

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
ИМЕНИ В.А. БЕЛОГО НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 678.01:538.9:539.612

САРКИСОВ
Олег Армаисович

**ПОВЕРХНОСТНОЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ
АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Гомель, 2018

Научная работа выполнена в Учреждении образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Учреждении образования «Белорусский государственный университет транспорта»

Научный руководитель **Рогачев Александр Александрович**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры материаловедения и технологии материалов УО «Белорусский государственный университет транспорта»

Официальные оппоненты: **Гольдаде Виктор Антонович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры радиофизики и электроники УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Завадский Сергей Михайлович, кандидат технических наук, доцент, директор центра 101 «Электронные технологии и техническая диагностика технологических сред и твердотельных структур» УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Оппонирующая организация: ГУВПО «Белорусско-Российский университет»

Защита состоится «08» ноября 2018 г. в 14⁰⁰ часов на заседании совета по защите диссертаций Д 01.14.01 в Государственном научном учреждении «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси» по адресу: 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а, эл. почта: mpri@mail.ru; тел.: +375(0232)34-06-58, факс: +375(0232)34-11-11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси» по адресу: г. Гомель, ул. Кирова, 32а.

Автореферат разослан «___» октября 2018 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертации

Н.С. Винидиктова

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное модифицирование полимерных материалов с использованием ионно- и электронно-плазменных методов позволяет повысить их служебные свойства, придать им комплекс специфических, реализуемых только при такой обработке, физико-химических параметров. Воздействие потоков ионов, электронов, плазмы на полимерные материалы используется для травления, легирования путем имплантации, очистки перед нанесением покрытий. Наиболее эффективным практическим применением данных методов является их применение с целью повышения адсорбционных свойств, создания в поверхностных слоях заданной молекулярной структуры, шероховатости, обеспечивающих при последующем контактом взаимодействии высокую прочность адгезионного соединения.

Регулирование поверхностных свойств материалов, изучение механизмов активационного эффекта, разработка новых эффективных методов модифицирования является актуальной технической задачей. Интерес к исследованию в области ионных, плазменных методов обработки возрастает в связи с разработкой в последние годы специализированного вакуумного оборудования, повышения требований к экологичности производств. Важной особенностью ионно-плазменной модификации является изменение структуры, свойств только поверхностных слоев при сохранении их в объеме.

При воздействии на поверхность полимерного материала плазменных потоков протекают физико-химические процессы, зависящие от природы полимера, состава воздействующего потока, условий обработки. При этом характер влияния параметров активационного воздействия на структуру и свойства поверхности различных полимеров неоднозначно. Отсутствие четких представлений о природе и механизмах физико-химических процессов, протекающих в поверхностных слоях полимерных материалов при одновременном воздействии основных факторов ионно-плазменной обработки, определяют в значительной степени эмпирический подход при выборе метода активации, оптимизации его параметров.

В связи с этим важным является установление закономерностей процессов активационного воздействия, выбор и обоснование эффективного метода обработки для материалов с учетом их практического применения. Получение при этом информации о механизме протекающих относительно элементарных актов позволит расширить представления о природе активационного эффекта, проявляющегося в усилении межфазного взаимодействия при формировании адгезионного соединения полимеров с металлами, и эффективности его управления методами модификации поверхностных слоев в электрических разрядах. К числу относительно новых и нерешенных проблем следует отнести и разработку основ комбинированных методов активации, включающих помимо ионно-плазменной обработки нанесение функциональных слоев, в частности, из активной газовой фазы.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Результаты исследования получены в НИЛ "Физика поверхности и тонких пленок" БелГУТа, НИЛ «Физикохимия и технологии микро- и наноразмерных систем» ГГУ им. Ф. Скорины при выполнении договоров и заданий: договора БРФФИ № Х99М–134 от 01.04.2000 г. «Исследование природы и механизма ионно-стимулированных реакций, протекающих при обработке полимерных материалов в электрических разрядах» (№ ГР 20003226); договора БРФФИ Т03М-158 от 15.04.2003 г. «Разработка физико-химических основ технологии поверхностного модифицирования полимерных материалов ионно-плазменными методами, включающими обработку в среде полимеризующихся паров, ионными потоками» (№ ГР 20032923); ГППИ «Химические реагенты» задание № 01.03 «Разработка физико-химических основ плазмохимической модификации эластомеров и изучение свойств формируемых материалов» (№ ГР 20011510) срок выполнения 2001 – 2005 гг; ГПОФИ «Поверхность», задание №12 «Исследование физико-химических процессов поверхностной обработки полимерных материалов в активной газовой фазе и изучение свойств модифицированных материалов» (№ ГР 20011509) срок выполнения 2001 – 2005 гг; ГПНИ «Химические технологии и материалы, природноресурсный потенциал», задание № 2.67 «Разработка процесса получения прецизионных сеточных микроструктур методами плазмохимической обработки полимерных материалов и электрохимического осаждения металла» (№ ГР 20140962) срок выполнения 2014 – 2015 гг; ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», задание № 6.34 «Плазмохимический синтез, структура и свойства нанокomпозиционных покрытий на основе полимеров» (№ ГР 20160672) срок выполнения 2016 – 2018 гг.

Цель и задачи исследования. Целью работы является – установление закономерности влияния обработки полимерных материалов ионным лучом, в плазме тлеющего и барьерного разряда на их поверхностные, структурно-морфологические свойства, а также обоснование на основе полученных результатов технологических рекомендаций по выбору эффективного метода, оптимальных режимов и условий активационного воздействия с целью повышения адгезионной активности.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. с учетом известных представлений об основных процессах, протекающих при воздействии на полимер факторов ионно-плазменной обработки, выполнить аналитическое описание, позволяющее оценить эффективность влияния параметров обработки на активационный эффект;
2. установить изменения поверхностной энергии, морфологии и молекулярной структуры полимерных материалов при их обработке ионами, в плазме

тлеющего и барьерного разряда, зависимость этих изменений от режима обработки;

3. для выбранных материалов определить наиболее эффективный метод обработки, ее параметры и установить закономерности влияния условий и режимов ее проведения на их триботехнические, адгезионные свойства, кинетику морфологических изменений;

4. оценить эффективность комплексного модифицирования полимерных материалов, включающего ионно-плазменную обработку и нанесение тонких функциональных слоев;

5. разработать рекомендации по выбору эффективного метода активационной обработки с учетом природы полимерного материала, условий и режимов его реализации с целью создания заданной поверхностной морфологии, высоких триботехнических и адгезионных свойств.

