

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
им. В.А. БЕЛОГО НАН БЕЛАРУСИ**

УДК 539.2:678.07–416

Лю Чжубо

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ
ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ И НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА
ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,
ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности – 01.04.07 физика конденсированного состояния

Гомель, 2013

Работа выполнена в учреждении образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Научные руководители: Рогачев Александр Владимирович
доктор химических наук, профессор,
член- корреспондент НАН Беларуси,
ректор учреждения образования «Гомельский
государственный университет имени Франциска
Скорины»

Официальные оппоненты:

Оппонирующая организация:

Защита состоится «__» _____ 2013 г. в _____ часов заседании совета по защите диссертаций Д 01.14.01 в ИММС НАН Беларуси по адресу: ул. Кирова, д. 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь.
E-mail: mpri@mail.ru, тел.: (0232) 71-91-04, факс: (0232) 77-52-11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси.

Автореферат разослан «__» _____ 2013 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций

Н.Б. Ростанина

Краткое введение. Одним из быстро развивающихся направлений исследований является синтез и изучение свойств нанокomпозиционных покрытий на основе полимеров. Данные материалы обладают уникальными физико-химическими свойствами и широко применяются при решении ряда сложных технических задач. В частности, при разработке функциональных элементов сенсорных устройств, поверхностного модифицирования материалов с целью придания им специальных (бактерицидных, оптических, электромагнитных и др. свойств). При этом полимерная матрица сообщает формируемому композиционному слою не только нужные физико-механические и технологические характеристики: эластичность, химическую стойкость, гидрофобность или гидрофильность, обрабатываемость и др., но и в результате взаимодействия с наночастицами наполнителя обеспечивает их стабилизацию, заданное распределение по поверхности и толщине слоя, специфические свойства, появляющиеся при формировании межфазных слоев, образовании физических или химических связей полимер-наполнитель.

Тонкие покрытия полимеров могут быть получены различными методами, в числе которых наиболее перспективны плазмохимические, процессы осаждения из газовой фазы. Особый научный и практический интерес представляют методы, в которых активная газовая фаза генерируется в результате воздействия в вакууме на полимер концентрированного потока энергии (потока электронов, ионов, лазерного излучения). Введение в этот поток известными и хорошо разработанными методами атомов наполнителя позволяет формировать нанокomпозиционные слои практически любого состава. При этом процесс синтеза осуществляется без участия промежуточных технологических сред (растворителя), в условиях высокой химической активности продуктов диспергирования полимера, паров наполнителя, регулирование которой возможно путем изменения условий и режимов генерации газовой фазы, введением в ее состав веществ, инициирующих или подавляющих активность, изменением условий осаждения летучих частиц на поверхности. Очевидно, что наиболее эффективные технологические решения, направленные на формирование тонкопленочных систем с высокими свойствами, могут быть получены только при проведении комплексных исследований протекающих на всех стадиях физико-химических процессов.

В связи с этим изучение закономерностей синтеза нанокomпозиционных покрытий на основе полимеров, изучение их молекулярной структуры, морфологии, разработка на основе полученных данных методов управления структурой и свойства тонкопленочных систем является актуальной задачей.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа

выполнялась в рамках Государственных программ ориентированных фундаментальных исследований и Республиканских научно-технических программ: ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Полимеры и композиты» (задание 2.37 от «1» января 2011 г., ГР 20112842, 2011-2013 гг.), ГПНИ «Химические технологии и материалы» (задание 2.49 от «1» января 2011 г., ГР 20110000, 2011-2013 гг.), ГПНИ «Функциональные машиностроительные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии» (задание 2.3.11.2 от «1» января 2011 г., ГР 20112327, 2011-2013 гг.). Тема работы соответствует «Перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011-2015 годы» (Постановление СМ РБ от 19.04. 2010 г., № 585): направленный синтез новых функциональных химических соединений и исследование зависимостей «структура–свойства», супрамолекулярные, гибридные и молекулярно-организованные вещества и материалы на их основе, процессы полимеризации, структура и физико-химические свойства синтетических и природных полимеров; новые композиционные материалы на основе металлов, керамики и углерода, нано- и микроструктурированные материалы и способы их синтеза, нанотехнологии, моделирование и создание адаптивных материалов. Ряд результатов получен при выполнении задания «Разработка методов формирования и исследование свойств нанокomпозиционных, легированных органических и неорганических покрытий из активной газовой фазы» Программы Белорусско-Китайского научно-технического сотрудничества на 2011 - 2012 г.

Цель и задачи исследования. Целью работы является изучение закономерностей синтеза из активной газовой фазы нанокomпозиционных покрытий на основе полиэтилена, полиметилметакрилата, изучение зависимости их молекулярной структуры, морфологии от условий и режимов диспергирования, разработка на основе полученных результатов технологических методов управления структурой и свойствами тонкопленочных систем.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучить особенности процесса формирования методом электронно-лучевого диспергирования однокomпонентных и легированных металлсодержащими (хлоридом алюминия, нитридом серебра, ацетатом цинка) и низкомолекулярными органическими соединениями (перекисью бензоила, дифениламино, гидрохиноном) покрытий на основе полиэтилена, полиметилметакрилата.

2. Определить закономерности влияния лазерного ассистирования на стадии генерации активной газовой фазы электроннолучевым диспергированием и термообработки на молекулярную структуру и морфологию однокomпонентных и нанокomпозиционных покрытий.

3. Сформулировать и обосновать механизм формирования однокомпонентных и нанокomпозиционных покрытий на основе полиэтилена из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием при различных условиях.

4. Изучить возможность функционального легирования полимерных покрытий (на примере полиметилметакрилата, полианилина, поливинилхлорида) в процессе их осаждения из активной газовой фазы.

5. Установить основные технологические приемы управления молекулярной структурой нанокomпозиционных покрытий на основе ПЭ и ПММА.

Объектом исследования являются однокомпонентные и нанокomпозиционные покрытия на основе ПЭ и ПММА, осаждаемые из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием.

Предмет исследования – молекулярная структура, морфология покрытий, их зависимость от природы наполнителя, условий и режимов генерации активной газовой фазы.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Зависимости молекулярной структуры и морфологии однокомпонентных и нанокomпозиционных покрытий на основе полиэтилена от поверхностной энергии подложки, лазерного ассистирования при электронно-лучевом диспергировании, температуры отжига, включающие:

- увеличение размера зерен образований ПЭ, их объема и шероховатости при осаждении на подложку, имеющей более высокую поверхностную энергию;

- увеличение степени кристалличности покрытий (на 35%), уменьшение молекулярной разветвленности при осаждении покрытий в условиях воздействия на зону электроннолучевого диспергирования лазерного излучения;

- закономерности влияния хлорида алюминия при его введении в покрытие ПЭ в составе продуктов диспергирования на морфологию и структуру, проявляющиеся в снижении в 4...5 раз шероховатости, образовании мелкозернистой структуры, возрастании транс-виниленовой и винилиденовой ненасыщенности.

