

УДК 621.793:539.216.2

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ (ОБЗОР).

1. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ И РЕЖИМОВ ГЕНЕРАЦИИ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.В. Рогачёв

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PROCESSES OF FORMING ON THE PROPERTIES OF COATINGS BASED ON POLYMERS DEPOSITED FROM ACTIVE GAS PHASE (REVIEW).

1. EFFECT OF CONDITIONS AND MODES OF GAS PHASE GENERATION

M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, A.V. Rogachev

F. Scorina Gomel State University

Проведен анализ влияния энергии и плотности потока электронов, введения в мишень низкомолекулярных соединений, лазерного ассистирования процесса диспергирования, плазменного разряда в летучих продуктах на молекулярную структуру и свойства покрытий на основе полимеров, осаждаемых из активной газовой фазы. Определена эффективность регулирования структуры и свойств покрытий путем изменения условий и режимов генерации газовой фазы.

Ключевые слова: электронно-лучевое диспергирование, полимерные покрытия, лазерное ассистирование, плазменная обработка.

The influence of energy and density of electron flux, the introduction into a target of low molecular weight compounds, laser assisting of the dispersion process, the plasma treatment of dispersion products on the molecular structure and properties of coatings based on polymers deposited from the gas phase were analyzed. The effectiveness of regulation of the structure and properties of the coatings by means of the conditions and modes change of the gas phase generation was determined.

Keywords: electron beam dispersion, polymer coatings, assisting laser, plasma treatment.

Введение

В числе методов осаждения тонких нанокomпозиционных слоев на основе полимеров особый научный и практический интерес представляют методы, заключающиеся в генерации активной газовой фазы в результате воздействия в вакууме на полимер концентрированного потока электронов, ионов, лазерного излучения и последующего осаждения летучих частиц диспергирования на поверхности [1]–[3]. Протекающие при этом процессы характеризуются высокой химической активностью летучих продуктов диспергирования, и введение в их состав паров наполнителя позволяет формировать нанокomпозиционные слои практически любого состава. При этом путем изменения технологических условий и режимов генерации газовой фазы, массопереноса в газовой фазе и осаждения летучих продуктов диспергирования на поверхности предоставляется возможность активного влияния на процессы адсорбции летучих частиц на поверхности, полимеризации, молекулярную структуру и морфологию, свойства формирующихся слоев. Используемые при этом технологические приемы оказывают различное влияние на процессы

формирования покрытий, и рассмотрение особенностей этого влияния дает возможность разработать научно обоснованные принципы управления структурой и морфологией покрытий, а, соответственно, и их свойствами, что представляет большой практический интерес, позволяет значительно расширить область эффективного применения осаждаемых слоев.

В числе важнейших особенностей процесса осаждения из активной газовой фазы следует отметить высокую, как правило, неоднозначную зависимость состава летучих продуктов диспергирования, их реакционной активности, а, соответственно, структуры и свойств покрытий от параметров воздействия на полимер концентрированного потока энергии, процессов, протекающих на стадии переноса частиц из зоны диспергирования до поверхности подложки [1].

В настоящей работе объектом анализа являются закономерности влияния на структуру и свойства покрытий энергии электронов, плотности потока, особенности генерации летучих продуктов диспергирования при введении в мишень низкомолекулярных соединений, лазерном ассистировании процесса диспергирования, эффективность

влияния на структуру и свойства покрытий плазменного разряда в летучих продуктах.

1 Оптимизация параметров электронного потока

При формировании полимерных покрытий из летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования исходных полимеров на всех стадиях протекают сложные физико-химические процессы. При этом их кинетика и, соответственно, скорость роста покрытия, его молекулярная структура и свойства в значительной степени зависят от режимов и условий генерации газовой фазы [1], [3]. В числе наиболее значимых процессов, влияющих на кинетические параметры диспергирования, состояние газовой фазы, отмечают: зарядку поверхности полимерной мишени и возникновение электрического поля, тормозящего первичный поток электронов [4]; радиационно-термическое воздействие электронов на макромолекулы полимера, их фрагменты в зоне диспергирования и в газовой фазе [5]; генерацию реакционно-активных частиц в газовой фазе в результате действия на них первичных и вторичных электронов [6]. Данные процессы определяют, в частности, установленный в [5] нестационарный характер диспергирования ПТФЭ потоком электронов, условия возникновения периодических изменений скорости диспергирования.

В [4] рассмотрены особенности переноса заряда при электронно-лучевом диспергировании полимеров. Предложена модель, учитывающая изменение адсорбированного заряда за счет вторичной электронной эмиссии, десорбции заряженных частиц диспергирования. Получено, что изменение во времени линейной скорости диспергирования определяется выражением

$$V_{\delta} = \frac{k}{\rho_n} j \left[U_0 + (U_y - U_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right], \quad (1.1)$$

где τ_0 – постоянная времени зарядки; j – плотность потока электронов; U_y – ускоряющее напряжение источника электронов; ρ_n – плотность полимера мишени; d и β – параметры, зависящие от природы полимера; $U_0 = E/e$, E – энергия электрона, при которой коэффициент вторичной электронной эмиссии равен единице; e – заряд электрона.

Из (1.1) следует, что при достаточно длительном диспергировании ($t \gg \tau_0$) величина ускоряющего напряжения электронной пушки U_y практически не влияет на скорость диспергирования. Поэтому для обеспечения высокой экономичности и стационарности процесса диспергирования величину ускоряющего напряжения электронной пушки следует устанавливать близким к U_0 , а для обеспечения высокой скорости диспергирования необходимо использовать достаточно интенсивные потоки электронов (ионов).

