoje privalumas prieš standartinius cheminius EPS paviršiaus valymo metodus yra tai, jog tokiu būdu valant paviršius, nėra jokio poveikio polimerinių medžiagų tūrinėms savybėms. Yra atlikta daugybė tyrimų rodančių, jog toks metodas yra tinkamas polimerinių medžiagų aktyvinimui (J. Larrieu, B. Held, H. Martinez, Y. Tison „Ageing of atactic and isotactic polystyrene thin films treated by oxygen DC pulsed plasma“, Surface & Coatings Technology, France, 2004). Kita proceso dalis yra magnetroninis nusodinimas. Formuojant dangas šiuo metodu, polimerinių medžiagų paviršius pradeda kaisti. Dėl šios priežasties reikalingi technologiniai sprendimai, sumažinantys polimerinių medžiagų temperatūrą (B. Feddes, J. G. C. Wolke J. A. Jansen, A. M. Vredenberg „Initial deposition of calcium phosphate ceramic on polystyrene and polytetrafluoroethylene by rf magnetron sputtering deposition“, Journal of Vacuum science & technology, 2003; Ch. Anders „Hydrophilic coating of surfaces of polymeric substrates“, US005871823A, 1997).

Be šių metodų taip pat egzistuoja ir kiti dangų ant polimerinių medžiagų paviršiaus formavimo metodai: dangų formavimas latekso pagrindu, apdorojimas

tirpalais ir po to sekantis emulsinis dažymas, nardinimas į skystos būsenos dangą ir t.t. (A. Dubey, Y. Peng „Polystyrene foam products with improved adhesion and water resistance, and methods of making the same“, CA2843860 A1, 2014; R. A. Nonweiler „Method of producing an expanded polystyrene foam having a dense surface“, US3309439 A1, 1964). Tačiau šie metodai yra mažai tyrinėti ar neekonomiški.

Dėl prastos polimerinių medžiagų paviršiaus adhezijos visais atvejais yra reikalingas pirminis polimerinių medžiagų paviršiaus apdorojimas. Dauguma atvejų pirminis polimerinių medžiagų apdorojimas gali turėti įtakos ir visai polimerinių medžiagų struktūrai. Naudojant aktyvinimą plazmoje, ši problema išsprendžiama ir poveikis daromas tik paviršiniam polimerinių medžiagų sluoksniui.

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo tikslas – pasiūlyti naują technologinį sprendimą, siekiant apsaugoti polimerinių medžiagų paviršius (EPS) nuo išorinio poveikio (tiesioginė liepsna, drėgmė, mikroorganizmų poveikis ir t.t.), panaudojant SiO₂, TiO₂ ir kombinuotas SiO₂, TiO₂ nanokristalines plonas dangas, gautas reaktyviojo magnetroninio garinimo būdu. Šiame išradime yra kombinuojamas paviršiaus energijos keitimas, naudojant aktyvavimą žematemperatūrinėje ($T_{\text{jonų}} \leq 10^5$ K) plazmoje, siekiant pagerinti oksidinių dangų adheziją prie dengiamo paviršiaus, ir plonų oksido dangų gavimą reaktyvioje Ar+O₂ dujų aplinkoje.

BRĖŽINIŲ FIGŪRŲ APRAŠYMAS

Toliau išradimas bus aprašytas su nuoroda į jį paaiškinančius brėžinius, kuriuose:

Fig. 1 pateikta bendra patentuojamo proceso eiga;

Fig. 2 pavaizduota aktyvavimo ir dangų sintezės kamera;

Fig. 3 pavaizduotas katodas su kitos medžiagos priedais.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Išradimo koncepcijos algoritmas yra pateikiamas fig. 1. Detalus aprašas:

1. Imame polimerinius (EPS) bandinius ir talpiname į vakuuminę kamerą (fig. 2) ir atliekame paviršiaus aktyvaciją. Slėgis aktyvacijos metu – $1-10 \times 10^{-2}$ mbar. Aktyvacijai geriausiai tinka impulsinis DC maitinimo šaltinis. Plazmą generuojantis elektrodas turi būti 3-8 cm atstumu nuo aktyvuojamo bandinio,

tuomet 2 kHz-20 kHz intervale dirbančio impulsinio DC plazmos šaltinio galia tenkanti atitinkamo elektrodo ploto vienetui $0.2-1 \text{ W/cm}^2$. Aktyvacijos laikas 20-60 sekundžių.

