

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СЛОЖНОГО СОСТАВА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2008 г. М.А. ЯРМОЛЕНКО, А.А. РОГАЧЕВ, А.П. ЛУЧНИКОВ,  
А.В. РОГАЧЕВ, Д.Л. ГОРБАЧЕВ

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Беларусь  
Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики  
(технический университет)

### Введение

Осаждение органических, в том числе и полимерных покрытий из газовой фазы, образованной тепловым, лазерным, электронно-лучевым диспергированием исходных веществ в вакууме, является достаточно перспективным методом синтеза композиционных материалов [1,2]. Установлено, что в зависимости от природы диспергируемых веществ, условий и режимов процесса генерации газовой фазы и осаждения продуктов диспергирования возможно формирование конденсированных слоев с различной морфологией, молекулярной структурой. В частности, показано, что полимер-полимерные слои, полученные осаждением на подложке летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования исходных смесей полимеров, в ряде случаев можно рассматривать как высокодисперсные композиционные системы, структура которых зависит от степени активационной обработки частиц в газовой фазе [3]. Приведенные в работе [3,4] результаты исследований указывают на возможность протекания на границе раздела фаз процессов химического взаимодействия.

Также отмечается, что в процессе диспергирования высокомолекулярных веществ, испарения органических соединений, переноса частиц в газовой фазе и при адсорбции на твердой поверхности протекают сложные физико-химические процессы, которые оказывают влияние на молекулярную структуру образующихся конденсированных слоев [4]. При этом важным при определении оптимальных условий синтеза сложных органических систем, эффективных технологических приемов управления их молекулярной структурой и, соответственно, свойствами является установление природы и закономерностей межмолекулярного взаимодействия, характера его влияния на процессы синтеза.

**В настоящей работе** рассмотрены особенности межмолекулярного взаимодействия механизма формирования органических слоев композиционных систем сложного состава на основе дифениламина из газовой фазы.

### Образцы и методика исследования

Покрытия формировали из активной газовой фазы, генерируемой термическим испарением или электронно-лучевым диспергированием порошка или механической смеси порошков исходных веществ (массовое соотношение исходных порошков для нанесения композиционных покрытий составляло 1:1) в вакууме (Рис. 1). Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере  $\approx 5 \cdot 10^{-3}$  Па. В качестве источника электронов использовался электронно-лучевой прожектор с катодом прямого накала, позволяющий формировать пучки с

плотностью тока  $I = 50 \div 500 \text{ A/m}^2$ , энергией частиц  $E = 0,1 \div 2,5 \text{ кэВ}$  и площадью пятна  $S = (1 \div 5) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ . Прожектор устанавливался в электронно-лучевой испаритель с возможностью поворота луча на  $180^\circ$ . Для поворота луча применялось постоянное магнитное поле, создаваемое электромагнитом.

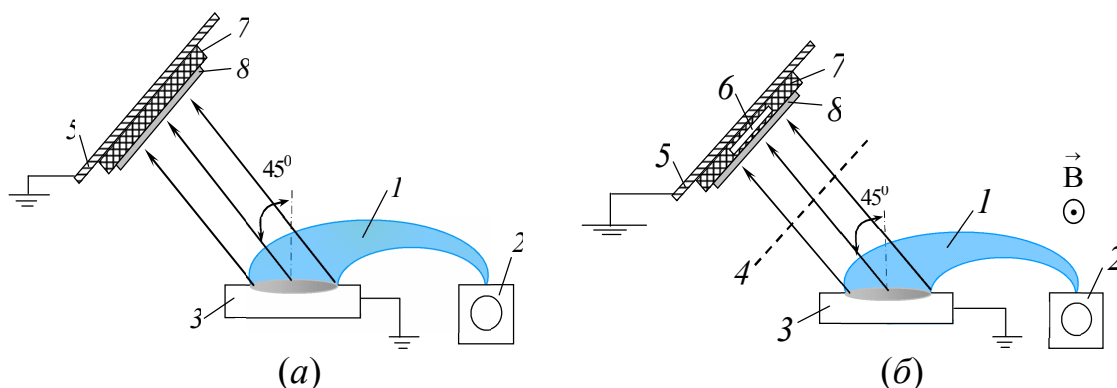


Рис. 1. Схема осаждения полимерных покрытий из активной газовой фазы. 1 – электронный луч; 2 – источник электронов; 3 – тигель; 4 – сетчатый электрод; 5 – держатель; 6 – кварцевый измеритель толщины; 7 – подложка; 8 – осаждаемое органическое покрытие.