При этом, однако, необходимо учитывать, что с увеличением плотности потока электронов уменьшается постоянная времени зарядки и на поверхности быстрее накапливается заряд, который уменьшает эффективную энергию электронов и, соответственно, скорость диспергирования. Стационарное значение скорости диспергирования в данной модели линейно возрастает с увеличением плотности потока электронов.

Отметим, что установленный характер зависимости скорости диспергирования от плотности потока электронов согласуется с экспериментальными измерениями скорости диспергирования ПТФЭ при различных режимах [1], [7], что позволяет сделать вывод о значительном влиянии поверхностного заряда на кинетику электронно-лучевого разрушения поверхности.

В работе [7] при режимах диспергирования, исключающих значительное влияние на него зарядки поверхности полимера ($U_y < U_0$), определено влияние плотности потока электронов и их энергии на скорость осаждения V покрытия ПТФЭ, давление летучих продуктов диспергирования P_n , их реакционную активность, оцениваемую с помощью параметра $\delta = \frac{V}{P_n - P_0}$ (P_0 – начальное давление в камере).

Установлено, что зависимость V от параметров электронного потока (плотности потока, энергии электронов) является практически линейной (рисунок 1.1). На основании этого можно заключить, что скорость роста покрытия линейно возрастает с повышением мощности электронного пучка падающего на мишень. Это согласуется с тем, что и скорость диспергирования ПТФЭ, определенная по силе отдачи тигля, линейно зависит от мощности электронного потока [5]. Однако влияние параметров электронного потока на эффективную реакционную способность продуктов диспергирования (или коэффициент использования паров) имеет различный характер. Как видно из рисунка 1.1, параметр δ возрастает при повышении ускоряющего напряжения U_y и снижается при повышении тока электронного луча.

Для объяснения установленной особенности влияния технологических параметров электронного потока на реакционную способность продуктов диспергирования в [7] проведено аналитическое рассмотрение осаждения покрытия в результате присоединения адсорбированных на поверхности молекулярных фрагментов к активным центрам полимеризации с учетом их тепловой и электронно-стимулированной десорбции. Рассматривая процесс вторичной полимеризации как реакцию первого порядка, лимитированную плотностью центров полимеризации, и предположив на основании данных, приведенных на рисунке 1.1, линейную зависимость давления летучих продуктов от мощности потока электронов получено

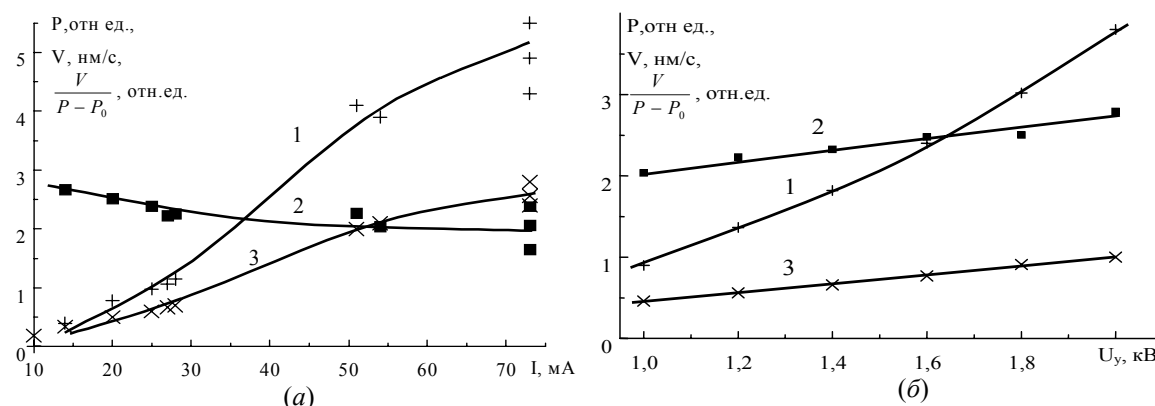


Рисунок 1.1 – Влияние силы тока электронного луча (а) и ускоряющего напряжения (б) на скорость роста полимерного покрытия (1), реакционную активность летучих продуктов диспергирования (2) (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет

по формуле (1.2) при $\frac{S_0}{k_1} \sqrt{\frac{k_2 \cdot kT \cdot \alpha}{\gamma \cdot bV}} = 300$) и давление в камере (3)

$$\delta = \frac{V}{P} = \frac{V_K}{kT} \cdot \frac{(1-\gamma)}{1 + \frac{S_0}{k_1} \sqrt{\frac{k_2 \cdot kT \cdot \alpha J}{\gamma \cdot bV \cdot U_y}}}, \quad (1.2)$$

где k_1 – константа скорости полимеризации; k_2 – константа скорости рекомбинации активных центров (радикалов); γ – доля активных частиц в потоке летучих продуктов, способных выполнять роль ядер полимеризации; j – плотность потока электронов; S_0 – эффективное сечение взаимодействия при электронно-стимулированной десорбции; α – коэффициент, зависящий от пространственного распределения вторичных электронов; V_K – скорость движения молекулярных частиц в потоке; k – постоянная Больцмана; T – температура; b – коэффициент пропорциональности.

Анализ (1.2) показывает, что в рамках предлагаемой модели представляется возможным объяснить различный характер влияния силы тока электронного потока и ускоряющего напряжения на значение параметра δ (расчетные зависимости, полученные на основании (1.2), достаточно полно согласуются с экспериментальными, представленными на рисунке 1.1).

