

УДК 678.743.41:620.197:621.793

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОКРЫТИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА, ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИ ИХ ФОРМИРОВАНИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, Д.Л. Горбачев

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель

MOLECULAR STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF THE POLYETHYLENE COATINGS ALLOYED WHEN FORMING FROM GAS PHASE BY LOW-MOLECULAR COMPOUND

M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, A.V. Rogachev, D.L. Gorbachyov

F. Scorina Gomel State University, Gomel

Определена молекулярная структура и морфология покрытий полиэтилена, содержащих различные по своей природе органические добавки. Установлено, что покрытия, сформированные из продуктов электронно-лучевого диспергирования, имеют более высокую транс-виниленовую ненасыщенность и больший размер надмолекулярных образований в сравнении с покрытиями, полученных термическим диспергированием. Проведен анализ влияния природы наполнителя на морфологию и молекулярную структуру композиционных слоев. Сделано предположение о влиянии на формирование легированных покрытий наряду со свободнорадикальными и ионно-молекулярными процессами.

Ключевые слова: морфология, молекулярная структура, полиэтилен, инфракрасная спектроскопия, композиционные покрытия.

The molecular structure and morphology of the polyethylene coatings, which inherently contain functional additions, are defined. It was established that the coatings that were received by electron beam dispersion have higher trans-vinylene nonsaturation and bigger size of permolecular formations in comparison with the coatings that were received by thermal dispersion. On the basis of the data analysis of the influence of the filling material nature on molecular structure of the compositional layers, formed by electron beam method, an assumption of the influence of ion-molecular processes alongside with free radical processes on secondary polymerization was made.

Keywords: morphology, molecular structure, polyethylene, infrared spectroscopy, compositional coatings.

Введение

Формирование полимерных покрытий из активной газовой фазы характеризуется рядом физико-химических и технологических особенностей [1]–[3] и открывает широкие возможности в синтезе тонкопленочных материалов сложного состава, в том числе и композиционных на основе полимеров и различных органических и неорганических наполнителей. Метод заключается в воздействии на органическое вещество (полимер, олигомер) в вакууме концентрированного потока энергии (электронов, ионов, лазерного излучения), приводящего к образованию летучих продуктов разрушения (диспергирования) молекул. Осаждение покрытия происходит в результате взаимодействия частиц с поверхностью [1]. В работе [4] показано, что в зависимости от природы полимера, режимов диспергирования зарождение и рост покрытий осуществляется по следующим двум основным механизмам:

1) адсорбционно-полимеризационному, включающему в качестве основных стадий адсорбцию летучих продуктов диспергирования на поверхности и их вторичную полимеризацию;

2) аэрозольному (капельному): образование на стадии диспергирования или же в результате

полимеризации в газовой фазе микро- и/или наночастиц полимера и их закрепление на поверхности. Проявление данных механизмов определяется в значительной степени природой исходного полимера, условиями и режимом его диспергирования. Адсорбционно-полимеризационный механизм осаждения реализуется при диспергировании, например, по механизму радиационно-стимулированной полимеризации [5] и относительно низких значениях плотности потока продуктов диспергирования и концентрации активных частиц в потоке, при которой выполняется соотношение $l_k < \lambda$ (l_k – характерный размер камеры, λ – длина свободного пробега летучих фрагментов) [6].

Аэрозольный механизм проявляется при генерации потоков летучих продуктов диспергирования, характеризующихся высокими плотностью и реакционной способностью. Установлено, что объем образовавшихся частиц полимера зависит от соотношения плотностей активных и неактивных частиц в газовой фазе и наиболее значительное его изменение имеет место вблизи зоны диспергирования [6]. Процессы газовой полимеризации могут активно протекать и в поверхностном слое диспергируемого полимера в

процессе его обработки концентрированным потоком энергии, когда наблюдается образование в объеме полимерной мишени включений из летучих продуктов разрушения [1].

Особый научный и практический интерес представляет использование метода диспергирования для получения композиционных, наполненных наночастицами различной природы покрытий. Формирование таких систем возможно путем одновременного или последовательно проводимого диспергирования исходных веществ и осаждения летучих продуктов на поверхности. В первом случае формируются покрытия с равномерным по толщине слоя распределением частиц, во втором – многослойная система. При этом, изменяя условия и режимы диспергирования, пленкообразования, предоставляется возможность регулирования в широких пределах структуры материала и их свойств.

В качестве приемов, активно влияющих на процессы осаждения покрытия, используют дополнительную активацию поверхности подложки [7], ее нагрев [8], создание в газовой фазе электрического разряда [9], изменение плотности потока продуктов диспергирования и концентрации в нем реакционноспособных молекулярных фрагментов [1]. Эффективным методом влияния на строение макромолекул и надмолекулярную организацию полимерных слоев на стадии их полимеризации является введение низкомолекулярных соединений, иницирующие или ингибирующие радикальные реакции, являющиеся донорами или акцепторами электронов [9].

Целью настоящей работы является изучение молекулярной структуры и морфологии композиционных покрытий на основе полиэтилена, реакционно-активных низкомолекулярных органических соединений, формируемых электронно-лучевым и термическим диспергированием исходных полимеров в вакууме, оценка влияния природы соединений на протекание процессов вторичной полимеризации и структурообразования.

1 Методика исследования

Покрытия формировали из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием порошка полиэтилена высокого давления (ПЭ, ГОСТ 16337–77, марка 16803–070), механических смесей порошка полиэтилена с хлоридом алюминия ($AlCl_3$), перекисью бензоила, гидрохиноном, хиноном и дифениламином в вакууме, отличающихся характером влияния на радикальные и донорно-акцепторные процессы в углеводородных средах. Концентрация низкомолекулярных веществ во всех механических смесях составляла 0,02 моль на 1 г ПЭ и во всех покрытиях была одинаковой.

Электроннолучевое диспергирование осуществлялось по методике, приведенной в [1].

Использовался поток электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см². Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 10^{-2}$ Па. Для сравнительной оценки влияния условий диспергирования газовую фазу создавали также тепловым диспергированием исходных веществ в вакууме, которое осуществлялось пропусканием электрического тока через стальную сетку, в которую помещали порошок полиэтилена или исходную смесь порошков. Температура нагрева во всех случаях была одинаковой. Толщина покрытий составляла 1 мкм, и ее значение в процессе нанесения контролировали с помощью кварцевого резонатора.

