

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЛУЧ - ПРОДУКТЫ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

В.П. Казаченко

Белорусский государственный университет транспорта,
246653, г. Гомель, ул. Кирова, 34. E-mail: kyp_@mail.ru

Воздействие электронов с плотностью потока $100-350 \text{ А/м}^2$ и энергией $800-2000 \text{ эВ}$ на полимеры, органические красители при получении покрытий методом электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) приводит к появлению процессов общих для всех материалов. Имеет место начальный индукционный период, в течение которого не наблюдается выделение летучих продуктов, происходит нагрев материала, в ряде случаев плавление, радиационно-термическое модифицирование поверхностного слоя. По истечению индукционного периода начинается интенсивное выделение летучих продуктов, плотность потока которых и скорость нанесения покрытия со временем уменьшаются и стабилизируются, а для ряда полимеров вследствие формирования на поверхности карбонизированного слоя могут снизиться до очень малых значений.

При интенсивном выделении летучих продуктов происходит экранировка мишени от электронного потока, релаксационные процессы в газовом факеле, рассеяние энергии в органическом материале, что приводит к появлению пульсаций физических параметров и возникновению автоколебательного режима диспергирования. При этом происходит периодическое изменение плотности потока энергии на мишень, скорости диспергирования [1]. В случае значительного повышения давления в вакуумной камере возможно зажигание разряда в объеме луча, инициируемого первичными электронами и/или вблизи поверхности мишени, где давление летучих продуктов максимально.

Однако, для каждого конкретного полимера, параметров электронного потока и вакуумной системы кинетика диспергирования и нанесения покрытия, колебательные процессы в системе электронный луч - летучие продукты имеют свои особенности. На рис 1. приведены изменения давления, тока электронного луча (I), скорости роста покрытия (V) в случае ЭЛД политетрафторэтилена при плотности мощности электронного потока равной 3.510^5 Вт/м^2 .

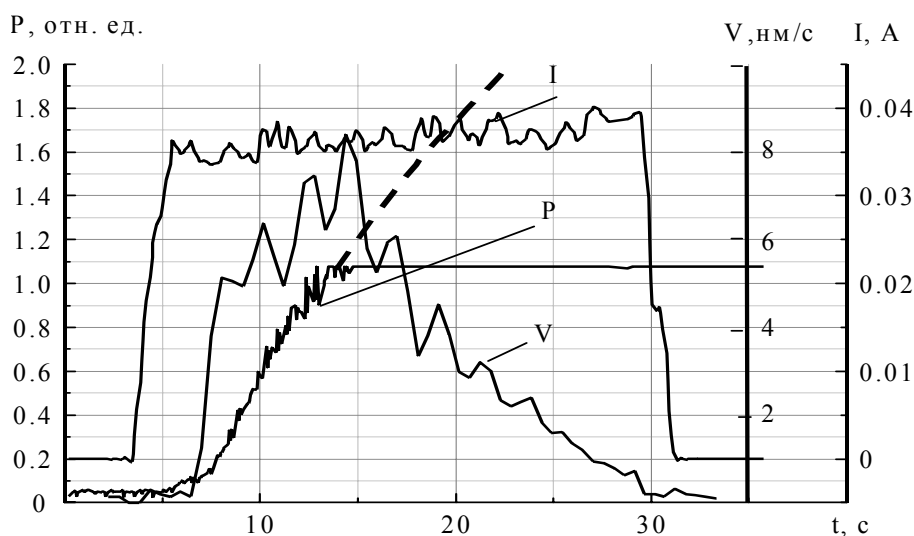


Рис.1. Зависимость тока электронного луча (I) скорости роста покрытия (V) и давления в вакуумной камере (P), измеренного ионизационным и термопарным манометрами, (пунктирная линия) от времени диспергирования ПТФЭ

Высокое значение плотности мощности приводит к тому, что величина индукционного периода значительно уменьшается, давление в вакуумной камере быстро увеличивается, скорость нанесения покрытия вначале скачкообразно, а затем более медленно растет и при давлении 0.1 мм рт ст начинает уменьшаться. При этом наблюдаются низкочастотные колебательные процессы.