Научная новизна. Установлены закономерности изменения химического состава, морфологии, зарядового состояния и поверхностной энергии полиимидно-фторполимерной (ПИ-Фт), полиэтиленовой (ПЭ), полиуретановой (ПУ) пленок, резины, при ионно-лучевой обработке, в плазме тлеющего и барьерного разрядов. Показано, что при обработке ионами поверхностная энергия пленок, резин изменяется периодически, что объясняется протеканием процессов химического, структурного модифицирования поверхностных слоев, их зарядкой. При обработке полиуретана в плазме тлеющего разряда наряду с процессами травления и деструкции полимера имеют место перераспределение водородных связей, возрастание концентрации карбонильных групп и степени самоассоциации уретановых фрагментов. Установленные физико-химические изменения обусловлены, в основном, селективным травлением поверхностных слоев под действием УФ излучения, потока заряженных частиц, генерируемых в тлеющем разряде. При обработке в барьерном разряде пленок ПИ-Фт обосновано использование отношения значений краевых углов смачивания слоев Фт и ПИ в качестве критерия оценки адгезионной прочности полимерного сварного соединения.

Экспериментально обоснована высокая эффективность применения комплексного метода модифицирования поверхности полимерных материалов, включающего ионно-плазменную обработку и нанесение полимерных покрытий из активной газовой фазы с целью повышения их служебных свойств.

Положения, выносимые на защиту:

1. Аналитическое описание изменения адгезионной активности поверхностного слоя полимерных материалов при воздействии основных факторов ионно-плазменной обработки с учетом протекающих в поверхностном слое процессов травления, деструкции макромолекул, изменений химического состава.

2. Структурно-морфологические, кинетические закономерности изменения поверхностной энергии полимерных материалов при их обработке ионами, в

тлеющем и барьерном разряде включающие:

- селективное травление поверхностного слоя полиуретана, возрастание более чем в 5 раз концентрации сложноэфирных групп, снижение на 15 – 20 % поверхностной энергии при обработке в тлеющем разряде в среде остаточного воздуха;

- возрастание в 1,5 – 1,6 раза поверхностной энергии, периодические взаимосогласованные изменения ее полярной и дисперсионной составляющих полиимидного слоя, формирование нано- и микроразмерных столбчатых структур, образованных ориентированными нормально поверхности макромолекулами фторполимера, при активации в тлеющем разряде полиимидно-фторполимерной пленки;

- снижение в 1,5 – 2,5 раза коэффициента трения, в 2 и более раза линейного износа резин при их ионной обработке, активации в плазме тлеющего разряда и последующем нанесении на поверхности олигомерных или полимерных фторсодержащих слоев;

- линейное повышение шероховатости полиимидного слоя, немонотонное изменение прочности его соединения с фторполимерным при увеличении дозы обработки в барьерном разряде;

- установление корреляции, в соответствии с которой адгезионная прочность полимерного сварного соединения обработанных в барьерном разряде полиимидно-фторполимерных пленок повышается при уменьшении отношения значений краевых углов смачивания слоев фторполимера и полиимида.

3. Условия и режимы комбинированной обработки, при которой достигается максимальная прочность адгезионного соединения полиимидно-фторполимерных пленок, включающей воздействие барьерного разряда на фторполимерный слой и промывку в воде пленки.

4. Рекомендации по выбору метода активационной обработки полимерных материалов, данные, характеризующие эффективность использования ионно-плазменной обработки с целью формирования заданной топографии поверхности. Условия и режимы ионно-плазменной обработки, обеспечивающие высокие триботехнические свойства резин, прочность соединения пленок.

Личный вклад соискателя ученой степени. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследований [1, 3–4, 6–9, 13–14, 17, 19, 21, 22, 24–29, 31–32, 34–38], проведении экспериментов, анализе экспериментальных результатов, подготовке докладов и публикаций [1–41]. Автором самостоятельно с применением методов атомно-силовой микроскопии, ИК-спектроскопии, изучено влияние условий и режимов активационной обработки на молекулярную структуру и морфологию полимерных материалов [3–4, 7–8, 13–14, 17–19, 21–22, 24, 29, 36–38]. Направление исследования, выбор методик, основные результаты работы обсуждались с д.т.н. А. А. Рогачевым.

Цикл исследований, посвященных обработке пленки ПИ-Фт в барьерном разряде, выполнен при активном участии к.т.н. А. И. Егорова [4, 7, 17, 21, 38]. Исследования структуры, триботехнических свойств модифицированных резин осуществлялись совместно с к.т.н. М. А. Ярмоленко [1, 5, 33, 34].

Апробация результатов диссертации. Результаты работы были представлены на Международных научно-технических конференциях «Полимерные композиты», «Проблемы безопасности на транспорте» (Гомель, 2000 – 2003 гг.), «Межфазная релаксация в полимерах» (Москва, 2001), «Инженерия поверхности и реновация изделий» (Киев, 2001 г.), Международном симпозиуме Харьковская научная ассамблея, ISTFE-14 «Тонкие пленки в оптике и электронике» (Харьков, 2002 г.), Международных научных конференциях «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения Intermatic – 2016» (Москва, 2016 г.), «Наноструктурные материалы» Беларусь – Россия – Украина, VII «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2016 г.), «Radiation-thermal Effects and Processes in Inorganic Materials» (Томск, 2017 г.).