В качестве материала подложек использовали пленки металлизированного лавсана и пластинки монокристалла кремния.

Молекулярная структура осаждаемых покрытий исследовалась методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker) на пропускание.

Морфологию поверхности полимерных пленок изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью мультимодового сканирующего микроскопа Solver-PRO (NT-MDT) в полуконтактном режиме.

2 Результаты и их обсуждение

Установлено, что ИК-спектры полиэтиленовых покрытий, легированных низкомолекулярными соединениями различной природы, представлены полосами поглощения, характерными для каждого компонента покрытия. Вместе с тем значение оптической плотности характерных полос полимерной матрицы определяется характером энергетического воздействия при диспергировании и природой легирующего ингредиента (таблица 1).

Покрытия, сформированные из летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования исходного порошка полиэтилена, характеризуются высоким уровнем транс-виниленовой ненасыщенности в сравнении с покрытиями, полученными термическим диспергированием. Данный результат вполне прогнозируемый и обусловлен особенностями электроннолучевого диспергирования: радиационной составляющей электронно-лучевого воздействия [5], так и влиянием плазменного разряда в продуктах диспергирования [9], который наблюдался при диспергировании и обусловлен воздействием первичных и вторичных электронов на образующиеся летучие продукты диспергирования (плазменное свечение наблюдается непосредственно вблизи тигля). Процессы образования транс-виниленовой ненасыщенности в полимерах под действием энергетического воздействия, ее трансформации достаточно полно рассмотрены в работах [11], [12].

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

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

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

Анализ особенностей молекулярной структуры композиционных покрытий, влияния на ее природу низкомолекулярных соединений дает основание предположить возможность проявления не только характерной для углеводородов свободнорадикальной полимеризации, но и ионного механизмов полимеризации. Ранее нами были рассмотрены особенности молекулярной структуры покрытий, полученных из летучих электронно-лучевым диспергированием смеси порошков полиэтилена и хлористого алюминия [13]. Было сделано предположение о реализации в присутствии хлористого алюминия карбокатионного механизма полимеризации.

Приняв во внимание предположение о двойственной природе механизма полимеризации полиэтилена, можно найти удовлетворительные объяснения причины высокого уровня транс-виниленовой и низкого уровня винильной ненасыщенности в покрытиях полиэтилена, сформированных с использованием хлористого алюминия. Образующиеся под действием кислоты карбониевые ионы крайне неустойчивы. Любой фактор, способствующий делокализации положительного заряда атома углерода и распределению его в остальной части иона, должен стабилизировать ион карбония [14]. Повышение его устойчивости возможно при локализации двойной связи, в частности винильной [11], [14]. Повышенная подвижность концевых фрагментов макромолекул и локализация карбониевого иона делает двойную связь крайне реакционноспособной по отношению к нейтральной двойной связи. С другой стороны процессы взаимодействия катионов водорода (H⁺) с подвижными двойными связями также приводят к исчезновению последних. Сказанное может являться причиной наблюдаемого значительного снижения содержания в молекулярной структуре покрытий, содержащих AlCl₃, доли винильной ненасыщенности.

Перегруппировки, инициируемые карбониевыми ионами, захват карбониевым ионом низкоэнергетичного электрона, описанный выше механизм взаимодействия активированной ионом винильной связи с нейтральной винильной связью могут приводить к возникновению транс-виниленовой ненасыщенности [11], [15]. Именно реализация карбокатионного механизма полимеризации полиэтилена в присутствии хлористого алюминия и обуславливает высокую разветвленность молекулярной структуры (таблица 1). Таким образом, полученные результаты указывают на возможность протекания наряду со свободнорадикальным механизмом полимеризации и ионно-молекулярного.

Перекись бензоила является источником свободных радикалов. Распадается с образованием бензоатных радикалов, которые далее могут декарбоксилироваться с образованием фенольных радикалов [16], [17]. Инициаторы свободнорадикальных процессов активно используются с целью получения сшитых структур, в частности, сшитого полиэтилена. Поэтому ожидаемым результатом при введении перекиси бензоила в ПЭ должно быть получение разветвленной структуры макромолекул осаждаемого покрытия. В ИК-спектре покрытия полиэтилена, сформированного при диспергировании смеси ПЭ+перекись бензоила, фиксируются интенсивные полосы поглощения в области 1700 см⁻¹ (валентные колебания C=O), что может указывать на взаимодействие бензоатных радикалов со свободными радикалами продуктов диспергирования полиэтилена. В целом, теоретически, применение перекиси не должно оказывать существенное влияние на ионно-молекулярные реакции. ИК-исследования показывают, что влияние перекиси сказывается на заметном увеличении транс-виниленовой ненасыщенности и уменьшении винильной в сравнении с исходным покрытием

полиэтилена. Увеличение транс-виниленовой насыщенности вполне ожидаемый эффект, в отличие от уменьшения доли винильных двойных связей. Как правило, уменьшение доли винила связывают с процессами сшивки, следствием которых должно быть появление разветвлений в молекулярной структуре [11], [12]. Однако разветвленность покрытия полиэтилена с использованием перекиси бензоила в сравнении с покрытием полиэтилена заметно ниже. Полученные результаты могут косвенно указывать на влияние перекиси бензоила на увеличение молекулярной массы полимерного слоя (снижение содержания концевых винильных связей) [12].

Таким образом, на основании анализа результатов ИК-спектроскопии покрытий полиэтилена, легированных хлористым алюминием и перекисью бензоила, можно предположить, что за процессы, приводящие к появлению разветвленных структур в значительной степени ответственны ионно-молекулярные реакции.

Дифениламин, гидрохинон, хинон являются стабилизаторами радикально-цепных окислительных процессов [18]–[20]. Известно, что стабилизирующие свойства производных фенолов и ароматических аминов связаны с наличием «подвижного» атома водорода НО– или NH– группы. 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, обусловленной поперечными сшивками, и, как следствие, снижению транс-виниленовых двойных связей в сравнении с молекулярной структурой исходного покрытия полиэтилена. Однако полученные результаты полностью противоположны.

