

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ  
ОБЪЕДИНЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

УДК 539.2:678.07–416

**РОГАЧЕВ**  
**Александр Александрович**

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ  
ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО  
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

Автореферат диссертации на соискание  
ученой степени доктора технических наук

по специальности  
05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы

Минск 2016

Работа выполнена в Белорусском государственном университете, Учреждении образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины» и в Учреждении образования «Белорусский государственный университет транспорта»

Научный консультант: **Агабеков Владимир Енокович**, академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси»

Официальные оппоненты: **Чижик Сергей Антонович**, академик НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор, Первый заместитель Председателя Президиума НАН Беларуси

**Гапоненко Николай Васильевич**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры «Микро- и наноэлектроника» Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

**Поболь Игорь Леонидович**, доктор технических наук, директор Научного инженерного центра «Плазмотег» Физико-технического института НАН Беларуси

Оппонирующая организация: **Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси»**

Защита состоится « 08 » 04 2016 г. 14<sup>00</sup> на заседании совета по защите диссертаций Д 01.39.01 в Государственном научно-производственном объединении порошковой металлургии по адресу: 220005, г. Минск, ул. Платонова, 41, тел. +375 (17) 292-63-40, факс +375 (17) 210-05-74, E-mail: talako@tut.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного научно-производственного объединения порошковой металлургии.

Автореферат разослан « 04 » 03 2016 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций Д.01.39.01, доктор технических наук



Т.Л. Талако

## ВВЕДЕНИЕ

За последние пять лет объем мирового рынка по нанесению тонких вакуумных покрытий увеличился в 1,5–2 раза, включая новые технологии и оборудование. Причем традиционные направления использования таких слоев в электронике и оптике значительно расширились. Особенно эффективно применение тонких покрытий в машино- и приборостроении, энергетике и медицине для придания готовым изделиям новых функциональных (защитных, триботехнических, электрофизических, биологических и др.) свойств.

Активно разрабатываются и вакуумные плазмохимические методы, позволяющие формировать слои на основе полимеров с уникальными физико-химическими свойствами, такими как политетрафторэтилен (ПТФЭ), полианилин (ПАНИ), нанесение которых другими способами невозможно. Кроме того, эти технологии позволяют формировать не только сверхтонкие однокомпонентные слои, но и нанокomпозиционные тонкопленочные покрытия, в которых проявляются все преимущества наноструктурного состояния таких систем. Синтезируемые в тонком полимерном слое наночастицы металлов, полупроводников и диэлектриков придают, как правило, новые уникальные оптические, электрофизические, механические, антибактериальные свойства всей модифицируемой поверхности изделия.

В основе используемых технологических методов лежат процессы создания активной газовой фазы, содержащей способные к полимеризации, химическому взаимодействию атомы и молекулярные фрагменты, образованные в результате воздействия в вакууме на полимер концентрированного потока энергии (ионов, электронов, лазерного излучения и др.). Протекающие при этом процессы диспергирования, переноса в газовой фазе, адсорбции, физико-химического взаимодействия, структурообразования характеризуются высокой химической активностью фрагментов, а введение в их состав паров наполнителя позволяет формировать нанокomпозиционные слои практически любого состава. Важным технологическим преимуществом электронно-лучевого диспергирования является высокая скорость роста покрытия (до 50 нм/с), позволяющая реализовать непрерывный процесс нанесения функциональных слоев.

Результаты изучения отдельных стадий процесса, в частности, генерации активной газовой фазы электронно-лучевым (Казаченко В.П.), лазерным (Толстопятов Е.М.) диспергированием полимеров, предложенные приемы активации процессов вторичной полимеризации (Ярмоленко М.А.) составляют основу для дальнейшего развития данного метода, выяснения закономерностей зарождения и роста полимерных покрытий, разработки научно обоснованных технологических методов управления их свойствами.

В числе важнейших особенностей процесса – одновременное протекание полимеризации и структурообразования адсорбированных молекулярных фрагментов полимера в условиях воздействия на них активных компонентов плазмы, дисперсного наполнителя, поверхности подложки. Эта особенность оказывает влияние на процессы зарождения полимерных частиц, молекуляр-

ную структуру и морфологию наноразмерных слоев, а также зависимость их свойств от толщины. Вместе с тем информация о молекулярной структуре, свойствах наноразмерных полимерных покрытий, формируемых из активной газовой фазы, практически отсутствует. Очевидно, что установление закономерностей зарождения и роста, структуры и свойств наноразмерных полимерных и композиционных слоев с широкими функциональными возможностями позволит значительно расширить область применения метода, создать физико-химические и технологические принципы направленного модифицирования поверхности изделий, с целью придания им новых уникальных свойств, повышения их конкурентоспособности. Проведение исследований в данном направлении является важным и для определения механизмов, природы протекающих в наноразмерных системах физико-химических процессов, что, в свою очередь, является основой для разработки надежных, высокотехнологичных способов создания наноматериалов с особыми, качественно новыми свойствами.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами, темами.** Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь и содержит результаты исследований, полученные при выполнении следующих заданий государственных программ: ГПОФИ «Полимерные материалы и технологии», «Разработка методов формирования легированных покрытий в качестве защитных, диэлектрических, антифрикционных слоев изделий машиностроения и электроники» (2006–2010 гг. № г.р. 20061262); Комплексные научно-технические проекты Министерства образования РБ «Разработка методов синтеза градиентных полислоистых структур на базе композиционных материалов и исследование их свойств», «Разработка плазмохимического метода синтеза градиентных нанокomпозиционных покрытий на основе полимеров и металлов, исследование их физико-механических свойств» (2006–2008 гг. № г.р. 20061255), «Модульные технологические системы и процессы формирования функциональных твердотельных микро- и наноструктур», «Совершенствование технологии плазмохимического осаждения нанокomпозиционных покрытий на основе полимеров, исследование их физико-механических свойств» (2009–2010 гг. № г.р. 20090442); БРФФИ X11MC-03 «Синтез, разработка принципов и методов управления адсорбционными и антибактериальными свойствами серебросодержащих нанокomпозиционных слоев» (2011–2013 гг. № г.р. 20112840); ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Полимеры и композиты», «Плазмохимический синтез, молекулярная структура нано- и микрокомпозиционных полимерных покрытий, обладающих высокими оптическими, антифрикционными, электрофизическими свойствами, регулируемой сорбционной активностью» (2011–2013 гг. № г.р. 20112842), «Разработка физико-химических основ формирования нанокomпозиционных покрытий полимер – антибактериальное вещество, обладающих высоким пролонгированным лечебным действием,

исследование их структуры и свойств» (2011–2013 гг. № г.р. 20112841); ГНТП «Новые технологии диагностики, лечения и профилактики», подпрограмма «Инфекции и микробиологические нанотехнологии», задание 03.03 «Разработать и внедрить технологию создания биосовместимых тонкопленочных антибактериальных покрытий с программируемым высвобождением наночастиц» (2011–2015 гг. № г.р. 20114106); контрактов «Разработка плазмохимического метода нанесения органических композиционных покрытий на основе органических соединений, оценка их эффективности при использовании в качестве активных элементов масс-чувствительных сенсоров на базе кварцевых резонаторов, отличающихся различной сорбционной активностью» (№ 4 от 25.10.2012), «Оборудование для нанесения покрытий из активной газовой фазы» (№ 12BL11NMKA0604119 от 26.07.2012) с Китайской Научной Корпорацией материалов и инструментов (Пекин, КНР), с Ocean Basis Investments Limited, Ltd (№ 3 от 15.07.2013, Гонконг, КНР) и с Нанкинским университетом науки и технологии (№ 5 от 25.06.2013, Нанкин, КНР).

**Цель и задачи исследований.** Разработать физико-химические основы и технологические принципы формирования микро- и наноразмерных однокомпонентных и композиционных покрытий с заданными электрофизическими, защитными, антибактериальными и сенсорными свойствами на основе продуктов электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) полимеров.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

1. Разработать способы формирования из активной газовой фазы наноразмерных покрытий на основе полимеров и комплексные методики изучения их морфологии, молекулярной структуры, физико-химических свойств.
2. Установить закономерности зарождения и роста однокомпонентных микро- и наноразмерных покрытий, их морфологию и молекулярную ориентацию в зависимости от условий и режимов генерации газовой фазы, предварительной обработки подложек.
3. Изучить структуру и физико-химические характеристики наноконпозиционных полимер-полимерных и металл-полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы. Оценить влияние толщины покрытия и наночастиц металла на структуру и свойства формируемых слоев.
4. Определить особенности синтеза и электрофизические свойства проводящих наноконпозиционных покрытий на основе полианилина и предложить технологические методы регулирования их структуры и электрофизических свойств. Оценить эффективность использования данных слоев в качестве активных элементов сенсоров.
5. Установить структурные и морфологические закономерности формирования наноконпозиционных полимерных покрытий, содержащих антибактериальные наполнители, определить их бактерицидные свойства. Разработать состав и структуру покрытий, обеспечивающих программируемое высвобождение антибактериального компонента для модифицирования изделий медицинского назначения.
6. Разработать и внедрить эффективные технологии модифицирования поверхностей, получения микро- и наноразмерных композиционных покрытий с высокими функциональными свойствами.

**Научная новизна** заключается в установлении структурно-морфологических закономерностей роста однокомпонентных и композиционных (полимер-полимерных и металл-полимерных) наноразмерных покрытий на основе продуктов электронно-лучевого диспергирования полимеров, используемых для придания поверхностям новых функциональных свойств.

Впервые установлены кинетические закономерности зарождения и роста формируемых покрытий, их структурные, морфологические и ориентационные параметры в зависимости от условий и режимов получения.

Предложен и экспериментально обоснован адсорбционно-полимеризационный механизм формирования покрытий, учитывающий особенности протекающих на поверхности подложки процессов осаждения из активной газовой фазы и объясняющий увеличение скорости роста и уменьшение степени полимеризации адсорбированных продуктов диспергирования при осаждении на активированной поверхности. Впервые установлено влияние наполнителя (наночастиц металлов, полимеров) на морфологию, процессы самоорганизации и молекулярную архитектуру композиционных наноструктурных покрытий на основе продуктов электронно-лучевого диспергирования полимеров.

Определены основные принципы управления электрофизическими и сенсорными свойствами покрытий на основе проводящих полимеров. Установлены структура и особенности механизма электропроводимости таких слоев при формировании в них нанокластеров серебра с концентрацией ниже порога перколяции.

Установлено влияние состава и структуры композиционных покрытий на основе полимеров, синтетических антимикробных препаратов и нанокластеров серебра на их антибактериальные свойства. Определены основные условия проявления бактерицидного эффекта, показана перспективность и эффективность синтеза из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием, для создания биосовместимых тонкопленочных систем с управляемым выделением лекарственных компонентов.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Механизм формирования однокомпонентных и композиционных тонкопленочных систем, учитывающий одновременное протекание процессов полимеризации и структурообразования адсорбированных продуктов электронно-лучевого диспергирования полимеров, объясняющий структурно-морфологические, кинетические закономерности начальных стадий роста покрытий, что позволило предложить технологические принципы формирования наноструктурных слоев с заданными свойствами.

2. Результаты экспериментальных исследований зависимости скорости осаждения, молекулярной структуры, морфологии, ориентационного состояния и свойств от толщины однокомпонентных наноразмерных покрытий, осажденных из активной газовой фазы, подтверждающие предложенный механизм и устанавливающие:

– увеличение в 5 раз скорости осаждения слоев ПТФЭ толщиной менее 3 нм при формировании на активированной в плазме тлеющего разряда поверхности подложки;

– формирование на активированной поверхности подложки по сравнению с неактивированной более вязких, высоко ориентированных, низкомолекулярных слоев ПТФЭ при толщине до 100 нм;

– эффект инверсии осаждения, при толщине слоя до 10 нм процесс является нестационарным, происходит генерация наночастиц полимера, в слоях толщиной более 12 нм – их латеральный рост.

– изменение преимущественной молекулярной ориентации макромолекул однокомпонентных покрытий из ПТФЭ толщиной до 30 нм и полиэтилена (ПЭ) до 150 нм от параллельной до перпендикулярной поверхности подложки в более толстых слоях, что позволило объяснить сравнительно высокую износостойкость слоев толщиной до 200 нм.

3. Закономерности формирования структуры и свойств композиционных полимер-полимерных покрытий (ПТФЭ+ПЭ, ПТФЭ+полиуретан (ПУ), ПТФЭ+полипропилен (ПП)), представляющих собой высокодисперсную механическую смесь плазменно-модифицированных компонентов с ориентацией макромолекул, характерной для однокомпонентных слоев. Влияние соотношения компонентов полимер-полимерных мишеней на молекулярную ориентацию слоев за счет проявления процессов самоорганизации однотипных фрагментов электронно-лучевого диспергирования в таких термодинамически несовместимых системах.

4. Способы управления молекулярной структурой и морфологией микро- и наноконпозиционных металл-полимерных покрытий, заключающиеся в совместном диспергировании полимера и металлсодержащего соединения, лазерном ассистировании (с длиной волны 266 нм) процесса диспергирования, активно влияющих на формирование структуры слоев, за счет образующихся наночастиц металла. Структура покрытий ПТФЭ+Ag, характеризующаяся полимодальным распределением кластеров металла по размеру (максимумы 2, 10 и 14 нм), проявляющих плазмонный эффект. Образование в композиционных покрытиях ПТФЭ+Cu и ПТФЭ+Ag по сравнению с однокомпонентными покрытиями из ПТФЭ ориентированных молекулярных структур с высоким относительным дихроизмом и обеспечивающих формирование бездефектных (сплошных) покрытий с эффективной толщиной более 3 нм.

5. Условия плазмохимического нанесения и структура микро- и наноконпозиционных электропроводящих покрытий получаемых путем электронно-лучевого диспергирования мишени на основе полианилина (ПАНИ) в виде основания эмеральдина и хлорида алюминия или серебра. Эффект увеличения более чем в  $10^8$  раз электропроводности слоя, сформированного из летучих продуктов диспергирования ПАНИ+AlCl<sub>3</sub>, по сравнению с однокомпонентным покрытием ПАНИ.

Формирование серебросодержащих покрытий толщиной 90 нм на основе ПАНИ с максимальной удельной проводимостью около 6 См/см, ранее достижимой только для блочного допированного ПАНИ. Установление экспоненциальной температурной зависимости электропроводности и времени релаксации диэлектрической поляризации таких покрытий с энергией активации 0,11 и 0,31 эВ соответственно.

6. Структура нанокomпозиционных покрытий ПАНИ+AgCl толщиной до 150 нм, содержащих наночастицы серебра с наиболее вероятным размером 3 нм и кластеры соли полианилина с полимодальным распределением по размерам (максимумы 5 и 10 нм), используемых в качестве материала сенсора, чувствительного на аммиак при его концентрациях до 10 ppm.

7. Способы формирования и составы антибактериальных наноструктурированных покрытий на основе ПУ и полилактида (ПЛ), содержащих ципрофлоксацин (ЦФ) и наночастицы серебра с концентрацией до 4 мг/л, ингибирующих рост резистентных микроорганизмов. Данные технологические приемы позволяют управлять скоростью высвобождения бактерицидного компонента за счет изменения доли ПЛ в диспергируемой мишени, применения активационной обработки поверхности подложки в плазме тлеющего разряда ( $U < 1500$  В,  $\nu = 400$  Гц) и градиентного распределения биологически активных компонентов композиционного слоя по его толщине.

**Личный вклад соискателя.** Соискателем самостоятельно определены цели и задачи исследования, разработаны методологические подходы к их решению, в том числе экспериментальные методики получения покрытий, а также экспрессные и *in situ*, проведены исследования физико-механических, электрофизических, адсорбционных свойств, предложены алгоритмы и программы численного расчета размерных и фрактальных параметров поверхности покрытий. На основе анализа полученных данных разработана адсорбционно-полимеризационная модель, в рамках которой дана интерпретация эффектов, установленных при изучении процессов зарождения и роста покрытий из активной газовой фазы. Сформулирована научная идея и концепция формирования функциональных покрытий на основе продуктов электронно-лучевого диспергирования полимеров, содержащих микро- наноразмерные частицы различной природы, предложены технологические принципы их получения.