Опубликованность результатов диссертации. По результатам исследований, представленным в диссертации, опубликована 41 научная работа, из которых: 10 статей (4,6 авторских листа) в научных изданиях согласно перечню ВАК (п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь), 13 статей и 16 тезисов докладов в материалах и сборниках международных конференций, 2 патента.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 6 глав, заключения, библиографического списка и приложений. Объем диссертации составляет 155 страниц, в том числе: 87 рисунков на 38 страницах, 12 таблиц на 8 страницах, список использованных источников из 111 наименований на 9 страницах, список публикаций соискателя из 41 наименования на 6 страницах, 4 приложения на 4 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** проведен анализ основных методов плазмохимической обработки полимеров. Выделены обработка в плазме тлеющего, барьерного разрядов, ионно-лучевая обработка. Для данных методов на основании литературных источников определены основные физико-химические процессы, определяющие активационный эффект. При обработке в тлеющем разряде, создаваемом в среде неполимеризующихся газов, основными воздействующими на полимер факторами являются потоки электронов, ионов, высокоэнергетичных атомов, УФ излучения, отличающиеся химическим составом воздействующих частиц, их зарядом и энергией. Результатом обработки является травление поверхности, образование продуктов деструкции (ионов, радикалов) и изменение молекулярной структуры, имплантация ионов разряда, зарядка поверхности.

При ионно-лучевой обработке полимерных материалов – имплантация, деструкция макромолекул, травление поверхностного слоя. Процессы распыления сопровождаются структурной перестройкой, протеканием реакций с участием генерируемых ионов, радикалов, изменяющих стойкость материала к ионному разрушению. При такой обработке физико-химические изменения локализуются в тонком приповерхностном слое.

В барьерном разряде протекающие процессы характеризуются более значимыми изменениями структуры и химического состава поверхностных слоев. Модифицирование поверхности осуществляется локально в зоне пятна разряда. Так как воздействие на полимер осуществляется на воздухе, значительное повышение поверхностной энергии обусловлено окислением макромолекул.

Анализ литературных источников явился основанием для формулирования наиболее актуальных направлений совершенствования плазмохимической обработки, целей и задач настоящего исследования.

Во второй главе изложены объекты и методики исследования. Основными методами поверхностной обработки были выбраны ионно-лучевая обработка, тлеющий и барьерный разряд, комплексное модифицирование, включающее ионно-плазменную обработку и нанесение тонких фторполимерных слоев.

Ионно-лучевая обработка проводилась при использовании источника ионов типа «Радикал», для которого определены значения энергии ионов, их пространственное распределение при различных значениях ускоряющего напряжения и давления в камере. Полученные данные использованы при расчете дозы обработки пленок, определении мощности ионного воздействия. Обработке подвергались полиэтиленовая (марка 16803–070), полиуретановая, полиимидно-фторполимерная (марка ПМФ-351) пленки, резина.

Обработка полимерных пленок в барьерном разряде производилась при атмосферном давлении на установке с напряжением между электродами 20, 50 кВ, зазор 0,5 – 2 мм.

Низкочастотный тлеющий разряд (НЧТР) создавался в камере при давлении остаточных газов $P = 5$ Па. Напряжение между электродами – до 1,5 кВ, частота $\nu = 400$ Гц.

Нанесение на обработанную поверхность полимерных покрытий осуществляли из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием порошка полимера или смеси порошков полимеров в вакууме. Осаждение покрытий производилось при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ Па. Диспергированию подвергались порошки политетрафторэтилена (ПТФЭ) (ГОСТ 10007-80), полиэтилена высокого давления (ПЭ) (ГОСТ 16337 – 77, марка 16803 – 070), полиуретана (ПУ) (Desmopan 385s). Выбор материала покрытия проводили на основании ранее выполненных работ, показавших эффективность использования указанных полимеров в качестве защитных и антифрикционных слоев.

В качестве основного параметра эффективности обработки полимерных материалов использовалось значение поверхностной энергии, ее дисперсионной и полярной составляющих, определение которых проводилось по двухжидкостной методике (дистиллированная вода, глицерин), предложенной *Owen, Wendt, Rabel and Kaelble*. Об адгезионных свойствах пленок судили по величине адгезионной прочности сварного соединения ПИ–Фт, измеренной методом нормального отрыва на разрывной машине. Определение зарядового состояния обработанных пленок проводили измерением термостимулированных токов.

Исследование структуры полимерных покрытий осуществляли методом ИК Фурье-спектроскопии на спектрофотометре Vertex 70 (BrukerOptikGmbH, Germany). Исследование морфологии полимеров осуществляли с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO (NT-MDT, РФ). Определение распределения потенциала по поверхности пленки ПМФ–351 осуществляли методом зонда Кельвина с применением кантилеверов серии NSG10/Au.

В **третьей главе** приведены результаты моделирования влияния активационного воздействия на поверхностные свойства полимерных материалов, данные о физико-химических изменениях полиуретановых, полиимидно-фторполимерных пленок, резин при их обработке в плазме тлеющего разряда.

На основании положений релаксационно-диффузионной теории межфазных процессов дано аналитическое описание, характеризующее влияние факторов ионно-плазменной обработки полимерной поверхности на ее адсорбционную активность. В качестве основного параметра предложено использовать поверхностную плотность активных центров макромолекул N , имеющих высокий потенциал взаимодействия. При этом, при обработке, учтено протекание радиационно- и ионно-стимулированной деструкции макромолекул, изменение химического состава макромолекул (окисление), травление поверхностного слоя высокоэнергичным потоком. Показано, что при плазмохимической обработке, для которой характерно воздействие на поверхность излучения и корпускулярного потока, достигаемый активационный эффект может быть оценен на основании соотношения:

$$N = \left(N_1 - \frac{c}{b} \right) \exp(-bt) + \frac{c}{b}, \quad (1)$$

$$\text{где } c = \frac{N_0}{\tau_p} + n_0(\alpha_1 q_1 + \alpha_2 q_2) + k_1 C, \quad b = \frac{1}{\tau_p} + k_2 q_2;$$

N_1 – число активных центров на поверхности; $N_1 = N$, при $t = 0$.

n_0 – плотность макромолекул в поверхностном слое;

N_0 – число активных центров, способных выйти на поверхность;

τ_p – характерное время релаксации активных центров;

q_1, q_2 – мощность радиационной и ионной компоненты активирующего потока;

α_1, α_2 – коэффициенты, определяющие стойкость макромолекул к деструкции при воздействии радиационного излучения и потока ионов соответственно;

C – концентрация реакционноспособных атомов среды;

k_1 – константа скорости химической реакции;

k_2 – коэффициент травления (ионного распыления).