В работе [21] было установлено появление положительного заряда у молекул дифениламина в процессе электронно-лучевого диспергирования исходного порошка в вакууме. Дифениламин легко окисляется под действием электронного луча, что, по-видимому, связано со стабилизацией образующегося иона бензольными кольцами. Если рассматривать окисление дифениламина с позиции отрыва атома водорода и электрона, то данные процессы должны сказаться на уменьшении числа карбониевых ионов, в углеводородных фрагментах, формирующих полимерный слой, без влияния на свободные радикалы, что также не позволяет объяснить наблюдаемые эффекты.

Можно предположить, что дифениламин в окисленном состоянии вступает во взаимодействие со свободными радикалами, инициируя образование карбониевых ионов в углеводородных фрагментах. Следует отметить, что газофазное взаимодействие радикала и карбониевого иона

является энергетически выгодным [12]. Влияние дифениламина на соотношение образующихся под действием электронного луча карбониевых ионов и радикалов может быть связано с активным его участием в окислительно-восстановительных процессах.

Интерес вызывает сравнение влияния гидрохинона и хинона на молекулярную структуру покрытия полиэтилена. Как известно, соединения фенольного ряда являются эффективными ингибиторами цепных свободнорадикальных процессов, идущих в органической фазе. Ингибирующий эффект гидрохинона обусловлен последовательным окислением в хинон [18], [22]. Обрыв растущих радикалов под действием хинонов предполагает протекание присоединения радикалов к атому кислорода или циклу хинона, не исключая реакции диспропорционирования [18]. Если придерживаться мнения об участии только свободных радикалов в процессах формирования полимерного слоя, то принципиальные отличия во влиянии гидрохинона и хинона на молекулярную структуру покрытия полиэтилена должны отсутствовать. Однако результаты исследования свидетельствуют о противоположном. Так, при использовании гидрохинона значение соотношения оптических плотностей винильных и транс-виниленовых групп в осаждаемом покрытии полиэтилена наибольшее. По-видимому, это связано с тем, что в процессе окисления гидрохинона образуются анионы, способные вступать во взаимодействие с карбониевыми ионами, стабилизируя последние. Хинон в большей степени оказывает влияние на свободные радикалы углеводородных фрагментов, образующихся под действием электронного луча. Следует отметить, что хинон легко возгоняется, поэтому сложно сказать какая часть соединения участвует в реакциях с продуктами электронно-лучевого диспергирования полиэтилена.

Результаты морфологических исследований покрытий ПЭ, легированных различными соединениями при их осаждении из продуктов электроннолучевого диспергирования, представлены на рисунке 1.

Принципиальные отличия в топографии покрытий полиэтилена, содержащих и не содержащих перекись бензоила, отсутствуют. Однако в режиме фазового контраста на АСМ-изображениях покрытий проявляются существенные отличия: покрытия, легированные перекисью бензоила, содержат крупные (0,5 мкм) образования, имеющие слоистую структуру. Строение наблюдаемых поверхностных образований подобно строению пластинчатых кристаллов, формируемых из разбавленных растворов полимера [23]. Появление пластинчатых структур сложно связать только с травлением аморфных участков покрытия плазменным разрядом, который

становится более интенсивным вследствие разложения перекиси и повышения, таким образом, давления продуктов электронно-лучевого диспергирования. Перекись бензоила не инициирует реакция образования разветвленных структур в процессе электронно-лучевого диспергирования порошка полиэтилена, однако это не означает, что перекись не инициирует процессы сшивки. Если наблюдаемые пластинчатые поверхностные образования являются наложением кристаллов, а последние формируются складыванием макромолекул, то низкий уровень транс-виниленовой ненасыщенности может быть связан с участием свободных радикалов в реакциях внутримолекулярной сшивки. На высокую степень

упорядоченности (кристалличности) наблюдаемых поверхностных объектов косвенно указывает низкое содержание метильных групп. Связь между кристалличностью, молекулярной структурой полиэтилена и содержанием метильных групп рассмотрена в работе [10]. В целом в формируемых нами системах наблюдается интересный факт: активация продуктов электронно-лучевого диспергирования полиэтилена не сопровождается формированием разветвленной структуры, т. е. наличие высокой плотности свободных радикалов при формировании композиционных полимерных покрытий еще не гарантирует образование межмолекулярных сшивок.