Разработка методик и определение размерных зависимостей молекулярной структуры, параметров ориентации, морфологии микро- и наноразмерных однокомпонентных и композиционных покрытий на основе ПТФЭ и ПЭ соискателем проведены самостоятельно, покрытий на основе ПЛ совместно с д.х.н. Крулем Л.П. (БГУ, Минск). Методики формирования микро- и наноразмерных композиционных слоев на основе полимеров ПТФЭ, ПЭ, ПУ разработаны при участии к.т.н. Ярмоленко М.А., ПЭ в условиях лазерного асистирувания, полиметилметакрилата (ПММА) с полупроводниковыми наночастицами – к.т.н. Лю Чжубо (ГГУ им. Ф. Скорины, Гомель). Экспериментальное определение биологической активности покрытий на основе полимеров, содержащих антибактериальные компоненты, проведено совместно с к.м.н. Тапальским Д.В. (ГМУ, Гомель). Исследования структуры, морфологии и свойств микро- и наноразмерных покрытий рентгеновской фотоэлектронной, Рамановской и инфракрасной спектроскопией, просвечивающей, сканирующей зондовой и электронной микроскопией проведены и обсуждены совместно с профессорами L.J. Valk (Бергише университет, Вупперталь, Германия), Tamulevicius S. (Каунасский технологический университет, Ка-

унас, Литва), Xiaoheng Liu, Jiang Xiaohong и Ruiqi Shen (Нанкинский университет науки и технологии, Нанкин, КНР). Обсуждение направлений исследований, полученных результатов и основных выводов по работе осуществлялось при участии д.х.н. Рогачева А.В. (ГГУ им. Ф. Скорины, Гомель) и д.х.н. Агабекова В.Е. (ИХНМ НАН Беларуси, Минск).

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты исследований представлены и обсуждены на международных, республиканских научно-технических конференциях, симпозиумах и конгрессах: «Полимерные материалы» (Москва, 2001), «Тонкие пленки и наноструктуры» (Москва, 2004); «Тонкие пленки в оптике и электронике» (Харьков, 2002, 2008); «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Москва, 2005, 2007-2012, 2014); «Теоретическая и прикладная плазмохимия» (Иваново, 2002, 2005); «Тонкие пленки и слоистые структуры» (Москва, 2002); «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (Гомель, 2002, 2004; Минск, 2012); «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования», «Полимерные композиты» (Гомель, 2003); «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2004); «Баховская конференция по радиационной химии» (Москва, 2005); «Новые математические методы и компьютерные технологии в проектировании, производстве и научных исследованиях» (Гомель, 2005), Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур (Харьков, 2008), «Поликомтриб» (Гомель, 2005, 2007, 2009, 2011, 2013), «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Минск, 2010, 2012), Inter-Academia (2008-2015), International Vacuum Congress (2010, 2013), E-MRS (2008, 2012), European Conference on Nanofilms (Ancona, 2012), International Conference of Thin Film (Gent, 2012), Biocompatible coatings and their applications (Essen, 2012), Свиридовские чтения (Минск, 2012, 2014), научных семинарах Нанкинского университета науки и технологии (Нанкин, 2007–2015), Каунасского университета (2007, 2008), Бергише университета (Вупперталь, 2004, 2009, 2012).

**Опубликование результатов диссертации.** Основное содержание диссертации изложено в 1 монографии, 1 главе книги, 46 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, соответствующих п.18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, а также в 25 статьях материалов научных конференций, симпозиумов и школ. По результатам выполнения работы опубликовано 2 учебно-методических пособия, получено 7 патентов Республики Беларусь. Общий объем работ составил 45,4 авторских листов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, семи глав с краткими выводами, заключения, библиографического списка и приложений. Диссертация изложена на 278 страницах, включая 180 страниц текста, 135 рисунков на 36 страницах, 12 таблиц на 3 страницах, библиографический список из 343 наименований на 24 страницах, список публикаций соискателя из 84 наименований на 9 страницах и 4 приложения на 26 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

**В первой главе** на основании анализа современного состояния исследований в области плазмохимического осаждения наноструктурных функциональных покрытий на основе полимеров и модифицирования ими поверхности изделий, определены основные актуальные проблемы, задачи, сформулированы научно-обоснованные приемы их решения.

Проведен анализ литературных источников, содержащих результаты исследования физико-химических процессов, протекающих при осаждении покрытий из активной газовой фазы. Отмечается, что благодаря исследованиям, проведенными Бидерманом Х., Ясудой Х., Липпертом Т., Красовским А.М. с сотрудниками, Бруком М.А., Задорожным В.Г., Ребровым А.К. и другими, сформулированы основные физико-химические принципы осаждения из газовой фазы, аэрозольных потоков органических слоев. При этом указывается, что формирование тонких однокомпонентных и композиционных покрытий из активной газовой фазы, образованной диспергированием полимера в вакууме, является перспективным, универсальным методом, свободным от ряда недостатков, характерных для других способов нанесения покрытий. При осаждении из активной газовой фазы возможно формирование микро- и нанокomпозиционных систем толщиной от 0,1 до 1000 нм и более с различным сочетанием компонент независимо от их теплофизических, термодинамических и других свойств. Вместе с тем, при относительно простой технологической схеме нанесения покрытий, протекающие при этом физико-химические процессы являются сложными, многофакторными, и их систематическое изучение является актуальной задачей.

При формировании нанокomпозиционных слоев в результате диспергирования многокомпонентных мишеней значительное влияние на состав, активность летучих продуктов оказывают процессы химического взаимодействия, протекающие в зоне диспергирования. Результаты изучения этих процессов, данные об их влиянии на состав, структуру и свойства формируемых покрытий отсутствуют. Специфика протекающих процессов на стадии диспергирования и переноса в газовой фазе летучих продуктов определяет проявление кинетических и физико-химических особенностей зарождения и роста частиц полимерной фазы. Присутствие в полимерной матрице органических и металлических кластеров в соответствии с известными представлениями может оказывать иницирующее или подавляющее влияние на процессы межфазного и молекулярного взаимодействий, а также структурообразования. Изучение закономерностей зарождения и роста покрытий, строения макромолекул и их ориентации относительно поверхности, упорядоченности является весьма актуальным. Изучение молекулярной структуры, свойств таких наноразмерных слоев, их зависимости от условий и режимов синтеза из активной газовой фазы не проводилось.

На основе проведенного обзора сформулированы основные задачи исследования, связанные с установлением закономерностей зарождения и роста из активной газовой фазы наноразмерных однокомпонентных и композици-

онных (полимер-металлических, полимер-полимерных) слоев, изучением их морфологических особенностей, размерных структурных эффектов. В качестве объектов исследования выбраны однокомпонентные и композиционные наноразмерные покрытия на основе полимеров, трудно перерабатываемые другими способами и содержащие наночастицы органических соединений, полупроводников, металлов, обладающих комплексом уникальных физико-химических и антибактериальных свойств.

**Во второй главе** изложены методики формирования и исследования структуры и свойств покрытий. Осаждение покрытий осуществлялось из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием полимера (при нанесении однокомпонентных слоев) или смеси порошков полимера с веществом-наполнителем (при формировании композиционных покрытий) в вакууме (рисунок 1).



Диспергирование осуществляли электронно-лучевым прожектором с катодом прямого накала, позволяющим формировать пучки с плотностью тока  $I = 50 \dots 500 \text{ А/м}^2$ , энергией частиц  $E = 0,1 \dots 2,5 \text{ кэВ}$ , площадью пятна  $S = 1 \dots 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ . Нанесение покрытий производили при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере  $\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . При использовании устройства, схема которого представлена на рисунке 1а, в летучих продуктах электрический разряд не создается. На рисунке 1б и в приведены схемы устройств, позволяющих осаждать покрытия в условиях горения разряда ( $U < 1500 \text{ В}$ ,  $\nu = 400 \text{ Гц}$ ) в летучих продуктах диспергирования, соответственно, вблизи поверхности подложки и в зоне диспергирования. Схему устройства на рисунке 1г использовали при осаждении покрытий в условиях лазерного ассистирования процесса диспергирования. Воздействие на зону диспергирования производили лазерным излучением, генерируемым лазером модели L-2137U+HG-5 (ЛОТИС ТИИ, Беларусь), позволяющим осуществлять перестройку с фиксированной длиной волны (266, 355, 532, 1064 нм) лазерного излучения. Частота импульсов составляла 10 Гц, длительность импульса  $\sim$

б нс. Эффективная толщина покрытий составляла 0,1...800 нм и контролировалась с помощью специально разработанного комплекса на основе кварцевого измерителя толщины.

Покрытия наносили на подложки, в качестве которых при проведении спектроскопических исследований использовали пленки металлизированного алюминием полиэтилентерефталата и кварцевые пластины; кварцевые резонаторы (КВР) с серебряными электродами (при определении кинетических закономерностей роста покрытий и вязкоупругих свойств), пластины монокристалла кремния <100> для изучения морфологии и структуры; резиновые пластины для исследования триботехнических свойств; титановые пластины, специальные планшеты и стерильную марлю при оценке биосовместимости и микробиологических свойств.

Для изучения морфологии покрытия использовали метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), реализованный с помощью saniрующих зондовых микроскопов Solver P47 PRO (NT MDT, РФ) и NT-206 (Гомель, Беларусь), а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе XL30S (Philips, Нидерланды) или S-806, (Hitachi, Япония). Изучение объемной структуры покрытия, определение размера частиц, их распределения осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM-2100 (Jeol, Япония), линейное разрешение которого не ниже 0,1 нм. Для построения распределения частиц по размеру разработан метод, основанный на использовании алгоритма Хошена-Копельмана. Расчет фрактальной размерности проводили по характерным сечениям покрытия методом площадь-периметр.

Регистрацию спектра поглощения композиционных покрытий в видимой области осуществляли на УФ-Вид спектрофотометре Cary-50 (Varian, Австралия).

Химический состав формируемых слоев определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на сверхвысоковакуумном комплексе PHI Quantera (ULVAC-PHI, США) или XSAM800 (Kratos Analytical Ltd, Великобритания). Эмиссия фотоэлектронов происходила при воздействии рентгеновского излучения источника мощностью 250 Ватт с характеристическими линиями  $MgK\alpha$  (1253,6 эВ) или  $AlK\alpha$  (1486,7 эВ).

Молекулярную структуру полимерных покрытий изучали методом инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии на спектрометре Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Германия) с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Визуализацию и математическую обработку ИК-спектров проводили с помощью специализированного программного обеспечения OPUS-NT (Bruker Optik GmbH, Германия). На основе результатов определения зависимости оптической плотности полос поглощения от толщины тонких покрытий ПЭ обосновано использование полосы с максимумом при  $2850\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C–H в  $-CH_2-$ ) в качестве внутреннего стандарта.

Определение размерных зависимостей структуры и ориентационных параметров наноразмерных полимерных покрытий, особенностей их состояния на межфазной границе подложка-покрытие осуществляли на основании ана-

лиза экспериментальных результатов ИК-Фурье спектроскопии МНПВО в поляризованном свете. Для исследования процессов упорядочения молекул применяли предложенную Фрейзером модель одноосной ориентации вдоль нормали к подложке (оси  $Z$ ), в соответствии с которой параметр ориентации  $f$  структурного элемента вдоль выбранного направления определяют с помощью соотношения:

$$f = \frac{2}{(3 \cos^2(\Theta) - 1)} \cdot \frac{(E_x^2 + E_z^2 - DR \cdot E_y^2)}{(E_x^2 + E_z^2 + 2 \cdot DR \cdot E_y^2)}, \quad (1)$$

где  $E_{x,y,z}$  – проекция вектора напряженности электрического поля на соответствующее направление;  $DR$  – дихроичное отношение, равное отношению оптических плотностей выбранной полосы при прохождении света с параллельной и перпендикулярной поляризациями;  $\Theta$  – угол между осью симметрии и переходным моментом молекулы;  $\gamma$  – угол между осью  $Z$  и осью симметрии молекулы.

При рассмотрении связи между параметром ориентации  $f$  и углом  $\gamma$  ограничивались вторым членом полинома Лежандра. Тогда

$$f = \frac{3 \langle \cos^2(\gamma) \rangle - 1}{2}, \quad (2)$$

где угловые скобки указывают на усреднение по всем возможным направлениям колеблющихся молекул.

Для расчета поверхностной энергии покрытий, равной сумме ее дисперсионной  $\sigma^d$  и полярной  $\sigma^p$  составляющих, использовалась двухжидкостная методика Owen, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK). Захват и распознавание изображения лежащей капли жидкости проводили с помощью специально разработанного программно-аппаратного комплекса «Капля-2» с частотой регистрации 1 Гц в течение 5 мин. Ошибка измерения краевого угла смачивания не превышала 0,5 град.

Триботехнические испытания проводили на специально сконструированном лабораторном микротрибометре ММТ-2, реализующем возвратно-поступательное движение по схеме шар-плоскость шариком диаметром 3...8 мм при нагрузке 0,1...1 Н и средней скорости 3,7...10·10<sup>-4</sup> м/с.

Для определения электрофизических свойств, их изменения непосредственно в процессе роста, при напуске анализируемых газов и воздействии атмосферных условий, покрытия наносили на подложку, представляющую собой обкладку гребенчатого конденсатора. Для данной тонкопленочной системы проводили регистрацию вольтамперных и частотных зависимостей комплексного импеданса с помощью измерителя Е7-20 (МНИПИ, РБ) при пошаговом изменении частоты от 25 до 10<sup>6</sup> Гц и амплитуде сигнала 1 В. Проводимость сформированных покрытий определяли также на прецизион-

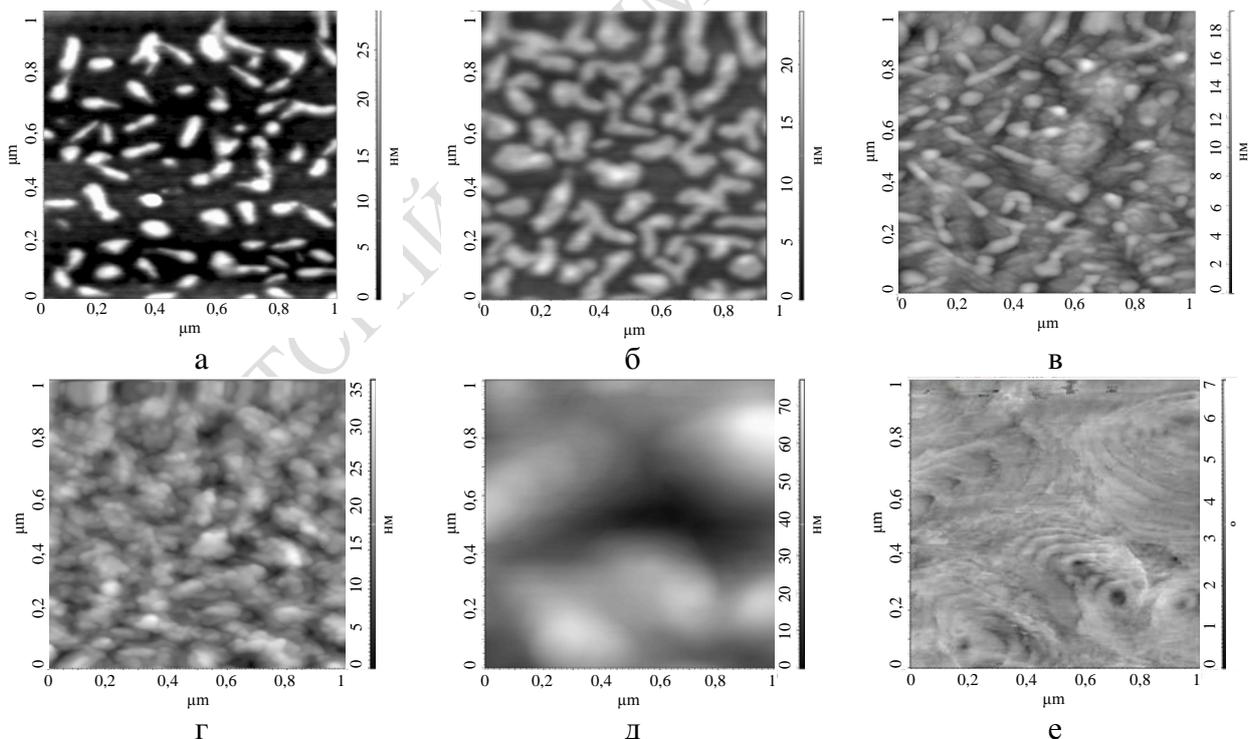
ном анализаторе HP4156B (Hewlett-Packard, США) по двухзондовой методике.

Оценку бактерицидной активности поверхности сформированных покрытий выполняли в соответствии с японским промышленным стандартом (JIS Z 2801:2000). В качестве тест-культур использовали как антибиотикочувствительные, так и метициллинрезистентные, мультиантибиотикорезистентные штаммы микроорганизмов.