2. Aktyvuoti bandiniai neištraukiami iš kameros ir atliekamas kameros atsiurbimas iki ne didesnio kaip 7×10^{-4} mbar slėgio. Atsiurbus, į kamerą paduodamas Ar:O₂ dujų mišinys santykiu $70 \pm 10:30 \pm 10$. Magnetronų maitinimui galima naudoti DC arba impulsinį DC arba RF šaltinius. Maitinimo galia tenkanti magnetrono darbinio paviršiaus plotui gali kisti tarp $1-3 \text{ W/cm}^2$. Atstumas tarp bandinio ir padėklo priklauso nuo dengiamos medžiagos: kuo lydymosi temperatūra mažesnė, tuo atstumas turi būti didesnis, ir atvirkščiai. Jei po sintezės gaunami gryni oksidai – dangos gaunamos hidrofobinės.
3. Jei reikia gauti hidrofilines dangas, garinimo pabaigoje reikia visiškai nutraukti deguonies padavimą ir dar garinti metalines/puslaidininkines dangas 5 s. Po to išjungti magnetroną, nutraukti Ar padavimą, paduoti deguonį ir inicijuoti RF žematemperatūrinę plazmą deguonies aplinkoje 10-30 min. taip pat kaip ir aktyvavimo atveju. Gautos dangos paviršiniame sluoksnyje esantys metalų ar puslaidininkių klasteriai visiškai oksiduosis ir ištrauktos iš vakuuminės kameros dangos bus hidrofilišės.
4. Kombinuotos SiO₂/TiO₂ dangos gali būti gautos, panaudojant vieną (Si arba Ti) magnetroną, ant kurio katodo yra pridėdama kitos medžiagos (Ti arba Si) dalelių, kaip pavaizduota fig. 3. Tokiu būdu galima išvengti dviejų magnetronų panaudojimo ir TiO₂-SiO₂ kompozicinių dangų gavimui.
5. Jei reikalinga organizuoti nenutrūkstamą gamybą, reikia egzistuojančios šliuzinės magnetroninio garinimo sistemos pagrindinę kamerą, kurioje atliekamas garinimas, parengti, kaip parodyta fig. 2, ir panaudoti technologinę seką, pateiktą 1- 3 punktuose. Aktyvavimą galima atlikti atskiroje kameroje tiek šliuzinėje, tiek nepriklausomoje kameroje. Aktyvuoti bandiniai išlieka aktyvūs iki 5 parų, esant kambario temperatūrai ir oro santykinei drėgmei ne aukštesnei nei 55 %.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Polimerinių medžiagų (EPS) paviršiaus apsaugos, panaudojant nanokristalinių oksidų dangas, būdas, apimantis EPS paviršių aktyvavimą plazmoje ir po to sekantį nanokristalinių oksido pagrindo dangų užnešimą ant aktyvuotų paviršių, besiskiriantis tuo, kad
 - (a) prieš užnešimą EPS paviršių aktyvuoja RF arba 2-20 kHz dažnio impulsinio DC arba DC maitinimo šaltinio generuotoje žematemperatūrinėje ($T_{jonų} \leq 10^5$ K) plazmoje, 20-60 sekundžių aktyvacijos trukmės metu palaikant $2-9 \times 10^{-2}$ mbar slėgį ir sudarant 3-8 cm atstumą tarp bandinio ir plazmą generuojančio elektrodo, kurio plotui tenkanti galia – 0,2-1 W/cm²;
 - (b) užneša ištisines oksido pagrindo (SiO₂ ar TiO₂ ar SiO₂/TiO₂) dangas ne ant atskirų EPS sudarančių granuliu, kurios vėliau sulydomos, bet ant jau sulydyto išpūsto polistireno arba vieno iš jo kopolimerų granuliu plokštės paviršiaus;
 - (c) užnešimui naudoja magnetroninio garinimo metodą reaktyvioje Ar:O₂ aplinkoje, esant Ar:O₂ dujų mišinio santykiui 70±10:30±10, magnetronų maitinimui naudoja DC arba impulsinį DC arba RF šaltinius, palaikant magnetrono darbinio paviršiaus plotui tenkančią maitinimo galią tarp 1-3 W/cm²;
 - (d) panaudojant reaktyviojo magnetroninio garinimo metodus – DC, impulsinį DC, RF, ant EPS paviršiaus suformuoja hidrofobines nanokristalines oksidų dangas, pagerinančias EPS atsparumą tiesioginiam liepsnos poveikiui ir turinčias savaiminio nusivalymo savybių;
 - (e) panaudojant metalų/puslaidininkų klasterių oksidacijos deguonies plazmoje procesus, garinimo pabaigoje visiškai nutraukia deguonies padavimą ir dar garina metalines/puslaidininkines dangas 5 s, po to išjungia magnetroną, nutraukia Ar padavimą, paduoda deguonį ir inicijuoja RF žematemperatūrinę ($T_{jonų} \leq 10^5$ K) plazmą deguonies aplinkoje 10-30 min., tokiu būdu visiškai oksiduojuant gautos dangos paviršiniame sluoksnyje esančius metalų ar puslaidininkų klasterius ir gaunant hidrofilines dangas.