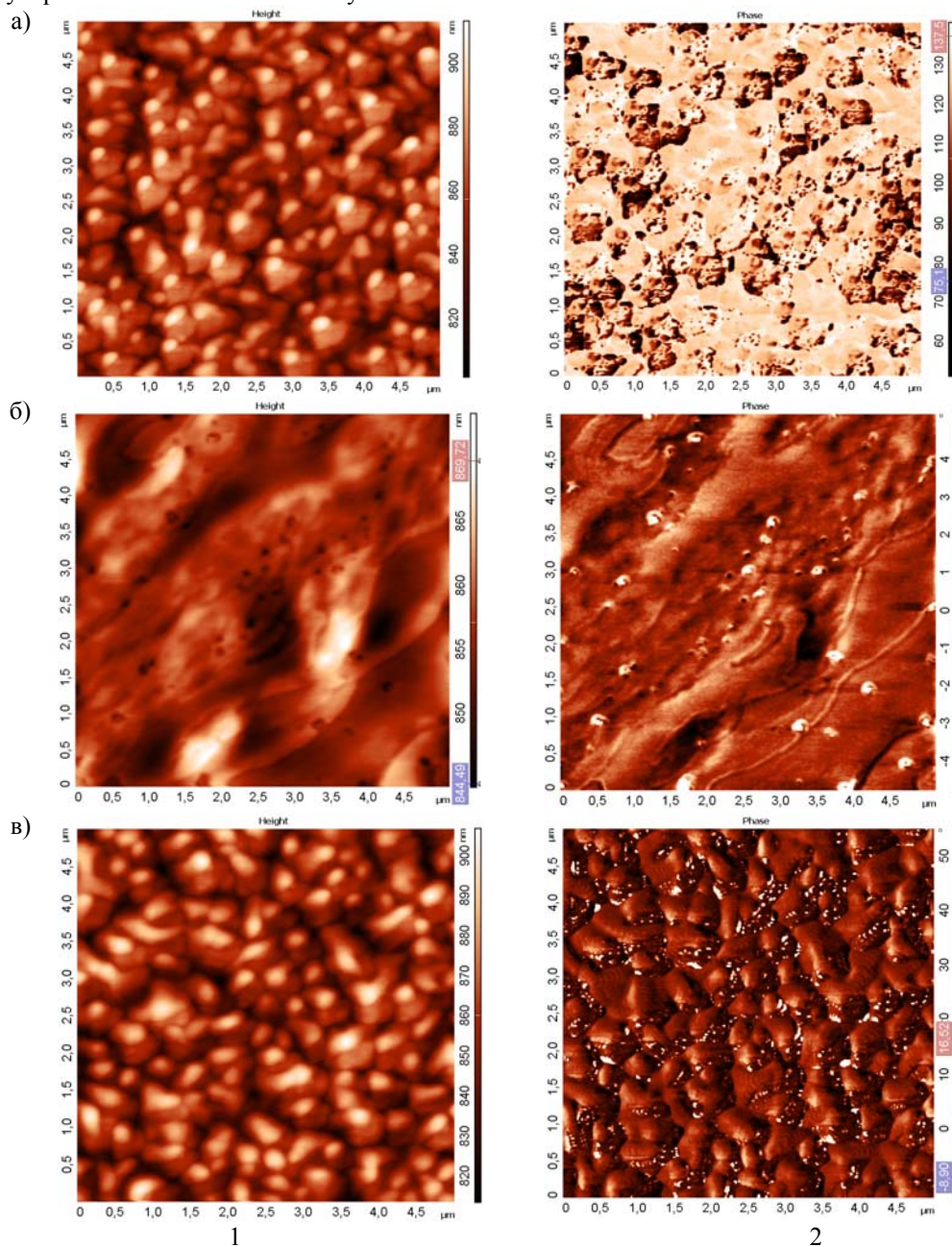


Рисунок 1 – АСМ-изображения покрытий, сформированных электронно-лучевым диспергированием (1 – топография; 2 – фазовый контраст; а) – покрытие ПЭ; б) – ПЭ + $AlCl_3$; в) – ПЭ + перекись бензоила)

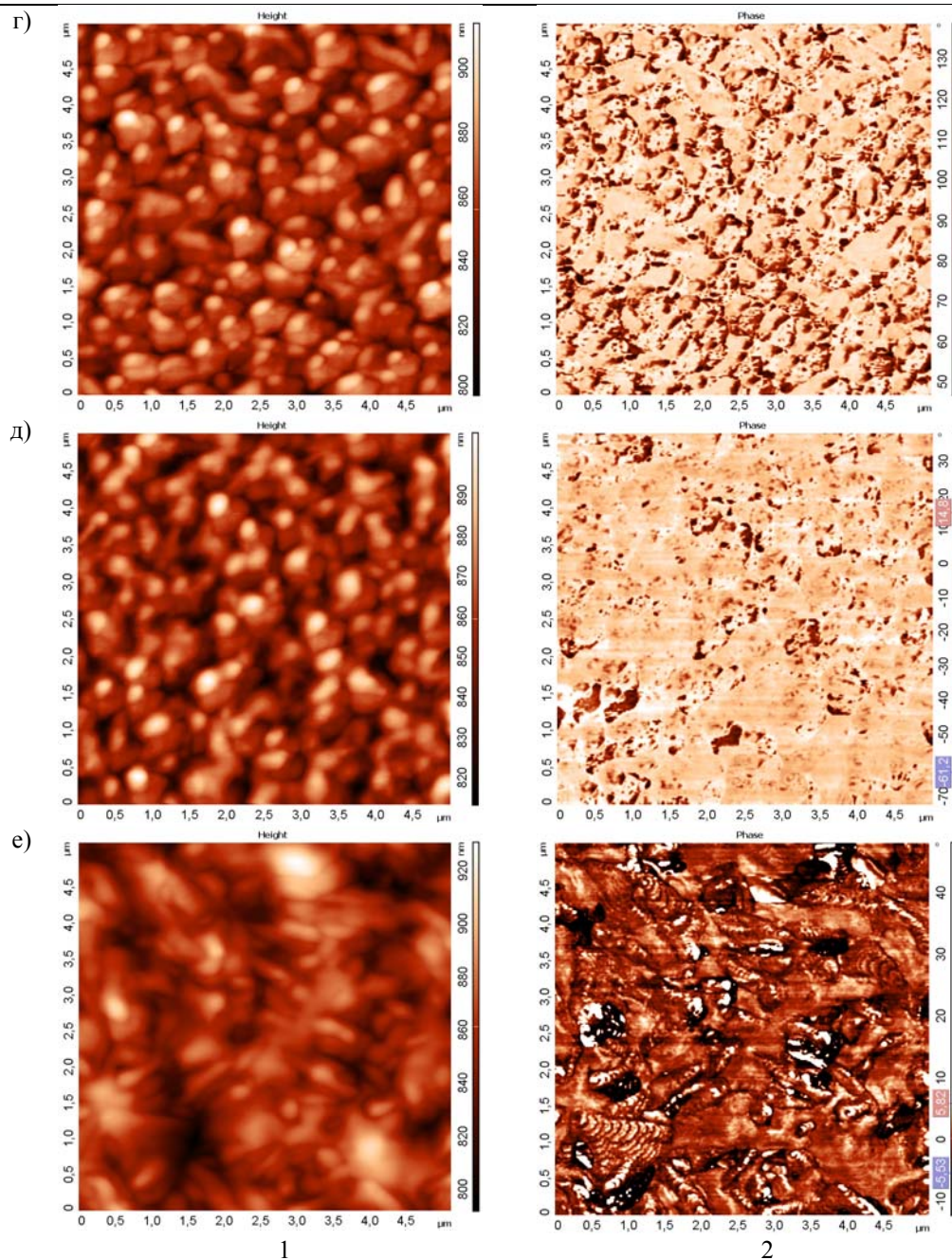


Рисунок 1 – АСМ-изображения покрытий, сформированных электронно-лучевым диспергированием (1 – топография; 2 – фазовый контраст; г) – ПЭ + гидрохинон; д) – ПЭ + хинон; е) – ПЭ + дифениламин)

Влияние хлористого алюминия на морфологию покрытия полиэтилена проявляется в отсутствии сферических образований. Покрытие осаждается в режиме латерального роста, что не характерно для нелегированного полиэтилена.