2. Морфологические особенности и структура нанокomпозиционных покрытий на основе солей металла и полиэтилена, влияние на них лазерного ассистирования, термообработки. При формировании покрытий в условиях лазерного ассистирования электронно-лучевого диспергирования более активно протекают процессы образования наночастиц серебра, которые при последующем отжиге оказывают автокаталитическое влияние на процессы разложения соли. Структура поверхностного слоя синтезируемых покрытий характеризуется шероховатостью с высотой микровыступов 40...100 нм, практически не зависящей от условий генерации активной газовой фазы. Термообработка приводит к формированию более однородной структуры с меньшей высотой выступов. Лазерное ассистирующее воздействие при электронно-лучевом диспергировании смеси порошков ацетата цинка и ПЭ инициирует разложение соли цинка и образование наностержней оксида

цинка в покрытии ПЭ.

3. Обоснованный на основании анализа экспериментальных данных механизм синтеза покрытий на основе полиэтилена из продуктов электроннолучевого диспергирования, предполагающий адсорбцию молекулярных фрагментов диспергирования и одновременное протекание на поверхности процессов свободно-радикальной и ионно-молекулярной полимеризации.

4. Экспериментальное обоснование на примере полимерных покрытий полиметилметакрилата, полианилина, поливинилхлорида возможности их функционального легирования в процессе осаждения из активной газовой фазы. Для покрытий, сформированных в процессе электронно-лучевого диспергирования смесей порошков ПММА и AgNO_3 или $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в условиях лазерного ассилирующего воздействия и при последующей термообработке, характерно наличие интенсивного плазмонного поглощения. Введение хлористого алюминия в основания эмеральдина заметно повышает проводимость композиционных покрытий AlCl_3 -ПАНИ. Для покрытий ПВХ- AlCl_3 -ПАНИ допирующие влияние AlCl_3 неэффективно.

5. Технологические методы и приемы управления молекулярной структуры и морфологией нанокomпозиционных покрытий на основе ПЭ и ПММА, включающие использование ассилирующего влияния лазерного излучения на стадии генерации газовой фазы электроннолучевым диспергированием, выбор природы модифицирующего вещества, параметров термообработки. Условия и режимы осаждения нанокomпозиционных покрытий на основе полимеров, перспективных при их использовании в качестве активных сенсорных элементов.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследований, проведения экспериментов, анализе экспериментальных результатов, подготовке докладов и публикаций [1-А – 13-А]. Автором самостоятельно разработаны и реализованы средствами анализа в проведении исследований топографии, фазового контраста методами атомно-силовой микроскопии и УФ-Вид спектра [4-А – 6-А, 8-А, 9-А, 11-А], изучено влияние лазерного стимулирования на особенности морфологии и молекулярные структуры слоя полиэтилена при различных подложках, их зависимость от поверхностной энергии подложек [4-А, 5-А, 8-А, 13-А].

Апробация результатов диссертации. Основные результаты исследований были представлены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: “2011 International Conference on Advanced Materials and Computer Science (ICAMCS 2011)” (Китай, 2010), “Международной научно-технической конференции ПОЛИКОМТРИБ-2011” (Гомель, 2011), “Международная научная конференция «ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ»” (Гомель, 2011), “Свиридовские чтения-2012” (Минск, 2012), “Международной научно-технической конференции «РЕАКТИВ-2012»” (Минск, 2012).

Опубликованность результатов. По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликованы 13 научные работы, в том числе 8 статьи в научных журналах, 1 статья в сборниках материалов конференций, 3 тезисов докладов на конференциях, 1 патентная заявка. Общее количество опубликованных страниц – 51.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных литературных источников и приложений. Полный объем диссертации составляет 122 страницы, включая 49 рисунков на 43 страницах и 24 таблиц. Приложение размещено на 2 страницах. Список использованных литературных источников составляет 166 наименований на 12 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дан анализ основных методологических подходов к формированию нанокomпозиционных тонких покрытий на основе полимеров, обоснованы актуальность и новизна планируемых исследований.

Первая глава работы посвящена рассмотрению основных закономерностей формирования тонких полимерных покрытий в вакууме. В числе методов, представляющих научный и практический интерес, отмечены радиочастотное распыление, пиролиз, ионное распыление, химическое осаждение из газовой фазы, лазерное и электроннолучевое диспергирование. На основании анализа особенностей реализации данных методов, их достоинств и недостатков сделан вывод о высокой перспективности методов осаждения из активной газовой фазы, генерируемой электроннолучевым или лазерным диспергированием.

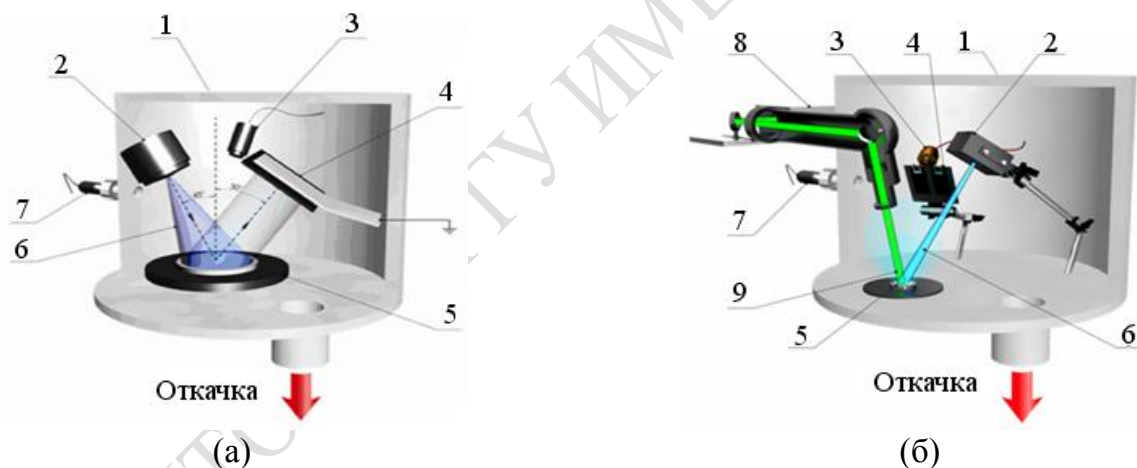
Отмечено, что осаждение тонких нанокomпозиционных покрытий имеет существенные особенности, обусловленные, прежде всего, необходимостью учета химических изменений, проявляющихся при введении легирующих элементов или их соединений в полимерную матрицу. Хорошо разработанные растворные методы имеют свои ограничения по выбору природы полимерной матрицы (полимер должен растворяться в жидкой среде) и составу ингредиентов-наполнителя композиционного материала. Изучаемый в настоящей работе метод электроннолучевого диспергирования является универсальным, позволяет формировать покрытия различного состава и, что особенно важно, изменять достаточно простыми технологическими методами в широких пределах состав и структуру осаждаемых слоев.

Проведен анализ технологических и физико-химических особенностей формирования нанокomпозитов на основе полиолефинов. Одной из важнейших проблем при формировании таких систем является достижение высокой прочности адгезионного соединения наполнителя с полимерной матрицей. В качестве одного из эффективных разработанных методов повышения межфазного взаимодействия,

регулирования надмолекулярной структуры отмечена прививка различных полярных функциональных групп. Данный метод перспективен и при формировании из активной газовой фазы наноконпозиционных покрытий на основе полиэтилена.