2 Влияние плазменной активации летучих продуктов диспергирования

Обработка плазменным разрядом генерируемых при диспергировании летучих продуктов является одним из наиболее эффективных способов направленного изменения структуры и свойств осаждаемых слоев на основе полимеров. В процессе такой обработки продукты диспергирования подвергаются воздействию нейтральных и заряженных частиц плазмы и УФ-излучения, что приводит к более интенсивному разрушению молекулярных фрагментов, образованию

реакционноспособных частиц. При этом в зоне активационного воздействия оказываются и поверхностные слои подложки и, как следствие этого, повышаются прочность адгезионного взаимодействия, скорость роста покрытия.

При создании плазменного разряда в летучих продуктах диспергирования формирование полимерного слоя протекает в условиях непрерывного воздействия генерируемых в плазме активных заряженных частиц, которые могут инициировать как процессы полимеризации, так и травление, особенно аморфных участков растущего полимерного покрытия [8], [9]. Приведенные выше и целый ряд других особенностей определяют значительное влияние параметров разряда на структуру, морфологию и свойства осаждаемых покрытий. В числе наиболее характерных морфологических, физико-химических особенностей покрытий, сформированных в условиях плазменной активации, следует отметить следующие:

1. Образование в покрытии при повышении интенсивности плазменного воздействия, как правило, столбчатых структур, являющихся результатом слияния большого количества мелких сферических элементов ($< 0,1$ мкм), формирующихся как в результате газофазных реакций между продуктами диспергирования, так и на подложке вследствие травления и селективного роста скоплений активных центров полимеризации, возникающих под действием плазмы тлеющего разряда (рисунок 2.1) [10], [11].

2. Молекулярная структура покрытий, осажженных в условиях плазменной активации, характеризуется более низкой упорядоченностью, снижается степень кристалличности. При этом изменение молекулярной ненасыщенности

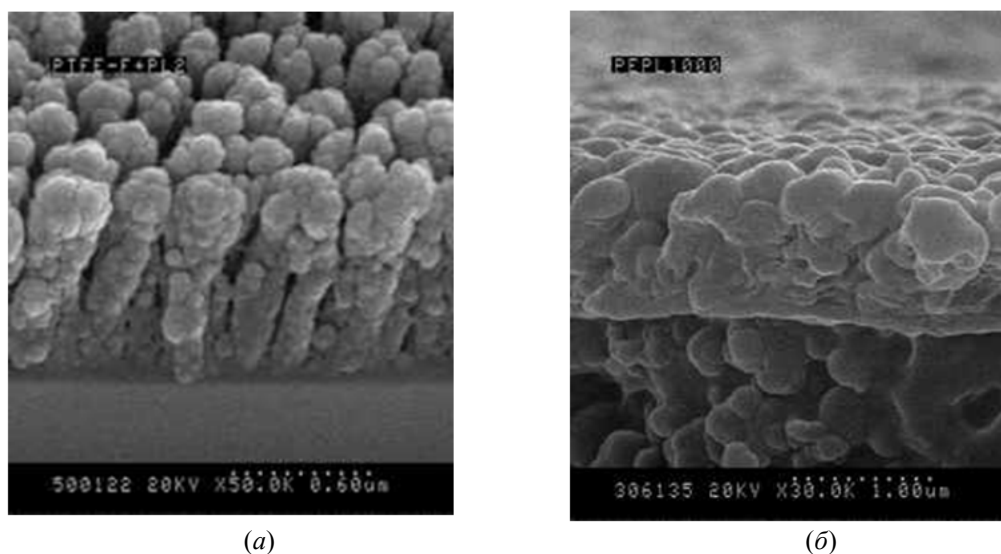


Рисунок 2.1 – РЭМ-изображение покрытий, сформированных из активированных в плазме продуктов электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ (а), ПЭ (б)

Таблица 2.1 – Влияние активационной обработки на поверхностную энергию полимерных покрытий

Покрытие	Поверхностная энергия, мДж/м ²	
	Без активации	Плазменная обработка ($j = 2,5 \text{ А/м}^2$)
политетрафторэтилен	14,9	28,3
полиэтилен	24,9	27,3
полиуретан	24,38	40,64

определяется природой полимера. Так, например, плазменная активационная обработка продуктов диспергирования ПТФЭ практически не влияет на плотность двойных связей, а обработка фрагментов ПЭ сопровождается снижением содержания винильных групп и повышением содержания трансвиниленовых связей [1], [12].

3. Влияние плазменной обработки проявляется в повышении поверхностной энергии осаждаемых покрытий (таблица 2.1). При формировании покрытий ПТФЭ изменение поверхностной энергии может быть связано с более интенсивным протеканием процессов дефторирования макромолекул под действием потока электронов, дополнительно инициируемых компонентами плазмы [13], с инъекцией заряженных частиц в осаждаемый слой [14], заметным изменением морфологии тонкого слоя.

4. Полимер-полимерные покрытия, осажденные из активированной газовой фазы, представляют собой высокодисперсные смеси компонентов мишени, модифицированных в плазме разряда. При формировании ряда покрытий, например ПТФЭ-ПУ, возможно химическое взаимодействие продуктов диспергирования в газовой фазе и на поверхности [12].