Морфология покрытия, содержащего дифениламин, имеет общие черты, характерные как для покрытия, сформированного с применением перекиси бензоила, так и для покрытия, содержащего хлористый алюминий. С одной стороны, наблюдается сглаживание топографии («размытие» сферических поверхностных элементов), а с другой – появление на фазовом контрасте

мелких слоистых структур. Следует отметить, что доля слоистых структур, в сравнении с покрытием полиэтилен – перекись бензоила, мала и их форма становится вытянутой.

Заметные отличия покрытий, сформированных с использованием гидрохинона и хинона, фиксируются только на фазовом контрасте, на изображениях топографии выявить какие либо отличия не удалось. На фазовом контрасте проявляется наибольшая плотность каплеподобных образований у покрытия, содержащего гидрохинон.

В работах [11], [24] представлены результаты исследования продуктов пиролиза полиэтилена. Показано, что молекулярный вес продуктов пиролиза обратно пропорционален температуре пиролиза, а также, что с повышением температуры пиролиза происходит резкое уменьшение относительного выхода ненасыщенных углеводородов (в расчете на этилен), чем насыщенных. Таким образом, можно считать, что более высокое содержание винильных двойных связей в покрытиях, сформированных термически, в сравнении с покрытиями, сформированными электронно-лучевым методом, обусловлено более низкой молекулярной массой продуктов термического разложения.

При формировании покрытий термическим диспергированием, как и в случае электронно-лучевого, введение перекиси бензоила сопровождается значительным снижением соотношения винильных и транс-виниленовых связей в молекулярной структуре. Отличие проявляется в том, что в случае термического диспергирования введение перекиси бензоила сопровождается увеличением разветвленности и содержания винильных связей, в сравнении с молекулярной структурой термически сформированного покрытия полиэтилена. Повышение разветвленности обусловлено активацией продуктами термического разложения перекиси как непредельных, так и предельных продуктов термического разложения полиэтилена. Следствием значительной разветвленности макромолекул покрытия полиэтилена является наблюдаемое высокое содержание концевых винильных групп. Все процессы, инициируемые перекисью, в полной мере находят свое объяснение на основании свободнорадикальных процессов полимеризации.

Влияние хлористого алюминия на молекулярную структуру полимерной матрицы при термическом осаждении не столь выражено, как в случае электронно-лучевого нанесения. По-видимому, это связано с различием в составе генерируемых продуктов разложения. При

резистивном нагреве полиэтилена наряду с предельными углеводородами выделяется значительное количество непредельных соединений. В работе [25] исследовалось газофазное взаимодействие хлористого алюминия и октана. Показано влияние хлористого алюминия на образование более легких углеводородов, чем октан. Установлено, что выход разветвленных изомеров октана в сумме не превышает 30%. Поэтому, по-видимому, активация хлористым алюминием непредельных связей и ответственна за появление разветвленных структур в покрытии полиэтилена.

Для покрытия ПЭ, легированного дифениламином, характерно наименьшее значение соотношения D_{908}/D_{966} , наибольшее содержание транс-виниленовых двойных связей. Как ранее было отмечено, процессы возникновения транс-виниленовой ненасыщенности в полимерах в большинстве случаев обусловлены взаимодействием свободных радикалов. В окисленном состоянии дифениламин способен активировать непредельные связи, инициируя процессы полимеризации. Увеличение транс-виниленовой двойных связей сложно связать только с данным типом взаимодействий. При разложении перекиси бензоила образуется два радикала, способных инициировать полимеризацию, а так как молярные массы низкомолекулярных веществ в смеси одинаковы, то влияние перекиси на образование транс-виниленовой ненасыщенности должно превышать влияние дифениламина. Однако этого не наблюдается.

Природа низкомолекулярных легирующих соединений оказывает заметное влияние и на морфологию покрытий, осажденных из летучих продуктов термического диспергирования (рисунок 2). Анализ результатов атомно-силовой микроскопии АСМ-изображений показывает, что при термическом диспергировании формируются слои с более дисперсной структурой, что может быть обусловлено снижением молекулярной массы молекул.

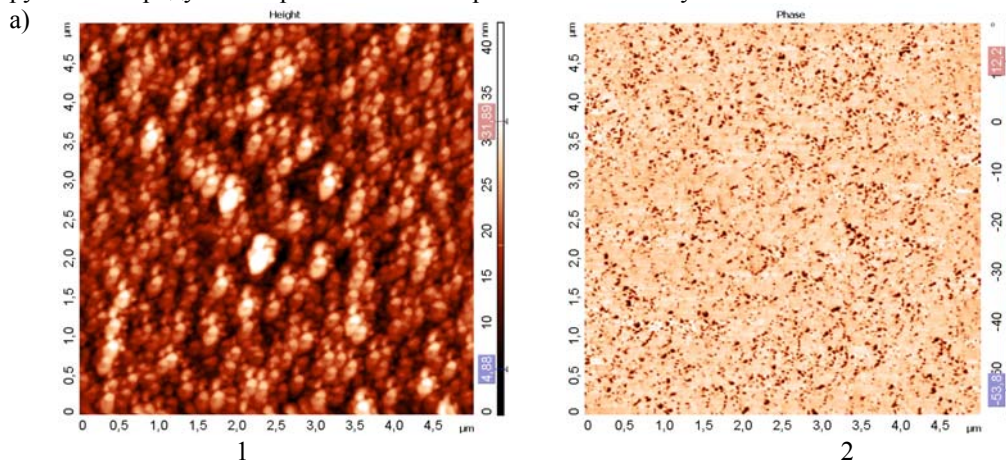


Рисунок 2 – АСМ-изображения покрытий, сформированных термическим диспергированием (1 – топография; 2 – фазовый контраст; а) – покрытие ПЭ)