Комплексное применение данных методик позволило получить достоверные данные о размерных морфологических и структурных превращениях в тонких однокомпонентных и композиционных слоях на основе продуктов ЭЛД полимеров, определить условия и режимы формирования покрытий с высокими защитными, электрофизическими и антибактериальными свойствами.

**В третьей главе** представлены результаты исследования начальных стадий зарождения и роста частиц полимерной фазы, молекулярной архитектуры однокомпонентных наноразмерных покрытий на основе полимеров (ПЭ, ПТФЭ, ПП, ПЛ).

Рост покрытий ПЭ на начальной стадии происходит преимущественно по латеральному механизму в результате диффузии адсорбированных фрагментов, их присоединения к полимерным частицам, плотность которых практически не изменяется (рисунок 2а–г).



**Толщина покрытий, нм: а – 3,9; б – 5; в – 8; г – 15; д, е – 197;**  
**а - д – топография; е – фазовый контраст. Размер скана 1x1 мкм**  
**Рисунок 2. – Изображения АСМ покрытий ПЭ**

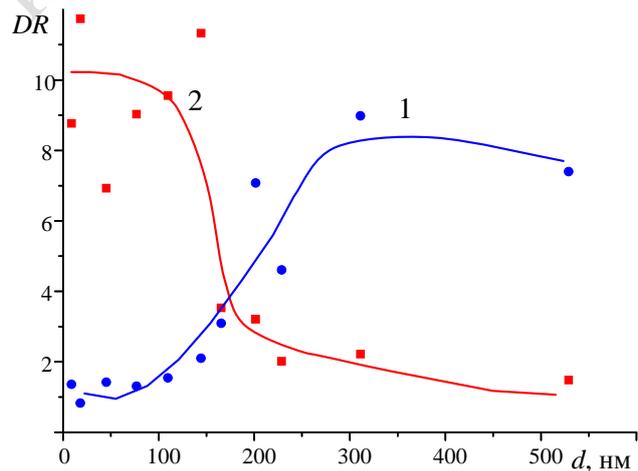
Образующиеся частицы состоят из развернутых элементов полимерных цепей, которые имеют молекулярную ось, параллельную поверхности под-

ложки. На более поздних стадиях в результате коалесценции, межмолекулярного взаимодействия формируются надмолекулярные структуры, рост которых происходит, как правило, с менее выраженной ориентацией, а в случае ПЭ возможно образование складчатых кластеров, толщина которых не превышает 10 нм (рисунок 2*d, e*).

Наличие различных типов кластеров свидетельствует о различной степени полимеризации адсорбированных фрагментов, их гибкости и уровне взаимодействия между собой и подложкой. Анализ морфологии данных неравновесных образований возможен методами фрактальной геометрии.

Методами ИК-Фурье спектроскопии МНПВО установлено, что с ростом толщины покрытия аморфность формируемых слоев ПЭ и их разветвленность уменьшается. Относительная оптическая плотность полосы  $1367\text{ см}^{-1}$ , обусловленной вверными колебаниями  $\text{CH}_2$ -групп в аморфной фазе, и полосы  $1352\text{ см}^{-1}$ , ответственной за симметричные деформационные колебания  $\text{CH}_3$ -групп, уменьшается экспоненциально, что свидетельствует об одновременном протекании процессов полимеризации и структурообразования (кристаллизации).

Анализ ИК-Фурье спектров МНПВО тонких покрытий ПЭ, имеющих эффективную толщину  $8\dots 530\text{ нм}$ , в поляризованном свете показывает, что зависимости дихроичного отношения  $DR$  полос, активных при  $2850$  и  $1367\text{ см}^{-1}$ , от толщины покрытия отличаются. Для полосы поглощения  $2850\text{ см}^{-1}$ , имеющей угол  $\Theta=90^\circ$ , максимум дихроичного отношения регистрируется в слоях толщиной до  $150\text{ нм}$  (рисунок 3, кривая 2), в то время как для полосы, активной при  $1367\text{ см}^{-1}$  и имеющей угол  $\Theta=0^\circ$ , максимум дихроичного отношения  $DR$  наблюдается в слоях толщиной  $250\dots 500\text{ нм}$  (рисунок 3, кривая 1). При этом угол между осью симметрии полимерных молекул и нормалью к поверхности, рассчитанный для полос  $1367$ ,  $2850\text{ см}^{-1}$ , монотонно уменьшается в процессе роста покрытия. Наблюдаемые особенности ориентации макромолекул ПЭ свидетельствуют о преимущественно адсорбционно-полимеризационном механизме роста слоев, согласно которому устойчивые образования формируют фрагменты с более высокой энергией адсорбции, что достигается, например, в случае, когда их ось ориентирована параллельно поверхности подложки, т.е. при образовании структур, состоящих из вытянутых кластеров. При этом наиболее заметные изменения в молекулярной структуре и ориентации наблюдаются в тонком слое до  $300\text{ нм}$ .



Полоса при 1 –  $1367$ , 2 –  $2850\text{ см}^{-1}$

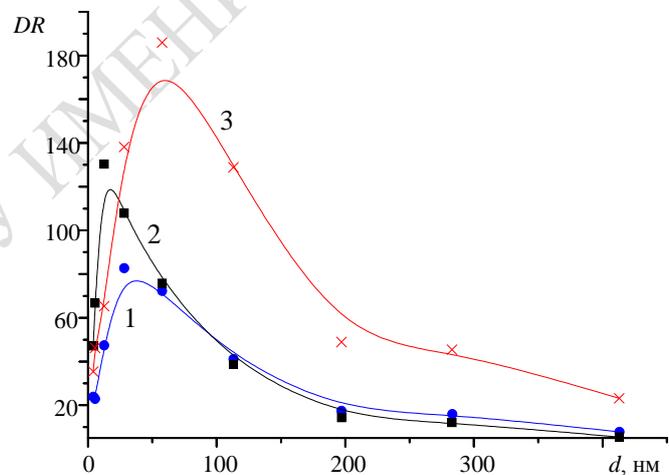
Рисунок 3. – Зависимость дихроичного отношения  $DR$  от толщины  $d$  покрытия ПЭ

Для покрытий ПТФЭ установлена зависимость морфологии и строения макромолекул от поверхностной энергии подложки  $\sigma_s$ , изменяемой путем ее активационной обработки. В случае формирования покрытий ПТФЭ на поверхности монокристалла кремния, обработанной органическим растворителем ( $\sigma_s=53,1$  мДж/м<sup>2</sup>), поверхностное распределение частиц полимерной фазы неоднородно. Наблюдаются участки поверхности подложки, на которых уже на начальных стадиях образуются достаточно большие частицы с площадью основания 0,19 мкм<sup>2</sup> и высотой до 20 нм. При эффективной толщине слоя около 7 нм полимодальное распределение степени заполнения поверхности по площади основания частиц преобразуется в распределение с явно выраженной модой, что свидетельствует об изменении характера осаждения на этой стадии роста. Нестационарная фаза формирования покрытия, имеющая место на самых ранних стадиях роста и обусловленная непрерывной генерацией центров полимеризации, сменяется стадией преимущественно латерального (в плоскости подложки) роста образовавшихся устойчивых частиц.

Молекулярная ориентация тонких однокомпонентных слоев ПТФЭ не монотонно изменяется в процессе роста покрытия. Максимальная ориентация макромолекул ПТФЭ, проявляющаяся при наиболее высоком дихроизме полос поглощения, наблюдается при толщине покрытия до 100 нм (рисунок 4). При этом на начальной стадии формируются слои, состоящие из молекул, ось симметрии которых расположена преимущественно параллельно поверхности подложки, о чем свидетельствует большая относительная интенсивность полосы при 1246 см<sup>-1</sup> с  $E_1$  типом симметрии.

На обработанной ионами азота поверхности кремния ( $\sigma_s=74,2$  мДж/м<sup>2</sup>) на начальных стадиях осаждения не установлено формирование морфологических дискретных структур, характерных для поверхности кремния, не подвергнутой ионной обработке. В слоях ПТФЭ толщиной более 20 нм проявляются рельефные периодические образования, которые можно рассматривать как следствие протекания процессов молекулярного взаимодействия и формирования первичных надмолекулярных структур.

Установлено, что активационная обработка поверхности кремния в плазме тлеющего разряда либо потоком ионов приводит к формированию сплошного покрытия ПТФЭ уже при его эффективной толщине более 3 нм. При этом на начальных стадиях осаждения покрытий на активированной поверхности кремния (толщина слоя менее 3 нм) в сравнении с осаждением на



Полоса при 1 – 1156, 2 – 1210, 3 – 1246 см<sup>-1</sup>  
Рисунок 4. – Зависимость дихроичного отношения  $DR$  от толщины  $d$  покрытия ПТФЭ

поверхности, обработанной растворителем, регистрируется увеличение более чем в 5 раз скорости роста покрытия ПТФЭ (рисунок 5), концентрации  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-}$  групп, а также уменьшение в нем содержания  $\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$  и  $\text{-C-CF}_2\text{-}$  связей (таблица).

Таблица – Результаты разложения спектра C1s покрытий ПТФЭ, осажденных на монокристалл кремния с различной предварительной обработкой

Вид обработки	Относительная площадь компоненты C1s по данным РФЭС, %								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
№ пика	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Энергия связи, эВ	294,7	293,3	292,6	290,6	289,7	288,6	287,5	286	284,4
Тип связи	$\text{-CF}_3$	$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-}$	$\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$	$\text{-CF-CF}_2\text{-}$	$\text{-C-F}$	$\text{-C-CF}_2$	$\text{-C-CF-}$	$\text{-C-C-}$ $\text{C-}$ $\text{-C-H}$	$\text{-C=C-}$
Ионы азота	6,8	24,5	27,5	5,3	6,0	0,9	10,1	12,9	6,0
Растворитель	7,2	7,6	39,2	6,7	6,5	2,8	9,6	13,1	7,3

Таким образом, наноразмерные слои ПТФЭ, осажденные на активированную подложку, содержат более низкомолекулярные фрагменты, в то время как у ПТФЭ на подложке, обработанной только растворителем, большая молекулярная масса, концентрация разветвлений и поперечных сшивок. Повышение концентрации  $\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ,  $\text{-C-CF}_2\text{-}$  связей в таких слоях, согласно данным, представленным в таблице, свидетельствует о сравнительно большей длине молекулярных фрагментов. Это, по-видимому, связано с уменьшением подвижности адсорбированных молекулярных фрагментов и, соответственно, со снижением вероятности их «захвата» растущими активными центрами полимеризации.

Анализ зависимости фактора потерь  $\Delta D$  кварцевого резонатора от толщины покрытия ПТФЭ (рисунок 6) позволяет утверждать, что на начальных стадиях роста формируются более вязкие, относительно низкомолекулярные слои. Заметное повышение внутреннего трения при активационной обработке поверхности подложки тлеющим разрядом регистрируется в слоях толщиной до 500 нм. При оса-

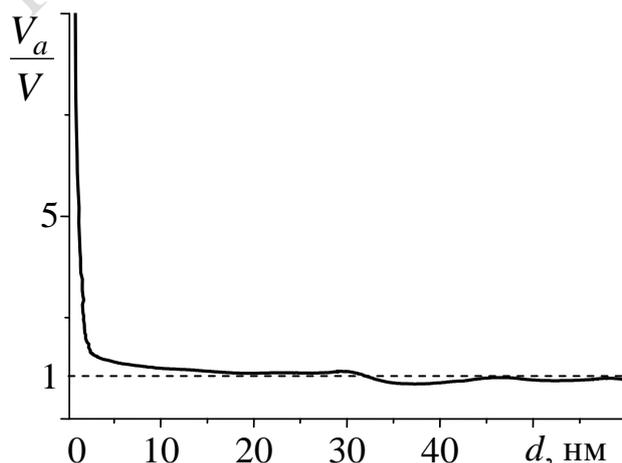


Рисунок 5. – Зависимость отношения скоростей роста покрытия ПТФЭ, осажденного на активированной ионами азота  $V_a$  и обработанной растворителем  $V$  поверхности КВР, от толщины  $d$  покрытия

ждении покрытия ПТФЭ на обработанные в плазме поверхности КВР уже на начальных стадиях роста покрытия (при толщине до 20 нм) наблюдается увеличение  $\Delta D$ , что может свидетельствовать о формировании практически сплошного слоя. У обработанной только растворителем поверхности заметный рост  $\Delta D$  наблюдался только у покрытий с толщиной более 20 нм, что согласуется с данными АСМ о селективном, островковом режиме роста слоя ПТФЭ на начальных стадиях.

Установленный размерный структурный эффект изменения строения макромолекул в процессе роста позволил объяснить зависимость износостойкости покрытия от его толщины. Показано, что полимерные покрытия толщиной до 200 нм, полученные из активной газовой фазы, имеют более высокую износостойкость, оцениваемую по числу циклов истирания слоя заданной толщины. Снижение в 1,7

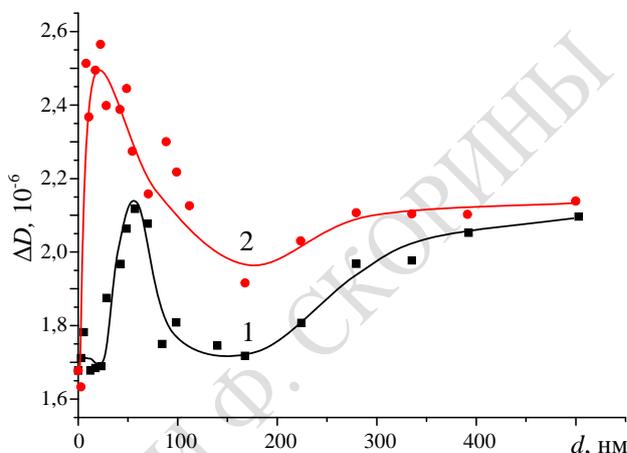
раза износостойкости в слоях толщиной 500 нм объясняется протеканием процессов объемного структурообразования и появлением в них внутренних механических напряжений. На основании полученных результатов в качестве одного из эффективных приемов улучшения механических свойств покрытий предложено рассматривать формирование композиционных тонкопленочных систем из материалов, имеющих ограниченную термодинамическую совместимость.

Исходя из представлений о преимущественно адсорбционно-полимеризационном механизме роста частиц полимерной фазы, разработана модель, позволяющая объяснить экспериментально наблюдаемое увеличение скорости роста покрытия и уменьшение ее степени полимеризации при активационной обработке подложки. В рамках данной модели степень полимеризации  $m$  и скорость роста покрытия  $v_p$  определяются выражениями:

$$m = \frac{(1 - \gamma)}{\gamma \langle 1 + jS\tau_a + \sqrt{\pi D \gamma j \tau_a} \rangle}, \quad (3)$$

$$v_p = \sqrt{\pi D \gamma j} \frac{(1 - \gamma) j}{\frac{1}{\tau_a} + jS + \sqrt{\pi D \gamma j}}, \quad (4)$$

где  $\gamma$  – доля активных частиц в падающем на поверхность потоке, способных инициировать процессы полимеризации;  $j$  – плотность потока поступающих продуктов диспергирования;  $S$  – площадь эффективной зоны захвата радика-



1 – обработка растворителем,  
2 – в плазме тлеющего разряда  
Рисунок 6. – Зависимость фактора потерь  $\Delta D$  от толщины  $d$  покрытия ПТФЭ

ла;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\tau_a$  – время жизни фрагмента в адсорбированном состоянии.

В соответствии с выражением (3) значение  $m$  возрастает при снижении плотности потока частиц  $j$ , поступающих на ее поверхность и повышении температуры подложки (коэффициент диффузии увеличивается). Активационная обработка поверхности подложки приводит к повышению ее поверхностной энергии и, соответственно, к увеличению энергии адсорбции и связанного с ней времени жизни фрагмента в адсорбированном состоянии  $\tau_a$  и уменьшению значения коэффициента диффузии. С учетом этого из соотношения (3) следует, что степень полимеризации покрытия, осажденного на активированной поверхности, уменьшается.

