

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы получены следующие результаты:

1. Обнаружена корреляция основных технологических показателей углей с фактором спектроскопического расщепления. Основные параметры спектров ЭПР – *g*-фактор и ширина линии, возрастают с переходом в ряду метаморфизма от антрацитов (высокометаморфизованных углей) к бурым углям (ранняя стадия метаморфизма).

Поскольку от содержания углерода в углях зависит теплота его сгорания, то основная особенность проведенных методом ЭПР исследований заключается в экспрессности и простоте оценки по величине *g*-фактора теплотворной способности угля без разрушения самого исследуемого образца.

2. Спектры комбинационного рассеяния света демонстрируют отличительные особенности углей различной степени метаморфизма на молекулярном уровне органического вещества. Показано, что чем больше углерода содержится в угольном веществе, тем в более коротковолновую область смещается D полоса в спектрах КРС.

Автор выражает благодарность О. В. Королик (БГУ) за помощь при проведении измерений методом КРС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Н. Д. Русьянова, Углекислота. М.: Наука, 2003, 316 стр.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов // М.: высшая школа, изд. Центр «Академия». – 2001. – 743 с.
3. Валах, М.Я. Спектроскопические исследования ископаемых углей с разной степенью метаморфизма / М.Я. Валах, А.А. Кончиц, И.Б. Янчук. – Киев : Институт физики полупроводников НАН Украины, Институт физики горных процессов НАН Украины, 2011. – 149–159 с.
4. Кучеренко, В.А. О некоторых особенностях изменения содержания карбонильных групп в процессе метаморфизма / В. А. Кучеренко, Л. В. Кузнецова, В. А. Сапунов // Химия твердого топлива. 1983. № 1. С. 9–12.
5. Retcofaky H.L. EPR *g*-values of coals / H.L. Retcofaky, I.M. Stark, R.A. Friedel // Chem and Industry. 1967. Vol. 31, № 5. P. 1327–1328.
6. ГОСТ 11014 – 2001 Межгосударственный стандарт: угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы.

ОСАЖДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ В УСЛОВИЯХ ЛАЗЕРНОГО АССИСТИРОВАНИЯ

М. А. Ярмоленко¹, А. А. Рогачев², А. М. Михалко¹,
А. В. Рогачев¹, С. А. Фролов¹

¹ Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, ул. Советская, 104, 246019 Гомель, Беларусь, e-mail: rogachevav@mail.ru

² Институт химии новых материалов Национальной Академии Наук Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь, e-mail: rogachev78@mail.ru

Установлены кинетические закономерности электронно-лучевого диспергирования полианилина (ПАНИ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) и их механических смесей в условиях лазерного ассистирования. Показано, что процесс выделения реакционно-активных летучих продуктов диспергирования ПАНИ и его смесей с ПТФЭ является нестационарным. При диспергировании ПАНИ, смеси ПАНИ-ПТФЭ в ус-

ловиях лазерного ассистирования установлен эффект повышения реакционной активности летучих продуктов диспергирования при сравнении с параметрами диспергирования без лазерного ассистирования. Повышение скорости роста гибридных покрытий ПАНИ-ПТФЭ, сформированных при дополнительном воздействии на зону диспергирования ультрафиолетового излучения, объясняется проявлением более интенсивной фотостимулированной эмиссии электронов и повышением температуры в зоне воздействия потока электронов.

Ключевые слова: полианилин; политетрафторэтилен; лазерное ассистирование; электроннолучевое диспергирование; толщина покрытия.

DEPOSITION OF POLYANILINE-BASED NANOCOMPOSITE COATINGS BY ELECTRON-BEAM DISPERSION UNDER LASER-ASSISTED CONDITIONS

M. A. Yarmolenko¹, A. A. Rogachev², A. M. Mikhalko¹,
A. V. Rogachev¹, S. A. Frolov¹

¹ F. Scorina Gomel State University, str. Sovetskaya, 104, 246019 Gomel, Belarus,

² Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Scoriny str., 36, 22014 Minsk, Belarus

Corresponding author: A.A. Rogachev (rogachev78@mail.ru)

The kinetic regularities of electron beam dispersion of polyaniline (PANI) and polytetrafluoroethylene (PTFE) and their mechanical mixtures under laser assisted conditions have been established. It is shown that the process of isolation of reactive volatile dispersion products of PANI and its mixtures with PTFE is nonstationary. When dispersing PANI, a mixture of PANI-PTFE under laser assisted conditions, the effect of increasing the reactivity of volatile dispersion products was established when compared with the dispersion parameters without laser assistance. An increase in the growth rate of PANI-PTFE hybrid coatings formed under additional exposure to the zone of dispersion of ultraviolet radiation is explained by the manifestation of more intense photostimulated electron emission and an increase in temperature in the zone of exposure to the electron flow.