3 Влияние лазерного ассистирования при электронно-лучевом диспергировании

Влияние ассистирующего электромагнитного излучения на процессы диспергирования является многофакторным, зависящим от природы мишени, параметров излучения. Оно заключается, прежде всего, в дополнительной тепловой активации макромолекул, разрыве химических связей (если энергия фотонов больше энергии связи), фотохимической активации образовавшихся летучих продуктов диспергирования и, соответственно, в повышении их реакционной способности. При этом, если энергия фотона достаточно большая, то возбуждение электрона в результате фотонного поглощения может привести к непосредственно фотохимическому разложению. Если энергия квантов излучения меньше энергии связи атомов и плотность тепловыделения превышает некоторую пороговую величину, то основным механизмом диспергирования является термохимическое разложение.

Коротковолновое электромагнитное излучение может вызвать также фотоэлектронную эмиссию, которая снижает величину адсорбированного при обработке электронами электрического заряда и, соответственно, определяет уменьшение напряженности электрического поля,

тормозящего падающий поток электронов. Это, в свою очередь, повышает энергию электронов, воздействующих на мишень, и, соответственно, интенсивность диспергирования, определяет более интенсивную вторичную электронную эмиссию, которая оказывает активационное воздействие на летучие продукты диспергирования и таким образом влияет на характер и кинетику процессов вторичной полимеризации.

В [15] показано, что при наличии лазерного ассистирования возрастание скорости диспергирования за счет снижения зарядки полимерной поверхности при ее электроннолучевом диспергировании пропорционально плотности потока энергии электромагнитного излучения:

$$\Delta V_{d,0} = \frac{k}{\rho} \frac{eJ_{\phi}}{(d + \beta k)}.$$

Так, в работе [16] установлено влияние лазерного ассистирования на скорость диспергирования уксусноокислого цинка (рисунок 3.1). Импульсный характер изменения давления летучих продуктов при периодическом воздействии на зону диспергирования лазерного излучения указывает на преимущественно фотохимический характер разрушения соединения. Отметим, что энергия квантов ассистирующего излучения составляет 4,7 эВ, ее достаточно для разрыва химических связей в молекуле углекислого цинка и ее ионизации.

В работах [17], [18] определены особенности морфологии и структуры покрытий на основе ПЭ, сформированных из активной газовой фазы, образованной электроннолучевым диспергированием в условиях лазерного ассистирующего воздействия. Осаждение осуществлялось на поверхности, отличающиеся значением поверхностной энергии, кремния ($E = 63,5$ мДж/м²), подслоя ПТФЭ ($E = 20$ мДж/м²). Установлено, что при лазерном стимулирующем диспергировании действии ($\lambda = 532$ нм) осаждаются покрытия ПЭ с более высокой (на 35%) степенью упорядоченности и низкой степенью разветвленности (таблица 3.1).

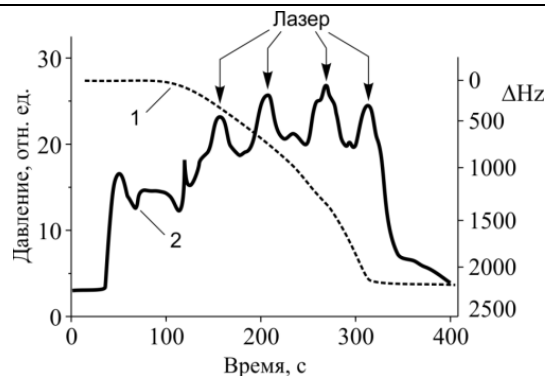


Рисунок 3.1 – Изменение толщины покрытия, регистрируемое по изменению резонансной частоты кварцевого датчика (1), давления в камере (2) в процессе электронно-лучевого диспергирования уксусноокислого цинка при многократном импульсном лазерном ассистирующем воздействии

Воздействие лазерного излучения проявляется в увеличении степени упорядоченности и некотором уменьшении разветвленности полимерных макромолекул покрытий на основе ПЭ. Покрытия, сформированные в процессе электронно-лучевого диспергирования смеси ПЭ+AlCl₃ без лазерного ассистирования, характеризуются более высокой разветвленностью молекулярной цепи, уменьшением концентрации винильных групп ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) и упорядоченности в сравнении с покрытием ПЭ, сформированным без лазерного ассистирования.

В [15], [19] отмечается, что при формировании покрытий полиэтилена и композиционных покрытий хлорида алюминия и полиэтилена с возрастанием поверхностной энергии подложки увеличивается в 2–4 раза шероховатость структурных образований ПЭ. При лазерном ассистировании процесса диспергирования установлено формирование слоев с большим размером зерна.

Заметные изменения молекулярной структуры и морфологии покрытий при использовании лазерного ассистирования процесса диспергирования установлены при формировании металлосодержащих полимерных покрытий [1], [20].

Таблица 3.1 – Относительные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектре покрытий ПЭ и ПЭ+AlCl₃, осажденных в условии лазерного ассистирования и без него

Подложки	Метод формирования покрытий	ПЭ/ПЭ+AlCl ₃				
		D ₁₄₇₃ /D ₁₄₆₄	D ₁₃₇₈ /D ₁₄₆₄ (CH ₃)	D ₉₆₅ /D ₁₄₆₄ ($-\text{CH}=\text{CH}-$)	D ₉₀₈ /D ₁₄₆₄ ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)	D ₈₈₉ /D ₁₄₆₄ ($>\text{C}=\text{CH}_2$)
Кремний	без ассистирования	0,37/0,32	0,29/0,43	0,14/0,14	0,21/0,07	0,06/0,06
Кремний	ассистирование	0,5/0,46	0,28/0,39	0,11/0,09	0,13/0,05	0,06/0,03
Подслой ПТФЭ	без ассистирования	0,52/0,34	0,22/0,36	0,13/0,12	0,17/0,09	0,03/0,06
Подслой ПТФЭ	ассистирование	0,66/0,49	0,16/0,32	0,1/0,08	0,14/0,05	0,02/0,03