Анализ пульсаций плотности потока электронов, скорости диспергирования и формирования покрытия ПТФЭ показал, что их колебания находятся в противофазе - максимальному значению скорости диспергирования соответствует минимальный поток электронов на мишень. Частота этих колебаний равна 0,3 - 1,5 Гц, а амплитуда - 0,15 - 0,5 от среднего значения плотности потока электронов или V .

Также как и для других исследованных полимеров, на кинетической зависимости ЭЛД полиэтилена (ПЭ) можно выделить индукционный период, последующее резкое возрастание и затем стабилизацию давления в вакуумной камере и скорости образования покрытия. При этом возрастание давления в вакуумной камере вызывает соответствующее увеличение скорости роста покрытия. Однако, для ЭЛД ПЭ характерно последующее значительное увеличение скорости нанесения при стабилизации давления неконденсирующихся летучих продуктов. Этот эффект, вероятно, связан с начинающимся процессом объемного выделения газообразных продуктов термической деструкции и образования значительного количества аэрозольной фазы. После прекращения воздействия электронов на ПЭ происходит резкое падение скорости нанесения покрытия.

При ЭЛД поли-*p*-ксилилена (ППК) в зависимостях изменения скорости нанесения и давления в вакуумной камере имеются свои характерные особенности (рис. 2).

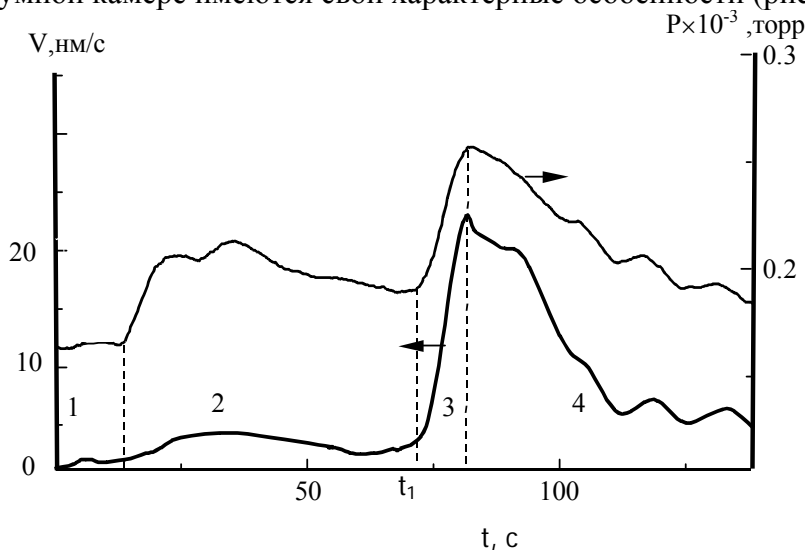


Рис. 2. Зависимость скорости роста покрытия и давления в камере от времени при электронно-лучевом диспергировании ППК.

На кинетической зависимости, также как и для ПЭ и ПТФЭ, можно выделить несколько участков. В течение индукционного периода (участок 1) при воздействии электронов не происходит диспергирования полимера и выделения летучих продуктов. На втором и третьем участке давление и скорость роста покрытия изменяются синхронно с давлением в вакуумной камере. При изменении ускоряющего напряжения в момент времени t_1 с 1000 В до 2000 В (участок 3) происходит резкое увеличение как давления в камере, так и скорости роста покрытия. В момент времени t_2 процесс диспергирования мишени был прекращен, что определило постепенное падение давления в камере. Однако рост покрытия после прекращения воздействия электронов на ППК продолжался (участок 4). Для режима приведенного на рис.2 процесс роста покрытия проходил еще в течение 25 с.