Анализ (4) показывает, что  $v_p$  немонотонно изменяется при повышении поверхностной энергии подложки и, соответственно, энергии адсорбции фрагмента. При этом скорость роста возрастает с повышением энергии адсорбции  $E_a$  и при значении, большем некоторого порогового  $E_{a,0}$ , дальнейшее ее увеличение сопровождается уменьшением скорости роста. При выполнении условия  $E_d = bE_a$  ( $E_d$  – энергия активации поверхностной диффузии молекулярных фрагментов,  $b$  – коэффициент пропорциональности), которое справедливо для ряда систем адатом-подложка, пороговое значение энергии адсорбции определяется выражением

$$E_{a,0} = kT \ln \left[ \frac{2-b}{bj\tau_0 S} \right]. \quad (5)$$

где  $\tau_0$  – период колебаний адсорбированных частиц;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

При выполнении условия  $1/\tau_a > jS + \sqrt{\pi D \gamma j}$  скорость роста покрытия  $v_p = \sqrt{\pi D \gamma j} (1 - \gamma) j \tau_a$  увеличивается при повышении степени активации поверхности, что согласуется с полученными экспериментальными данными, представленными на рисунке 5. Так, для наноразмерных слоев ПТФЭ скорости роста при осаждении на обработанные в плазме тлеющего разряда и растворителем поверхности отличаются в 5 раз.

**Четвертая глава** содержит результаты изучения молекулярной структуры, морфологии, ориентационных и размерных эффектов, проявляющихся в нанокпозиционных металл-полимерных и полимер-полимерных покрытиях. При формировании покрытий ПТФЭ, содержащих наночастицы железа или меди, их морфология существенно изменяется. Структурные элементы полимерной матрицы становятся более высокодисперсными, а покрытие практически сплошным при эффективной толщине более 3 нм. При этом кластеры металла достаточно равномерно распределены в полимерной матрице и в зависимости от условий и режимов осаждения имеют наиболее вероятный размер до 100 нм. В частности, кластеры железа, представленные на рисунке 7, обладают игольчатой, анизотропной формой, диаметром до 20 нм и

длиной до 60 нм. Принято считать, что такие анизотропные частицы являются однодоменными и обладают высокими магнитными свойствами.

При обработке изображений покрытий, полученных методом АСМ в режиме топографии, установлено, что при концентрации  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в мишени ПТФЭ, равной 25%, фрактальная размерность имеет максимум с  $D_f=2,76$  (рисунок 8). Значения фрактальной размерности, полученные в результате анализа изображений фазового контраста, с повышением содержания металла от 0 до 25% уменьшаются с 2,92 до 2,82.

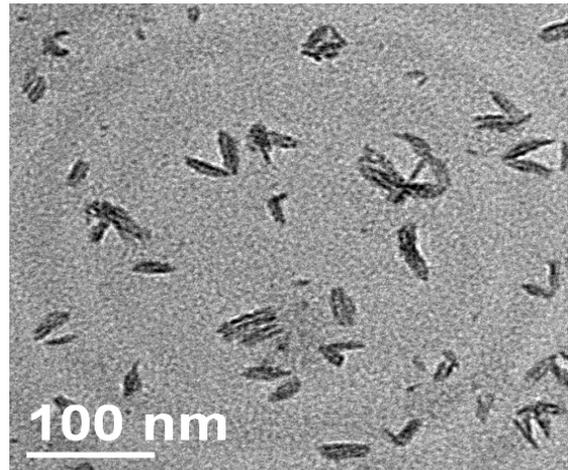
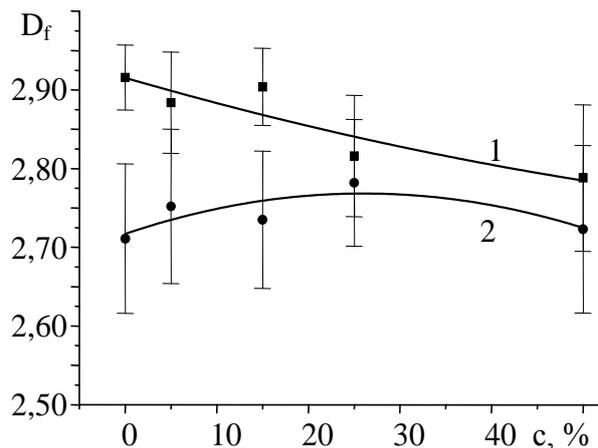


Рисунок 7. – Изображения ПЭМ покрытия ПТФЭ+25% $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Представленные различия обусловлены сложной гетерогенной структурой формируемых фрактальных кластеров ПТФЭ и железа. Причем данные фазового контраста описывают изменения, преимущественно связанные с твердой металлической фазой. Такое поведение  $D_f$  можно объяснить протеканием процесса самоорганизации в данной неравновесной системе. При высокой концентрации  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в мишени рост покрытий осуществляется по механизму, близкому к диффузионно-ограниченной агрегации. При малой концентрации железосодержащего соединения в мишени процессы самоорганизации приводят к формированию более разветвленных фрактальных кластеров железа, которые инициируют образование фрактальных кластеров полимера – аморфных областей локального порядка, окруженных разупорядоченной матрицей.

Анализ изображений фазового контраста позволил установить, что увеличение концентрации  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в мишени приводит к образованию более плотных кластерных структур металла. Уменьшение фрактальной размерности при концентрации железосодержащего соединения в полимерной мишени

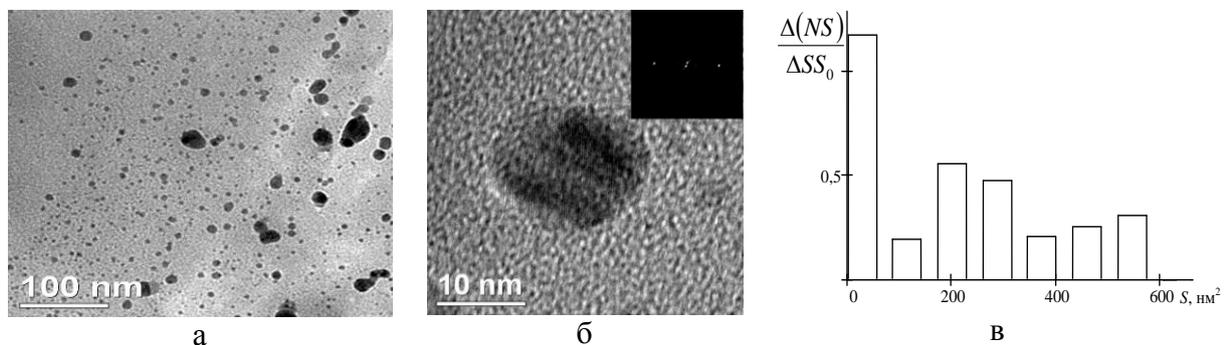
более 25 % обусловлено интенсивными процессами самоорганизации, объемного структурообразования полимерной матрицы и кластеров металла. По-видимому, в данных слоях формируется квазиравновесное состояние по механизму диффузионно-ограниченной агрегации, как кластеров железа, так и ПТФЭ. При этом с увеличением концентрации наполнителя возрастает кон-



1 – фазовый контраст, 2 – топография  
Рисунок 8. – Зависимость фрактальной размерности  $D_f$  покрытия от содержания  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в мишени ПТФЭ

трастность фазового изображения, что связано с образованием в покрытии локальных областей со значительно отличающимися механическими свойствами. Протекающие с участием наночастиц металла процессы структурообразования формируют макромолекулярные агрегаты с развитой поверхностью, характеризующиеся более высокой фрактальной размерностью топографических изображений по сравнению с фракталами, образованными по механизму диффузионно-ограниченной агрегации, фрактальная размерность которых равна 2,5. Такая особенность связана с одновременно протекающими процессами адсорбции, полимеризации и структурообразования при формировании данных покрытий.

Определены особенности влияния природы вводимых наночастиц металла (Fe, Mo, Ag, Cu), образованных при электронно-лучевом диспергировании соответствующего металлосодержащего соединения ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), и полимера на морфологию тонкопленочных материалов. В случае формирования покрытий, содержащих кластеры Fe, Mo, образуются дискретные структурные элементы высотой не более 6 нм в слое ПТФЭ+Mo и до 15 нм в покрытии ПТФЭ+Fe. Для однокомпонентных покрытий ПТФЭ при такой толщине характерно наличие структурных элементов высотой до 8 нм с более широким распределением их по размеру. Наиболее заметны различия в сравниваемых покрытиях после их травления в плазме тлеющего разряда. В слоях ПТФЭ+Fe происходит образование большего числа устойчивых к травлению в плазме тлеющего разряда зернистых структур диаметром до 70 нм, которые располагаются на поверхности более крупных структурных образований. Плотность и размер образований в слое ПТФЭ+Mo значительно меньше, но при этом они превышают плотность и размер структур, характерных для однокомпонентных слоев ПТФЭ. Методом ПЭМ установлено, что распределение степени заполнения поверхности по площади основания кластеров серебра в матрице ПТФЭ является полимодальным (рисунок 9).



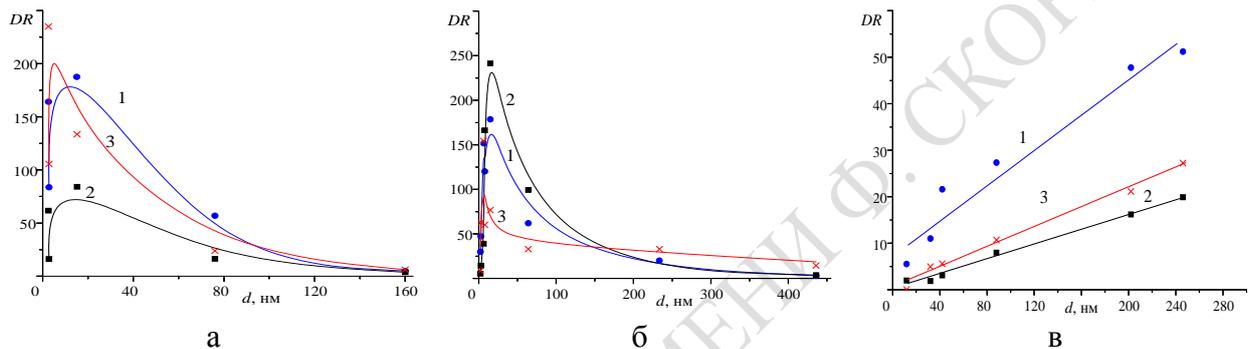
**а, б – изображения ПЭМ; в – распределение степени заполнения поверхности частицами по площади их основания**

**Рисунок 9. – Изображения ПЭМ покрытия ПТФЭ+Ag толщиной 120 нм**

Наибольшую плотность имеют кластеры с размером 2, 10 и 14 нм. При этом частицы серебра обладают высокоупорядоченной кристаллической структурой, о чем свидетельствуют четкие рефлекссы на Фурье-спектре, пред-

ставленные на вкладке рисунка 9б. При формировании серебросодержащих покрытий ПЭ, ПТФЭ, ПЛ установлено, что повышение температуры подложки до 120°C приводит к формированию слоев полимерной матрицы с более равномерным распределением металлических кластеров по размеру.

Характер зависимости ориентации молекул полимерной матрицы металл-полимерных покрытий на основе ПТФЭ от их толщины определяется природой вводимых в полимерную матрицу частиц металла. Так, в покрытии ПТФЭ+Cu формирование высокоупорядоченной компоненты ПТФЭ происходит уже на начальных стадиях роста при толщине до 20 нм (рисунок 10а) в отличие от однокомпонентных покрытий ПТФЭ, в которых высоко ориентированные структуры наблюдаются только в более толстых слоях (при толщинах более 20 нм).



а – ПТФЭ+Cu, б – ПТФЭ+Ag, в – ПТФЭ+Mo

Полоса при 1 – 1156, 2 – 1210, 3 – 1246 см<sup>-1</sup>

Рисунок 10. – Зависимость дихроичного отношения  $DR$  полос от толщины  $d$  нанокomпозиционных покрытий

Аналогичная картина установлена и при формировании покрытий ПТФЭ+Ag (рисунок 10б). При этом максимальные значения дихроичного отношения для выбранных полос поглощения, а, следовательно, и степени упорядоченности различных участков полимерной цепи ПТФЭ отличаются более чем в 2,5 раза, что свидетельствует о достаточно сложной молекулярной организации формируемых систем.

Высокие значения дихроичного отношения композиционных покрытий ПТФЭ+Cu (для полос при 1156 и 1246 см<sup>-1</sup>) и ПТФЭ+Ag (для полос при 1156 и 1210 см<sup>-1</sup>) свидетельствуют о том, что они находятся в высоко ориентированном состоянии с узким распределением различных возможных структурных форм фторопластовой компоненты по сравнению с однокомпонентными покрытиями ПТФЭ. Среднее значение угла между нормалью к подложке и осью симметрии молекулы  $\gamma$  при максимальном дихроичном отношении для слоев ПТФЭ+Ag составляет 6°, что меньше значения, характерного для однокомпонентного покрытия ПТФЭ (~8°).

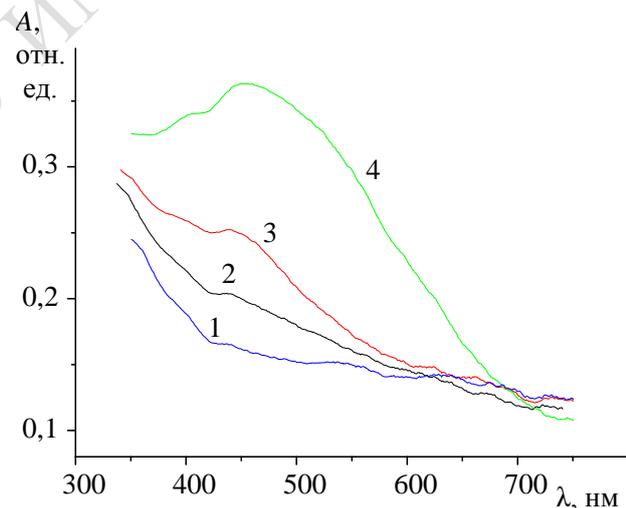
Таким образом, при осаждении серебро- и медьсодержащих покрытий ПТФЭ уже на начальных стадиях роста, при эффективной толщине до 30 нм образуются слои с преимущественной ориентацией осей молекул вдоль поверхности подложки. В более толстых слоях толщиной до 200 нм степень

ориентации фторопластовой компоненты значительно увеличивается, причем молекулы располагаются преимущественно перпендикулярно поверхности подложки. Далее с ростом толщины покрытия степень ориентации макромолекул фторопластовой компоненты уменьшается. Образование сплошных металлсодержащих слоев на основе ПТФЭ наблюдается при толщине более 3 нм. При формировании же однокомпонентных покрытий ПТФЭ комформность при такой толщине слоя не регистрируется. Установленные размерные структурные эффекты обусловлены адсорбционным влиянием металлических наночастиц.

При осаждении слоев ПТФЭ+Мо на начальных стадиях образуются практически разориентированные молекулярные структуры, и с ростом толщины покрытия степень ориентации молекул ПТФЭ увеличивается линейно (рисунок 10в). При этом степень ориентации формируемых слоев значительно ниже, чем у однокомпонентного покрытия ПТФЭ и композиционных систем ПТФЭ+Cu и ПТФЭ+Ag.

В серебросодержащих покрытиях ПТФЭ толщиной 15...25 нм установлено проявление в электронных спектрах при 400...550 нм плазмонного поглощения (рисунок 11). Отсутствие сдвига максимума полосы поглощения, уширение пика при увеличении толщины покрытия свидетельствуют о незначительной агрегации сферических и эллипсоидных наночастиц серебра, капсулированных в инертной полимерной матрице.

Определены особенности молекулярного строения и морфологии полимер-полимерных покрытий, сформированных из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием смесей полимеров. Так, структура покрытий ПТФЭ+ПЭ не содержит характерные для однокомпонентных слоев ПТФЭ четко выраженные столбчатые образования. При этом морфология композиционных полимерных покрытий зависит от природы подложки, что свидетельствует о значительном влиянии адсорбционных межфазных процессов на структурообразование.



1 – ПТФЭ толщиной 100 нм, 2 – Ag 5 нм,  
3 – ПТФЭ+Ag 25 нм, 4 – Ag 15 нм

Рисунок 11. – Спектры поглощения покрытий

На основании анализа ИК-спектров, изображений АСМ сделан вывод о том, что осажденное композиционное покрытие в общем случае можно рассматривать как механическую смесь плазменно-модифицированных компонент ПТФЭ и ПЭ. Регистрируемые отличия ИК-спектров композиционного покрытия ПТФЭ+ПЭ от спектров однокомпонентных покрытий ПЭ и ПТФЭ, проявляющиеся в изменении интенсивности и формы отдельных полос по-

глощения, обусловлены, по-видимому, химическими реакциями, протекающими в зоне диспергирования и в газовой фазе. Наличие в тигле в зоне диспергирования сажевых остатков, не характерных для процессов ЭЛД однокомпонентных порошков ПТФЭ и ПЭ, подтверждает это предположение.