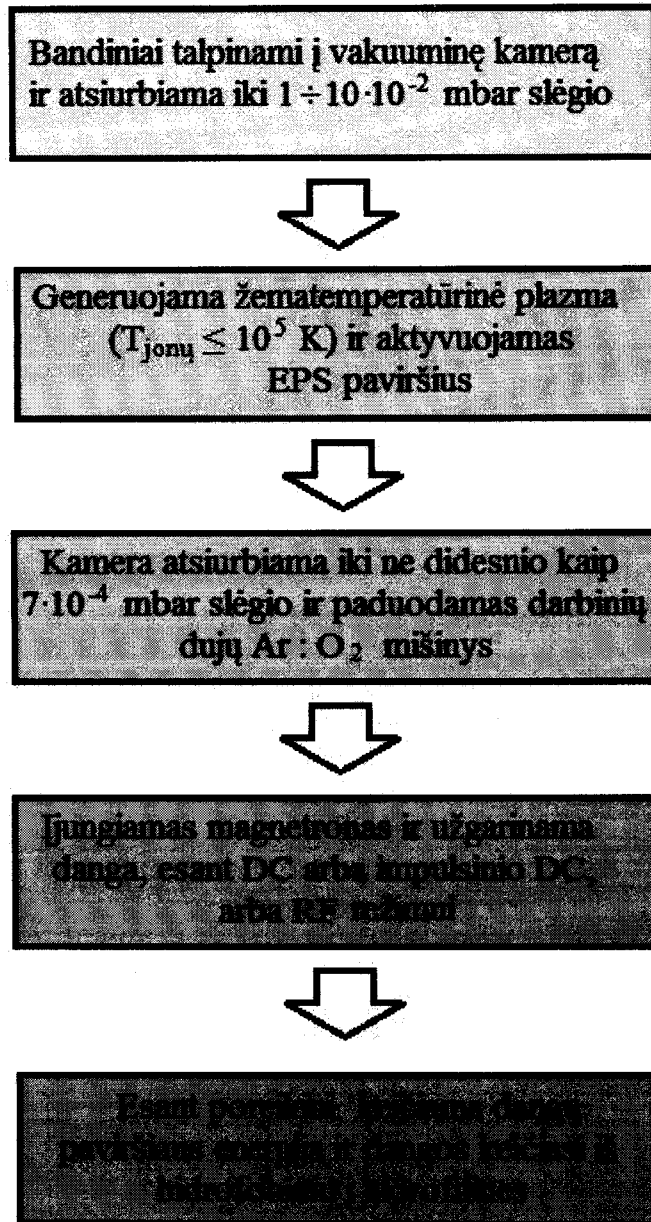


Fig. 1

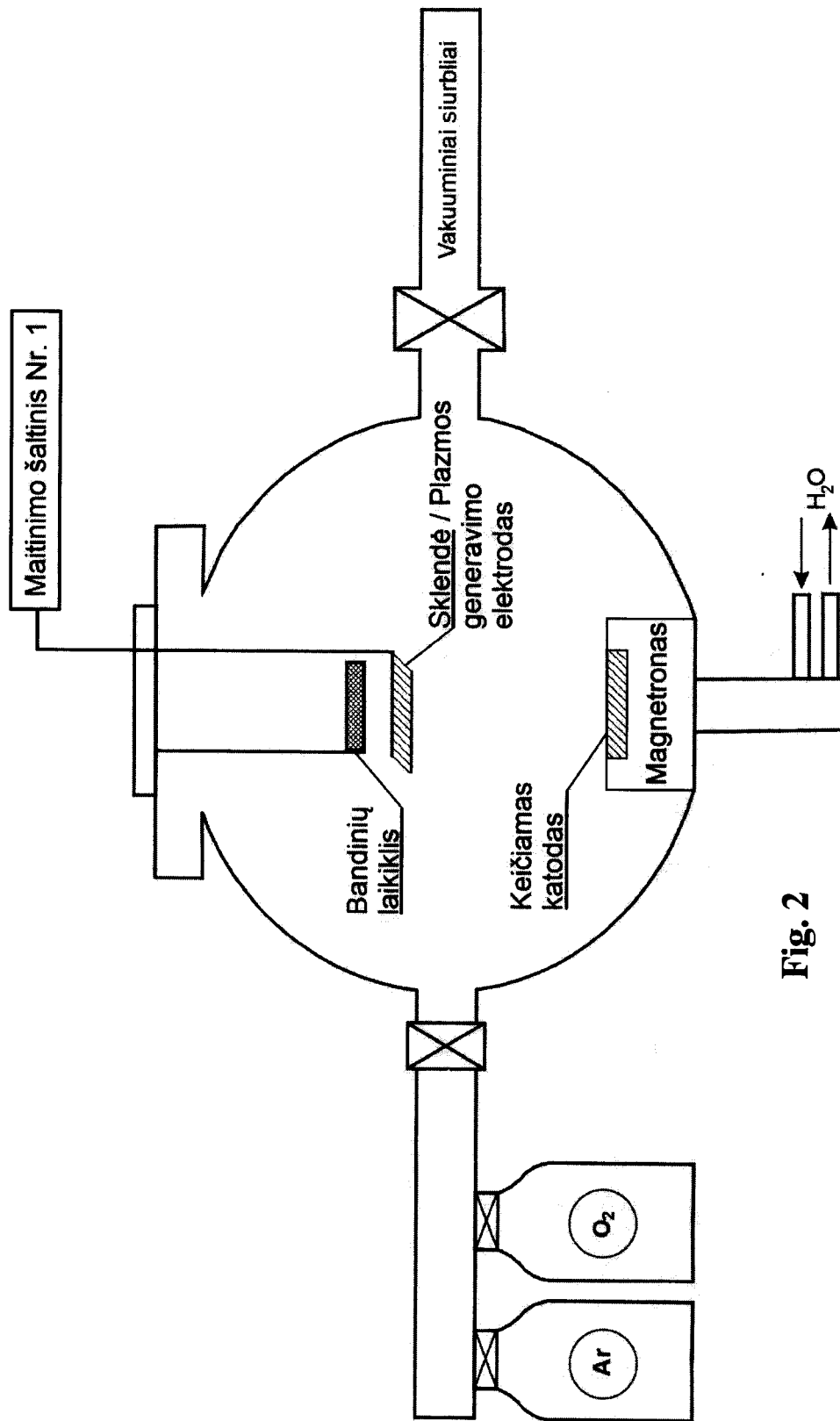


