

УДК 66.02:537.58

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ИНИЦИИРУЕМЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНОГО ПОТОКА ЭЛЕКТРОНОВ НА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКУЮ СМОЛУ K42

ЯРМОЛЕНКО МАКСИМ АНАТОЛЬЕВИЧ,

к.т.н., доцент

ЗАЙЦЕВ АЛЕКСЕЙ АНДРЕЕВИЧ,

аспирант

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Аннотация: кремнийорганические покрытия, имеют комплекс высоких физико-механических свойств, поэтому создание на их основе композиционных систем, а также разработка методов и оптимизация технологических приемов их формирования является в наше время важной задачей. В работе было произведено исследование особенностей химических процессов, инициируемых воздействием низкоэнергетического потока электронов.

Ключевые слова: кремнийорганические покрытия, низкоэнергетичный поток, смола K42, спектроскопические исследования, термодеструкция.

FEATURES OF CHEMICAL PROCESSES, INITIATED BY THE INFLUENCE OF LOW-ENERGY ELECTRON FLUX IN SILICONE RESIN K42

Yarmolenko Maksim Anatolyevich,
Zaytsev Alexey Andreevich

Abstract: silicone coatings have a high complex of physical-mechanical properties, therefore, the creation on their basis of composite systems, and developing methods and optimization of technological methods of their formation is nowadays an important task. The study investigated the characteristics of chemical processes initiated by impact of low-energy electron flux.

Key words: silicone coating, the low-energy flow, resin K42, spectroscopic, thermal decomposition.

Воздействие электронов высоких энергий на циклические и линейные полиорганосилоксаны изучено достаточно подробно [1, с. 264]. Установлено, что в большинстве случаев не происходит заметного расщепления Si–O связей. Молекулы теряют органические заместители (разрушение C–H и Si–C связей) с образованием метана и бензола (для молекул силоксанов, содержащих в своей структуре ме-

тильные и фенильные заместители).

В работах на основе обобщения экспериментальных данных различных авторов приводится схема термической деструкции олигометилфенилсилоксанов, согласно которой термическая деструкция сопровождается гомолитическим разрывом силоксановых и $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ связей с образованием свободных радикалов, рекомбинация которых приводит к образованию, как низкомолекулярных продуктов, так и разветвленных и сшитых структур [2, с. 413].

Таким образом, ИК анализ формируемых тонких покрытий осложнен необходимостью первоначального установления полосы (внутреннего стандарта), величина оптической плотности которой в дальнейшем будет соотноситься с величинами оптических плотностей других полос. Следует отметить, что использование в качестве искомой полосы полосы антисимметричных валентных колебаний $\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}$ связей методически затруднено. Связано это с тем, что в ИК спектрах линейных, разветвленных и большинства циклосилоксанов наблюдается несколько налагаемых друг на друга полос поглощения (как правило, не менее двух). В связи с тем, что строение кремнийорганического соединения определяет положение полос, то любые структурные превращения в исследуемом материале будут приводить к изменению положения полос в ИК спектре [3, с. 768].

Стандартная методика определения полосы внутреннего стандарта также не может быть использована. Она заключается в формировании покрытий различной толщины и поиском в ИК спектре полосы, оптическая плотность которой линейно зависит от толщины. Однако для нанесения более толстых слоев необходимо увеличить время воздействия на мишень. Время воздействия определяет кинетику диспергирования и, соответственно, структуру осаждаемого покрытия. На кинетику диспергирования оказывает влияние и структура мишени, которая непрерывно меняется под действием потока электронов. Прогнозировать подобные изменения структуры невозможно, так как они имеют вероятностный характер. Несмотря на трудности, исследование влияния толщины покрытия на ИК спектр позволили выявить для дальнейшего исследования две полосы поглощения при 1139 и 1265 cm^{-1} .