В композиционных покрытиях ПТФЭ+ПЭ, осажденных при диспергировании мишени с одинаковой концентрации компонентов, наблюдается молекулярная ориентация каждого из компонентов, аналогичная для однокомпонентных покрытий. Для фотополимерной компоненты на начальных стадиях роста покрытия характерна высокая концентрация групп с симметрией типа  $E_1$ , активных при  $1246 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о преимущественной ориентации молекул ПТФЭ параллельно поверхности подложки.

При исследовании в поляризованном свете ПЭ компоненты покрытий, полученных при диспергировании смеси ПТФЭ и ПЭ с массовым соотношением компонентов 1:10, регистрируются более высокие значения дихроичного отношения  $DR$  для полосы, активной при  $2850 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об интенсивно протекающих процессах самоорганизации ПЭ компоненты в композиционных слоях при высокой ее концентрации. В этом случае формируются преимущественно линейные макромолекулы полиэтилена, хотя их ориентация в таких слоях существенно не отличается от ориентации макромолекул в однокомпонентном покрытии ПЭ. Для данных слоев показана возможность активного влияния на молекулярную ориентацию фторопластовой компоненты покрытий ПТФЭ+ПЭ. На начальных стадиях роста у них более интенсивна полоса при  $1210 \text{ см}^{-1}$  с типом симметрии  $A_2$ , у которой дипольный момент параллелен оси молекулы ПТФЭ. С ростом толщины покрытия увеличивается оптическая плотность полосы, активной при  $1246 \text{ см}^{-1}$ , имеющей тип симметрии  $E_1$  и колебания дипольного момента которой перпендикулярны оси молекулы. Полученные данные свидетельствуют о преимущественной ориентации на начальных стадиях роста ПТФЭ компоненты перпендикулярно поверхности подложки. Характер изменения дихроичного отношения полосы, активной при  $2850 \text{ см}^{-1}$ , покрытий ПЭ и ПТФЭ+ПЭ показывает, что на начальных стадиях осаждения композиционных покрытий молекулы ПЭ ориентируются в процессе полимеризации преимущественно параллельно поверхности подложки. В слоях, имеющих толщину 150 нм и больше, ориентация макромолекул ПЭ направлена перпендикулярно к поверхности подложки.

Результаты исследования морфологии композиционных покрытий ПТФЭ+ПЭ свидетельствуют о независимом формировании устойчивых кластеров обеих фаз на начальных стадиях роста покрытий. Формируемые кластеры растущего покрытия имеют выраженное бимодальное распределение полимерных частиц по размеру площади основания и относятся к устойчивым частицам ПЭ и ПТФЭ. На поздних стадиях роста композиционного покрытия ПТФЭ+ПЭ при толщинах более 30 нм его морфология определяется в значительной степени индивидуальными особенностями роста каждого из компонентов.

При образовании композиционных покрытий ПТФЭ+ПЭ в условиях плазменной активационной обработки летучих продуктов ЭЛД в ИК-спектре наблюдаются изменения интенсивности и формы полос поглощения в области 1100...1300, 600...660, 1600...1700  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующие о влиянии разряда на разупорядоченность фаз ПЭ и ПТФЭ в композиционном покрытии, повышении степени молекулярной ненасыщенности. Эти изменения являются следствием протекания электрического разряда в плазме, инициирующего химическое взаимодействие между летучими продуктами ЭЛД ПЭ и ПТФЭ. Плазменная активационная обработка, вызванные ею изменения структуры макромолекул ПЭ и ПТФЭ оказывают существенное влияние на адсорбционные свойства осажденных композиционных покрытий ПТФЭ+ПЭ. Поверхностная энергия покрытий ПТФЭ+ПЭ, формируемых в условиях плазменной активационной обработки летучих продуктов диспергирования, составляет 24,6  $\text{мДж}/\text{м}^2$  (дисперсионная и полярная составляющие соответственно 4,2 и 20,4  $\text{мДж}/\text{м}^2$ ), без активационной обработки продуктов ЭЛД – 14,5  $\text{мДж}/\text{м}^2$  (дисперсионная и полярная составляющие соответственно 7,1 и 7,4  $\text{мДж}/\text{м}^2$ ).

При совместном диспергировании смеси ПТФЭ и ПУ с равным массовым соотношением компонентов в диспергируемой мишени формируется покрытие, структуру которого образуют сфероподобные кластеры ПУ в матрице ПТФЭ. Плазменная активация продуктов диспергирования приводит к формированию покрытия с достаточно сглаженным рельефом, в нем отсутствуют четко выраженные сферические образования, характерные для покрытий, осаждаемых без плазменной обработки.

Тлеющий разряд в летучих продуктах диспергирования ПУ и формиата меди инициирует процессы разложения соли металла и взаимодействия между ними и фрагментами макромолекул полимера. Так, например, высокое содержание короткоцепных углеводородных разветвлений в молекулярной структуре покрытия определяет более низкое значение степени самоассоциации уретановых фрагментов. О протекании химического взаимодействия между медью и полиуретаном также свидетельствует изменение цвета покрытия с желтого на зеленый.

Обработка в плазме продуктов диспергирования при осаждении медьсодержащих покрытий ПЭ является причиной появления в их объеме и на поверхности крупных сферических образований, вероятно обусловленных более интенсивным протеканием процессов структурообразования с участием восстановленной меди. В ИК-спектре медьсодержащих покрытий ПЭ в интервале частот 1625...1490  $\text{см}^{-1}$  появляются слабо интенсивные полосы поглощения, отсутствующие в ИК-спектрах однокомпонентных покрытий ПЭ. При нанесении покрытий в условиях плазменной активации летучих продуктов установлено уменьшение степени упорядоченности (без плазменной обработки продуктов диспергирования –  $A_{730}/A_{720}=0,82$ , при проведении активационной обработки –  $A_{730}/A_{720}=0,56$ ), увеличение оптической плотности полосы поглощения при 965  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям трансвиниленовых групп. Наиболее значительное влияние лазерного ассистирова-

ния процесса диспергирования проявляется при формировании металл-полимерных слоев. В электронном спектре покрытия, сформированного при диспергировании смеси  $\text{AgNO}_3$  и ПЛ в массовом соотношении 1:1 в условиях лазерного ассистирующего воздействия ( $\lambda=266$  нм), в области 480...510 нм наблюдается более узкий и интенсивный пик плазмонного поглощения, указывающий на образование в слое наночастиц серебра. В спектре покрытия, сформированного при диспергировании без лазерного ассистирования, такой пик отсутствует. Можно отметить, что процесс образования частиц металла в условиях лазерного ассистирования является фотостимулированным, так как пик плазмонного поглощения практически отсутствует при лазерном ассистировании с длиной волны  $\lambda=355$  нм.

Термообработка композиционных покрытий интенсифицирует процессы формирования в полимерном слое наночастиц серебра. Для покрытий, подвергнутых термообработке при  $200^\circ\text{C}$ , характерно интенсивное плазмонное поглощение с максимумом около 410 нм при диспергировании смеси  $\text{AgNO}_3$  и ПЛ с равным массовым соотношением. Если учесть, что температура разложения  $\text{AgNO}_3$  составляет около  $300^\circ\text{C}$ , а появление пика плазмонного поглощения наблюдалось уже при температуре отжига  $125^\circ\text{C}$ , то такое низкотемпературное восстановление серебра возможно при иницирующем влиянии на него образовавшихся при диспергировании и в газовой фазе наночастиц Ag. Электронные спектры слоев, сформированных диспергированием ПММА и уксуснокислого цинка в условиях лазерного ассистирования, характеризуются максимумом поглощения вблизи 310 нм, смещающегося в низкочастотную область в процессе отжига. Для покрытий с эффективной толщиной 850 и 210 нм, сформированных в отсутствие лазерного ассистирующего воздействия на процесс диспергирования и прошедших термообработку при  $200^\circ\text{C}$ , значения ширины запрещенной зоны  $E_g=3,26$  и  $3,36$  эВ, для слоев, осажденных в условиях лазерного ассистирования –  $3,34$  и  $3,35$  эВ соответственно. Таким образом, отжиг покрытий при температуре  $200^\circ\text{C}$ , иницирующий разложение уксуснокислого цинка, приводит к формированию слоя, содержащего наночастицы оксида цинка.

Таким образом, плазменная активация летучих продуктов диспергирования ( $U<1500$  В,  $\nu=400$  Гц), воздействие на зону диспергирования лазерного излучения ( $\lambda=266$  нм,  $\nu=10$  Гц,  $\tau=6$  нс), и введение в полимерную мишень дополнительных компонентов (металлсодержащих соединений, других полимеров), иницирующих процессы полимеризации, являются эффективными приемами управления морфологией, молекулярной структурой и, соответственно, свойствами осаждаемых покрытий.

**В пятой главе** приведены результаты изучения электрофизических и адсорбционных свойств однокомпонентных и нанокomпозиционных покрытий на основе ПАНИ, полученных из активной газовой фазы. Рассмотренные ранее теоретические и установленные экспериментальные закономерности зарождения и роста однокомпонентных и композиционных покрытий на основе продуктов электронно-лучевого диспергирования достаточно простых, с точки зрения химической структуры, полимеров в полной мере распростра-

няются и на более сложные, например, электропроводящие полимеры, в том числе и многокомпонентные тонкопленочные системы. Физико-химические, электрофизические и сенсорные свойства таких слоев напрямую зависят от молекулярной структуры, ориентационных параметров покрытий, которые в свою очередь сложным образом зависят от толщины формируемых тонкопленочных систем.

Впервые плазмохимическим методом синтезированы проводящие нанокпозиционные покрытия с использованием ПАНИ в виде основания эмеральдина. При этом показана высокая эффективность управления структурой и электрофизическими свойствами слоев на стадии их осаждения путем допирования из газовой фазы. Введение хлористого алюминия в основания эмеральдина приводит к появлению в структуре покрытия катион-радикалов, в том числе и делокализованных, поляронов. При этом более чем в  $10^8$  раз повышается электропроводимость композиционных покрытий ПАНИ+AlCl<sub>3</sub>.

Температурная зависимость электропроводности  $\sigma_{dc}$  и времени релаксации диэлектрической поляризации  $\tau$  допированных покрытий ПАНИ–AgCl и композиционных покрытий ПАНИ+AgCl достаточно точно описываются уравнениями:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_{dc0} \exp(-E_{dc}/kT), \quad (6)$$

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E_{ac}/kT), \quad (7)$$

где  $\sigma_{dc0}$ ,  $\tau_0$  – предэкспоненциальные множители;  $E_{dc}$ ,  $E_{ac}$  – энергия активации проводимости и времени релаксации диэлектрической поляризации соответственно;  $k$  – постоянная Больцмана.

Для ПАНИ–AgCl получено  $E_{dc}=0,36$ ,  $E_{ac}=0,28$  эВ, для ПАНИ+AgCl –  $E_{dc}=0,11$ ,  $E_{ac}=0,31$  эВ. Более высокие значения проводимости ПАНИ+AgCl в сравнении с послойно синтезированными покрытиями ПАНИ–AgCl связано с наличием в объеме слоев нанокластеров серебра с концентрацией ниже порога перколяции, которые способствуют туннельному транспорту носителей заряда. Кроме этого, вследствие ориентации макромолекул проводящих областей полимерной матрицы под действием наночастиц, наблюдается увеличение проводимости всей нанокпозиционной системы, о чем свидетельствуют более узкие спектры диэлектрической релаксации покрытий ПАНИ+AgCl, определенные на основании анализа частотной зависимости мнимой части электрического модуля  $M''(f)$ .

Методом импедансной спектроскопии установлено, что сенсор на основе покрытия ПАНИ+AgCl имеет отклик, который высокочувствителен к изменению концентрации паров аммиака. Наибольшая разница полученных значений действительной части импеданса наблюдалась при низких частотах, для мнимой части импеданса – при частоте от 500 Гц до  $10^4$  Гц, и при этом с увеличением концентрации паров аммиака наблюдается смещение максимума в низкочастотную область.

На основании анализа полученных результатов предложена эквивалентная электрическая схема покрытий (рисунок 12). В данной схеме  $R_1$  соответствует сопротивлению гребенчатого конденсатора, выбранного в качестве подложки, а  $R_2$ ,  $CPE_2$  и  $R_3$ ,  $CPE_3$  – сопротивление и элементы постоянной фазы ( $CPE$  элемент) соответственно восстановленных и окисленных проводящих областей ПАНИ, а также наночастиц серебра и модифицированного вокруг них межфазного слоя. При этом для элементов  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $CPE_2$  характерен высокочастотный отклик, а для  $R_3$ ,  $CPE_3$  элементов – низкочастотный.

Сформированные нанокпозиционные вакуумные слои ПАНИ+AgCl и разработанный на их основе сенсор на аммиак показал высокую чувствительность (относительный отклик более 10%), быстрое действие (время установившегося отклика 50 с) и линейность отклика, как при постоянном, так и при переменном напряжении при концентрации аммиака до 10 ppm.

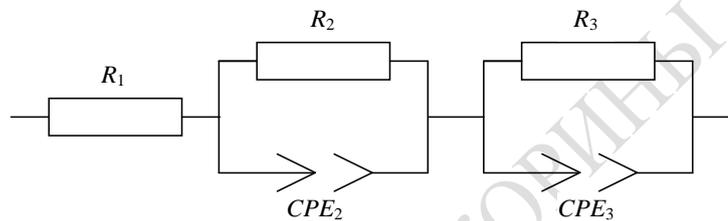


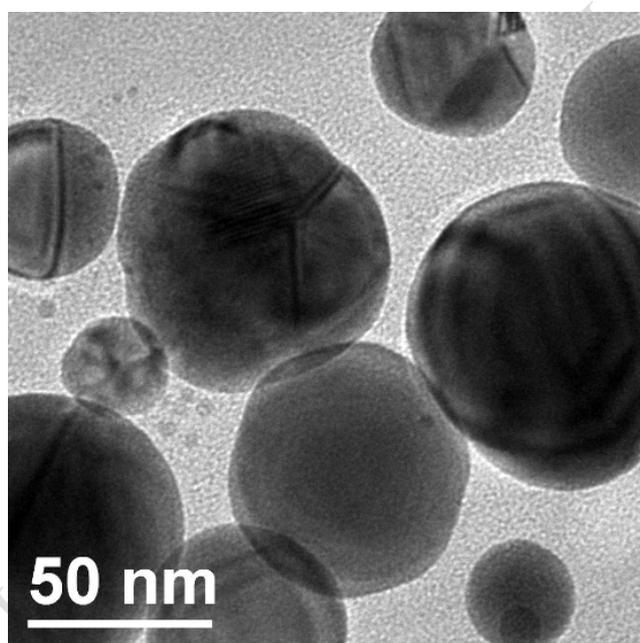
Рисунок 12. – Эквивалентная схема замещения покрытия ПАНИ+AgCl

На примере покрытий ПАНИ+ПУ оценена эффективность использования полученных композиционных покрытий в качестве активных элементов сенсоров сорбционного типа на аммиак. Наиболее высокой адсорбционной чувствительностью обладают композиционные покрытия ПАНИ+ПУ с равным массовым соотношением компонентов в тигле, нанесенные на подслой из фторполимера. При нанесении подслоя ПТФЭ в электронном спектре покрытия ПАНИ+ПУ появляется интенсивное поглощение в области катион-радикалов около 420 нм, а также в области 500...800 нм, что указывает на формирование хинониминных фрагментов молекул ПАНИ и локализованных поляронов. Следствием протекания химического взаимодействия между фрагментами ПАНИ в полиуретановой матрице в процессе формирования композиционного покрытия является возникновение проводящих (протонированных) областей.