Двухслойные покрытия формировались по следующей методике: сначала электронно-лучевым способом осаждался первый слой с последующей разгерметизацией вакуумной камеры и заменой материала тигля, а затем осуществлялось электронно-лучевое диспергирование второго компонента покрытия.

В качестве материала покрытий использовали порошки дифениламина, сульфаминовой и сульфаниловой кислот, мочевины, тиомочевины.

Выбор дифениламина обусловлен легкостью перевода его в газовую фазу как термически, так и под действием электронного луча. При этом взаимодействие газообразного дифениламина с твердой поверхностью, имеющей температуру равную или выше комнатной, не приводит к конденсации химического соединения.

Выбор остальных веществ для нанесения обусловлен возможностью возникновения между ними и дифениламином различных по своей природе межмолекулярных взаимодействий (водородные связи, донорно-акцепторные взаимодействия). При этом рассматриваемые химические соединения легко конденсируют из газовой фазы. Возникновение взаимодействия с дифениламином позволило бы сконденсировать вторичный амин из газовой фазы.

Молекулярная структура осаждаемых покрытий определялись методом ИК-спектроскопии с помощью ИК - Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker) с использованием стандартной МНПВО приставки. В качестве отражающей призмы применяли кристалл KRS-5 (угол при основании –  $45^\circ$ ). Морфология слоев регистрировалась методом оптической микроскопии (микроскоп МИМ-8 с видеокамерой OmniVision 5610).

В качестве подложек использовались пленки металлизированного лавсана (ИК - спектроскопия), пластины монокристалла кремния (оптическая микроскопия), пленки полиэтилена (ГОСТ 16337 – 77, марка 16204 – 020).

### Результаты и их обсуждение

Молекулярная структура осаждаемых покрытий сульфаминовой кислоты в сравнении с исходным диспергируемым веществом имеет особенности. Так, в ИК - спектрах свеженанесенных покрытий наблюдается интенсивное поглощение в высокочастотной области ( $3600 \div 2600$ )  $\text{см}^{-1}$ , которое не может быть обусловлено лишь валентными колебаниями ОН – групп [5,6] (Рис. 2). Есть основания считать, что в рассматриваемой области частот также проявляются валентные колебания  $\text{NH}^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{NH}_4^+$  [6, 7].