Анализ соотношения (1) показывает, что процесс активации в значительной степени определяется природой полимерного материала. На начальной стадии обработки достигаемый эффект прямо пропорционален поглощённой дозе. На поздних стадиях ионной обработки (при большой дозе), при отсутствии воздействия УФ излучения и изменений химического состава поверхностного слоя полимера, при относительно низкой температуре, стационарное значение плотности АЦ не зависит от мощности и дозы энергетического воздействия. Показано, что активация в тлеющем разряде, при сопоставимых дозах обработки, является более эффективной, и максимальное активационное воздействие достигается при наличии интенсивного УФ излучения.

Установлены физико-химические изменения, протекающие в поверхностных слоях полиуретана при его обработке в плазме тлеющего разряда. Методами ИК-спектроскопии, АСМ, фрактального анализа установлено, что при воздействии на полимер плазмы тлеющего разряда в поверхностных слоях протекают следующие основные процессы: изменение молекулярной структуры, проявляющееся в перераспределении водородных связей, снижении концентрации углеводородных фрагментов и повышении содержания карбонильных групп, их активности во взаимодействии с NH-группами с образованием водородных связей, повышении (в 5 раз) концентрации сложноэфирных групп (таблица 1);

Таблица 1. – Относительная оптическая плотность полос поглощения ИК-спектров пленок ПУ при разной продолжительности плазменной обработки

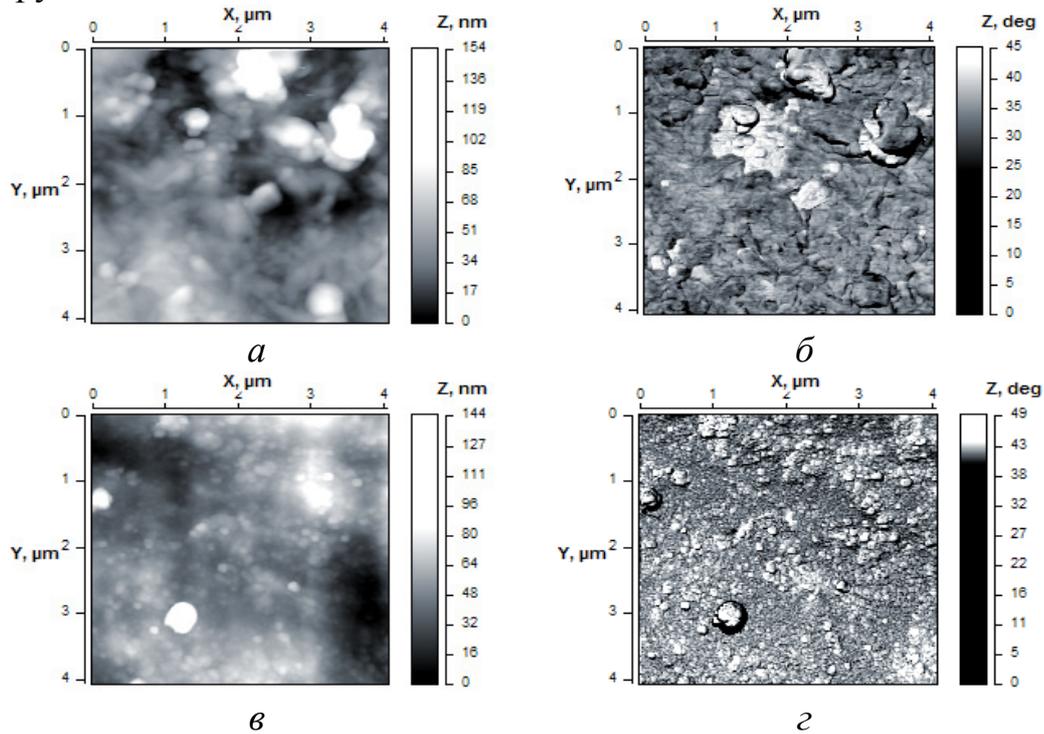
Время обработки, мин.	Волновое число, см ⁻¹						R = D ₁₇₀₅ /D ₁₇₄₈
	ν (CH ₃)	ν (NH) асс.	ν (NH) не асс.	δ (NH) асс.	δ (NH) не асс.	ν (CO–O–C)	
	2783	3338	3448	1548	1521	1080	
0	1,78	1,71	0,10	1,29	0,66	0,26	0,50
10	1,32	1,39	0,06	1,03	0,66	0,18	0,65
20	0,76	1,29	0,04	1,61*	1,35*	1,25	0,75
30	0,75	1,34	0,02	2,12*	1,56*	1,64	0,74

*после 20 минут обработки полоса поглощения δ (NH) асс. – 1541 см⁻¹, δ (NH) не асс. – 1519 см⁻¹ после 30 минут соответственно – 1538 и 1519 см⁻¹.

– травление поверхностного слоя, образование более рельефных структур с развитой поверхностью в сравнении с более гладкими структурными образованиями, наблюдаемыми у исходной пленки. При увеличении дозы обработки морфологические изменения возрастают, наблюдается травление круп-

ных кластерных образований исходной пленки (рисунок 1). Возрастание в процессе обработки рельефности, «изрезанности» структурных образований подтверждается увеличением значения фрактальной размерности;

– снижение значения поверхностной энергии, ее полярной составляющей и повышение дисперсионной компоненты пленок ПУ при увеличении продолжительности плазменной обработки, несмотря на повышение содержания эфирных групп в молекулярной структуре, что свидетельствует об изменении структуры поверхностных слоев после травления, перераспределении в них полярных групп.



**а, в – топография; б, г – фазовый контраст,
после плазменной обработки в течение 0 (а, б), 20 мин (в, г)
Рисунок 1. – АСМ-изображения поверхности пленок ПУ**

Определены изменения морфологии и молекулярной структуры поверхности ПИ-Фт пленки, обработанной в плазме тлеющего разряда. Установлено, что при обработке полиимидного слоя в поверхностных слоях образуются структурные и электрофизические неоднородности, равномерно распределенные по поверхности (рисунок 2). Модифицированная поверхность имеет более высокую поверхностную энергию, при этом в процессе обработки установлены периодически взаимосогласованные изменения полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии и немонотонное изменение концентрации кислородсодержащих групп, что свидетельствует о преимущественно селективном характере разрушения поверхностных слоев ПИ в процессе обработки.