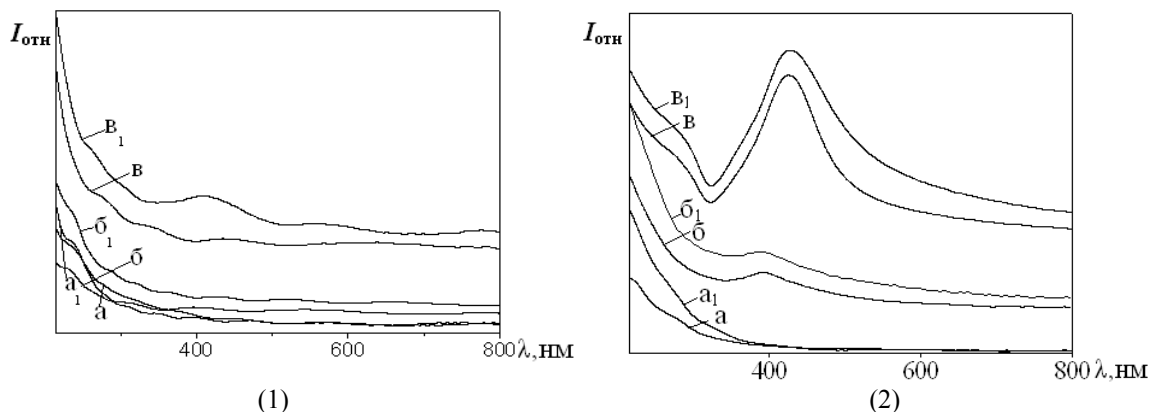


Рисунок 3.2 – Электронные спектры покрытий до (1) и после отжига при 200°C (2)
(а) – ПЭ; (б) – AgNO_3 ; ПЭ = 1:1; (в) – AgNO_3 :ПЭ = 2:1;
1 – в условии лазерного ассистирования ($\lambda = 266$ нм)

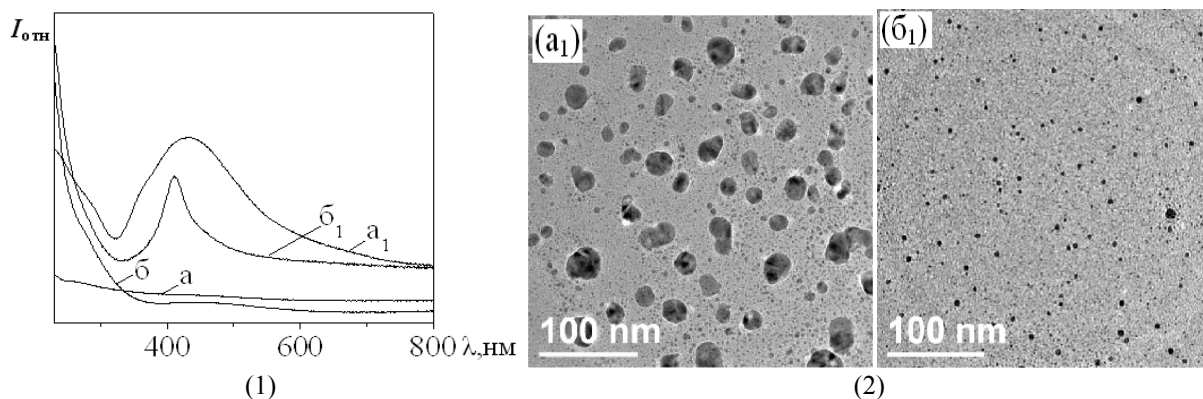


Рисунок 3.3 – Электронные спектры (1) и ПЭМ-изображения (2) покрытий
(а) – AgNO_3 ; (б) – AgNO_3 + ПММА; 1 – в условии лазерного ассистирования ($\lambda = 266$ нм)

Так, при электронно-лучевом диспергировании смеси полиэтилена и нитрата серебра, осаждении покрытий в условиях лазерного ассистирования ($\lambda = 266$ нм) более активно протекают процессы образования наночастиц серебра. В электронном спектре покрытия, сформированного при соотношении компонент AgNO_3 :ПЭ = 2:1 без лазерного стимулирования, отсутствует пик плазмонного поглощения, а в спектре покрытия, сформированного в условиях лазерного ассистирующего воздействия, такой пик с максимумом при длине волны $\lambda = 410$ нм наблюдается (рисунок 3.2), что указывает на образование в слое наночастиц серебра.

Последующая термообработка композиционных покрытий интенсифицирует процессы формирования в полимерном слое наночастиц серебра. Из представленных на рисунке 3.2 результатов следует, что для покрытий, подвергнутых термообработке при 200°C, характерно малоинтенсивное плазмонное поглощение в области длин волн 380 нм при диспергировании смеси с соотношением AgNO_3 :ПЭ = 1:1. Для композиционных покрытий, сформированных при диспергировании смеси с соотношением AgNO_3 :

ПЭ = 2:1, плазмонное поглощение является более интенсивным. С учетом того, что температура термического разложения соли составляет 440°C, в работах [1], [15] сделан вывод о фотохимическом влиянии лазерной обработки на разложение соли и автокаталитическом воздействии на этот процесс наночастиц серебра, образовавшихся на стадии диспергирования.