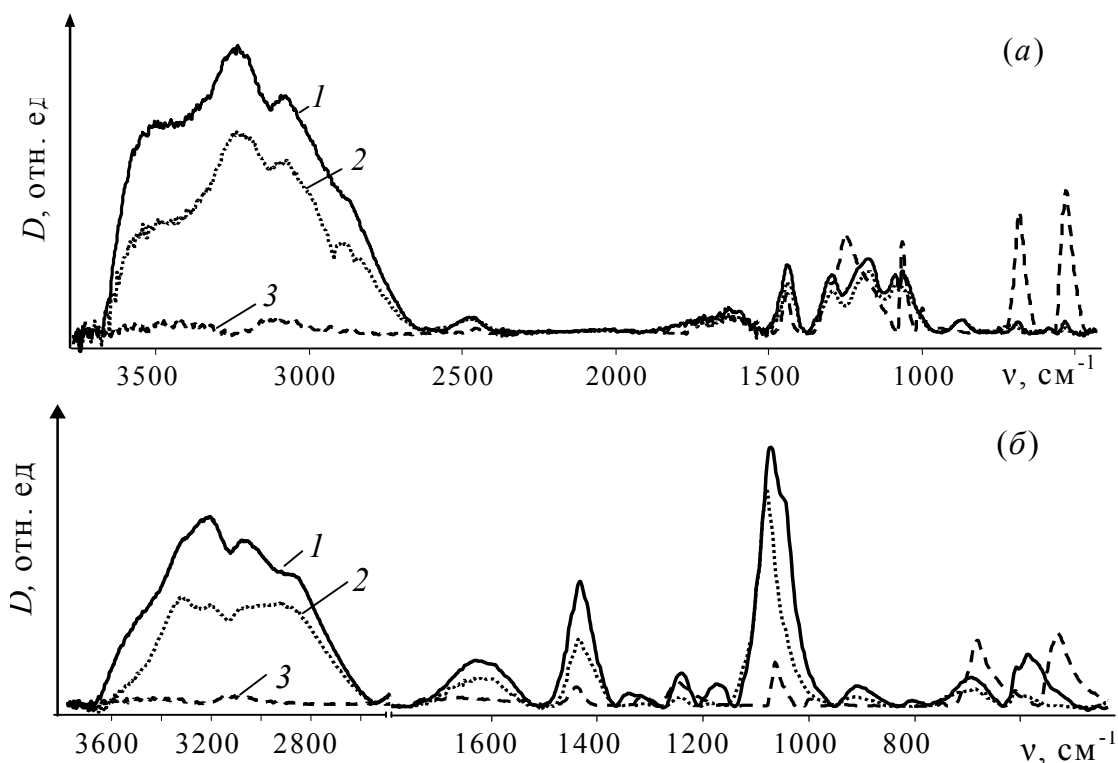


Рис. 2. ИК - спектры покрытий сульфаминовой кислоты при испарении исходной кислоты методом: 1 – электронно-лучевого распыления; 2 – термической сублимации; 3 – исходный порошок сульфаминовой кислоты. Спектры сняты сразу после нанесения слоя пленки (а) и после выдержки при нормальных условиях 24 часа после нанесения (б).

Установленные особенности, а также уменьшение оптической плотности полос поглощения в области  $(3600 \div 2600) \text{ см}^{-1}$  спектра в процессе хранения (Рис.2, б) может быть объяснено появлением заряда у адсорбированных частиц, который с течением времени нейтрализуется. Можно заключить, что процессы зарядообмена протекают преимущественно на стадии генерации газовой фазы, так как при испарении под действием потока электронов в сравнение с термическим испарением наблюдается увеличение оптические плотности в области частот  $(3600 \div 2600) \text{ см}^{-1}$ , что объясняется более интенсивным протеканием процессов ионизации частиц.

Установлено, что при электронно-лучевом и термическом испарении механической смеси порошков сульфаминовой кислоты и дифениламина формируются покрытия, в состав которых входят оба исходных компонента. В ИК-спектре композиционного покрытия присутствуют все полосы поглощения, характерные для сульфаминовой кислоты и дифениламина (Рис. 3).

Следует отметить, что в ИК-спектре послойного покрытия сульфаминовая кислота – дифениламин присутствуют все полосы поглощения, характерные для двух материалов.

На Рис. 4 представлены результаты оптической микроскопии покрытия сульфаминовой кислоты и двухслойного покрытия сульфаминовая кислота – дифениламин. Видно, что покрытие сульфаминовой кислоты формируют микрокапельные образования. Внесение покрытия кислоты в поток продуктов электронно-лучевого диспергирования дифениламина сопровождается значительным изменением морфологии покрытия. Наблюдается взаимодействие микрокапель между собой и их растекание по поверхности. Подобное может являться следствием взаимодействия между сульфаминовой кислотой и дифениламином.

С целью определения степени влияния межмолекулярных взаимодействия, образующихся водородных связей на процессы осаждения изучалась молекулярная

структура композиционных покрытий основе дифениламина с сульфаниловой кислотой, мочевиной и тиомочевинной.