В качестве наиболее важных задач отмечено изучение особенностей формирования методом электронно-лучевого диспергирования однокомпонентных и легированных покрытий на основе полиэтилена, полиметилметакрилата, определение закономерностей влияния лазерного ассистирования на стадии электроннолучевого диспергирования и термообработки сформированных покрытий на молекулярную структуру и морфологию однокомпонентных и наноконпозиционных покрытий. Научный интерес представляет обоснование механизма формирования однокомпонентных и легированных покрытий на основе полиэтилена и изучение возможности функционального легирования полимерных покрытий (на примере полиметилметакрилата, полианилина, поливинилхлорида) в процессе их осаждения из активной газовой фазы.

Во второй главе изложены объекты и методики исследования. Схемы нанесения полимерных и композиционных покрытий электронно-лучевым диспергированием при отсутствии и в условиях лазерного ассистирующего воздействия представлены на рисунке 1.



- 1 – вакуумный камер; 2 – электронно-лучевой испаритель; 3 – кварцевый измеритель толщины; 4 – подложка; 5 – тигель с мишенью; 6 – электронный луч; 7 – ионизационный манометр; 8 – лазер; 9 – расфокусированный лазерный луч

Рисунок 1 – Схема нанесения покрытий без лазерного ассистирования (ЭЛД) (а) и в условиях лазерного ассистирования (ИЛА-ЭЛД) (б)

В качестве источника электронов использовался электронно-лучевой прожектор с катодом прямого накала, позволяющий формировать пучки с плотностью тока $I = 50 \div 500 \text{ А/см}^2$, энергией частиц $E = 800 \div 1600 \text{ эВ}$, площадью пятна $S = (1 \div 5) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Расстояние от электронной пушки до мишени составляло 150 мм, а от мишени до подложки – 120 мм. Расположение подложки осуществляли на основании пространственной диаграммы распределения продуктов электронно-

лучевого диспергирования, что позволяло осаждать полимерные слои, характеризующиеся высокой равномерностью, а в случае композиционных слоев – с высокой однородностью состава по толщине.

В качестве источника лазерного излучения применялся лазер L-2137U+HG-5, позволяющий осуществлять перестройку длины волны лазерного излучения от инфракрасного до ультрафиолетового диапазона. Частота импульсов составляет 10 Гц, длительность импульса ~ 6 нс. Диаметр пятна лазерного луча при электронно-лучевом формировании полимерного слоя в условиях лазерного ассистирования равен диаметру зоны электронно-лучевого воздействия (6 мм). В работе было рассмотрено влияние лазерного излучения длиной волн $\lambda = 532$ и 266 нм на структуру формируемых полимерных покрытий. Значение энергии лазерного излучения в импульсе для этих значений длин волн – 431 мДж и 117 мДж соответственно.

Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па.

Эффективную массовую толщину формируемых покрытий контролировали непосредственно в процессе нанесения с помощью кварцевого измерителя толщины (КИТ), размещаемого вблизи подложки. Толщина рассматриваемых в работе покрытий не превышала 1 мкм. Сравнительному анализу подвергались покрытия с одинаковым значением эффективной толщины.

В качестве материалов мишени были использованы порошки ПЭВД (ГОСТ 16337-77, марка 16803-070), ПММА (Дакрил 2М), ПВХ (ГОСТ 14039-78), а также ПАНИ (основание эмеральдина, $M_w=5000$ (Aldrich)). В качестве низкомолекулярных соединений при осаждении композиционных слоев были выбраны: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (ГОСТ 3759-75), перекись бензоила (ГОСТ 14888-78), гидрохинон (ГОСТ 19627-74), дифениламин (ГОСТ 194-80), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (ГОСТ 5823-78) и $AgNO_3$ (ГОСТ 1277-75). Композиционные мишени представляли собой однородные механические смеси исходных компонент взятых в различном массовом соотношении и подвергнутых смешению в вибротельнице.

Подложками служили полированные пластины монокристалла кремния (при проведении исследований морфологии), кварцы (оптических исследований в видимой области), NaCl и пленки металлизированного лавсана (ИК-исследований на пропускание и методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) соответственно). В ряде случаев на поверхность подложек наносили подслоем политетрафторэтилена (ПТФЭ) с эффективной толщиной – 100 нм, характеризующийся высокой однородностью по толщине и сплошностью.

Исследование структуры полимерных покрытий осуществляли методом ИК Фурье-спектроскопии на спектрофотометре Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Germany) с помощью приставки МНПВО фирмы «Carl Zeiss, Germany». В качестве отражающего кристалла использовали пластину из KRS-5 в форме параллелограмма

однократного прохождения с 14-ю отражениями и углом $\Theta=45^\circ$.

При проведении ИК анализа покрытий на основе ПЭ в качестве полосы внутреннего стандарта использовалась полоса с максимумом при 1464 см^{-1} (деформационные колебания C–H в $-\text{CH}_2-$), применение которой для покрытий толщиной $< 1 \text{ мкм}$ ранее было обосновано. Упорядоченность полиэтиленового слоя оценивали по соотношению значений оптических плотностей полос D_{1471}/D_{1464} .

Исследования спектра поглощения композиционных покрытий в видимой области проводили с помощью УФ-Вид спектрофотометра Cary-50 (Varian). Значение ширины запрещенной зоны устанавливали на основании оптических спектров поглощения экстраполяцией линейной части спектральной зависимости квадрата коэффициента поглощения $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ к оси энергии фотонов.

Отжиг сформированных покрытий осуществляли на атмосфере воздуха в течение 1 часа.

Исследование морфологии покрытия осуществляли с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO, в котором реализована схема сканирования образцом. В качестве зондов использовались кремниевые кантилеверы серии NSG11S с типичной силовой константой $5,5 \text{ Н/м}$ и резонансной частотой 220 кГц . Количественная обработка АСМ-изображения сформированных покрытий проводилась с помощью программ Nova и Gwyddion.

Абсорбционную активность подложек и сформированных слоев определяли путем расчета поверхностной энергии и их составляющих в соответствии с основными положениями теории Wan C.J.Oss.

Проводимость сформированных покрытий исследовали на прецизионном анализаторе HP4156B (Hewlett-Packard, США) по стандартной двухзондовой методике.

Третья глава посвящена изучению особенностей морфологии и структуры однокомпонентных и композиционных покрытий на основе ПЭ, осажденных из активной газовой фазы на подложки различной природы, в условиях лазерного ассистирующего воздействия на диспергируемую потоком электронов мишень и в отсутствие подобного ассистирующего воздействия.

Установлено, что при лазерном стимулированном действии ($\lambda = 532 \text{ нм}$) осаждаются покрытия ПЭ с более высокой (на 35%) степенью упорядоченности и низкой степенью разветвленности. Увеличение упорядоченности и уменьшение разветвленности покрытий ПЭ наблюдалось и при их осаждении на кремний с подслоем ПТФЭ в условиях лазерного ассистирующего воздействия на диспергируемую электронным потоком мишень и без него (таблица 1).

Покрытия, сформированные в процессе электронно-лучевого диспергирования смеси ПЭ+ AlCl_3 (соотношение компонент 2:1) без лазерного ассистирования, характеризуются более высокой разветвленностью, также уменьшением винила ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) и упорядоченности в сравнении с покрытием ПЭ, сформированным без

лазерного ассистирования (таблица 1).