Образование металлических кластеров, ответственных за плазмонное поглощение, установлено и при осаждении покрытий в условиях лазерного ассистирующего воздействия на зону электронно-лучевого диспергирования AgNO_3 и смеси ПММА – AgNO_3 (рисунок 3.3) [21]. Отметим, что пик плазмонного поглощения для композиционного полимерного покрытия является более узким, что указывает на высокую моносферность образующихся наночастиц.

4 Введение в зону диспергирования низкомолекулярных соединений. Легирование покрытий

Осаждение покрытий из активной газовой фазы предполагает возможность использования составных мишеней, последовательное или

одновременное диспергирование полимеров, нагрев и даже испарение низкомолекулярных соединений различной природы. В зоне действия потока электронов на составную мишень протекают сложные ионные и радикальные реакции, кинетика и механизм которых в значительной степени зависят от условий и режимов диспергирования, инициирующего или ингибирующего влияния присутствующих в мишени химических соединений [1], [22], [23]. При этом в зависимости от природы, физико-химических, теплофизических свойств веществ, введенных в состав полимерной мишени, возможно протекание следующих основных процессов, определяющих состав, структуру и свойства осаждаемых покрытий:

1. Вещество-наполнитель под действием электронов не разлагается, однако при этом оказывает каталитическое влияние на процессы деградации макромолекул полимера, генерацию летучих продуктов диспергирования, их вторичную полимеризацию. Частицы такого наполнителя при электронной обработке имеют достаточно высокую температуру, что в значительной степени определяет разрушение макромолекул преимущественно в зоне контакта их с полимером. Изменение теплового режима диспергирования влияет на состав летучих продуктов, их реакционную активность.

2. В зоне диспергирования низкомолекулярное вещество-наполнитель испаряется с последующей адсорбцией на поверхности подложки и участием во вторичной полимеризации и структурообразовании. При осуществлении, например, термообработки сформированного покрытия, возможно разложение этих соединений, взаимодействие с молекулами полимерной матрицы. В результате осуществляется формирование нано- или микрокомпозиционных слоев, состав и свойства которых значительно отличается от состава и свойств исходных веществ, находящихся в тигле.

3. Низкомолекулярные соединения разлагаются при электронной обработке, образовавшиеся отдельные частицы, как правило, наноразмерные остаются в тигле и оказывают воздействие на протекающие при диспергировании макромолекул полимера процессы. При определенных условиях, например, при реализации капельного режима диспергирования возможен их унос из тигля и осаждение на поверхности подложки. Летучие продукты разложения участвуют в процессе формирования покрытия, инициируя процессы вторичной полимеризации молекулярных фрагментов полимера или же химически взаимодействуя с ними.

Приведенные варианты процессов с участием низкомолекулярных веществ являются, как уже отмечалось, основными, они не учитывают возможность их влияния на состояние продуктов диспергирования в газовой фазе, которое является

весьма значительным, в частности, при создании в ней плазменного разряда.

Высокая эффективность влияния на молекулярную структуру полимерных покрытий введения в диспергируемый полимер низкомолекулярных соединений в [23] показана на примере формирования слоев полиэтилена из продуктов электроннолучевого и термического диспергирования. На основании анализа результатов ИК-спектроскопии полиэтиленовых покрытий, легированных низкомолекулярными соединениями различной природы (таблица 4.1), показано, что при электронно-лучевом диспергировании покрытия имеют более высокую транс-виниленовую ненасыщенность и больший размер надмолекулярных образований в сравнении с покрытиями, сформированными термическим диспергированием. Установленные особенности молекулярной структуры легированных покрытий ПЭ объясняются протеканием на поверхности подложки свободно-радикальной и ионно-молекулярной вторичной полимеризации. При резистивном диспергировании полученные результаты находят объяснения при проявлении свободнорадикальных реакций как основных при образовании молекулярной структуры и морфологии.

Так, высокая разветвленность молекулярной структуры, характер изменения ненасыщенности в покрытиях полиэтилена, сформированных при диспергировании смеси полимера с хлористым алюминием, свидетельствует о преимущественно карбокатионном механизме вторичной полимеризации.

Анализ ИК-спектров покрытия полиэтилена, осаждаемых из продуктов диспергирования смеси ПЭ с перекисью бензоила, показывает, что влияние перекиси сказывается на заметном увеличении транс-виниленовой ненасыщенности и уменьшении винильной в сравнении с исходным покрытием полиэтилена. Перекись бензоила, являясь источником свободных радикалов, способствует образованию разветвленных, сшитых молекулярных структур.

Дифениламин, гидрохинон, хинон являются стабилизаторами радикально-цепных окислительных процессов [24]. Взаимодействие дифениламина с продуктами электронно-лучевого диспергирования полиэтилена, с позиции протекания только свободнорадикальных процессов полимеризации на подложке, должно сопровождаться гибелью свободных радикалов, что, как правило, приводит к уменьшению разветвленности молекулярной структуры покрытия и, как следствие, снижению транс-виниленовых двойных связей в сравнении с молекулярной структурой исходного покрытия полиэтилена. Однако полученные результаты не согласуются с данными представлениями, что указывает на высокую вероятность ионных процессов полимеризации.