Таким образом, для исходного порошка и тонких слоев на ее основе анализировали соотношение оптических полос при 1139 (колебания $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$) и 1265 (деформационные колебания $\text{Si}-\text{CH}_3$). С увеличением длительности электронно-лучевого воздействия на порошок кремнийорганической смолы происходит заметное увеличение величины D_{1139}/D_{1265} . Подобное увеличение указывает на более интенсивное разрушение $\text{Si}-\text{CH}_3$ связей в сравнении с $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ деструкцией. Результат интересен тем, что, как правило, основными газообразными продуктами термической деструкции олигометилфенилсилоксанов являются бензол и водород, с примесью метана и этилена. Проведенный нами термический нагрев в вакууме (500°C) порошка кремнийорганической смолы сопровождался уменьшением величины D_{1139}/D_{1265} , что полностью согласуется с классическими представлениями. Таким образом, именно особенности процессов, инициируемых воздействием низкоэнергетичного потока электронов, ответственны за более интенсивное, в сравнении с отрывом фенильных радикалов, разрушение $\text{Si}-\text{CH}_3$ связей в кремнийорганическом соединении. В этой связи для тонких кремнийорганических слоев, сформированных воздействием низкоэнергетичного потока электронов, в качестве полосы внутреннего стандарта вполне обосновано использовать полосу при 1139 cm^{-1} .

Основное внимание при проведении ИК спектроскопических исследований было уделено области 1200÷900 cm^{-1} . Как ранее было отмечено, в указанной области спектра располагаются полосы, обусловленные валентными антисимметричными колебаниями $\text{Si}-\text{O}$ связей. Положение полос в большей степени зависит от строения молекулы силоксана, чем от природы заместителей у атома кремния. В спектрах циклосилоксанов, имеющих напряженный цикл, полоса поглощения сдвинута в область более низких частот в сравнении с полосой $\text{Si}-\text{O}$ для соединений с открытой цепью. Все тримеры (D3) характеризуются узкой полосой поглощения в интервале 1020÷1010 cm^{-1} . С увеличением размера цикла поглощение смещается в область более высоких значений частот 1090÷1080 cm^{-1} . Соединения с открытой цепью имеют сильную полосу поглощения $\text{Si}-\text{O}$ в области 1090÷1020 cm^{-1} . В работе [4, с. 209] отмечено, что для линейных с короткими цепочками силоксанов указанная полоса проявляется при 1050 cm^{-1} . С ростом молекулярного веса полисилоксана полоса уширяется. Для длинноцепочечных полимеров наблюдается широкая, интенсивная полоса с максимумом при 1085 и 1025 cm^{-1} . В ряде случаев для

фенилзамещенных силоксанов поглощение фиксируется в более высокочастотной области спектра ~ 1100 см⁻¹. Все указанные полосы могут проявляться в ИК спектре используемой кремнийорганической смолы и осаждаемых покрытий.

Таблица 1

Результаты ИК спектроскопических исследований порошка кремнийорганической смолы K42

Материал	(C ₆ H ₅ /CH ₃)	Si-O/C ₆ H ₅	D3/C ₆ H ₅	Si-O/D3
Исходный порошок	1,73	1,61	1,36	1,18
Исходный порошок после отжига (500°C)	1,59	1,51	1,05	1,44
Исходный порошок после воздействия потока электронов (начальный период)	1,99	1,51	1,11	1,36
Исходный порошок после воздействия потока электронов (заключительный период)	4,06	1,65	0,99	1,67
*D3 – циклотрисилоксан				

Таблица 2

Результаты ИК спектроскопических исследований композиционных покрытий

Исходное соотношение компонентов в мишени (смола:ПТФЭ)	Температура отжига			
	(C ₆ H ₅ /CH ₃)	Si-O/C ₆ H ₅	D3/C ₆ H ₅	Si-O/D3
1:0	1,98	1,87	1,10	1,71
	100 °C			
	1,96	1,88	1,11	1,69
	200 °C			
	1,97	1,86	1,14	1,64
	300 °C			
4:1	2,04	1,78	1,04	1,72
	100 °C			
		1,52	0,59	2,56
	200 °C			
		1,54	0,61	2,51
	300 °C			
2:1		1,51	0,63	2,40
	100 °C			
		1,38	0,51	2,73
	200 °C			
		1,40	0,52	2,71
	300 °C			
1:1		1,36	0,50	2,72
	100 °C			
		1,44	0,60	2,39
	200 °C			
		1,32	0,47	2,81
	300 °C			
1:1		1,31	0,46	2,88
	100 °C			
		1,30	0,47	2,78
	200 °C			
		1,36	0,56	2,43
	300 °C			