Key words: polyaniline; polytetrafluoroethylene; laser assisted; electron beam dispersion; coating thickness.

ВВЕДЕНИЕ

Полианилин на основе эмеральдина (ПАНИ) является наиболее интенсивно изучаемым проводящим полимером благодаря его высоким электрофизическим свойствам и химической стабильности. Тонкопленочные наноконпозиционные системы на его основе проявляют уникальные свойства, которые могут быть с успехом применимы для создания высокочувствительных и селективных газовых и ионоселективных сенсоров для систем мониторинга окружающей среды [1, 2], суперконденсаторов [3], различных электромеханических устройств, систем для доставки лекарственных препаратов [4] и др. Однако его особенности, такие как нерастворимость в обычных растворителях, низкая технологичность и плохие механические свойства ограничивают применение и определяют необходимость разработки новых подходов к улучшению его свойств. Разработанные в последние годы методы синтеза [5], включая совместную полимеризацию, γ -радиолиз, электроосаждение, комплексообраз-

разование, вакуумное осаждение и межфазную полимеризацию позволяют формировать гибридные наноконпозиты на основе ПАНИ с улучшенными свойствами, получить их в пленочном состоянии, в виде покрытий.

В работах [6–8] показано, что перспективным методом формирования покрытий из гибридных наноконпозитов на основе ПАНИ является осаждение из активной газовой фазы, генерируемой электроннолучевым диспергированием смеси компонентов. Установлена возможность протекания реакций протонирования непосредственно в процессе электронно-лучевого осаждения, покрытия обладают высокими проводимостью и адсорбционной активностью молекул аммиака. В работах [6, 9] установлена также высокая эффективность воздействия лазерного излучения на зону электронно-лучевого диспергирования с целью инициирования различных химических реакций, в том числе и на реакционную активность летучих продуктов диспергирования.

Основной целью настоящей работы является установление особенностей влияния ассистирующего электромагнитного излучения на процессы диспергирования при осаждении гибридных покрытий на основе ПАНИ и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Такие покрытия обладают селективной адсорбцией и применимы в качестве активных элементов сенсоров.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Лазерное ассистирующее воздействие в процессе электронно-лучевого диспергирования мишени осуществляли с помощью устройства, схема которого представлена в [6]. Диспергирование мишени из смеси эмеральдина и ПТФЭ проводили с помощью потока низкоэнергетических электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см² в вакууме. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере перед нанесением покрытий соответствовало $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па.

В качестве источника лазерного излучения использовали наносекундный лазер L-2137U+HG-5 (ЛОТИС ТИИ, Беларусь). Энергия лазерного импульса в системе генератор-усилитель в режиме модулированной добротности для $\lambda = 66$ нм составляла 120 мДж. Частота следования импульсов – 10 Гц, длительность импульса ~ 6 нс. Пятно лазерного луча – 6 мм. При формировании покрытий размер мишени соответствовал размеру пятна лазерного излучения (6 мм). При использовании такого лазерного излучения не регистрировалось разрушение полимерных мишеней. О реакционной активности летучих продуктов диспергирования судили путем измерения их давления и регистрации толщины осаждаемых слоев с помощью кварцевого измерителя толщины АЧ-03-001.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рисунка 1 кинетические параметры диспергирования ПАНИ и ПТФЭ отличаются: процесс диспергирования ПТФЭ под действием потока электронов является достаточно стационарным, диспергирование же ПАНИ характеризуется более длительным индукционным периодом и экстремальным изменением давления летучих продуктов.

При дополнительной обработке зоны электроннолучевого диспергирования ПТФЭ ультрафиолетовым излучением характер диспергирования практически не изменился, высокая стационарность процесса сохраняется даже при периодическом включении и выключении лазерного излучения (рисунок 2).

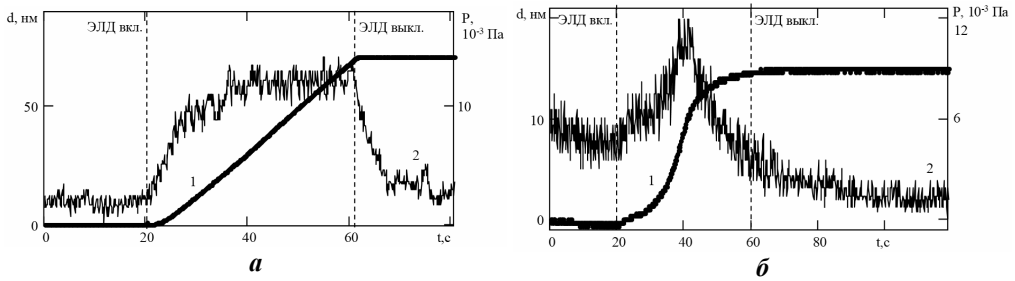


Рисунок 1. Изменение толщина покрытия (1) и давления в вакуумной камере (2) в процессе электроннолучевого диспергирования ПТФЭ (а), ПАНИ (б)