При обработке Фт слоя характер наблюдаемых структурных изменений несколько отличается. Возрастание на начальной стадии обработки поверхностной энергии обусловлено ростом ее дисперсионной составляющей. При дальнейшей обработке (более 3 с) основной вклад (90 %) в ее значение вносит по-

лярная составляющая. При этом периодичность изменений составляющих поверхностной энергии в процессе воздействия плазмы НЧТР не проявляется.

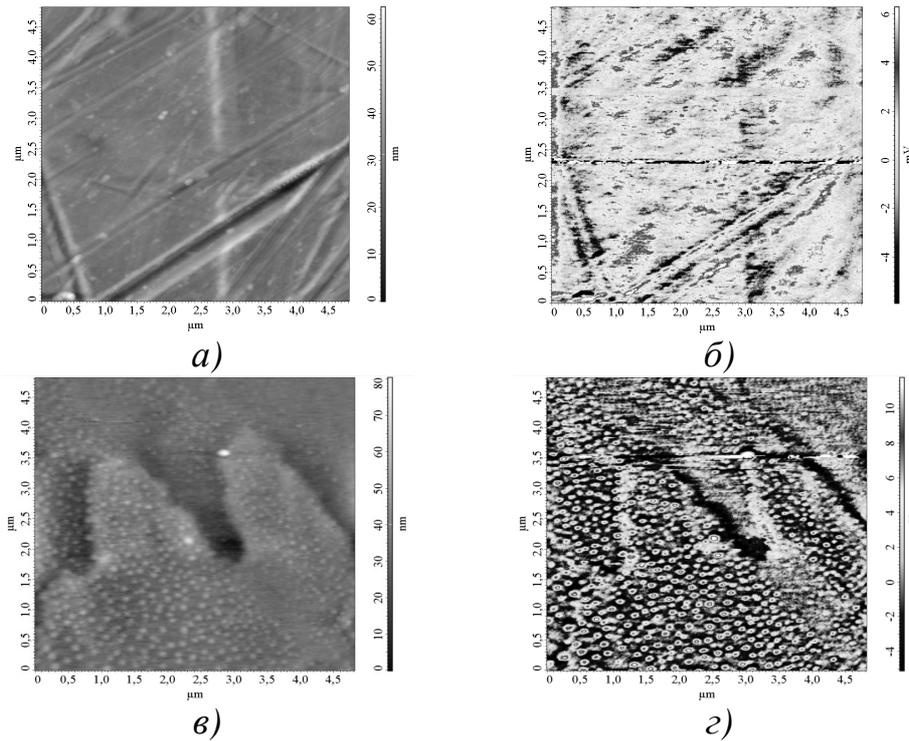


Рисунок 2. – АСМ-изображения топографии (а, в) и распределения потенциала поверхности (б, г) ПИ слоя пленки ПМФ–351 до (а, б) и после (в, г) обработки в течение 5 с в плазме НЧТР

С увеличением времени обработки наблюдается немонотонное изменение относительной оптической плотности ряда полос поглощения $\nu=1140\text{ см}^{-1}$ и $\nu=1205\text{ см}^{-1}$, ответственных за валентные колебания фторуглеродных групп и имеющих различный тип симметрии. Установлено, что ориентация макромолекул Фт при обработке в плазме НЧТР изменяется. На начальных стадиях обработки (до 5 с) происходит интенсивное травление участков макромолекул, расположенных параллельно поверхности подложки, а также химическое модифицирование (в том числе и прививка кислородсодержащих групп) выступающих столбчатых образований.

В результате морфология обработанной поверхности Фт представляет собой большое количество нано- и микроразмерных столбчатых образований с более высокой ориентацией вдоль нормали к подложке и характеризующейся более высоким параметром ориентации $f=0,867$ и более острым углом $\gamma = 17,3^\circ$. Такое избирательное модифицирование подтверждается и данными ИК-спектроскопии в неполяризованном свете, согласно которым уже после 1 с обработки установлен рост оптической плотности полос кислородсодержащих групп в диапазоне $1800 - 1600\text{ см}^{-1}$, а проведенные измерения и расчеты не выявили изменения значения полярной составляющей поверхностной энергии.

При дальнейшей обработке (в течение 5 с и больше) ориентированный слой интенсивно химически модифицируется, о чем свидетельствует высокое

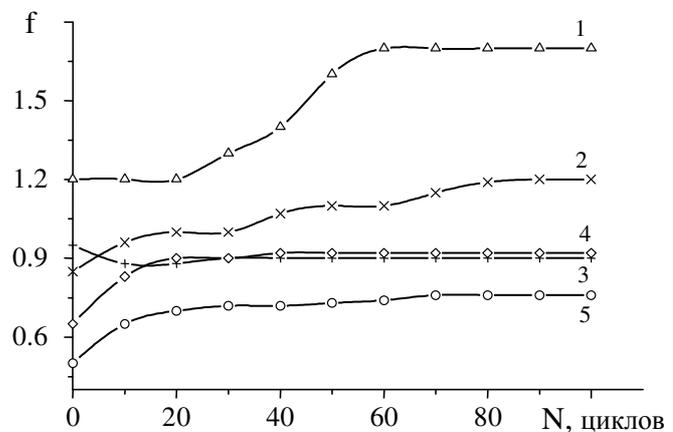
значение поверхностной энергии и неоднородный по знаку и величине характер распределения поверхностного потенциала. При более длительной обработке возможно стравливание модифицированного слоя пленки, о чем свидетельствует некоторое падение полярной составляющей, уменьшение плотности кислородсодержащих групп при времени обработки, более 30 с.