**В шестой главе** показано, что осаждение покрытий из активной газовой фазы, образованной электронно-лучевым диспергированием, позволяет формировать полимерные антибактериальные слои, обеспечивая при этом заданное во времени высвобождение лекарственных веществ в живую ткань. Для нанокпозиционных покрытий на основе полимеров (ПУ, ПТФЭ, ПЭ, ПЛ), ЦФ и наночастиц серебра определены параметры проявления бактерицидного эффекта, показана их перспективность и эффективность для создания многокомпонентных систем с управляемым выделением лекарственных компонентов из полимерной матрицы. При изучении антибактериального эффекта сформированных покрытий установлено отсутствие роста тест-культур *S.aureus* ATCC 25913 и *E.coli* ATCC 25922 во всех образцах, содержащих в покрытии полимер и ципрофлоксацин. При этом минимальная концентрация наночастиц серебра, обеспечивающая бактерицидный эффект, в том числе и

против резистентных штаммов микроорганизмов, не превышает 4 мкг/мл. Такая высокая антибактериальная активность наночастиц серебра, по-видимому, обусловлена их кристаллической структурой. Данные ПЭМ высокого разрешения позволили установить, что сформированные кластеры неоднородны и состоят из набора кристаллитов, имеющих различные ориентацию атомных плоскостей и периоды решеток. Подобные структурные образования, представленные на рисунке 13, можно интерпретировать как икосаэдры, квазикристаллы имеющие 5 осей симметрии.

Экспериментально установлен «взрывной» механизм высвобождения *in vitro* ЦФ из плазмохимических покрытий на основе ПЛ. Данные покрытия, осажденные из активной газовой фазы, образованной электронно-лучевым диспергированием, по сравнению с исходным полимером при их помещении в водную среду имеют более высокую скорость набухания. Кроме этого, наблюдается увеличение пористости покрытия за счет формирования блистеров, а затем и кратеров, что также способствует повышению диффузии из слоя антибактериальных веществ.



**Рисунок 13. – Изображение ПЭМ покрытия ПЛ+AgNO<sub>3</sub> в условиях лазерного ассистирования**

Рассмотрены основные технологические приемы, влияющие на кинетику высвобождения ЦФ из покрытий на основе ПЛ, ПУ. Показано, что высокая постоянная скорость выхода лекарственного препарата ЦФ может быть достигнута при использовании в качестве матрицы ПЛ. Установлено, что снизить скорость высвобождения лекарственного препарата возможно, как путем изменения доли ПЛ в покрытии, так и физическими методами, в частности, путем предварительной обработки поверхности подложки в плазме тлеющего разряда ( $U < 1500$  В,  $\nu = 400$  Гц). Данная обработка обеспечивает заметное снижение скорости высвобождения ципрофлоксацина из покрытия ПУ+ПЛ+Ag+ЦФ. В таких слоях за первые 12 часов концентрация препарата в модельной среде, имитирующей среду организма человека, уменьшается более чем в 1,2 раза. Разработанные составы покрытий успешно прошли технические, санитарно-гигиенические, клинические испытания и рекомендованы Министерством здравоохранения Республики Беларусь (Регистрационное удостоверение № ИМ-7.102251) к использованию в качестве антибактериальных слоев при изготовлении винтов, пластин и фиксаторов интрамедуллярных (ТУ ВУ 100070211.044-2015), выпускаемых на НПО ООО «МЕДБИОТЕХ».

**В седьмой главе** представлены технологические особенности, основные условия и параметры формирования наноразмерных покрытий на основе полимеров с различными функциональными (защитными, триботехническими сенсорными и антибактериальными) свойствами.

Высокая химическая активность летучих продуктов диспергирования, отсутствие термодинамических ограничений и возможность введения в их состав наночастиц различной природы достаточно простыми технологическими приемами позволяет формировать нанокпозиционные слои практически любой конструкции и состава. При этом в числе основных условий и режимов протекающих процессов можно выделить две группы параметров, оказывающих влияние на процессы формирования покрытий. Первую группу составляют параметры, характеризующие процессы, протекающие на стадии генерации активной газовой фазы и ее переноса в вакууме: плотность потока и энергия электронов; состав мишени, наличие в ней низкомолекулярных соединений; лазерное ассистирование процесса ЭЛД; условия активационной обработки летучих продуктов плазменным разрядом. Вторая группа – параметры процессов, протекающих на поверхности подложки при осаждении покрытия. В их числе температура поверхности осаждения, плотность потока летучих продуктов, природа промежуточного слоя, термообработка осажденного покрытия, режимы предварительной активационной обработки поверхности подложки.

Высокие механические свойства тонких полимерных покрытий на основе ПТФЭ, ПУ, ПЭ, осаждаемых из активной газовой фазы, определяют их эффективное использование в качестве антифрикционных слоев прецизионных пар трения, модифицирующего слоя резино-металлических сопряжений, элементов узлов трения, выполняющих, наряду со снижением коэффициента трения (более чем в 4 раза), и другие специальные защитные функции, например, придание поверхности гидрофобных свойств, стойкости к набуханию при эксплуатации в водных средах, маслах и топливе, что более чем в 3 раза повышает ресурс их работы. Полученные результаты использованы при разработке технологии (ТП 55271.001) модифицирования колец резиновых уплотнительных для гидравлических и пневматических систем на ОАО «Гомельский ЭМЗ», предприятиях ГО «Белорусская железная дорога», КУП «Горэлектротранспорт».

Проведенные исследования позволили разработать технологию формирования (ТП 40011099.005) наноструктурных композиционных покрытий на основе ПАНИ, эффективно используемых в качестве функциональных сенсорных слоев для контроля химического состава газовых сред на ООО «РМТ», РФ. Данные покрытия характеризуются селективностью адсорбции компонент газовой фазы, стабильностью свойств, возможностью восстановления адсорбционной активности перед проведением последующих измерений, что достигается, например, путем нагрева до сравнительно низких температур (менее 90 °С), при которых удаление адсорбированных при предшествующем измерении газов из наноразмерного слоя значительно облегчается. Разработаны технологические рекомендации по формированию наноккомпо-

зиционных полимерных слоев, составы покрытий, на основе которых изготовлено и поставлено по контракту в КНР более 13000 единиц адсорбционных газовых сенсоров с чувствительными слоями, нанесенными из активной газовой фазы.

На основании результатов комплекса физико-химических и медико-биологических исследований оптимизированы составы покрытий и разработана технология (ТП 40012203.108) вакуумного плазмохимического нанесения многокомпонентных слоев, у которых в качестве полимерной матрицы выступает ПУ, биосовместимый и биodeградируемый ПЛ, а в качестве биоцидных компонентов – наночастицы Ag и ЦФ. Разработанный комплекс электронно-лучевого диспергирования, использующийся для нанесения функциональных микро- и нанокпозиционных слоев, эффективно применяется не только в РБ, но и за рубежом. В КНР поставлено 3 комплекта электронно-лучевых диспергаторов. Общий объем реализованной товарной и научно-технической продукции с использованием результатов диссертационной работы составляет около 180 000 долларов США.

Предложенные и научно обоснованные способы и методы могут быть использованы в практике поверхностного модифицирования готовых машиностроительных изделий с целью придания им качественно новых функциональных свойств. Определены перспективные направления применения осаждаемых высоко ориентированных покрытий ПЭ, ПММА, ПТФЭ и др. в качестве темплетов для низкотемпературного синтеза графеновых материалов, самоочищающихся слоев с супергидрофобными свойствами. Композиционные слои на основе полимеров, содержащие наночастицы металлов и проявляющие плазмонный эффект, перспективны в качестве быстродействующих химических и биологических сенсоров, катализаторов. Использование безрастворных, низкотемпературных, плазмохимических методов модифицирования изделий медицинского назначения покрытиями сложного состава открывает широкие возможности по повышению их антибактериальных свойств, созданию систем с программируемой доставкой лекарств.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

### **Основные научные результаты диссертации**

Разработаны физико-химические основы и технологические принципы создания микро- и наноразмерных однокомпонентных и композиционных покрытий с заданными защитными, электрофизическими и биологическими свойствами из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием полимеров. Впервые установлены кинетические закономерности и механизмы зарождения и роста покрытий, их структурные, морфологические и ориентационные характеристики в зависимости от условий и режимов получения.

В результате выполнения диссертационной работы

1. Разработан комплекс методик для изучения молекулярной ориентации, морфологии и свойств микро- и наноразмерных однокомпонентных и композиционных полимерных слоях включающий:

- определение параметров ориентации макромолекул в граничных слоях на основании данных поляризационной ИК-Фурье спектроскопии МНПВО;
- анализ изображений АСМ, СЭМ, ПЭМ для расчета фрактальной размерности и построения распределения частиц по их размеру;
- исследование электрофизических свойств путем регистрации вольтамперных и частотных зависимостей комплексного импеданса [1–5, 9–11, 17, 18, 24, 29, 39–41, 43, 45, 52, 53, 56–60, 65, 67, 72, 76].

2. Предложено и экспериментально подтверждено, что адсорбционно-полимеризационный механизм с учетом диффузионных процессов является основным при образовании покрытий и включает неравномерное зарождение по площади подложки центров формирования покрытий толщиной до 10 нм, латеральный рост этих центров при больших толщинах. Данный факт подтверждается преобразованием в процессе роста покрытия полимодального распределения частиц по размеру в распределение с явно выраженной модой и расчетами моно- и мультифрактальной размерности.

На примере покрытий ПТФЭ и ПЭ показано, что ориентация и упорядоченность формируемых слоев в процессе роста покрытия имеет нелинейный характер: на начальных стадиях осаждения в слое до 30 нм (ПТФЭ) и 150 нм (ПЭ) молекулы ориентированы преимущественно параллельно, а в более толстых слоях за счет объемного структурообразования перпендикулярно поверхности подложки.

При осаждении на поверхность, подвергнутой плазменной обработке, скорость роста формируемого покрытия при его толщине менее 3 нм увеличивается более чем в 5 раз. При этом такие слои содержат преимущественно линейные молекулы, с относительно меньшей молекулярной массой [1, 5, 7, 14, 16, 19–21, 31, 34, 38, 50–55, 66, 69, 72].

3. Установлены особенности молекулярной архитектуры микро- и наноразмерных композиционных металл-полимерных покрытий. 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 и больше. Ориентация макромолекул матрицы при введении в нее нанокластеров Ag или Cu имеет параметры, характерные для 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.

Лазерное ассистирование процессов диспергирования с длиной волны 266 нм инициирует образование наночастиц серебра с более узким распределением по размерам и квазикристаллической структурой [9, 12, 23, 28, 26, 36, 39, 46–48, 61, 63, 73].

4. Показано, что композиционные полимер-полимерные покрытия ПТФЭ+ПЭ, ПТФЭ+ПП, сформированные из активной газовой фазы, представляют собой высокодисперсные бинарные смеси плазменно-модифицированных индивидуальных исходных компонент с их молекулярной ориентацией, зависящей от соотношения компонент. Установлено бимодальное распределение центров зарождения покрытий, что является следствием протекания процессов самоорганизации однотипных фрагментов ЭЛД ПТФЭ и ПЭ. Плазменная активационная обработка летучих фрагментов диспергирования ПТФЭ+ПЭ способствует формированию сплошных бездефектных покрытий, повышает их поверхностную энергию с 14,5 до 24,6 мДж/м<sup>2</sup>, износостойкость, антифрикционные и защитные свойства [1, 31–33, 35, 38, 54, 58, 59, 64–66, 75–78, 80].

5. Впервые из активной газовой фазы, образованной продуктами электронно-лучевого диспергирования ПАНИ и AgCl, получены нанокпозиционные покрытия на основе ПАНИ с нанокластерами серебра, имеющие низкую энергию активации проводимости слоя ( $E_{dc}=0,11$  эВ) и проявляющие эффективные сенсорные свойства при концентрации аммиака до 10 ppm. Формируемые слои представляют собой матрицу ПАНИ, содержащую проводящие кластеры соли ПАНИ с полимодальным распределением по диаметру с максимумами при 5 и 10 нм и наночастицы серебра с наиболее вероятным диаметром 3 нм. Максимальная проводимость серебрясодержащих покрытий ПАНИ проявляется при толщине 90...120 нм, что объясняется формированием высокоориентированной структуры проводящих участков матрицы и нанокластеров серебра, способствующих туннельному транспорту носителей заряда [1, 15, 40, 49, 74, 79, 82].

6. Установлены особенности формирования из активной газовой фазы, структура и антибактериальные свойства нанокпозиционных покрытий на основе ряда полимеров (ПТФЭ, ПУ, ПЭ, ПЛ), ЦФ и серебра. Показано, что в осаждаемых покрытиях сохраняется молекулярная структура ЦФ, его антибактериальные свойства. Композиционные слои на основе ЦФ представляют собой систему, состоящую из полимерной матрицы и равномерно распределенных в ее объеме частиц ЦФ размером ~ 100 нм. Композиционные слои ПУ+ЦФ по сравнению со слоями ПЭ+ЦФ характеризуются более высокой дисперсностью частиц и устойчивым антибактериальным пролонгированным действием в отношении микроорганизмов различных таксономических групп.

В композиционных полимерных слоях образовавшиеся наночастицы серебра имеют размер  $\approx 20$  нм и в слоях с эффективной толщиной более 320 нм формируют конгломераты размером до 100 нм. Установлено, что покрытия на основе полилактида проявляют наиболее высокую скорость высвобождения антибактериального компонента. Установлен эффект увеличения в 2,5 раза скорости высвобождения серебрясодержащего препарата при введении полилактида в полиуретановую матрицу. Показано, что обнаруженный бактерицидный эффект является универсальным и не зависит от устойчиво-

сти протестированных микроорганизмов к антибиотикам [6, 8, 25, 30, 37, 42, 44, 47, 48, 68, 70, 71, 78, 79, 81, 83, 84].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Полученные результаты экспериментальных и теоретических исследований дали возможность обосновать выбор условий и режимов предварительной обработки поверхности изделий, компонентов покрытий. На их основании предложены технологические процессы формирования микро- и нанокomпозиционных слоев с высокими защитными (патенты РБ № 11928, 12809 и 19412), сенсорными (патенты РБ № 9272, № 15311) и антибактериальными (патенты РБ № 13256, 17017) свойствами. Разработанные покрытия и технологии их нанесения были успешно внедрены на предприятиях Республики Беларусь, Российской Федерации и Китайской Народной Республики.

На основании исследований определен оптимальный состав, конструкция покрытий и режимы технологического процесса плазмохимического модифицирования резинотехнических изделий (ТП 55271.001) на ОАО «Гомельский ЭМЗ», предприятиях ГО «Белорусская железная дорога», КУП «Горэлектротранспорт» с целью снижения их коэффициента трения (более чем в 4 раза) и набухания в среде топлива и масел. Показано, что нанесение на поверхность резинотехнического изделия разработанных покрытий увеличивает более чем в 3 раза ресурс работы резинометаллического сопряжения [3, 10, 12, 9, 18, 58, 75, 80].

Плазмохимическая технология (ТП 40011099.005) нанесения нанокomпозиционных вакуумных покрытий на основе ПАНИ эффективна при их использовании в качестве активных хеморезистивных слоев газовых сенсоров (ООО «РМТ», Нижний Новгород, РФ). Такие сенсоры имеют высокую чувствительность, низкое энергопотребление, линейность и быстродействие отклика ( $T_{10-90\%}=50$  с) на аммиак, как при постоянном, так и при переменном напряжении при концентрациях паров до 10 ppm [1, 15, 40, 49, 65].

Разработанный комплекс электронно-лучевого диспергирования, использующийся для нанесения функциональных микро- и нанокomпозиционных слоев, эффективно применяется не только в РБ, но и за рубежом. В КНР поставлено 3 комплекта электронно-лучевых диспергаторов [1, 2–6, 18–21, 75, 77, 79–84].

Спроектирован и создан программно-аппаратный комплекс «Капля-2», предназначенный для определения и технологического контроля степени активации, адгезионных свойств подложки, смачиваемости и поверхностной энергии наноразмерных слоев на основе полимерных, полупроводниковых и нанокomпозиционных тонкопленочных материалов путем измерения краевого угла смачивания в диапазоне от 1 до 180 град [62, 64, 67].

Разработаны технологические рекомендации по формированию нанокomпозиционных полимерных слоев, составы покрытий, на основе которых изготовлено и поставлено по контракту в КНР более 13000 единиц адсорбции-

онных газовых сенсоров с чувствительными слоями, нанесенными из активной газовой фазы [49, 65, 74, 79, 82].

Разработанные составы антибактериальных покрытий и технология их нанесения (ТП 40012203.108) использованы на НПО ООО «МЕДБИОТЕХ» для модифицирования изделий медицинского назначения (ТУ ВУ 100070211.044-2015 «Винты, пластина и фиксатор интрамедуллярный с антибактериальным покрытием»). Данные изделия успешно прошли весь комплекс приемочных технических и клинических испытаний, гигиенических экспертиз и было получено Регистрационное удостоверение № ИМ-7.102251 Министерства здравоохранения Республики Беларусь. Применение данных покрытий позволяет уменьшить риск возникновения имплант-ассоциированных инфекций и увеличить экспортный потенциал выпускаемой продукции. Кроме того, данная разработка включена в межгосударственную программу инновационного сотрудничества государственных участников СНГ на период до 2020 года. Планируемый бюджет программы 3 млн. долларов США [6, 8, 25, 37, 42, 44, 47, 71, 78, 79, 81, 83, 84].