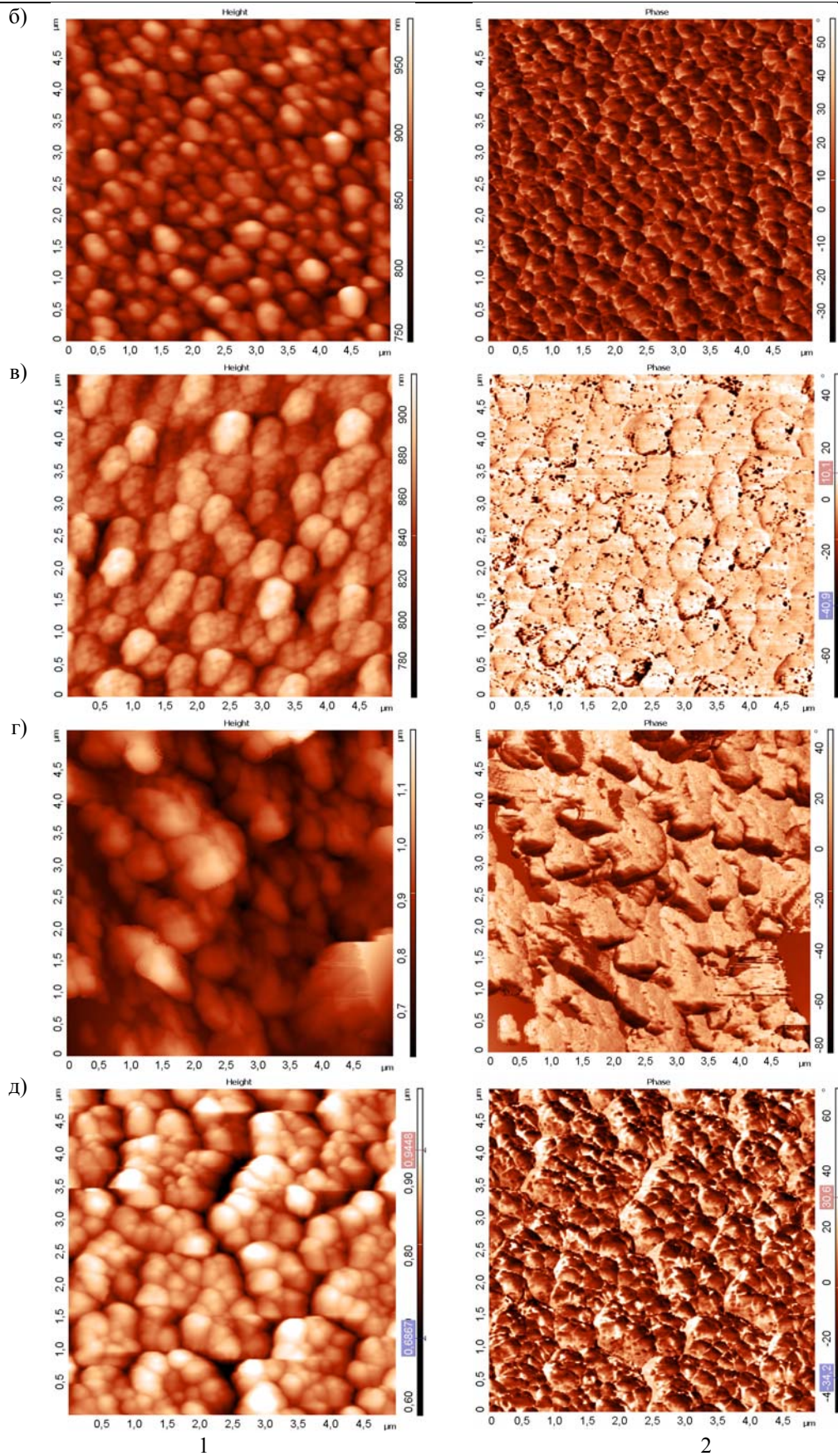


Рисунок 2 – АСМ-изображения покрытий, сформированных термическим диспергированием (1 – топография; 2 – фазовый контраст; б) – ПЭ + $AlCl_3$; в) – ПЭ + перекись бензоила; г) – ПЭ + гидрохинон; д) – ПЭ + хинон)

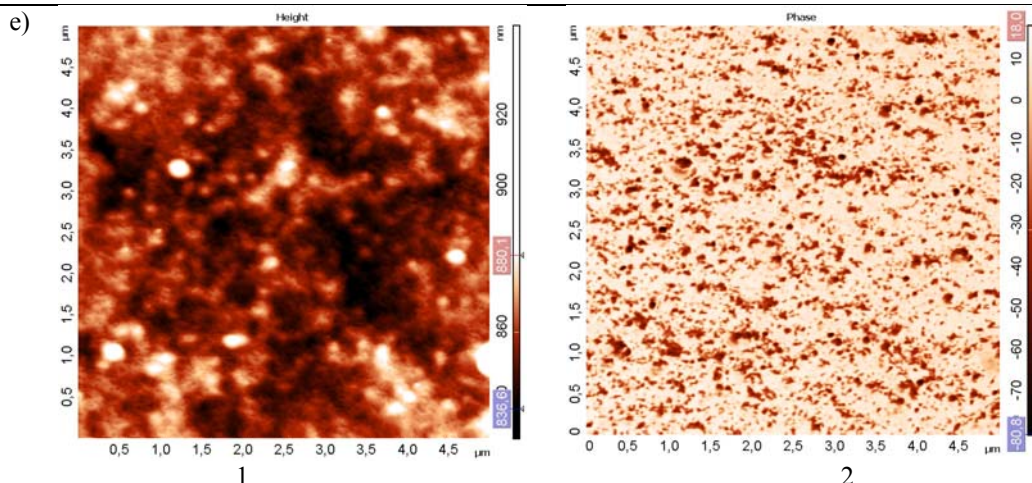


Рисунок 2 – АСМ-изображения покрытий, сформированных термическим диспергированием (1 – топография; 2 – фазовый контраст; е) – ПЭ + дифениламин)

Только для покрытия полиэтилена, сформированного с использованием дифениламина, не характерно наличие сферических поверхностных образований. При электронно-лучевом нанесении полимерного слоя с использованием дифениламина, как ранее было отмечено, влияние дифениламина также проявляется в сглаживании морфологии покрытия. Отметим, что установить связь данных морфологических особенностей со снижением влияния свободнорадикальных

процессов на процессы полимеризации установить сложно.