Изучены структура образующихся слоев и физико-механические свойства модифицированных в плазме тлеющего разряда эластомеров, их зависимость от условий и режимов обработки. Определен характер влияния условий и режимов модифицирования бутадиен-нитрильных резин на их триботехнические свойства (рисунок 3). Установлена высокая эффективность проведения комплексной обработки – обработки в тлеющем разряде и нанесения покрытия ПТФЭ из активной газовой фазы на предварительно деформированные резины, обработки в тлеющем разряде резин, подвергнутых эпиламинированию. При трении модифицированных, в условиях предварительного одноосного деформирования, резин проявляется анизотропия коэффициента трения, заключающаяся в различии коэффициента трения при движении сферического индентора вдоль направления деформирования и перпендикулярно к нему.

Четвертая глава посвящена рассмотрению физико-химических особенностей ионно-лучевой обработки полиэтилена, резин, полиимидно-фторполимерной пленки.

Показано, что при воздействии на ПЭ луча ионов азота, поверхностная энергия, главным образом за счет полярной составляющей, на начальной стадии возрастает в 1,5...2,0 раза, затем снижается и стабилизируется (рисунок 4). Достижимый активационный эффект не является устойчивым и при хранении обработанной пленки ПЭ на воздухе поверхностная энергия снижается. При этом, однако, сохраняются значения, превышающие ее значения до обработки.

При ионно-лучевой обработке резин регистрируется сложная зависимость поверхностной энергии от времени обработки (рисунок 5) и немонотонная зависимость триботехнических свойств от параметров обработки. Установлено, что при увеличении времени обработки имеют место периодические, противофазно согласованные изменения дисперсионной и полярной составляющих по-



1 – исходная; 2 – с покрытием ПТФЭ;
3 – деформированная с покрытием ПТФЭ;
4 – обработанная в плазме + покрытие ПТФЭ;
5 – деформированная, обработанная в плазме + покрытие ПТФЭ

Рисунок 3. – Зависимость коэффициента трения от числа циклов истирания резины вдоль оси деформации, обработанной в плазме тлеющего разряда

верхностной энергии. Такие изменения наблюдаются и для коэффициента трения, интенсивности изнашивания

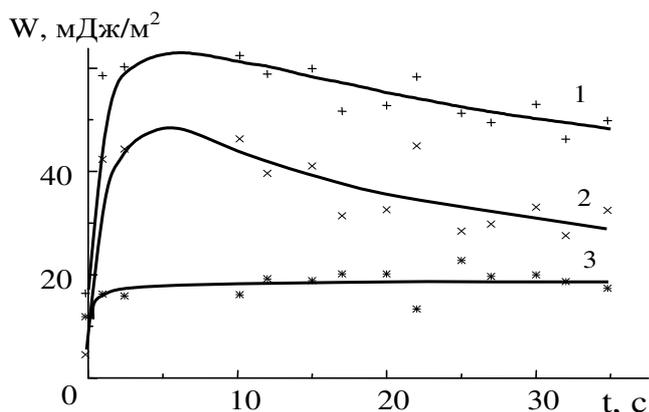


Рисунок 4. – Зависимость поверхностной энергии (1), ее полярной (2) и дисперсионной (3) компоненты пленки ПЭ от времени обработки пучком ионов азота

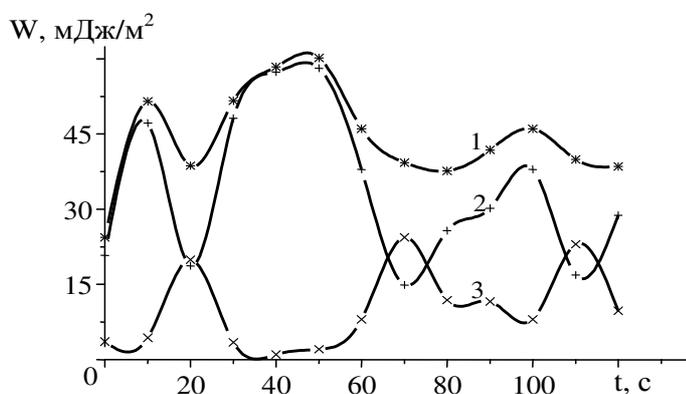


Рисунок 5. – Зависимость поверхностной энергии (1), ее полярной (2) и дисперсионной (3) составляющих, от времени обработки резины ионами азота

резин в процессе контактного взаимодействия. Сделано заключение, что основными процессами, определяющими периодические изменения поверхностной энергии при ионной обработке, являются последовательно протекающие процессы деструкции макромолекул, окисления, вызывающие повышение полярной составляющей энергии, и затем образование сшитых структур в поверхностном слое в результате взаимодействия активных продуктов деструкции (стадия снижения полярной и повышения дисперсионной составляющей поверхностной энергии).

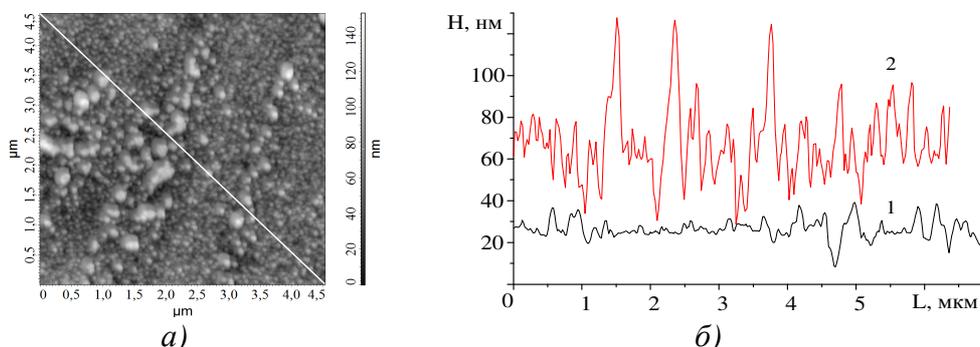
Ионная обработка пленки ПИ-Фт также приводит к возрастанию ее поверхностной энергии, главным образом за счет полярной составляющей. Измерения адгезионной прочности сварного соединения пленок показали, что при оптимальных режимах обработки (40 с) она, возрастает более чем в 3 раза и составляет 0,2 Н/мм.

В пятой главе приведены данные о влиянии дозы обработки в барьерном разряде на поверхностные, электрофизические свойства ПИ-Фт пленки, определены морфологические изменения поверхностных слоев.