Общий объем реализованной товарной и научно-технической наукоемкой продукции с использованием результатов диссертационной работы составляет около 180 000 долларов США.

Результаты, полученные в ходе выполнения представленной работы, были использованы для подготовки учебно-методических пособий, курса лекций по дисциплине «Наноматериалы и нанотехнологии», преподаваемого на механическом факультете УО БелГУТ, физическом факультете УО ГГУ имени Ф. Скорины [75, 76].

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Монография**

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

### **Статьи в журналах и рецензируемых периодических изданиях**

2. Рогачев, А.А. Морфологические особенности начальных стадий осаждения полимерных покрытий из активной газовой фазы на активированной поверхности / А.А. Рогачев // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 2. – С. 285–288.

3. Влияние условий и режимов формирования композиционных покрытий на основе полиуретана и политетрафторэтилена на их триботехнические характеристики и структуру / А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, О.А. Саркисов, А.А. Рогачев // Трение и износ. – 2005. – Т.26, № 1. – С. 43–47.

4. 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.

5. Морфология покрытий политетрафторэтилена, осажденных из активной газовой фазы, ее изменения при термообработке / А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.И. Егоров // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 7. – С. 1217–1219.

6. Морфология и молекулярная структура полиуретановых пленок, обработанных в плазме тлеющего разряда / О.А. Саркисов, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, Jiang Xiao-hong // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Том 74, № 6. – С. 785–789.

7. Лучников, П.А. Наноструктурные и морфологические свойства вакуумных фторполимерных пленок на кремнии / П.А. Лучников, А.А. Рогачев, А.П. Лучников // Нано- и микросистемная техника. – 2007. – № 10(87). – С.7–11.

8. Биосовместимые полимерные антибактериальные покрытия с пролонгированным высвобождением ципрофлоксацина / М.А. Ярмоленко, Д.В. Тапальский, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, А.И. Козлова // Антибиотики и химиотерапия. – 2007. – Том 52. – С. 3–7.

9. Structure and properties of nanocomposite polymer coatings / A. Rogachev, M. Yarmolenko, A.V. Rahachou, S. Tamulevičius, I. Prosycevas // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – 100 – P. 082042.

10. Петров, С.В. Модификация поверхности резинотехнических уплотнителей узлов трибосопряжений путем нанесения полимерных покрытий в вакууме / С.В. Петров, П.А. Лучников, А.А. Рогачев // Конструкции из композиционных материалов. – 2008. – №4. – С. 43–45.

11. Особенности структурообразования органических композиционных пленок на основе дифениламина при электронно-лучевом напылении / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.П. Лучников, А.В. Рогачев // Известия ВУЗов «Физика» – 2008. – Т. 51, № 11/3. – С. 124–129.

12. Structure and Tribological Properties of Polytetrafluoroethylene Nanocomposite Coatings Formed from Active Gas Phase / A. Rogachev, M. Yarmolenko, A.V. Rahachou, S. Tamulevičius, I. Prosycevas // Materials science. – 2008. – Vol. 14, № 1. – P. 40–43.

13. Лучников, П.А. Модификация поверхностного рельефа вакуумных фторполимерных пленок в процессе их роста направленной электронной обработкой / П.А. Лучников, А.П. Лучников, А.А. Рогачев // Известия ВУЗов «Физика» – 2008. – Т.51, № 11/3. – С. 145–148.

14. The structure and molecular orientation of polytetrafluoroethylene coatings deposited from active gas phase / Alexander A. Rogachev, Sigitas Tamulevičius, Alexander V. Rogachev, Maxim A. Yarmolenko, Igoris Prosycevas // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 255, №15. – P.6851–6856.

15. Особенности формирования и молекулярная структура композиционных покрытий на основе полианилина, осажденных из активной газовой фазы / А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, Д.Л. Горбачев // Журнал

прикладной химии. – 2009. – Т.82, № 9. – С. 1552–1558.

16. Буй, М.В. Моделирование процессов формирования адгезионных связей в полимерных пленочных структурах / М.В. Буй, А.П. Лучников, А.А. Рогачев // Научные технологии. – 2009. – №11. – С. 18–26.

17. Технологические особенности формирования вакуумных фторполимерных пленок в ВЧ-плазме и их структурные и электрические свойства / П.А. Лучников, А.А. Рогачев, А.С. Вишневский, А.П. Лучников, В.М. Березин // Научные технологии. – 2009. – №11. – С. 30–36.

18. Tribological properties of multilayered vacuum coating / A. Rogachou, A. Popov, D. Piliptsov, M. Yarmolenko, A. Rogachev, N. Fedosenko // Journal of Automation Mobile Robotics & Intelligent Systems. – 2009. – Vol. 3, № 4. – P. 115–117.

19. Влияние межмолекулярного взаимодействия на формирование конденсированных из газовой фазы органических соединений / В.Е. Агабеков, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко // Химический журнал Армении. – 2010. – Т.63, №1. – С. 19–26.

20. Рогачев, А.А. Особенности формирования наноразмерных фторполимерных пленок из газовой фазы на начальной стадии роста / А.А. Рогачев, П.А. Лучников, А.В. Рогачев // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2010. – №1. – С. 35–44.

21. Рогачев, А.А. Особенности роста и молекулярная структура покрытий политетрафторэтилена, осажденных из активной газовой фазы на активированную поверхность / А. А. Рогачев, М. А. Ярмоленко, А. В. Рогачев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 10. – С. 39–43.

22. Морфология и молекулярная структура наноразмерных композиционных плёнок на основе полиэтилена, осажденных из газовой фазы / А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, П.А. Лучников, М.А. Ярмоленко // Научные технологии. – 2011.– №2, (12). – С. 25–35.

23. A preparation of polyethylene coatings by pulse laser-assisted electron beam deposition / Zhubo Liu, A.V. Rogachev, Bing Zhou, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, D.L. Gorbachev, Xia ohong Jiang // Progress in Organic Coatings. – 2011. – № 72. – P. 321–324.

24. Структура, морфология и триботехнические характеристики композиционных покрытий на основе политетрафторэтилена и производных перилентетракарбоновой кислоты / Ж.Д. Чапанова, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А. Е. Соломянский, А.В. Рогачев, В.Е. Агабеков // Материалы, технологии и инструменты. – 2011.– Т. 16, № 3. – С. 31–36.

25. Плазмохимический синтез нанокomпозиционных биосовместимых покрытий, обладающих антибактериальным пролонгированным действием / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, Д.В. Тапальский, Д.Л. Горбачев, П.А. Лучников // Научные технологии. –2011. –№5 (12). – С. 26–34.

26. Плазмохимический синтез нанокomпозиционных плазмонных покрытий / А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, Д.Л. Горбачев // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. –

2011. – №6, (69). – С.110–117.

27. The feature of laser deposition of polymeric composite films from an active gas phase / Zhubo. Liu, A.V. Rogachev, Bing Zhou, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, D.L. Gorbachev, Xiaohong Jiang // *Key Engineering Materials*. – 2011. – № 480–481. – P. 30–35.

28. Molecular structure and optical properties of PTFE-based nanocomposite polymer–metal coatings / A.V. Rahachou, A.A. Rogachev, M.A. Yarmolenko, Jiang Xiao-Hong, Liu Zhu Bo // *Applied Surface Science*. – 2012. – № 258. – P. 1976–1980.

29. Синтез и морфология нанокпозиционных покрытий на основе оксида цинка и полиметилметакрилата, полученных электронно-лучевым диспергированием в условиях лазерного ассистирования / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, П.А. Лучников, Джубо Лиу // *Наноматериалы и наноструктуры – XXI век*. – 2012. – Т. 3, № 1. – С. 21–28.

30. Структура и свойства тонкопленочных композиционных покрытий на основе полигуанидинов, осаждаемых из газовой фазы / М.А. Ярмоленко, А. А. Рогачев, А.Е. Агабеков, А.В. Рогачев, А.А. Добыш, В. А. Тарасевич, Д.В. Тапальский // *Журнал прикладной химии*. – 2012. – Т.85, № 9. – С. 678–683.

31. Рогачев, А.А. Морфология и молекулярная структура полиэтиленовых покрытий, сформированных из активной газовой фазы / А.А. Рогачев, В.Е. Агабеков // *Вестник Государственного инженерного университета Армении. Серия химические и экологические технологии*. – 2012. – Вып. 15, № 1. – С. 26–35.

32. Electron-beam deposition of polyethylene composite coatings at various initiators and inhibitors / Zhubo Liu, A.A. Rogachev, Bing Zhou, M.A. Yarmolenko, A.V. Rogachev, D.L. Gorbachev and Xiaohong Jiang // *Polymer Engineering & Science*. – 2012. – Vol. 52, Issue 10. – P. 2134–2139.

33. Синтез нанокпозиционных покрытий на основе ZnO и ПММА методом электронно-лучевого диспергирования / Zhibo Liu, A.A. Rogachev, Bin Чжоу, М.А. Ярмоленко, А.В. Рогачев, Д.Л. Горбачев, Х.Н. Джанг // *Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: О.А. Ивашкевич (пред.) и др.]*. – Минск, 2012. – Вып. 8. – С. 80–85.

34. Рогачев, А. А. Особенности молекулярной структуры полиэтиленовых покрытий, сформированных из активной газовой фазы / А.А. Рогачев, В.Е. Агабеков // *Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.) и др.]*. – Минск, 2012. – Вып. 8. – С. 209–216.

35. Рогачев, А.А. Морфология и молекулярная структура композиционных покрытий ПЭ+ПТФЭ, сформированных из активной газовой фазы / А.А. Рогачев // *Наноматериалы и наноструктуры – XXI век*. – 2012. – Т. 3, № 3. – С. 7–15.

36. Formation of complex bis( $\beta$ -mercaptobenzothiazole)–zinc(II) films by pulsed laser deposition / Kejie Zhang, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, Bing Zhou, Xiaohong Jiang, Ruiqi Shen, Xiaoheng Liu // *Applied Surface Science*. – 2013. – № 273. – P. 836–840.

37. Morphology and structure of antibacterial nanocomposite organic-

polymer and metal-polymer coatings deposited from active gas phase / Alexander A. Rogachev, Maxim Yarmolenko, Alexander V. Rogachou, Dmitry Tapalski, Xiaoheng Liiu and Dmitry Gorbachev // RSC Adv. – 2013. – №3. – P.11226–11233.

38. Тонкопленочные композиты на основе полиэтилена с включением наночастиц меди / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, П.А. Лучников, Д.Л. Горбачев. // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56, №1/2. – С. 147–150.

39. Структура и морфология наноразмерных вакуумных покрытий на основе полиэтилена / А.А. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.В. Рогачев, П.А. Лучников, Д.Л. Горбачев, Лю Джу Бо // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56, №1/2. – С. 280–284..

40. Effects of polyvinyl chloride and aluminum trichloride on structure and property of polyaniline composite films by electron beam deposition / Zhubo. Liu, A.V. Rogachev, Bing Zhou, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, D.L. Gorbachev, Xiaohong Jiang // Polymer Engineering and Science. – 2013. – № 53(3). – P. 502–506.

41. Многослойные анизотропные пленки на основе азокрасителя бриллиантового желтого и органических полимеров / Ж.Д. Чапланова, А.А. Муравский, А.А. Рогачев, В.Е. Агабеков, Е.А. Грачева // Журнал прикладной спектроскопии. – 2013. – № 5. – С. 675–680.

42. Новое антибактериальное покрытие на основе смеси полиуретана с поли-L-лактидом / Д.В. Тапальский, Н.Ю. Бойцова, В.А. Осипов, А.А. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.В. Рогачев, Л.А. Марченко, Г.В. Бутовская, Л.П. Круль // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2013. – Т. 57 – №4. – С. 89–95.

43. Chemical composition, morphology and optical properties of zinc sulfide coatings deposited by low-energy electron beam evaporation / A.V. Ragachev, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, D.L. Gorbachev Bing Zhou // Applied Surface Science – 2014. – Vol. 303. – P. 23–29.

44. Структура и свойства тонких пленок поли-L-лактида / Л.А. Марченко, Г.В. Бутовская, А.А. Рогачев, Л.П. Круль // Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: О.А. Ивашкевич (пред.) и др.] – Минск, 2014. – Вып. 10. – С. 247–261.

45. Лучников, П.А. Фрактальность рельефа поверхности вакуумных полимерных пленок на основе 2С1-ППК / П.А. Лучников, А.А. Назаренко, А.А. Рогачев // Нелинейный мир – 2014. – Т.12, №1. – С. 64–67.

46. Features of the formation of nanoparticles based on copper in thin-layer systems/ A.V. Ragachev, Jiang Xiaohong, Liu Xiaoheng, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, D.L. Gorbachev, Zhubo Liu // Applied Surface Science – 2014. – Vol. 317. – P. 449–456.

47. Сегрегация наночастиц серебра в слоистых металл-полимерных гетероструктурах при термической обработке / П.А. Лучников, А.А. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.П. Лучников // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы. – 2014. – Вып. 2, (233). – С. 63–72.

48. Heat treatment impact on molecular structure of polymer-based silver

containing coatings deposited from the active gas phase / A.A. Rogachev, M.A. Yarmolenko, Xiaohong Jianga, A.V. Rogachev, Ruiqi Shen, Zhou Yingjie. // Progress in Organic Coatings. – 2015. – Vol. 81. – P. 80–86.

49. Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase / A.A. Rogachev, M.A. Yarmolenko, Jiang Xiaohong, Ruiqi Shen, P.A. Luchnikov, A.V. Rogachev // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 351. – P.811–818.

### Материалы конференций

50. Рогачев, А.А. Моделирование процессов роста полимерных покрытий из активной газовой фазы / А.А. Рогачев, В.Т.Гаврильчик, А.В. Рогачев // 3-й Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сб. мат.– Иваново: Ивановский гос. хим-техн. Университет. – Иваново, 2002. – Т. 2. – С. 263–267.

51. Влияние активации поверхности на морфологические особенности начальных стадий роста полимерных покрытий из активной газовой фазы / А.А. Рогачев, О.А. Саркисов, В. Т. Гаврильчик, А. В. Рогачев // Тонкие пленки в оптике и электронике, в 2 ч. Сборник докладов 14-го Международного симпозиума “Тонкие пленки в оптике и электронике”. – Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПЦ «Контраст», 2002.– Ч.1. – С. 99–103.

52. Рогачев А.А. Изучение особенностей роста тонких полимерных покрытий методом ССМ / А.А. Рогачев // 5-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: Сб. докл., 7-8 окт. 2002.– Минск.: БГУ, 2002.– С. 41–46.

53. Механизмы роста и структура вакуумных фторполимерных пленок / А. В. Рогачев А.П. Лучников, А.А. Рогачев, П.А. Лучников, М.А. Ярмоленко // Пленки – 2004. Материалы МНТК «Тонкие пленки и наноструктуры».– М.: МИРЭА, 2004.– Ч.2.– С. 84–89.

54. Структура двухслойной системы из термодинамически несовместимых полимеров / А.В. Рогачев, А.П. Лучников, М.В. Буй, А.А. Рогачев, М.А. Ярмоленко // Пленки – 2004. Материалы МНТК «Тонкие пленки и наноструктуры». –М.:МИРЭА, 2004.– Ч.1.– С. 105–110.

55. Рогачев, А.А. Расчет размерных характеристик островковых полимерных пленок / А.А. Рогачев // Материалы VIII Республиканской научной конференции студентов и аспирантов «Новые математические методы и компьютерные технологии в проектировании, производстве и научных исследованиях»– Гомель, Изд-во ГГУ им. Ф. Скорины, 2005.– С. 102–103.

56. Рогачев, А.А. Фрактальный анализ морфологии поверхности / А.А. Рогачев // Материалы IX Республиканской научной конференции студентов и аспирантов «Новые математические методы и компьютерные технологии в проектировании, производстве и научных исследованиях»– Гомель, Изд-во ГГУ им. Ф. Скорины, 2006.– С. 108–109

57. Лучников, П.А. Структурные и морфологические свойства наноразмерных фторполимерных пленок на стадии их роста из активной газовой фазы / П.А. Лучников, А.А. Рогачев, А.П. Лучников // Материалы МНТК «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», 25-28

октября 2005 г. – М.: МИРЭА. – 2006. – Ч. 1. – С. 112–121.