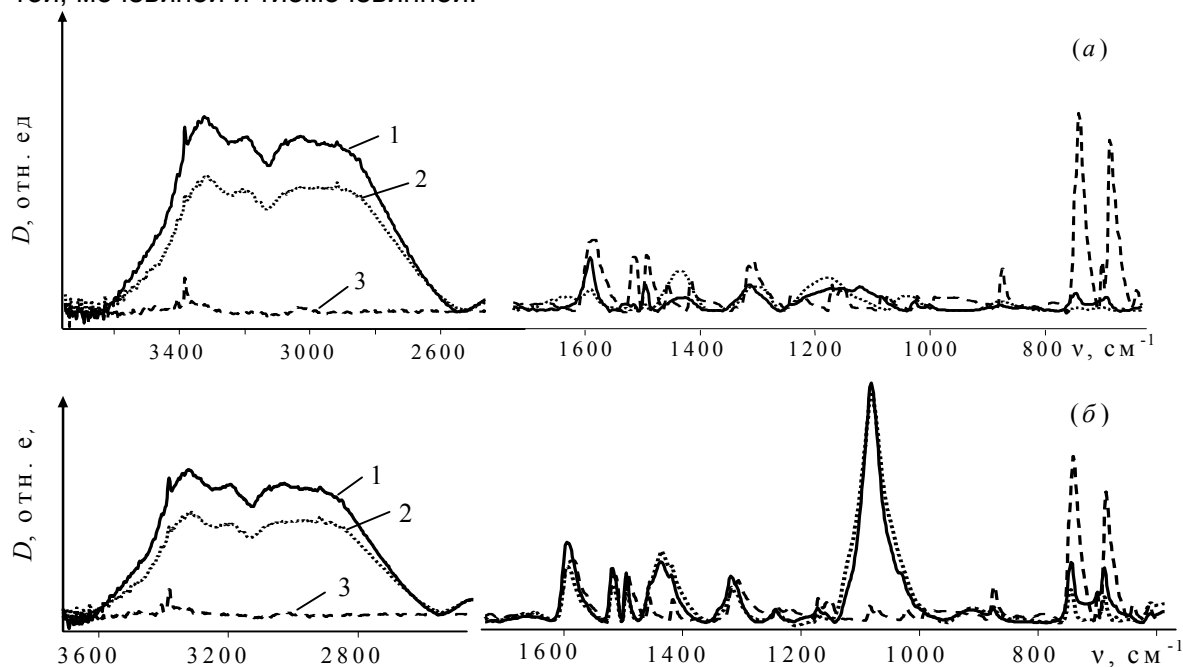


Рис. 3. ИК - спектры покрытий сульфаминовая кислота – дифениламин. 1 – электронно-лучевое нанесение; 2 – термическое нанесение; 3 – порошок дифениламина. ИК - спектр снят сразу после нанесения пленки (а) и спустя 24 ч после нанесения (б)

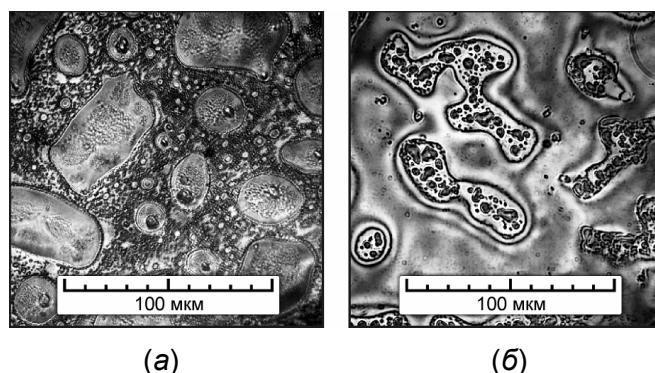


Рис. 4. Микроскопические снимки рельефа органических пленок в отраженном свете сульфаминовой кислоты (а) и сульфаминовой кислоты после нанесения на него слоя дифениламина (б)

Наличие бензольного кольца в структуре сульфаниловой кислоты затрудняет взаимодействие между amino- и  $\text{SO}_3$ -группами кислоты [8]. Поэтому при ее испарении не должно происходить столь значительное, как в случае с сульфаминовой кислотой, разделение заряда.

В ИК - спектре сформированных покрытий сульфаниловой кислоты (Рис. 5) присутствуют все полосы поглощения, характерные для исходного порошка сульфаниловой кислоты. Молекулярная структура покрытий не претерпевает значительных изменений с течением времени.