С целью полного анализа процессов, протекающих при осаждении покрытий полиэтилена, проводилось изучение молекулярной структуры и морфологии полимерных слоев, формируемых из летучих продуктов вторичного электронно-лучевого диспергирования (таблица 2, рисунок 3).

Таблица 2 – Относительные оптические плотности полос ИК-спектра покрытий на основе ПЭ, полученных из летучих продуктов повторного электронно-лучевого диспергирования (нормировка по полосе 1465 см⁻¹ [10])

Состав покрытия	Частота, см ⁻¹				D ₉₀₈ /D ₉₆₆
	1378 -CH ₃	965 -CH=CH-	908 -CH=CH ₂	889 >C=CH ₂	
ПЭ	0,316	0,271	0,274	0,095	1
ПЭ + гидрохинон	0,292	0,292	0,194	0,106	0,66
ПЭ + дифениламин	0,258	0,354	0,260	0,126	0,74

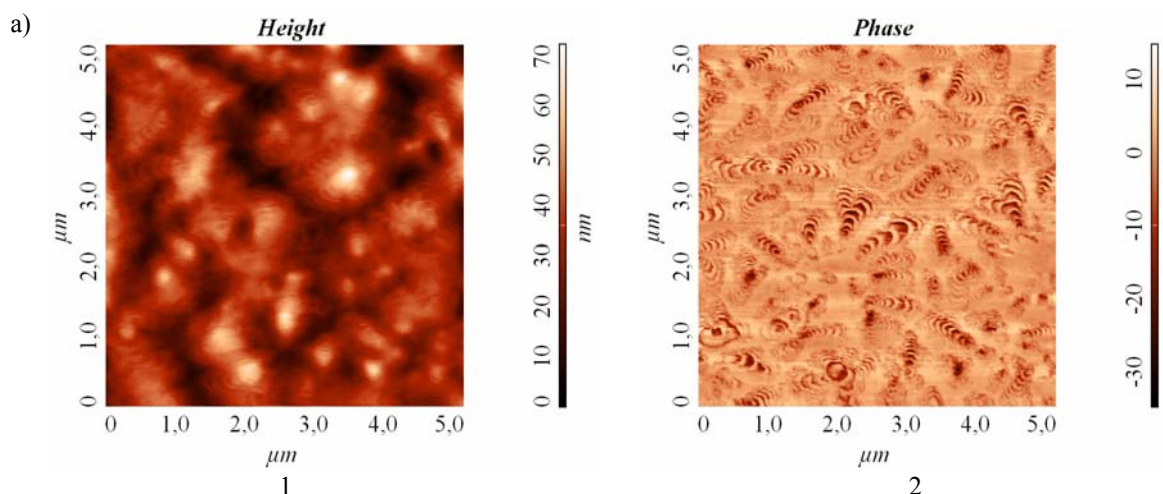


Рисунок 3 – АСМ-изображения покрытий, сформированных из летучих продуктов повторного диспергирования полиэтилена (1– топография; 2 – фазовый контраст; а) – покрытие ПЭ)

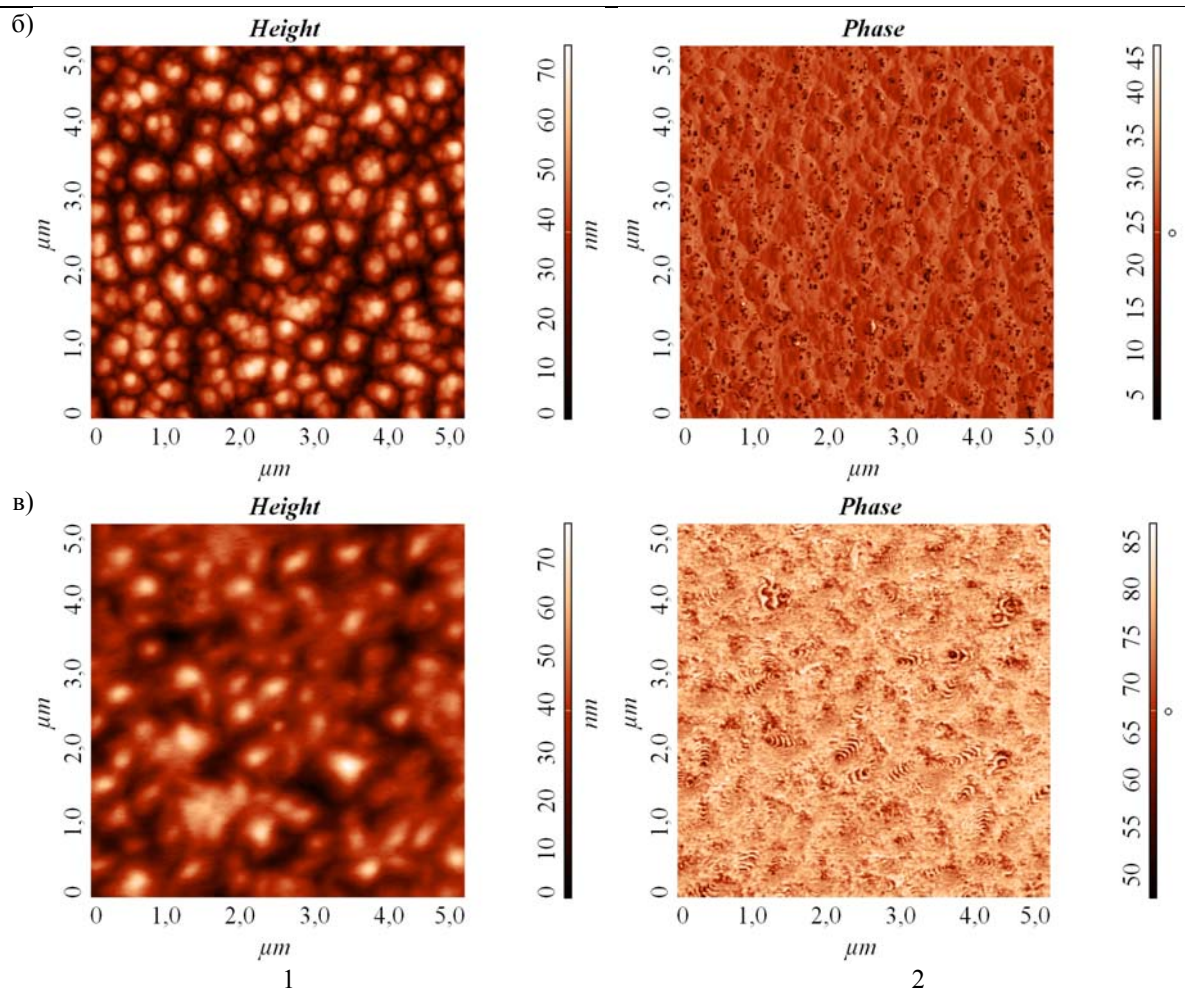


Рисунок 3 – АСМ-изображения покрытий, сформированных из летучих продуктов повторного диспергирования полиэтилена (1– топография; 2 – фазовый контраст; б) – ПЭ + гидрохинон; в) – ПЭ + дифениламин)