58. Rogachev, A.V. Plasmachemical modification of elastomeric materials: perfection of technology, property of surface layers / A.V. Rogachev, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev // 5 International Conference Plasma Physics and Plasma Technology. Contributed papers– Minsk, 2006. – P. 495–498.

59. Rogachev, A.A. Molecular structure of nanodimensional coatings of polytetrafluoroethylene, polyethylene and polypropylene formed from active gaseous phase / A.A. Rogachev // 5 International Conference Plasma Physics and Plasma Technology. Contributed papers. – Minsk, 2006. – P. 688–690.

60. Rogachev, A.A. Morphology and molecular structure of nanodimensional polymeric coatings deposited from active gaseous phase / A.A. Rogachev, M.A. Yarmolenko // CO-MAT-TECH 2006. 14th International Scientific Conference. Contributed papers. – Trnava, Slovakia, 2006. – P. 1089–1092.

61. Structure and properties of nanocomposite polymer coatings / A.V. Rogachev, A.I. Egorov, Jiang Xiao Hong, A.A. Rogachev, M.A. Yarmolenko // The 5th International Conference on Global research and Education «Inter-academia-2006», proceedings, Romania, Iasi. – 2006. – Vol. 1. – P. 244–247.

62. Rogachev, A.A. Peculiarities of PTFE coating growth on activated surfaces in gaseous phase / A.A. Rogachev // Inter-Academia for Yong Researcher Workshop-2007, proceedings. – Shizuoka University, Hamamatsu, Japan. – 2007. – P. 7–8.

63. Нано- и микрокомпозиционные покрытия: плазмохимический синтез, морфология, молекулярная структура / А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, Д.Л. Горбачев // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2007. – Т. 7, № 1. – С. 258–262.

64. Rogachev, A.A. Plasmachemical synthesis morphology and molecular structure of nanocomposite polymer-polymer and polymer-ceramic coatings / A.A. Rogachev, M. A. Yarmolenko, A.V. Rogachev // Physical and chemical principles of formation and modification of micro- and nanostructures FMMN-2008, Kharkiv, Proceeding. – Kharkiv, 2008. – P. 56–59.

65. П.А. Лучников, А.А. Рогачев, М.А. Ярмоленко А.П. Лучников, А.В. Рогачев. Эффективность применения вакуумных фторполимерных покрытий в узлах электронного приборостроения / П.А. Лучников, А.А. Рогачев, М.А. Ярмоленко А.П. Лучников, А.В. Рогачев // Материалы МНТК «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» INTERMATIC-2008. – М.: МИРЭА, 2008. – Т. 8, № 1. – С. 130–139.

66. Влияние молекулярного взаимодействия на формирование органических пленок сложного состава из газовой фазы / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.П. Лучников, А.В. Рогачев, Д.Л. Горбачев // Материалы МНТК «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» INTERMATIC-2008. – М.: МИРЭА, 2008. – С. 112–117.

67. Рогачев, А.А. Особенности зарождения и роста полифункциональных вакуумных фторполимерных покрытий из активной газовой фазы / А.А. Рогачев, П.А. Лучников, А.В. Рогачев // Материалы Международной научно-технической конференции "Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения", INTERMATIC – 2009, 7 - 11 декабря 2009 г.,

г. Москва. – М.: МИРЭА, 2009. – Ч. 3. – С. 28–37.

68. Особенности формирования в плазме нанокomпозиционных биосовместимых антибактериальных покрытий / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, Д.В. Тапальский, Д.Л. Горбачев, П.А. Лучников // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. / Под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова – М.: Энергоатомиздат, 2010 – Ч. 2. – С. 244–249.

69. Структура вакуумных композиционных наноразмерных плёнок на основе полимерной матрицы полиэтилена / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, П.А. Лучников // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения* / Под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова – М.: Энергоатомиздат, 2010. – Ч. 2. – С. 258–260.

70. Morphology and structure of antibacterial nanocomposite organic-polymer and metal-polymer coatings deposited from active gas phase / A.V. Rogachov, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, D.V. Tapalski, D.L. Gorbachev // *Proceedings 11<sup>th</sup> International Conference on Global Research and Education in Engineers for Better Life « Inter-Academia 2012»*, 27–30 August, 2012. – Budapest, Hungary, 2012. – P. 293–291.

71. Биосовместимые композиционные антибактериальные покрытия с пролонгированным высвобождением наночастиц серебра / Д.В. Тапальский, Н.Ю. Бойцова, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.А. Ситник // *Современные проблемы инфекционной патологии человека: сб. науч. тр. / под ред. Л. П. Титова и др.]*. – Минск: РНМБ, 2012. – Вып. 5. – С. 246–253.

72. Рогачев, А.А. Применение атомно-силовой микроскопии и поляризационной инфракрасной спектроскопии для анализа сверхтонких полимерных покрытий / А.А. Рогачев // *БелСЗМ-2012 сб. докл. X Междунар. конф. Минск, 13–16 ноября 2012 г.* / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова; редкол.: С.А. Чижик (пред.) и др. – Минск: Беларус. навука, 2012. – С. 179–184.

73. Кинетика воздействия пучка электронов и лазерного излучения на диспергируемый полимер в вакууме / А.В. Рогачев, П.А. Лучников, А.А. Рогачев, Лю Чжубо, М.А. Ярмоленко // *INTERMATIC – 2013: Материалы МНТК*. – М.: МИРЭА, 2013. – Ч. 2. – С. 174–177.

74. Рогачев, А.А. Структура и электрофизические свойства покрытий на основе полианилина и наночастиц серебра осажденных из активной газовой фазы / А.А. Рогачев, П.А. Лучников, А.М. Фролов // *Материалы Международной научно-технической конференции, 1 – 5 декабря 2014*. – М.: МИРЭА, 2014. – С. 108–111.

### **Прочие публикации**

75. Рогачев, А.А. Проектирование элементов и устройств технологических систем электронной техники / А.А. Рогачев // *Учебное пособие*. Е.Н. Ивашов, А.П. Лучников, А.С. Сигов, С.В. Степанчиков; под ред. чл.-корр РАН А.С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат. – 2008.– Гл. 11.– С. 185–191.

76. Федосенко, Н. Н. Практическое пособие Ионно-лучевые и корпускулярно-фотонные технологии / Н. Н. Федосенко, А. А. Рогачев, М. А. Ярмоленко; УО ГГУ им. Ф. Скорины. – Гомель, 2009. – 67 с.

77. Features of Polytetrafluoroethylene Coating Growth on Activated Surfaces from Gas Phase / A.A. Rogachev, S. Tamulevicius, A.V. Rogachev, I. Prosycevas and M. Andrulevicius // Interface Controlled Organic Thin Films / ed. H.-G. Rubahn.– Springer-Verlag Berlin.– 2009. – P. 85–91.

### Патенты

78. Способ обработки целлюлозосодержащего материала: пат. 9272 Респ. Беларусь, МПК7 D 21H 19/16 / А.В. Рогачев, А.И. Егоров, В.Т. Гаврильчик, А.А. Рогачев, В.П. Казаченко; заявитель Бел. гос. ун-т. тр-та. – № а20040121; заяв. 02.20.2004; опуб. 06.30.2007 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 3. – С. 78.

79. 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. 30.06.09 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 3. – С. 138.

80. Способ нанесения полимерного покрытия на резинотехническое изделие: пат. 12809 Респ. Беларусь, МПК C08J 7/00 C09D 175.04 / А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев; заявитель Гом. гос. ун-т. – № а 20060811 заяв. 31.07.2006; опуб. 28.02.2010 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 1. – С. 96.

81. Способ нанесения покрытия с антибактериальным действием на медицинское изделие на основе высокомолекулярного соединения: пат. 13256 Респ. Беларусь, МПК C 08J 7/00, A 61L 27/00, A 61L 29/00 / А.В. Рогачев, Д.В. Тапальский, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.И. Козлова; заявитель Гом. гос. университет. – заявл. 06.10.2010 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 3. – С. 86.

82. Способ электронно-лучевого формирования электропроводящего полианилинового покрытия: пат. 15311 Респ. Беларусь, МПК H 01B 1/12, C 23C 14/30, C 08G 73/00, C 23C 14/12 / А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, Д.Л. Горбачев; заявитель Гом. гос. ун-т. – № а 20100456; заявл. 23.03.10; опубл. 28.02.12 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 1. – С. 162.

83. Способ придания антибактериальных свойств изделию медицинского назначения: пат. 17017 Респ. Беларусь, МПК A 61L 27/44, A 61L 17/14, A 61K 31/79, A 61K 33/38 / А.В. Рогачев, Д.В. Тапальский, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, О.А. Ярмоленко, Н.Ю. Бойцова; заявитель Гом. гос. ун-т. – № а 20101757; заявл. 06.12.10; опубл. 30.08.12 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2013. – № 2. – С. 62.

84. Способ формирования композиционного металлсодержащего покрытия: пат 19412. Респ. Беларусь, МПК C 23C 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.

Рагачоў Аляксандр Аляксандравіч

**Функцыянальныя нанопамерныя кампазіцыйныя пакрыцці на аснове прадуктаў электронна-прамянёвага дыспергіравання палімераў**

**Ключавыя словы:** нанакампазіцыйнае пакрыццё на аснове палімераў, электронна-прамянёвае дыспергіраванне, адсорбцыя, актывацыя, марфалогія, структура, ахоўныя, сэнсарныя і антыбактэрыяльныя ўласцівасці, памерныя эфекты.

**Мэты работы:** распрацоўка фізіка-хімічных асноў і тэхналагічных прынцыпаў фарміравання мікра- і нанопамерных аднакампанентных і кампазіцыйных пакрыццяў з зададзенымі электрафізічнымі, ахоўвальнымі, антыбактэрыяльнымі і сэнсарнымі ўласцівасцямі на аснове прадуктаў электронна-прамянёвага дыспергіравання палімераў.

**Метады даследавання і выкарыстаная апаратура:** атамна-сілавая, прасвечваючая і сканіруючая электронная мікраскапія; фрактальны аналіз; метады палярызацыйнай ІК-Фур'е спектраскапіі шматразова парушанага поўнага ўнутранага адлюстравання, імпеданснай і рэнтгенаўскай фотаэлектроннай спектраскапіі, а таксама стандартныя і арыгінальныя метадыкі даследавання сэнсарных, антыбактэрыяльных і ахоўвальных уласцівасцей пакрыццяў.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна:** устаноўлены структурна-марфалагічныя заканамернасці росту аднакампанентных і кампазіцыйных пакрыццяў, асаджаных з газафазных прадуктаў электронна-прамянёвага дыспергіравання палімераў, якія прымяняюцца для надання паверхням новых функцыянальных уласцівасцей. Упершыню ўстаноўлены кінетычныя заканамернасці, механізмы зараджэння і росту фарміруемых пакрыццяў, іх структурныя, марфалагічныя і арыентацыйныя параметры ў залежнасці ад умоў і рэжымаў атрымання.

**Ступень выкарыстання:** атрыманыя вынікі далі магчымасць абгрунтаваць выбар умоў і рэжымаў папярэдняй апрацоўкі паверхні вырабаў, кампанентаў пакрыццяў. Распрацаваны комплекс электронна-прамянёвага дыспергіравання, які выкарыстоўваецца для нанясення мікра- і нанакампазіцыйных пластоў, эфектыўна прымяняецца не толькі ў РБ, але і ў КНР, куды пастаўлены 3 камплекты электронна-прамянёвых дыспергатораў. Сумесна з НВА ОАА «МЕДБІЯТЭХ» распрацавана ТУ ВУ 100070211.044-2015 «Вінты, пласціна і фіксатар інтрамедулярны з антыбактэрыяльным пакрыццём», зарэгістраванае Міністэрствам аховы здароўя Рэспублікі Беларусь (№ ІМ-7.102251). Агульны аб'ём рэалізаванай таварнай і навукова-тэхнічнай навукаёмкай прадукцыі з выкарыстаннем вынікаў дысертацыйнай работы складае каля 180 000 даляраў ЗША.

**Галіна выкарыстання:** машына- і прыборабудаванне, транспарт, электроніка, медыцына.

## РЕЗЮМЕ

Рогачев Александр Александрович

### **Функциональные наноразмерные композиционные покрытия на основе продуктов электронно-лучевого диспергирования полимеров**

**Ключевые слова:** наноконпозиционное покрытие на основе полимеров, электронно-лучевое диспергирование, адсорбция, активация, морфология, структура, защитные, сенсорные и антибактериальные свойства, размерные эффекты.

**Цели работы:** разработка физико-химических основ и технологических принципов формирования микро- и наноразмерных однокомпонентных и композиционных покрытий с заданными защитными, электрофизическими, сенсорными и антибактериальными свойствами на основе продуктов электронно-лучевого диспергирования полимеров.

**Методы исследования и использованная аппаратура:** атомно-силовая, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия; фрактальный анализ; методы поляризационной ИК-Фурье спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения, импедансной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также стандартные и оригинальные методики исследования сенсорных, антибактериальных и защитных свойств покрытий.

**Полученные результаты и их новизна:** установлены структурно-морфологические закономерности роста однокомпонентных и композиционных покрытий, осаждённых из газофазных продуктов электронно-лучевого диспергирования полимеров, применяемых для придания поверхностям новых функциональных свойств. Впервые установлены кинетические закономерности, механизмы зарождения и роста формируемых покрытий, их структурные, морфологические и ориентационные параметры в зависимости от условий и режимов получения.

**Степень использования:** полученные результаты дали возможность обосновать выбор условий и режимов предварительной обработки поверхности изделий, компонентов покрытий. Разработанный комплекс электронно-лучевого диспергирования, использующийся для нанесения микро- и наноконпозиционных слоев эффективно применяется не только в РБ, в КНР поставлено 3 комплекта электронно-лучевых диспергаторов. Совместно с НПО ООО «МЕДБИОТЕХ» разработано ТУ ВУ 100070211.044-2015 «Винты, пластина и фиксатор интрамедуллярный с антибактериальным покрытием», зарегистрированное Министерством здравоохранения Республики Беларусь (№ ИМ-7.102251). Общий объем реализованной товарной и научно-технической продукции с использованием результатов диссертационной работы составляет около 180 000 долларов США.

**Область применения:** машино- и приборостроение, транспорт, электроника, медицина.

## SUMMARY

Rogachev Alexander Alexandrovich

### **Functional nanosized composite coatings from electron-beam dispersed products of polymers**

**Key words:** nanocomposite polymer-based coating, electron-beam dispersion, adsorption, activation, morphology, structure, protective, sensor and antibacterial properties, size effects.

**Aim of the work:** development of physico-chemical fundamentals and technological principles of micro- and nanosized one-component and composite coatings formation with the given protective, electrophysical, sensor and antibacterial properties based on products of electron-beam dispersion of polymers.

**Research methods and used equipments:** atomic force, transmission and scanning electron microscopy; fractal analysis; methods of polarized Fourier transform infrared spectroscopy in a mode of the attenuated total reflection, impedance and X-ray photoelectron spectroscopy, as well as standard and original research methods of sensor, antibacterial and protective properties of coatings.

**Obtained results and their novelty:** structural and morphological regularities of growth of one-component and composite coatings deposited from gas phase products of electron-beam dispersion of polymers used for the attachment of new functional properties to the coatings were determined. Kinetic regularities, mechanisms of creation and growth of formed coatings, its structural, morphological and orientational characteristics depending on the conditions and the mode of acquisition were determined for the first time.

**Extent of use:** the acquired results gave the possibility to validate the choice of conditions and modes of pre-treatment of products coating, coatings components. The developed complex of electron-beam dispersion applied used for the deposition of micro- and nanocomposite coatings effectively used not only in Republic of Belarus, but also in PRC 3 complexes of electron-beam dispersants were delivered. TY BY 100070211.044-2015 «Screws, plate and intramedullary fixer with antibacterial coating» was jointly developed with SPA Ltd. «MED-BIOTECH» and registered by the Ministry of Health of Republic of Belarus (№ ИМ-7.102251). The total amount of the realized commercial and scientific and technical products with use of the results of dissertation work is about 180 000 US dollars.

**Application area:** mechanical engineering and instrumentation, transportation industry, electronics and medicine.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Подписано в печать 02.03.2016 г. Формат бумаги 60x84 1/16

Бумага офсетная №1. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 2,75. Тираж 60 экз. Заказ № 46