Таблица 4.1 – Относительные оптические плотности полос ИК-спектра покрытий ПЭ (нормировка по полосе 1465 см⁻¹ [10])

Покрытие	Частота, см ⁻¹				
	ν (CH ₃)	–CH=CH–	–CH=CH ₂	>C=CH ₂	D ₉₀₈ /D ₉₆₆
	1378	965	908	889	
ПЭ	<u>0,22</u> 0,064	<u>0,078</u> 0,015	<u>0,166</u> 0,223	<u>0,035</u> 0,047	<u>2,13</u> 14,87
ПЭ + AlCl ₃	<u>0,682</u> 0,072	<u>0,177</u> 0,021	<u>0,067</u> 0,246	<u>0,038</u> 0,045	<u>0,38</u> 11,71
ПЭ + перекись бензоила	<u>0,179</u> 0,08	<u>0,096</u> 0,04	<u>0,12</u> 0,325	<u>0,024</u> 0,059	<u>1,25</u> 8,125
ПЭ + гидрохинон	<u>0,176</u> 0,072	<u>0,062</u> 0,02	<u>0,159</u> 0,281	<u>0,033</u> 0,053	<u>2,56</u> 14,05
ПЭ + хинон	<u>0,19</u> 0,068	<u>0,091</u> 0,017	<u>0,13</u> 0,249	<u>0,016</u> 0,046	<u>1,43</u> 14,65
ПЭ + дифениламин	<u>0,249</u> 0,072	<u>0,104</u> 0,041	<u>0,139</u> 0,301	<u>0,032</u> 0,062	<u>1,34</u> 7,34

Числитель – значения, полученные при анализе покрытий, полученных электронно-лучевым диспергированием, знаменатель – для покрытий, полученных термическим диспергированием.

В работах [1], [16], [19], [23], [25], [26] методом диспергирования составных мишеней получены покрытия ПТФЭ, ПУ, ПЭ, ПММА, полилактида, содержащие наночастицы металлов. В качестве материала мишени использовались механические смеси порошков полимера и соли металлов. Показано, что введение в микро- и наноразмерные полимерные покрытия в процессе их роста образовавшихся нанокластеров Ag или Cu приводит к формированию высоко ориентированных, сплошных, высокодисперсных слоев при их эффективной толщине > 3 нм. Ориентация макромолекул матрицы при введении в нее нанокластеров Ag или Cu не отличается от однокомпонентных покрытий. В покрытиях ПТФЭ+Mo проявляется линейная зависимость молекулярной ориентации от толщины слоя. В композиционных покрытиях, содержащих нанокластеры серебра диаметром менее 30 нм, установлен эффект избирательного плазмонного поглощения с максимумом при 420 нм.

В работах [27], [28] показана высокая эффективность использования сульфаминовой кислоты и хлористого алюминия в качестве составной компоненты с основанием эмеральдина (ПАНИ) с целью его окисления. Так, проводимость полученных при таких условиях легированных хлоридом алюминия покрытий превышает более чем в 10⁸ раз проводимость нелегированных слоев ПАНИ. Показано, что процесс протонирования ПАНИ сульфаминовой кислотой может интенсивно протекать и в тигле, и на подложке. Хлористый алюминий интенсивно взаимодействует с основанием эмеральдина преимущественно только непосредственно в тигле при диспергировании.

Заключение

Определена эффективность влияния параметров и условий генерации активной газовой фазы электронно-лучевым диспергированием (энергии и плотности потока электронов, введения в мишень низкомолекулярных соединений, лазерного ассистирования процесса диспергирования, плазменного разряда в летучих продуктах) на кинетику осаждения, молекулярную структуру и свойства покрытий на основе полимеров. С целью обеспечения высокой экономичности и стационарности процесса диспергирования рекомендуется ускоряющее напряжение электронной пушки устанавливать ниже некоторого критического, зависящего от природы полимера. Плазменная активация летучих продуктов диспергирования приводит к формированию более аморфных слоев с дисперсной структурой, изменению молекулярной насыщенности. При электронно-лучевом диспергировании в условиях лазерного ассистирования осаждаются полимерные слои, характеризующиеся более высокой упорядоченностью, меньшей дисперсностью. Наиболее перспективно применение лазерного ассистирования при осаждении полимерных слоев, содержащих наночастицы металлов. Введение в зону диспергирования низкомолекулярных соединений является эффективным приемом легирования полимерных покрытий, изменения их молекулярной структуры. Степень влияния соединений на морфологию и свойства покрытий определяются природой вещества-наполнителя, полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачев, А.А. Физико-химия полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы / А.А. Рогачев. – М.: Научный мир, 2014. – 287 с.