Показано, что возрастание поверхностной энергии слоя ПИ двухслойной пленки ПИ-Фт в процессе обработки немонотонно и обусловлено, в основном, изменением полярной составляющей. При обработке в барьерном разряде ПИ-Фт пленки со стороны Фт слоя уже на начальной стадии поверхностная энергия снижается с 55 до 45 мДж/м², главным образом за счет дисперсионной составляющей, и остается неизменной в процессе дальнейшей активации.

Установлены морфологические изменения при модифицировании пленки ПМФ-351 в барьерном разряде. Показано, что при увеличении дозы обработки регистрируется практически линейное возрастание средней высоты выступаю-

ших вершин на поверхности ПИ. При дозе обработки, превышающей $2,5 \text{ МДж/м}^2$, шероховатость ПИ слоя возрастает более чем в 5 раз (рисунок 6), при этом размер зоны разрушения практически не изменяется, что подтверждает вывод о селективном травлении полиимидного слоя в барьерном разряде.



а – обработанная в плазме барьерного разряда в течение 30 с; **б** – сравнительный анализ профиля поверхности исходной (1) и обработанной в течение 60 с (2) пленок
Рисунок 6. – АСМ-изображение поверхности и профиля сечения пленки ПМФ–351 со стороны ПИ

Проведена оценка влияния обработки на электрофизические свойства и прочность сварного соединения полиимидно-фторполимерных пленок. Установлено, что в процессе обработки в начальный момент времени в пленке возникает заряд, величина которого в дальнейшем снижается. При более длительной обработке заряд меняет знак на противоположный.

Установлено, что адгезионная прочность сварного соединения практически не зависит от величины заряда и имеет максимальное значение при дозе обработки $0,10 \dots 0,2 \text{ МДж/м}^2$. Наблюдается также повышение адгезионной прочности полимерного сварного соединения ПИ-Фт при уменьшении отношения значений краевых углов смачивания Фт и ПИ.

Установлено существенное влияние промывки (рисунок 7) поверхности пленки на адгезионную прочность получаемого сварного соединения. Экспе-

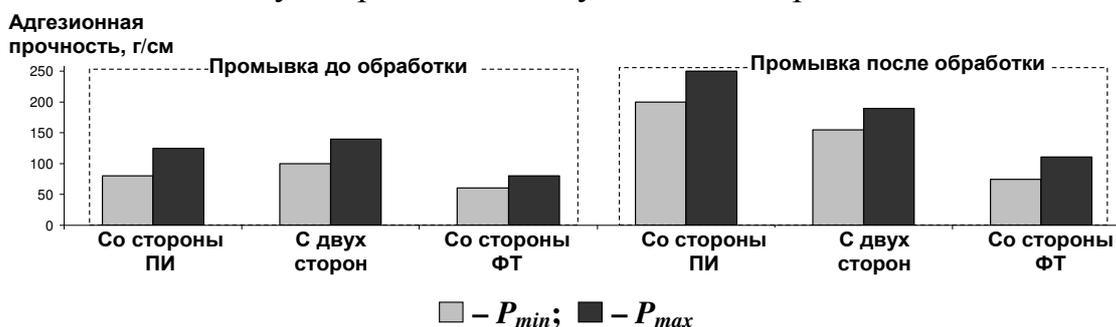


Рисунок 7. – Зависимость адгезионной прочности сварного соединения ПИ-Фт от варианта промывки пленки

риментально определено, что максимальная адгезионная прочность сварного соединения наблюдается для пленки, обработанной барьерным разрядом со стороны ПИ и затем промытой водой. Выявлено, что с течением времени происходит улучшение адгезионных свойств обработанной пленки.

В **шестой главе** приведен сравнительный анализ методов активационной обработки резин, данные, характеризующие эффективность использования ионно-плазменной обработки с целью формирования заданной топографии, технологические рекомендации по практическому применению ионно-плазменной обработки полимерных материалов.

Представлен сравнительный анализ эффективности различных методов активационной обработки резин, улучшающих их триботехнические свойства при последующем нанесении из активной газовой фазы на их поверхность полимерного покрытия. Нанесение на поверхность резин полимерных покрытий в сочетании с обработкой в тлеющем разряде приводит к снижению коэффициента трения и изменению механизма изнашивания резин. Резины, модифицированные полимерными нанокomпозиционными покрытиями в условиях обработки продуктов диспергирования в плазме тлеющего разряда, имеют более высокую поверхностную энергию и при этом характеризуются минимальными значениями коэффициента трения. Показано, что наиболее высокие значения триботехнических характеристик имеют место при нанесении на поверхность резин покрытий из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием смеси ПТФЭ–ПУ в вакууме, в условиях активации продуктов диспергирования плазмой тлеющего разряда.

Определены кинетические закономерности изменения поверхностных свойств, стабильность активационного эффекта при ионно-лучевой, плазменной обработке стекла. Наиболее высокие значения поверхностной энергии достигаются при обработке ионами азота. В этом случае поверхностная энергия сохраняет свое высокое значение при длительном хранении на воздухе, и прочность адгезионного соединения стекло-титан значительно более высокая.

Дан анализ эффективности использования ионно-плазменной обработки с целью формирования заданной топографии поверхности. Установлены особенности структурно-морфологических изменений поверхностных слоев полимеров при реализации следующих основных вариантов проведения активационной обработки: воздействие на поверхность плазмы тлеющего разряда одновременно с осаждением полимерного покрытия; плазменное травление нанесенных полимерных покрытий; предварительная активационная обработка поверхности подложки с целью изменения морфологии осажденных покрытий.

Установлено, что при плазменной обработке, ассистирующей процесс осаждения полимерного покрытия, наблюдается значительное (в 2 – 3 раза) повышение скорости роста полимерного слоя за счет инициирования процессов полимеризации. При осаждении покрытий ПТФЭ в условиях действия на них плазмы обнаружено появление столбчатых образований, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки, высота которых соизмерима с толщиной покрытия. Такие образования формируются при температуре выше тем-

пературы стеклования и имеют более высокую степень кристалличности.

Определены условия и режимы комбинированной обработки, при которой достигается максимальная прочность адгезионного соединения пленок ПИ-Фт, включающей воздействие барьерного разряда на пленку и промывку ее в воде.