Fig. 2

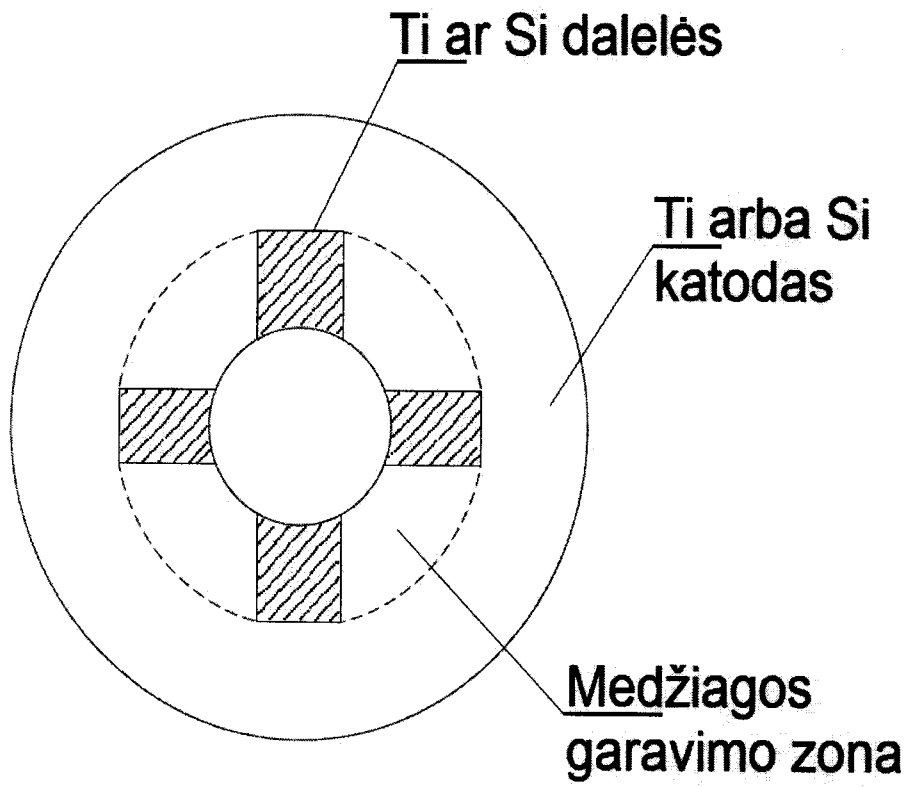


Fig. 3