По-видимому, это связано с препятствием бензольного кольца взаимодействию  $\text{NH}_2$  и  $\text{SO}_3$  групп. Стоит отметить отсутствие полос поглощения при  $3200 \text{ см}^{-1}$  и  $1430 \text{ см}^{-1}$  в спектрах покрытий, в сравнении с ИК - спектрами покрытий на основе сульфаминовой кислоты. С другой стороны в ИК - спектре покрытий, в отличие от ИК - спектра порошка, наблюдается интенсивное поглощение в области  $3600 \div 2400 \text{ см}^{-1}$ , которое нельзя однозначно связать только с валентными колебаниями  $\text{NH}$  - групп. Как ранее отмечалось, поглощения в частотной области  $2800 \div 2000 \text{ см}^{-1}$  в ряде случаев соотносят с

валентными колебаниями  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}_3^+$  групп [5,6]. Появление данных групп не может являться следствием отрыва  $\text{NH}_2$  и  $\text{SO}_3$  групп от бензольного кольца и последующего их взаимодействия (как в случае с сульфаминовой кислотой), так как в области внеплоскостных деформационных колебаний  $\text{CH}$ -групп покрытий отсутствует полоса поглощения  $750\text{ см}^{-1}$ . Наличие полос поглощения при  $690$  и  $750\text{ см}^{-1}$  свидетельствовало бы о присутствии монозамещенных производных бензола [6].

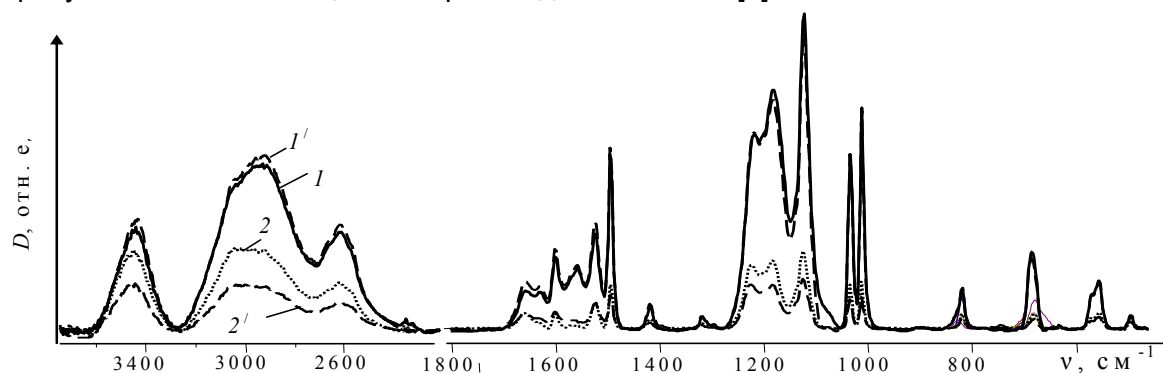


Рис. 5. ИК - спектры покрытий сульфаниловой кислоты сформированных: 1,1' – термически; 2,2' – электронно-лучевым методом. Измерения проводились на свеже-приготовленных пленках (кривые 1,2) и после выдержки в нормальных условиях 2 суток (кривые 1',2').

Таким образом, полученные данные позволяют считать, что в конденсированных слоях сульфаниловой кислоты образуются менее значимые (в сравнении со слоями сульфаминовой кислоты) заряженные области, обусловленные делокализацией заряда бензольным кольцом.

Молекулярная структура покрытий, осаждаемых из газовой фазы, образованной термическим или электронно-лучевым испарением механической смеси сульфаниловая кислота – дифениламин, как показывает анализ ИК - спектров, практически не отличается от структуры однокомпонентных покрытий сульфаниловой кислоты (Рис. 5), что свидетельствует о незначительном присутствии в составе композиционного слоя либо самого соединения дифениламина, либо его осколков.

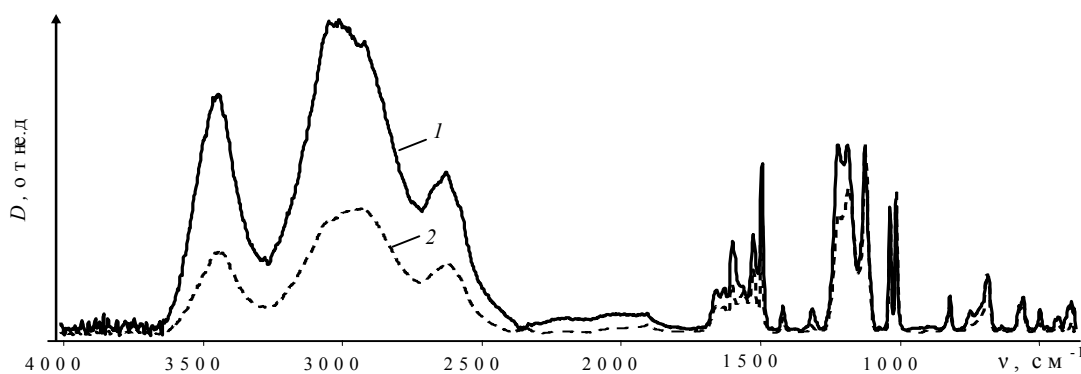


Рис. 5. ИК - спектры покрытий полученных термическим испарением компонентов: 1 – композиционное покрытие; 2 – сульфаниловой кислоты.;