Таблица 1 - Относительные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектре покрытий ПЭ и ПЭ+AlCl₃, осажденных в условии лазерного ассистирования (ИЛА-ЭЛД) и без него (ЭЛД)

Подложки	Метод формирования покрытий	ПЭ/ПЭ+AlCl ₃				
		D ₁₄₇₃ /D ₁₄₆₄	D ₁₃₇₈ /D ₁₄₆₄ (CH ₃)	D ₉₆₅ /D ₁₄₆₄ (-CH=CH-)	D ₉₀₈ /D ₁₄₆₄ (-CH=CH ₂)	D ₈₈₉ /D ₁₄₆₄ (>C=CH ₂)
Кремний	ЭЛД	0,37/0,32	0,29/0,43	0,14/0,14	0,21/0,07	0,06/0,06
Кремний	ИЛА-ЭЛД	0,5/0,46	0,28/0,39	0,11/0,09	0,13/0,05	0,06/0,03
Подслой ПТФЭ	ЭЛД	0,52/0,34	0,22/0,36	0,13/0,12	0,17/0,09	0,03/0,06
Подслой ПТФЭ	ИЛА-ЭЛД	0,66/0,49	0,16/0,32	0,1/0,08	0,14/0,05	0,02/0,03

При осаждении на подложку под слоем ПТФЭ покрытие ПЭ+AlCl₃ имеет более высокую упорядоченность в сравнении с покрытием ПЭ+AlCl₃, осажденным на кремниевую подложку. Воздействие лазерного излучения оказывает заметное влияние на степень разветвленности и упорядоченности формируемого слоя ПЭ, как без использования хлористого алюминия, так с его использованием; лазерное ассистирующее влияние проявляется в увеличении степени упорядоченности и некотором уменьшении разветвленности полимерных макромолекул.

Определена поверхностная морфология покрытий на основе полиэтилена и композиционных покрытий на основе хлорида алюминия и полиэтилена. Установлены особенности влияния на параметры морфологии покрытий поверхностной энергии подложки, лазерного ассистирования при электронно-лучевом диспергировании (таблица 2).

Таблица 2- Параметры морфологии покрытий ПЭ и ПЭ+AlCl₃, полученных ИЛА-ЭЛД и ЭЛД

Статистические величины	ПЭ/ПЭ+AlCl ₃			
	без лазерной обработки		в условиях лазерного ассистирования	
	Чистый кремний	Подслой ПТФЭ	Чистый кремний	Подслой ПТФЭ
Поверхностная энергия подложки, (мДж/м ²)	63.5	20	63.5	20
Среднее значение по Z (нм)	28,3/6,98	23,1/9,64	37/6,95	20,8/10,48
Шероховатость Ra (нм)	7,0/2,7	5,9/1,5	7,8/2,0	4,6/2,3
Средний размер зерна (нм)	108/87	108/100	170/161	140/140

Видно, что с возрастанием поверхностной энергии подложки увеличиваются среднее значение по Z и шероховатость структурных образований ПЭ. При лазерном ассистировании процесса диспергирования проявляется более выраженная зависимость параметров структурообразования от значения поверхностной энергии подложки. В частности, установлено формирование слоев с большим размером зерна.

При осаждении покрытий в процессе электронно-лучевого диспергирования смеси порошков ПЭ и хлорида алюминия на подложке с более высокой поверхностной энергией повышается дисперсность структурных образований. При введении в покрытие ПЭ продуктов диспергирования $AlCl_3$ как при лазерном ассистировании, так и без него регистрируется снижение в 4...5 раз шероховатости, образуется мелкозернистая структура.

Проведен анализ возможных механизмов влияния лазерного ассистирующего воздействия на кинетику электронно-лучевого диспергирования и структуру осаждаемых слоев. В качестве основных факторов отмечено тепловое воздействие, являющееся основным при обработке длинноволновым излучением, фотохимическая активация, фотоэлектронная эмиссия. Последний процесс при электроннолучевом диспергировании влияет на зарядку поверхностного слоя и, в конечном счете, на энергию электронов. Для лазерного ассистирования процесса электронно-лучевого диспергирования предложена модель и получено выражение, описывающее зависимость роста покрытия от лазерной обработки зоны диспергирования при различных подложках и введении в полимерную мишень различных солей металлов. Совместный анализ результатов ИК-спектроскопии и исследования морфологии покрытий, сформированных в условиях лазерного ассистирующего воздействия, показывает, что основное влияние лазерной обработки на полимерный материал сводится к образованию более низкомолекулярных продуктов диспергирования, характеризующихся высокой адсорбционной активностью на подложке.

Определены особенности влияния условий нанесения и термообработки покрытий, осажденных методом электронно-лучевого диспергирования смеси полиэтилена и нитрата серебра, на их молекулярную структуру и морфологию. Показано, что при формировании покрытий в условиях лазерного ассистирования ($\lambda = 266$ нм) электронно-лучевого диспергирования более активно протекают процессы образования наночастиц серебра, которые при последующем отжиге оказывают автокаталитическое влияние на процессы разложения соли. Структура поверхностного слоя синтезируемых покрытий характеризуется шероховатостью с высотой микровыступов 40...100 нм, практически не зависящей от условий генерации активной газовой фазы. Термообработка приводит к формированию более однородной структуры с меньшей высотой выступов.

В электронном спектре покрытия, сформированного при соотношении

компонент $\text{AgNO}_3:\text{ПЭ} = 2:1$ без лазерного стимулирования, отсутствует пик плазменного поглощения, а в спектре покрытия, сформированного в условиях лазерного ассистирующего воздействия, наблюдается пик плазменного поглощения с максимумом при длине волны $\lambda=410$ нм (рисунок 2), что указывает на образование в слое наночастиц серебра.