Установлено, что макромолекулы таких покрытий характеризуются более высокой степенью ненасыщенности и разветвленностью. На изображении в фазовом контрасте отчетливо видны червеподобные слоистые структуры, образование которых можно рассматривать как результат организации низкомолекулярных неразветвленных углеводородных фрагментов. При этом легирование слоев ПЭ гидрохиноном или дифениламином приводит к образованию более дисперсных надмолекулярных структур.

Выводы

Определены особенности молекулярной структуры и морфологии композиционных покрытий полиэтилена, содержащих различные легирующие добавки: хлорид алюминия; перекись бензоила; гидрохинон; хинон; дифениламин. Изучено влияние на структуру и морфологию природы энергетического воздействия при диспергировании. Установлено, что при электронно-лучевом диспергировании покрытия имеют более высокую транс-виниленовую ненасыщенность и больший размер надмолекулярных

образований в сравнении с покрытиями, сформированными термическим диспергированием. На основании анализа влияния природы наполнителя на молекулярную структуру и топографию композиционных слоев, сформированных методом электронно-лучевого диспергирования, сделано предположение о доминирующем влиянии на вторичную полимеризацию ионно-молекулярных процессов. При осаждении слоев резистивным диспергированием установленные особенности морфологии и молекулярной структуры покрытий на основе ПЭ находят объяснение при проявлении в качестве основных только свободнорадикальных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы* / Ф.Г. Ловшенко [и др.]. – М.: Энергоатомиздат; Гомель: БелГУТ, 2004. – 519 с.
2. *Ткачук Б.В. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы* / Б.В. Ткачук, В.М. Колотыркин – М. : Химия, 1977. – 216 с.

3. *Gritsenko, K.P.* Deposition of Polymers by Vacuum Degradation / К.Р. Gritsenko, А.М. Kravsovsky // Chem. Rev. – 2003. – Vol. 103, № 9. – P. 3607–3649.
4. *Рогачев, А.А.* Морфология и молекулярная структура наноразмерных защитных полимерных покрытий, осажденных из активной газовой фазы : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07 / А.А. Рогачев. – Гомель, 2006. – 23 с.
5. *Казаченко, В.П.* Закономерности диспергирования политетрафторэтилена потоком электронов средних энергий / В.П. Казаченко, А.В. Рогачев // Химия высоких энергий. – 1999. – Т. 33, № 4. – С. 270–273.
6. *Рогачев, А.В.* Осаждение полимерных покрытий из активной газовой фазы / А.В. Рогачев // Вакуумные технологии и оборудование. Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2003. – С. 123–140.
7. *Рогачев, А.А.* Морфологические особенности начальных стадий осаждения полимерных покрытий из активной газовой фазы на активированной поверхности / А.А. Рогачев // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 7. – С. 1207–1209.
8. *Морфология покрытий политетрафторэтилена, осажденных из активной газовой фазы, ее изменения при термообработке* / А.А. Рогачев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 7. – С. 1217–1219.
9. *Рогачев, А.В.* Формирование и свойства тонкопленочных покрытий из продуктов диспергирования полиэтилена / А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев // Известия Национальной академии наук Беларуси. Сер. химических наук. – 2005. – №4. – С. 38–41.
10. *Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза* / А.В. Поляков [и др.]. – Л. : Химия. – 1988. – 200 с.
11. *Брагинский, Р.П.* Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов / Р.П. Брагинский, Э.Э. Финкель, С.С. Лещенко. – М. : Химия, 1973. – 200 с.
12. *Кристаллические полиолефины* – том 2, Строение и свойства / под ред. Р.А. Раффа, К.В. Дока. – М. : Химия, 1970. – 484 с.
13. Влияние кислот Льюиса на молекулярную структуру покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы / А.В. Рогачев [и др.] // Международная конференция «Молодые ученые – 2008». – М. : МИРЭА. – 2008. – Ч. 3. – С. 21–25.
14. *Моррисон, Р.* Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – 1132 с.
15. *Гейтс, Б.* Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт – М. : Мир, 1981. – 551 с.
16. *Сайкс, П.* Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс; пер. с англ. под ред. Я.М. Варшавского. – 3-е изд. – М. : Химия, 1977. – 320 с.
17. *Девис, Д.* Свободные радикалы в органическом синтезе / Д. Девис, М. Перрет. – М. : Мир, 1980. – 205 с.
18. *Оудиан, Дж.* Основы химии полимеров / Дж. Оудиан – М. : Мир, 1974. – 615 с.
19. *Горбунов, Б.Н.* Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. – М. : Химия, 1981. – 368 с.
20. *Рогинский, В.А.* Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность / В.А. Рогинский. – М. : Наука, 1988. – 248 с.
21. *Ярмоленко, М.А.* Особенности структурообразования органических композиционных пленок на основе дифениламина при электронно-лучевом напылении / М.А. Ярмоленко [и др.] // Известия ВУЗов. «Физика». – 2008 – 11/3. – Т. 51. – С. 124–129.
22. *Владимиров, Ю.А.* Свободные радикалы в биологических системах / Ю.А. Владимиров // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 12. – С. 13–19.
23. *Тагер, А.А.* Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М. : Химия, 1968. – 536 с.
24. *Мадорский, С.* Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский. – М. : Мир, 1967. – 328 с.
25. *Бахарев, Р.В.* Низкотемпературная конверсия алканов на промотированном хлориде алюминия : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 / Р.В. Бахарев. – Москва, 2008 – 162 л.

Поступила в редакцию 10.06.10.