2. Ткачук, Б.В. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы / Б.В. Ткачук, В.М. Колотыркин. – М.: Химия, 1977. – 216 с.
3. Красовский, А.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме / А.М. Красовский, Е.М. Толстомятов. – Минск: Наука и техника, 1989. – 181 с.
4. Рогачев, А.В. Особенности кинетики электронно-лучевого диспергирования полимеров в процессе получения покрытий / А.В. Рогачев, В.В. Харитонов // Инж.-физ. журнал. – 1983. – № 1 (44). – С. 105–108.
5. Казаченко, В.П. Закономерности диспергирования политетрафторэтилена потоком электронов средних энергий / В.П. Казаченко, А.В. Рогачев // Химия высоких энергий. – 1999. – № 4 (33). – С. 284–287.
6. Егоров, А.И. Физико-химические закономерности процессов массопереноса при плазмохимическом окрашивании и аппретировании полиэтилентерефталата: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.19 / А. И. Егоров; ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 1999. – 24 с.
7. Влияние технологических режимов электронного диспергирования политетрафторэтилена на скорость роста покрытий из газовой фазы / А.В. Рогачев, А.И. Егоров, В.П. Казаченко, С.С. Сидорский // Материалы, технология, инструмент. – 2000. – № 2 (5). – С. 77–80.
8. Байдаровцев, Ю.П. Исследование механизма взаимодействия плазмы тлеющего разряда с ПТФЭ: изучение свойств плазмомодифицированных материалов : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Ю. П. Байдаровцев. – М., 1984. – 144 л.
9. Гольдштейн, Д.В. Физико-химические аспекты плазмохимической модификации политетрафторэтилена в тлеющем ВЧ разряде: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04 / Д.В. Гольдштейн; НИФХИ РАН. – М., 1990. – 21 с.
10. Рогачев, А.В. Морфология, структура и свойства покрытий полиэтилена, формируемых из активированных в плазме продуктов диспергирования / А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев // Весці Нацыянальнай Акад. навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2005. – № 4. – С. 25–28.
11. Триботехнические свойства покрытий на основе политетрафторэтилена и полиуретана, осаждаемых из активной газовой фазы / А.В. Рогачев, Цзян Сю Хун, Луде Лу, М.А. Ярмоленко // Трение и износ. – 2004. – № 2 (25). – С. 197–201.
12. Ярмоленко, М.А. Плазмохимическое модифицирование уплотнительных резинотехнических изделий на основе бутадиен-нитрильного каучука: структура и антифрикционные свойства поверхностных слоев: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01; 05.17.06 / М.А. Ярмоленко; ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2006. – 23 с.
13. Rogachev, A.V. Physicochemical Roles of Materials processing in the active metonym of polymerized Gases / A.V. Rogachev, V.P. Kazachenko, A.I. Egorov // Plasma Physics and Plasma Technology: сб. ст. / ИМАФ НАН Б Минск, 1997. – С. 511–514.
14. Электретные свойства пленок сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, модифицированных в тлеющем разряде / А.А. Рычков [и др.] // Химия высоких энергий. – 2010. – № 4 (44). – С. 375–379.
15. Лю, Чжубо. Молекулярная структура и морфология однокомпонентных и нанокмпозиционных покрытий на основе полиэтилена и полиметилметакрилата, осаждаемых из активной газовой фазы: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07 / Лю Чжубо; ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2013. – 23 с.
16. Синтез и морфология нанокмпозиционных покрытий на основе оксида цинка и полиметилметакрилата, полученных электроннолучевым диспергированием в условиях лазерного ассистирования / М.А. Ярмоленко [и др.] // Наноматериалы и наноструктуры. – 2011. – № 1 (3). – С. 21–29.
17. A preparation of polyethylene coatings by pulse laser-assisted electron beam deposition / Zhubo Liu [et al.] // Progress in Organic Coatings. – 2011. – Vol. 136. – P. 28–31.
18. Структура и морфология наноразмерных вакуумных покрытий на основе полиэтилена / А.А. Рогачев [и др.] // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – № 1/2 (56). – С. 280–284.
19. The feature of laser deposition of polymeric composite films from an active gas phase / Zhubo Liu [et al.] // Key Engineering Materials. – 2011. – № 480–481. – P. 30–35.
20. Molecular structure and optical properties of PTFE-based nanocomposite polymer-metal coatings / A.V. Rahachou [et al.] // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258. – P. 1976–1980.
21. Влияние ассистирующего лазерного излучения при электронно-лучевом диспергировании на молекулярную структуру формируемых нанокмпозиционных покрытий полиэтилен-серебро / Чжубо Лю [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2013. – № 1 (14). – С. 37–42.
22. Особенности формирования структуры вакуумных композиционных покрытий при электронно-лучевом диспергировании смеси полиэтилена и хлорида меди / М.А. Ярмоленко [и др.] // Наноматериалы и наноструктуры. – 2012. – № 4 (3). – С. 22–29.
23. Морфология и молекулярная структура наноразмерных композиционных плёнок на основе полиэтилена, осаждаемых из газовой фазы / А.А. Рогачев [и др.] // Нанотехнологии: разработка, применение. – 2011. – № 2. – С. 25–33.
24. Горбунов, Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. – М.: Химия, 1981. – 368 с.

25. *Способ нанесения композиционного металлополимерного покрытия*: пат. 11928 Респ. Беларусь, МПК (2006) C23C 14/22 / А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев В.П. Казаченко; заявитель Бел. гос. ун-т. тр-та. – №а 20040150; заявл. 27.02.04; опубл. 30.09.05 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 3. – С. 138.

26. *Способ формирования композиционного металлосодержащего покрытия*: пат 19412. Респ. Беларусь, МПК С 23С 14/22 (2006.01) / А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, Джанг Сянь Хун, Лю Чжубо; заявитель Гом. гос. ун-т. – № а 20120651; заявл. 25.04.12; опубл. 30.12.13 //

Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2015. – № 4. – С. 89–90.

27. *Особенности формирования и молекулярная структура композиционных покрытий на основе полианелина, осажденных из активной газовой фазы* / А.В. Рогачев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 9. – С. 1552–1558.

28. *Effects of Polyvinyl Chloride and Aluminum Trichloride on Structure and Property of Poly-aniline Composite Films by Electron Beam Deposition* / Zhubo Liu [et al.] // Polymer Engineering and Science. – 2013. – № 53 (3). – P. 502–506.

Поступила в редакцию 15.01.16.