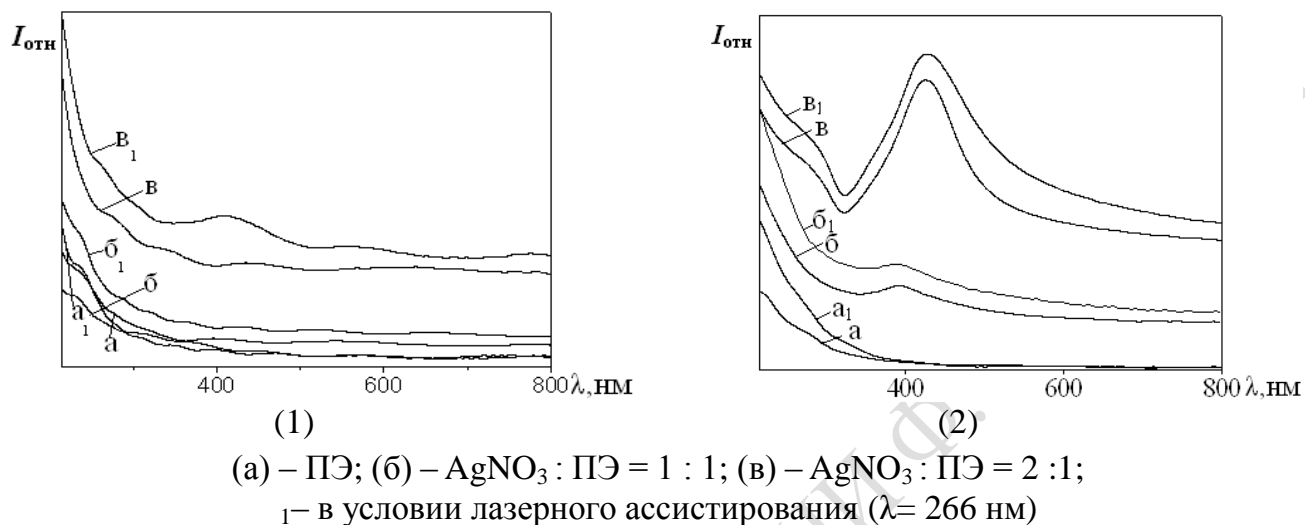
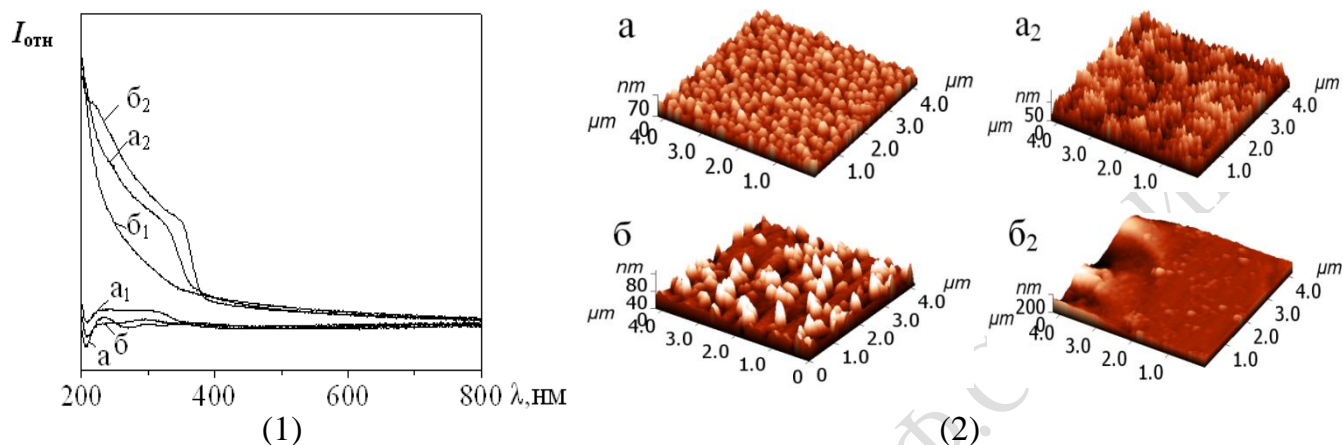


Рисунок 2 – Электронные спектры покрытий (1) и после отжига при 200°C (2)

Термообработка композиционных покрытий интенсифицирует процессы формирования в полимерном слое наночастиц серебра. Из представленных на рисунке 2 результатов следует, что для покрытий, подвергнутых термообработке при 200°C, характерно малоинтенсивное плазмонное поглощение в области длин волн 380 нм при диспергировании смеси с соотношением $\text{AgNO}_3:\text{ПЭ} = 1:1$. Для композиционных покрытий, сформированных при диспергировании смеси с соотношением $\text{AgNO}_3:\text{ПЭ} = 2:1$, плазменное поглощение является более интенсивным. Результаты исследования показывают, что при формировании покрытий в условиях лазерного ассистирования электронно-лучевого диспергирования более активно протекают процессы образования наночастиц серебра, которые при последующем низкотемпературном отжиге, если учесть, что температура термического разложения соли составляет 440°C, оказывают автокаталитическое влияние на процессы разложения соли. Электронно-лучевое диспергирование смеси порошков ацетата цинка и ПЭ сопровождается формированием покрытий, представляющих собой механическую смесь исходных компонентов. Термообработка композиционного слоя приводит к разложению ацетата цинка и формированию частиц оксида цинка. Интенсивные полосы поглощения на электронном спектре покрытий, прошедших термообработку при 200°C, появляются вблизи 336 (3,42 эВ) и 358 нм (3,31эВ) (рисунок 3). Анализ АСМ-изображений показывает, что в условиях лазерного ассистирования плотность крупных поверхностных образований значительно ниже (рисунок 3).



(1) а– ЭЛД; б– ИЛА $\lambda=266$ нм -ЭЛД; 1, 2 – отжиг при 100, 200° С

Рисунок 3 – Электронный спектр (1) и АСМ-изображения (2) покрытий на основе ПЭ и ацетата цинка

Определено влияние низкомолекулярных соединений на молекулярную структуру покрытий полиэтилена (таблица 3).

Таблица 3 - Относительные оптические плотности полос ИК-спектра покрытий на основе ПЭ (нормировка по полосе 1464 см^{-1})

Покрытие	$\nu(\text{CH}_3)$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$>\text{C}=\text{CH}_2$
	D_{1378}/D_{1464}	D_{965}/D_{1464}	D_{908}/D_{1464}	D_{889}/D_{1464}
ПЭ	0.22	0.08	0.17	0.04
ПЭ+AlCl ₃	0.68	0.18	0.07	0.04
ПЭ+ перекись бензоила	0.18	0.01	0.12	0.02
ПЭ+ дифениламин	0.25	0.10	0.14	0.03
ПЭ+ гидрохинон	0.18	0.06	0.16	0.03

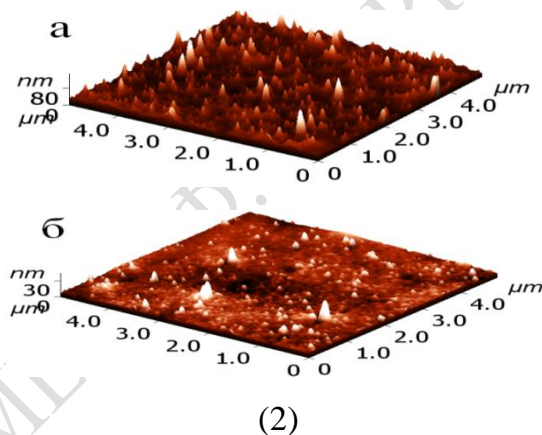
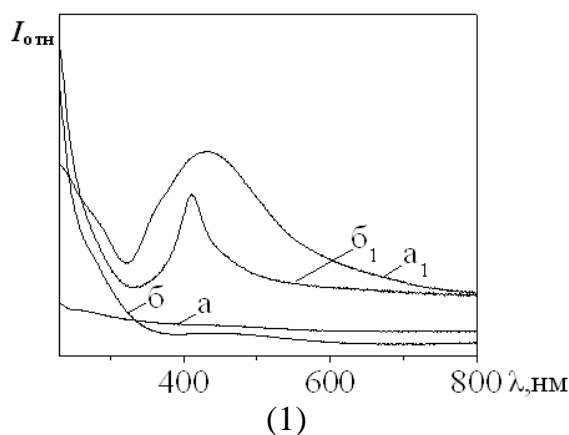
Покрытие, сформированное с использованием хлористого алюминия, характеризуется высокой степенью разветвленности и высоким содержанием транс-виниленовых групп, на фоне более низкого содержания винильной ненасыщенности в сравнении с однокомпонентным покрытием ПЭ. При введении в покрытие перекиси бензоила наблюдается снижение разветвленности макромолекул, нехарактерное при использовании дифениламина.

На основании результатов ИК-спектроскопического анализа молекулярной структуры и морфологии осажденных покрытий сделано предположение о реализации в слоях, формирование которых осуществляется в присутствии хлористого алюминия, карбокатионного механизма вторичной полимеризации. Таким образом, рост покрытий на основе ПЭ из активной газовой осуществляется при одновременном протекании процессов свободно-радикальной и ионно-

молекулярной полимеризации, активация каждого из процессов возможна путем использования различных низкомолекулярных соединений.