При аналогичных режимах диспергирования ПАНИ наблюдается значительное возрастание реакционной активности летучих продуктов диспергирования (скорость осаждения покрытия имеет значительно более высокие значения при создании в камере примерно такого же давления) (рисунок 2, б). Различный характер влияния лазерного ассистирования на процессы диспергирования полимеров объясняется проявлением при обработке ПАНИ более интенсивной фотостимулированной эмиссии электронов и снижением в итоге адсорбированного заряда и, соответственно, повышением энергии электронов вследствие снижения напряженности образующегося тормозящего электрического поля. При этом следует отметить, что ПАНИ более интенсивно поглощает ультрафиолетовое излучение и имеет место более интенсивный нагрев полимера в зоне диспергирования. Возможно также и активационное воздействие излучения на летучие продукты диспергирования, приводящее к увеличению скорости роста покрытия, что требует дополнительного изучения.

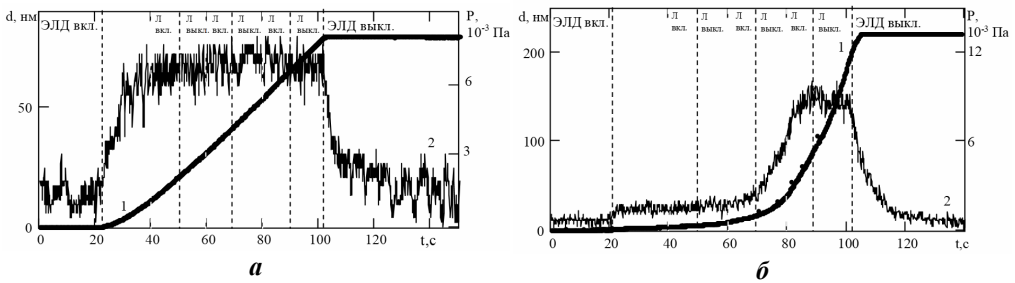


Рисунок 2. Изменение толщина покрытия (1) и давления в вакуумной камере (2) в процессе электроннолучевого диспергирования в условиях лазерного ассистирования ($\lambda = 266$ нм, $E = 120$ мДж) ПТФЭ (а) и ПАНИ (б)

Данные особенности сохраняются и при диспергировании смеси ПАНИ-ПТФЭ в условиях лазерного ассистирования (рисунок 3). При этом лазерная обработка приводит к возрастанию более чем в 3 раза скорости роста покрытия и почти в 2 раза давления в камере. Отсутствие корреляции изменений давления и скорости роста покрытий при периодическом воздействии лазерного излучения объясняется проявлением индукционного периода, в течение которого в поверхностных слоях мишени протекают процессы накопления низкомолекулярных фрагментов, формирующих поток летучих продуктов диспергирования.