Первоначально исследовалась молекулярная структура порошка кремнийорганической смолы до и после воздействия низкоэнергетичного потока электронов. Анализ изменений соотношения оптических плотностей D_{1055}/D_{1139} (Si–O/C₆H₅), D_{1020}/D_{1139} (D3/C₆H₅), D_{1055}/D_{1020} (Si–O/D3) указывает на разрушение напряженных циклических структур под воздействием температуры и потока электронов (табл. 1). Терморadiационное воздействие ответственно за разрушение и Si–O связей. Только этим можно объяснить снижение соотношения Si–O/C₆H₅, т.к. процессы трансформации тримеров в циклы с большим числом членов, процессы циклизации и др. должны сопровождаться ростом оптической плотности поглощения при 1055 см⁻¹. За повышение величины соотношения Si–O/C₆H₅ ответственен процесс отщепления фенильных заместителей, усложняющий процесс проведения ИК анализа.

Отличительной особенностью молекулярной структуры кремнийорганического покрытия в сравнении с молекулярной структурой исходной смолы, является более низкое содержание углеводородных заместителей и циклических структур D3 (табл.2).

Тонкий слой, по-видимому, формируют короткоцепочечные линейные фрагменты. Рост температуры отжига сопровождается непрерывным смещением поглощения Si–O в сторону более высоких значений волновых чисел. После отжига при 550°C фиксируется интенсивное поглощение при 1068 см⁻¹ (рис. 1). Практически полное отсутствие поглощения CH₃ и C₆H₅ групп указывает на завершение процесса отщепления органических заместителей и формирования сетчатой структуры на основе SiO₂.

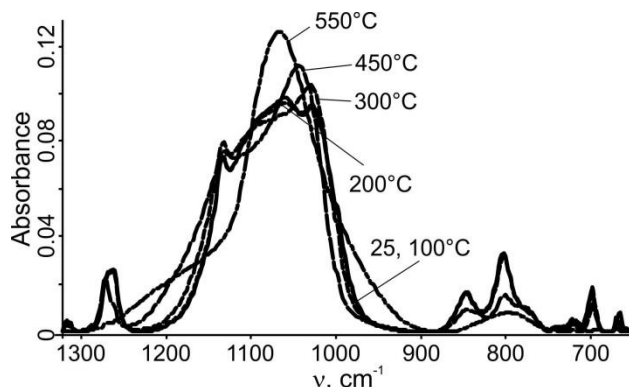


Рис.1. Влияние температуры отжига на частотную область (1300÷600 см⁻¹) ИК спектра кремнийорганических покрытий

Согласно ИК исследованиям термодеструкция тонких кремнийорганических покрытий фиксируется только после отжига при температуре выше 300 °С. Отжиг при более низкой температуре не приводит к заметным изменениям молекулярной структуры тонкого слоя.

Список литературы

1. Соболевский, М.В. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / М.В. Соболевский, И.И. Скороходов, К.П. Гриневиц – М.: Химия, 1985. – 264 с.
2. Воронков, М.Г. Силоксановая связь / М.Г. Воронков, В.П. Милешкевич, Ю.А. Южелевский. – Новосибирск: Наука, 1976. – 413 с.
3. Silicon-Containing Polymers. The Science and Technology of their Synthesis and Applications / R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski. – London: Kluwer Academic Publishers, 2000. – 768 p.
4. Коптюг, В.А. Инфракрасные спектры лакокрасочных покрытий автотранспортных средств (эмали, грунтовки, шпатлёвки, мастики и пластизоли) / В.А. Коптюг. – Новосибирск, 1987. – 209 с.

© М.А. Ярмоленко, А.А. Зайцев, 2018