Четвертая глава содержит результаты исследования возможности функционального легирования полимерных покрытий (на примере полиметилметакрилата, полианилина, поливинилхлорида) в процессе их осаждения из активной газовой фазы.

В покрытиях, сформированных в условиях лазерного ассистирующего воздействия на зону электронно-лучевого диспергирования AgNO_3 и смеси ПММА – AgNO_3 , образуются кластеры, ответственные за плазмонное поглощение (рисунок 4).

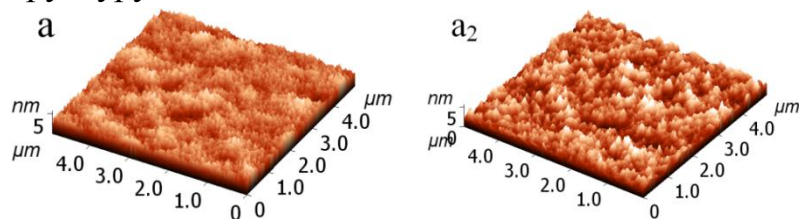
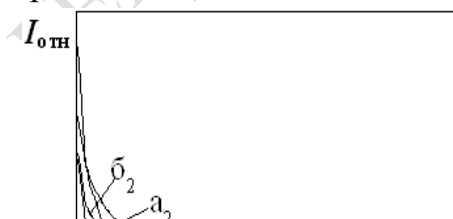


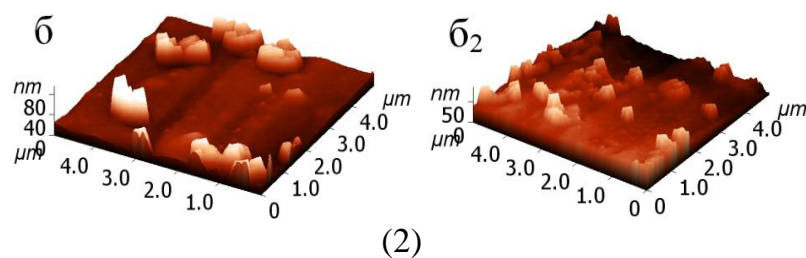
(а)– AgNO_3 ; (б)– AgNO_3 + ПММА; ₁– в условии лазерного ассистирования ($\lambda = 266$ нм)

Рисунок 4–Электронные спектры (1) и АСМ-изображения (2) покрытий

Отметим, что пик плазмонного поглощения для композиционного полимерного покрытия является более узким, что указывает на высокую монодисперсность образующихся наночастиц. При диспергировании же без лазерного ассистирования данный эффект отсутствует. При этом композиционное покрытие, сформированное с использованием лазерного ассистирующего воздействия, имеет меньшую высоту выступов.

Композиционные покрытия на основе ПММА и ацетата цинка, осажденные без лазерного ассистирования после термообработки при 200°C , характеризуется плазмонным поглощением вблизи 338 нм (3,4 эВ) (рисунок 5). Методом АСМ установлено наличие в матрице ПММА достаточно крупных не сплошных образований, имеющих слоистую структуру.





(1) а– ЭЛД; б– ИЛА $\lambda=266$ нм -ЭЛД; 1, 2 – отжиг при 100, 200° С

Рисунок 5 – Электронный спектр (1) и АСМ-изображения (2) покрытий на основе ПММА и ацетата цинка

Покрытие, сформированное электронно-лучевым диспергированием смеси порошков ПВХ–ПАНИ, обладает в сравнении с другими покрытиями наибольшим поверхностным сопротивлением (таблица 4), что свидетельствует о неэффективности влияния HCl, образующегося при разложении ПВХ в процессе электронно-лучевого диспергирования, на образование проводящего ПАНИ.

Таблица 4 – Значения поверхностного сопротивления покрытий

Покрытия	ПАНИ	ПВХ-ПАНИ	AlCl ₃ -ПАНИ	(ПВХ, AlCl ₃)-ПАНИ	ПВХ
R _s , Ом/□	$1,5 \cdot 10^{14}$	$4,5 \cdot 10^{14}$	$5,8 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{13}$

Увеличение поверхностного сопротивления такого композиционного покрытия обусловлено наличием в слое непроводящей ненасыщенной компоненты ПВХ. Поверхностное сопротивление покрытия AlCl₃-ПАНИ является минимальным, что подтверждает высокую допирующую ПАНИ эффективность AlCl₃. В такой системе AlCl₃ может входить в матрицу ПАНИ и в результате взаимодействия с ней способствовать образованию положительного заряда на молекулярной цепи ПАНИ.

В пятой главе на основании результатов исследования разработаны и обоснованы технологические методы и приемы управления молекулярной структуры и морфологией нанокomпозиционных покрытий на основе ПЭ и ПММА, включающие использование ассистирующего влияния лазерного излучения на стадии генерации газовой фазы электроннолучевым диспергированием, выбор природы модифицирующего вещества, параметров термообработки. Предложен способ формирования композиционного металлсодержащего полимерного покрытия, заключающийся в воздействии потоком электронов в вакууме на композиционную мишень, состоящую из смеси порошков полимера и наполнителя в условиях воздействия на нее ультрафиолетового лазерного излучения с длиной волны 266 нм, и осаждении продуктов разрушения мишени на поверхности обрабатываемого изделия. При этом в качестве мишени берут механическую смесь порошков нитрата, ацетата или хлорида металла и термопластического полимера с массовым соотношением компонент в смеси: нитрат или ацетат или хлорид металла - 40-60%; термопластичный полимер - 60-40%.

Определены условия и режимы осаждения нанокomпозиционных покрытий на основе полимеров, перспективных при их использовании в качестве активных

сенсорных элементов. Показано, что легирование ПАНИ позволяет более чем в 8 раз повысить селективную сорбцию аммиака, что определяет высокую перспективность практического применения таких покрытий.

Результаты, полученные в работе, использованы при выполнении контрактов с «China national scientific instruments & Materials corporation», «Beijing DongBaoYiTong Science & Technology Company Ltd.» (Китай), целью которых является разработка рекомендаций по формированию покрытий, обладающих заданными структурой, морфологией и селективной сорбционной активностью, и использующего при этом оборудования. Объем привлеченных валютных средств по договорам составляет 70 тыс. долл. США.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Определены основные закономерности формирования молекулярной структуры и морфологии однокомпонентных и нанокпозиционных покрытий на основе ПЭ и установлены особенности влияния на них поверхностной энергии подложки. Установлено, что с возрастанием поверхностной энергии подложки увеличивается размер зерен, их объем и шероховатость структурных образований ПЭ. При введении в покрытие ПЭ продуктов диспергирования $AlCl_3$ регистрируется снижение в 4...5 раз шероховатости, происходит образование более мелких зерен, а молекулярная структура характеризуется более высокой транс-виниленовой и винилиденовой ненасыщенностью. Структура поверхностного слоя покрытий, полученных при диспергировании ПЭ и $AgNO_3$, характеризуется шероховатостью с высотой микровыступов 40...100 нм, практически не зависящей от условий генерации активной газовой фазы.