Была исследована молекулярная структура покрытий, осажденных из продуктов испарения смеси дифениламина с мочевиной и дифениламина с тиомочевинной. Как в первом случае, так и во втором установлено отсутствие дифениламина в покрытии. Следовательно, возможность образования водородной связи между группами  $-\text{NH}$  дифениламина и  $-\text{C}=\text{O}$  мочевины или  $-\text{C}=\text{S}$  тиомочевины явно недостаточна для формирования устойчивой при комнатной температуре композиционных системы.

С целью определения эффективности влияния электростатического взаимодействия на процессы осаждения дифениламина в летучие продукты испарения помеща-

лись полиэтиленовые подложки, на поверхности которых предварительно адсорбировался положительный и отрицательный электрический заряд [9]. Для придания полимерной пленке заряда ее предварительно нагревали до 80 °С с последующей обработкой коронным разрядом ( $U = 15$  кВ) в течение 30 мин. Затем производили медленное охлаждение пленки до комнатной температуры. В течение всего времени охлаждения пленка обрабатывалась коронным разрядом и приобретала термоэлектретное состояние с положительным или отрицательным поверхностным электретным зарядом. Потенциал поверхности электретов составлял 300 - 500 В.

Установлено, что покрытие дифениламина осаждается только на поверхности отрицательно заряженной полиэтиленовой пленки (в ИК - спектре присутствуют полосы поглощения характерные для порошка дифениламина). Наличие положительного заряда не приводило к осаждению дифениламина. Данный результат полностью согласуется с сделанным ранее заключением о доминирующем влиянии процессов электростатического взаимодействия на процессы конденсации композиционных покрытий на основе дифениламина.

### Выводы

Изучены особенности процессов, протекающих при формировании из газовой фазы композиционных слоев на основе дифениламина, формируемых термическим или электронно-лучевым испарением механической смеси порошка дифениламина и других низкомолекулярных соединений.

Установлено, что при осаждении сложных органических систем основными процессами, определяющими состав конденсированных слоев, являются электростатические взаимодействия, проявляющиеся между заряженными на стадии генерации газовой фазы молекулами дифениламина и адсорбированными молекулами органических веществ.

Работа выполнена при поддержке гранта целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008 годы)”, подраздел: № 2.1.2. «Проведение фундаментальных исследований в области технических наук» и грантов РФФИ: 07-02-13661-офи\_ц и 07-02-12259-офи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы. / *Ф.Г. Ловшенко, Ф.И. Пантелеенко, А.В. Рогачев и др.* – М.: Энергоатомиздат; Гомель: БелГУТ, 2004. – 519 с.
2. *Ткачук Б.В., Колотыркин В.М.* Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. – М.: Химия, 1977. – 216 с.
3. *Ярмоленко М.А.* / Автореф. Дисс. канд. техн. наук. - Гомель, ИММС НАН Беларуси, 2006. 20 с.
4. *Рогачев А.А.* / Автореф. дисс. канд. техн. наук. - Гомель, ИММС НАН Беларуси, 2006. - 23 с.
5. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов. - М., «Высш. школа», 1971.
6. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. - М., Мир, 1963.
7. *Дорофеев В.Л., Коновалов А.А., Кончин В.Ю., Арзамасцев А.П.* Выявление фальсифицированных лекарственных препаратов, содержащих фторхинолоны, с использованием метода ИК-спектроскопии // Вестник ВГУ. Сер.: Химия, Биология, Фармация. - 2004, № 2, с. 183-187.
8. *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии. - М., Химия, 1977.
9. *Пинчук Л.С., Гольдаде В.А.* Электретные материалы в машиностроении. - Гомель., Инфотриб, 1998.