Основываясь на этих экспериментальных данных, можно предположить, что одним из продуктов диспергирования ППК является мономер п-ксилилен, из которого и образуется покрытие на подложках и датчике скорости нанесения, имеющих температуру 293 К. Отметим, что при измерении давления датчик находился вне зоны нанесения покрытия. Известно также, что коэффициент аккомодации п-ксилилена существенно меньше единицы [2]. По нашему мнению, процесс деполимеризации ППК может идти по механизму подобному электронно-лучевому диспергированию ПТФЭ [1], т.е. образование мономера происходит в результате радиационно-термического действия электронов.

В ИК-спектре покрытия, полученного методом ЭЛД из ППК наблюдаются пики поглощения характерные для бензольных колец в поли-п-ксилилене 1513, 1452, 1415, 542 cm^{-1} (Рис.3).

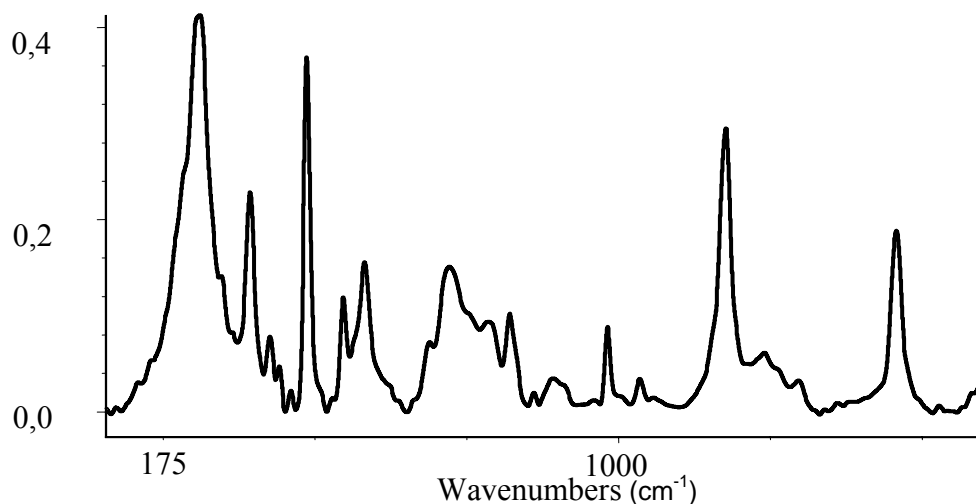


Рис.3. Участок ИК-спектр ППК покрытия, полученного методом ЭЛД.

Кроме того, ИК-спектроскопические исследования ППК покрытий показали также, что в них по сравнению с исходным полимером наблюдаются более интенсивные полосы поглощения в области 1610, 1690 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии двойных $\text{C}=\text{C}$ связей, сопряженных с ауксохромными ароматическими группами. Поглощение в области деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ связей в этих группах (плоскостные в области 1310-1295 cm^{-1}) и внеплоскостные (970-960 cm^{-1}) говорит о том, что группа $-\text{CH}=\text{CH}-$ находится в транс-конформации. Известно[3], что при формировании покрытий из поли-п-ксилилена воздействием лазерного излучения на исходный полимер в вакууме получают прозрачные воскообразные слои состоящие из двух-пяти мерных фрагментов молекулярной цепи, т.е. в этом случае высокомолекулярные соединения не образуются.

В заключение отметим, что на основании исследования кинетических зависимостей и колебательных процессов скорости диспергирования и нанесения покрытия, плотности электронного потока, давления возможно для различных условий диспергирования и различных полимерных мишеней делать предположения о механизме процесса ЭЛД, получать данные о технологических параметрах метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казаченко В.П., Рогачев А.В. // *Химия высоких энергий*. 1999. Т.33. № 4. С. 229-231.
2. Broer D.J. and Luijks W. // *J. Appl. Polym.* 1981. V.26. P.2415-2422.
3. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Толстомятов Е.М. // *Весці АНБ. Сер.Хім.* 1989. №4. С.23-27.