2. Установлены особенности влияние на молекулярное строение и морфологию полиэтиленовых покрытий лазерного ассистирования при электронно-лучевом диспергировании и термообработки сформированных слоев. Показано, что при осаждении покрытий в условиях воздействия на зону электроннолучевого диспергирования лазерного излучения происходит повышение на 35% кристалличности покрытий, уменьшение молекулярной разветвленности. При формировании покрытий, полученных при электронно-лучевом диспергировании диспергировании ПЭ и $AgNO_3$ в условиях лазерного ассистирования, более активно протекают процессы образования наночастиц серебра, которые при последующем отжиге оказывают автокаталитическое влияние на процессы разложения соли. Термообработка приводит к формированию более однородной структуры с меньшей высотой выступов. Лазерное ассистирующее воздействие при электронно-лучевом диспергировании смеси порошков ацетата цинка и ПЭ инициирует разложение соли цинка и наблюдается образование наностержней оксида цинка в покрытии ПЭ.

3. На основании анализа экспериментальных данных, полученных при

изучении молекулярной структуры покрытий ПЭ предложены схемы реакций, определяющие влияние вводимых легирующих соединений (гидрохинона, дифениламина, хлорида алюминия) на синтез покрытий на основе полиэтилена. Сделан вывод о механизме формирования нанокпозиционных полимерных покрытий из продуктов электроннолучевого диспергирования, предполагающий адсорбцию молекулярных фрагментов диспергирования и одновременное протекание на поверхности процессов свободно радикальной и ионно-молекулярной полимеризации.

4. Определены молекулярная структура и морфология покрытий, сформированных в процессе электронно-лучевого диспергирования смесей порошков ПММА и AgNO_3 или $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в условиях лазерного ассистирующего воздействия и при последующей термообработке. Показано, что при таких условия осаждения для покрытий характерно образование более гладких структур и наличие интенсивного плазмонного поглощения, свидетельствующего о наличии в слое нанокластеров. При формировании цинксодержащих покрытий установлено формирование достаточно крупных структур, имеющих слоистую структуру.

5. Оценена эффективность функционального легирования хлорсодержащими соединениями полианилина на стадии осаждения покрытия с целью изменения их свойств. Установлено повышение электрической проводимости композиционных покрытий почти в 10^9 раз при введении хлористого алюминия в основание эмеральдина. Для покрытий (ПВХ, AlCl_3)-ПАНИ допирующие влияние AlCl_3 неэффективно, что объясняется наличием в слое непроводящей ненасыщенной компоненты ПВХ и свидетельствует о низкой эффективности влияния HCl , образующегося при электроннолучевом диспергировании ПВХ.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработаны и экспериментально обоснован технологический метод активного воздействия на молекулярную структуру и морфологию нанокпозиционных покрытий на основе ПЭ и ПММА, включающий использование ассистирующего влияния лазерного излучения на стадии генерации газовой фазы электроннолучевым диспергированием. При осаждении металлсодержащих покрытий на основе полиэтилена предлагается в качестве мишени использовать механическую смесь порошков нитрата, ацетата или хлорида металла и термопластического полимера с массовым соотношением компонент в смеси: нитрат или ацетат или хлорид металла - 40-60%; термопластичный полимер - 60-40%, а образование газовой фазы проводить воздействием на мишень потока электронов и лазерного излучения с длиной волны 266 нм.

Обоснован выбор природы модифицирующего наполнителя, параметров термообработки нанокпозиционных покрытий на основе ПЭ, ПММА, ПАНИ. С

целью повышения концентрации восстановленных наночастиц серебра рекомендуется подвергать диспергированию смесь с соотношением компонент AgNO_3 : ПЭ = 2 : 1 и проводить термообработку покрытия при температуре 200°C. При модифицировании полианилина с целью повышения степени окисления (проводимости) предлагается использовать хлорид железа. Результаты, полученные в работе, использованы при определении состава и технологии нанесения покрытий, обладающих заданной структурой, физико-химическими свойствами в соответствии с техническим условиями ряда предприятий.

Соискатель:

Лю Чжубо

Список публикаций соискателя

Статьи в журналах

1. 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, Xiaohong Jiang // Progress in Organic Coatings. – 2011. – Vol. 136, – P. 28-31.
2. Структура и морфология наноразмерных вакуумных покрытий на основе полиэтилена / А. А.Рогачев, М.А.Ярмоленко, А. В. Рогачев, П. А. Лучников, Д. Л. Горбачев, Чжубо. Лю // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – № 1 / 2(56). – С. 280–284.
3. The structure and molecular orientation of polytetrafluoroethylene coatings deposited from active gas phase / A.V. Rogachev, A.A. Rogachev M.A.Yarmolenko, A.A. Rogachev, Xiaohong Jiang, Zhubo. Liu // Applied Surface Science. – 2009. –Vol. 255, – P. 6851–6856.
4. Electron-Beam Deposition of Polyethylene Composite Coatings at Various Initiators and Inhibitors Polymer / Zhubo. Liu, A.V. Rogachev, Bing Zhou, M.A.Yarmolenko, A.A. Rogachev, D.L. Gorbachev, Xiaohong Jiang // Polymer Engineering and Science. – 2012. – № 52. – P. 2134–2139.
5. 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.
6. Влияние ассистирующего лазерного излучения при электронно-лучевом диспергировании на молекулярную структуру формируемых нанокпозиционных покрытий полиэтилен-серебро / Чжубо. Лю, А. А.Рогачев, М.А.Ярмоленко, А. В. Рогачев, Д. Л. Горбачев, Джанг сянь хун // Проблемы физики, математики и техники. – 2013. – № 1(14). – С. 37–42.
7. Effects of oxygen/argon ratio and annealing on structural and optical properties of ZnO thin films / Bing Zhou, Zhubo. Liu, A.V.Rogachev, D. G. Piliptsov, Hongjun Ji, Xiaohong Jiang // Applied Surface Science. – 2012. – № 258. – P. 5759–5764.
8. Zhubo, Liu. 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.

Статьи и тезисы в сборниках и материалах конференций

9. Синтез нанокпозиционных покрытий на основе ZnO и ПММА методом электронно-лучевого диспергирования / Чжубо. Лю, А.А. Рогачев, Чжоу Бин, М.А. Ярмоленко, А.В. Рогачев, Д.Л. Горбачев, Джанг сянь хун // Сбор

«Свиридовские чтения-2012» . – 2013. – 8. – С. 80–85.

10. М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, Чжубо.Лю. Синтез из активной газовой фазы нанокomпозиционных покрытий на основе полиэтилена, влияние их состава на молекулярную структуру и морфологию // 26 международной научно-технической конференции «РЕАКТИВ-2012»: Тез. докл. / – Минск, – 2012. – С. 26.

11. Zhubo. Liu, A.V. Rogachev, Bing Zhou, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, D.L. Gorbachev, Xiaohong Jiang. Synthesis of ZnO and ZnO/ PMMA nanocomposite coatings by electron beam evaporation // 6th International Conference on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings 2012» / –Минск, –2012. – С. 15.

12. А.А. Рогачев, М.А. Ярмоленко, Чжубо.Лю. Молекулярная структура и морфология покрытий полиэтилена, осажденных из активной газовой фазы // международной научно-технической конференции ПОЛИКОМТРИБ-2011: Тез. докл. / ИММС НАНБ. – Гомель, – 2011. – С. 192.