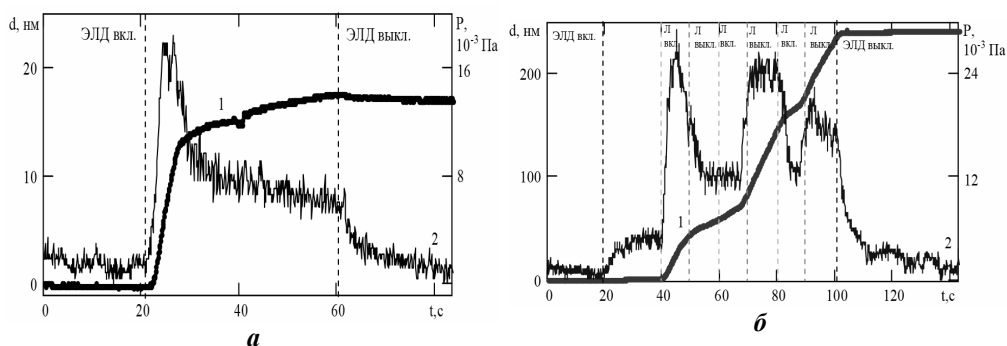


Рисунок 3. Изменение толщины покрытия (1) и давления в вакуумной камере (2) в процессе электроннолучевого диспергирования ПТФЭ+ПАНИ без (а) и в условиях лазерного ассистирования ($\lambda = 266$ нм, $E = 120$ мДж) (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены кинетические закономерности образования летучих продуктов при электронно-лучевом диспергировании полианилина и политетрафторэтилена и их механических смесей при наличии и отсутствии лазерного ассистирования. Установлено, что процесс выделения реакционно-активных летучих продуктов диспергирования ПАНИ и его смесей с ПТФЭ является нестационарным. При диспергировании ПАНИ, смеси ПАНИ-ПТФЭ в условиях лазерного ассистирования установлен эффект повышения реакционной активности летучих продуктов диспергирования. Данные особенности генерации летучих продуктов в условиях лазерного ассистирования объясняются проявлением при обработке излучением более интенсивной фотостимулированной эмиссии электронов и повышением температуры в зоне диспергирования вследствие поглощения ультрафиолетового излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках НИР «Разработка методов регулирования структурой и свойств покрытий медицинского назначения путем изменения состава и плотности потока летучих продуктов диспергирования органических соединений с использованием электростатических и фотохимических эффектов», комплексное задание 1.12 «Синтез нанокomпозиционных пленочных структур, формирование материалов с высокими функциональными свойствами с использованием электронно-лучевых, ионных, лазерных методов обработки» ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Фотоника и ее применения».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Incorporation of gold nanoparticles into Langmuir-Blodgett films of polyaniline and montmorillonite for enhanced detection of metallic ions/ De Barros [et al]// Sensors and Actuators B. – 2016. – Vol. 236. – P. 408–417.
2. CNT-GO modified PANI electrode based capacitometry ammonia gas nanosensor system. Application No.202111017368 A // The Patent Office Journal No. 04/2022.– Publication Date 28/01/2022.g.
3. Lira, L. M. Conducting polymer–hydrogel composites for electrochemical release devices: Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polyaniline–polyacrylamide networks / Luiz M. Lira, Susana I. Cordoba de Torresi // Electrochemistry Communications. – 2005. – Vol. 7, – P. 707–723.
4. Layered polyaniline/graphene film from sandwich-structured polyaniline/graphene/polyaniline nanosheets for high-performance pseudosupercapacitors// Zhongqiu Tong [et al.] // J. Mater. Chem. A, – 2014. – Vol. 2, № 2. – P. 4642–4651.

5. Kyomuhimbo, H. D Electroconductive Green Metal-polyaniline Nanocomposites: Synthesis and Application in Sensors / Hilda Dinah Kyomuhimbo, Usisipho Feleni // *Electroanalysis*. – 2021.
6. Микро- и нанокпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы / под ред. А. В. Рогачева. – Москва: Радиотехника, 2016. – 424 с.
7. Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase / A. A. Ragachev [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 351. – P. 811 – 818.
8. Structure and properties of polyaniline nanocomposite coatings containing gold nanoparticles formed by low-energy electron beam deposition / Surui Wang [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 428. – P. 1070–1078.
9. Ярмоленко, М. А. Особенности электронно-лучевого диспергирования бромида серебра в условиях лазерного ассистирования, состав и морфология осаждаемых покрытий / М. А. Ярмоленко, А. А. Рогачев, А. В. Рогачев // *Наноматериалы и наноструктуры – XXI век.* – 2017. – Т. 8. – С. 32 – 38.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ-БАРИЯ МЕТОДОМ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ

М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, С. Е. Демьянов, А. В. Петров

*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: jarmolich@physics.by*

Однофазный наноразмерный порошок $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ был получен цитрат-гель методом. В результате оптимизации режимов ультразвуковой обработки порошков уменьшилось количество агломератов (~ 5 мкм) и увеличился объемный процент частиц со средними размерами 200 нм. Отработаны условия приготовления суспензии для формирования пленок ферромolibдата стронция-бария на поликоревой подложке методом центрифугирования. Установлено, что улучшенными структурными и микроструктурными характеристиками обладали пленки, полученные при скорости вращения подложки 4500 об/мин и дополнительно отожженные при 570 К в течение 1 часа.

Ключевые слова: двойные перовскиты; золь-гель синтез; ультразвуковое диспергирование; центрифугирование.

OBTAINING FILMS OF STRONTIUM-BARIUM FERROMOLYBDATE BY THE SPIN-COATING METHOD

M. V. Yarmolich, N. A. Kalanda, S. E. Demyanov, A. V. Petrov

*Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
P. Brovka str. 19, 220072 Minsk, Belarus*

Corresponding author: M. V. Yarmolich (jarmolich@physics.by)

Single-phase nanosized $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ powder has been obtained by the citrate-gel technique. As a result of optimizing the modes of ultrasonic treatment of powders, the number of agglomerates (~ 5 μm) decreased and the volume percentage of particles with an average size of 200 nm increased. The conditions for the preparation of a suspension for the formation of films of strontium-barium ferromolybdate on a polycore substrate by spin-