Патенты и заявки на изобретения

13. Патентная заявка №а 20120651, С23С 14/22. С пособ формирования композиционного металлсодержающего полимерного покрытия / А. В. Рогачев, М. А. Ярмоленко, А. А. Рогачев, Джанг Сянь Хун, Лю Чжу Бо. – Заявл. 25.04.2012

РЭЗІЮМЭ

Лю Чжубо

Малекулярная структура і марфалогія аднакампанентных і нанакампазіцыйных пакрыццяў на аснове поліэтылену і поліметылметакрылату, асажэаемых з газавай фазы

Ключавыя словы: палімерныя нанакампазіцыйныя пакрыцці, электронна-прамянёвае дыспергіраванне, лазернае стымуляванне, марфалогія, структура.

Аб'ект даследавання: Аб'ектам даследавання з'яўляюцца аднакампанентныя і нанакампазіцыйныя пакрыцці на аснове ПЭ і ПММА, асажэаемыя з актыўнай газавай фазы, генераванай электронна-прамянёвым дыспергіраваннем;

Прадмет даследавання: малекулярная структура, марфалогія пакрыццяў, іх залежнасць ад прыроды нананапаўняльніку, умоў і рэжымаў асажэання.

Мэта работы: Мэтай гэтай працы з'яўляецца вывучэнне заканамернасцей сінтэзу з актыўнай газавай фазы нанакампазіцыйных пакрыццяў на аснове поліэтылену, поліметылметакрылату, вывучэнне залежнасці іх малекулярнай структуры, марфалогіі ад умоў і рэжымаў дыспергіравання, распрацоўка на аснове атрыманых вынікаў тэхналагічных метадаў кіравання структурай і ўласцівасцямі тонкаплёнкавых сістэм.

Метады даследавання і апаратура: АСМ, ІЧ-Фур'е спектраскапія шматразова парушанага поўнага ўнутранага адлюстравання, УФ-Бач спектрафотаметрыя, выпрабаванні вугла змочвання, выпрабаванні праводнасці пакрыццяў на прэцызійным аналізатары HP4156B (Hewlett-Packard, ЗША).

Асноўныя вынікі: праведзены комплексныя даследаванні марфалогіі і структуры аднакампанентных і нанакампазіцыйных пакрыццяў на аснове ПЭ, ПММА. На аснове колькасных даных аб марфалагічных зменах і структурных асаблівасцях пакрыццяў вызначаны асаблівасці ўплыву на іх павярхоўнай энергіі падкладкі, лазернага асістывання пры электронна-прамянёвым дыспергіраванні і тэрмаапрацоўцы сфармаваных слаёў. Зроблена выснова аб механізме фарміравання нанакампазіцыйных палімерных пакрыццяў з прадуктаў электронна-прамянёвага дыспергіравання, якая прадугледжвае адсорбцыю малекулярных фрагментаў дыспергіравання і адначасовае праходжанне на павярхні працэсаў свабодна радыкальнай і іённа-малекулярнай палімерызацыі. Прапанаваны спосаб фарміравання кампазіцыйнага палімернага пакрыцця, якое змяшчае метал, і магчымасць функцыянальнага дапіравання ў працэсе асажэвання з актыўнай газавай фазы.

Ступень выкарыстання: Вынікі, атрыманыя ў рабоце, выкарыстаны пры фарміраванні пакрыццяў, зададзенай малекулярнай структурай і марфалогіяй. Вобласць ужывання: сэнсорыкі, мадыфікаванне матэрыялаў з мэтай надання ім высокіх гідрафобных, электрафізічных уласцівасцяў.

РЕЗЮМЕ

Лю Чжубо

Молекулярная структура и морфология однокомпонентных и нанокomпозиционных покрытий на основе полиэтилена и полиметилметакрилата, осаждаемых из газовой фазы

Ключевые слова: полимерные нанокomпозиционные покрытия, электронно-лучевое диспергирование, лазерное стимулирование, морфология, структура.

Объект исследования: Объектом исследования являются однокомпонентные и нанокomпозиционные покрытия на основе ПЭ и ПММА, осаждаемые из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием;

Предмет исследования: молекулярная структура, морфология покрытий, их зависимость от природы нанонаполнителя, условий и режимов осаждения.

Цель работы: Целью данной работы является изучение закономерностей синтеза из активной газовой фазы нанокomпозиционных покрытий на основе полиэтилена, полиметилметакрилата, изучение зависимости их молекулярной структуры, морфологии от условий и режимов диспергирования, разработка на основе полученных результатов технологических методов управления структурой и свойствами тонкопленочных систем.

Методы исследования: АСМ, ИК-Фурье спектроскопия МНПВО, УФ-Вид спектрофотометра, угол смачивания испытания, Проводимость покрытий испытания на прецизионном анализаторе HP4156B (Hewlett-Packard, США).

Основные результаты: проведены комплексные исследования морфологии и структуры однокомпонентных и нанокomпозиционных покрытий на основе ПЭ, ПММА. На основании количественных данных об морфологических изменениях и структурных особенностях покрытий определены особенности влияния на них поверхностной энергии подложки, лазерного ассистирования при электронно-лучевом диспергировании и термообработки сформированных слоев. Сделан вывод о механизме формирования нанокomпозиционных полимерных покрытий из продуктов электроннолучевого диспергирования, предполагающий адсорбцию молекулярных фрагментов диспергирования и одновременное протекание на поверхности процессов свободно радикальной и ионно-молекулярной полимеризации. Предложен способ формирования композиционного металлсодержащего полимерного покрытия и возможность функционального допирования в процессе осаждения из активной газовой фазы.

Степень использования: результаты, полученные в работе, использованы при формировании покрытий, обладающих заданной молекулярной структурой и морфологий. **Область применения:** сенсорика, модифицирование материалов с целью придания им высоких гидрофобных, электрофизических свойств.

SUMMARY

Liu Zhubo

Molecular structure and morphology of single-component and nanocomposite coatings based on polyethylene and polymethylmethacrylate from active gas phase

Keywords: polymeric nanocomposite coatings, electro beam dispersion, laser assisted, morphology, structure.

Object of investigation: The study focuses on single-component and nanocomposite coatings based on PE and PMMA deposited from active gas phase by electron-beam dispersion;

Subject of investigation: molecular structure, morphology of coatings, their dependence on the nature of the dopant, generation conditions and modes of active gas phase.

Aim of the work: studying synthesis mechanism of nanocomposite coatings based on PE, PMMA from active gas phase; dependence of molecular structure, morphology coatings on the dispersion conditions and modes; developing of technological methods for controlling the structure and properties of coating systems on the basis of the obtained results.

Methods of investigation: AFM, FTIR-ATR spectroscopy, UV-Vis spectrophotometer, contact angle test, conductive test HP4156B (Hewlett-Packard, USA).

Main results: Comprehensive studies of the morphology and structure of single-component and nanocomposite coatings based on PE, PMMA. The effects of the surface energy of the substrate, laser assisting in electron-beam dispersion and heat treatment on morphologic and structural features of the coatings were determined. It is concluded that the formation mechanism of nanocomposite polymer coatings by electron beam dispersion, involves the adsorption and dispersion of molecular fragments, and the simultaneous occurrence of free-radical and ion-molecular polymerization process on the surface. Formation method of composite metal-polymer coating and the probability of functional doping by active gas phase were inferred.

Application degree: The results obtained in this work are applied in the formation of the coatings with expected molecular structure and morphology. Applications field: sensors, materials modification which aim for giving them high hydrophobic and electro-physical properties.