На основании полученных результатов предложены рекомендации по проведению ионно-плазменной обработки полиимидно-фторполимерной пленки, резинотехнических изделий, полимерных покрытий.

Установленные режимы обработки использованы на ООО «Экстроком» г. Москва при модифицировании пленок марки ПМФ-1 ДТП (ТУ 2255-005-18805827-2006), ПМФ-1 (2) ДТК (ТУ2255-009-18805827-2008), используемых в качестве электрической изоляции проводов и кабелей, работающих в интервале температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при повышенных напряжениях с образованием поверхностных разрядов. Обработка по рекомендованным режимам позволила повысить адгезионную прочность полимер-полимерного сварного соединения более чем в 2 раза, что существенно повысило стабильность электроизоляционных свойств. За период с 2012 по 2017 г. предприятие выпустило 28600 кг обработанной пленки, экономический эффект составил 1230000 рос. рублей. (Договор № 06-11 от 21.02.2006, акт внедрения от 27.01.2017).

Полученные результаты по ионно-плазменному модифицированию полимерных материалов были использованы при выполнении контракта между УО «Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины» и Нанкинским университетом науки и технологии (КНР) по разработке базовых технологических рекомендаций для нанесения нанокпозиционных покрытий из газовой фазы методом электронно-лучевого диспергирования (№ NUST-2017-ZH-03 от 15.05.2017). Объем финансирования – 57 тыс. долларов США.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Дано аналитическое описание процессов активации при ионно-плазменной обработке полимерных материалов, определены особенности влияния ионно-лучевой обработки, воздействия плазмы тлеющего и барьерного разрядов на активационный эффект. Показано, что при сопоставимых дозах обработки наибольший эффект достигается при обработке в плазме тлеющего разряда и зависит от параметров, характеризующих химическую активность полимера, его стойкость к воздействию ионов и излучения [2, 3, 6, 8, 10, 17, 24, 25, 27, 31, 35, 36].

2. Определены изменения поверхностной энергии, морфологии и молекулярной структуры полиуретановых, полиимид-фторполимерных пленок, резин при воздействии на них плазмы тлеющего разряда. Установлено, что поверхностные слои ПУ при обработке подвергаются селективному травлению, в них

значительно повышается концентрация сложноэфирных групп.

При обработке пленки ПИ-Фт слой ПИ имеет более высокую поверхностную энергию, в процессе обработки установлены периодические взаимосогласованные изменения ее полярной и дисперсионной составляющих и немонотонное изменение концентрации кислородсодержащих групп, что свидетельствует о селективном характере разрушения поверхностных слоев ПИ. Обработка фторполимерного слоя приводит к формированию на поверхности нано- и микроразмерных столбчатых образований с более высокой ориентацией макромолекул нормально к поверхности.

Воздействие тлеющего разряда на резину вызывает повышение поверхностной энергии как при деформировании так и при последующем нанесении на ее поверхность полимерных, олигомерных слоев, что в 2–3 раза снижает коэффициент трения пары резина-сталь [1, 7, 9, 11, 12, 15, 18 – 20, 28 – 30, 39 – 41].

3. Установлены физико-химические особенности ионно-лучевой обработки полиэтилена, резин, полиимидно-фторполимерной пленки. Показано, что возрастание в 1,5 – 2 раза поверхностной энергии полиэтилена, ее полярной составляющей обусловлено протеканием химических процессов и зарядки поверхности. При обработке резин ионами азота изменения энергии, ее составляющих имеют периодический характер, и при хранении на воздухе ее значение снижается за 5 суток в 3 раза. В процессе ионной обработки пленки ПИ-Фт поверхностная энергия изменяется немонотонно, и ее значения при оптимальной дозе обработки в 2,5 раза превышают значения энергии пленки до обработки [1, 5, 13, 14, 16, 21, 22, 25, 29, 33, 34].

4. Установлены изменения морфологии, поверхностных свойств пленок ПИ-Фт при их обработке в барьерном разряде. Показано, что при увеличении дозы обработки шероховатость поверхности практически линейно возрастает, пленка получает заряд, величина и знак которого изменяется в процессе обработки. Адгезионная прочность соединения слоев ПИ и Фт имеет максимальное значение при дозе обработки 0,1 – 0,2 МДж/м² и при уменьшении отношения значений краевых углов смачивания Фт и ПИ ее значение повышается [3, 4, 17, 22, 33, 38, 39].

Рекомендации по практическому использованию результатов. Разработанные технологические приемы, установленные режимы активационной обработки полимерной пленки ПИ-Фт рекомендуется использовать при создании высокоэффективной изоляции силовых кабелей и электрических машин на предприятиях электротехнической промышленности СОАО «Гомелькабель», ОАО «Беларускабель». Предложенные способы и режимы активационной обработки полимерных пленок рекомендуется использовать для повышения адгезионной прочности в многослойных системах при производстве упаковочных материалов ОАО «Гомельобой», «Метапак», СП ОАО «Амипак».

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ**Статьи в научных журналах**

1. Рогачев, А. В. Влияние условий и режимов поверхностного модифицирования резин на их триботехнические свойства / А. В. Рогачев, О. А. Саркисов, О. В. Холодилов, М. А. Ярмоленко // Трение и износ. – 2001. – Т. 22, № 5. – С. 540 – 544.
2. Рогачев, А. В. Состояние и перспективы развития плазменных и плазмохимических методов обработки материалов / А. В. Рогачев, О. А. Саркисов, В. Т. Гаврильчик // Вестник БелГУТа. – 2003. – № 2. – С. 51–54.
3. Саркисов, О. А. Морфология и адгезионные свойства полимерных пленок, обработанных в барьерном разряде / О. А. Саркисов // Вестник БелГУТа. – 2003. – № 2. – С. 59–63.
4. Егоров, А. И. Активация полиимидно-фторопластовой пленки в барьерном разряде / А. И. Егоров, О. А. Саркисов, А. А. Железняков, С. В. Щербаков // Материалы, технологии, инструменты. – 2003. – Т. 8, № 1. – С. 42–44.
5. Рогачев, А. В. 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.
6. Саркисов, О. А. 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. – Т. 74, № 6. – С. 785–789.
7. Саркисов, О. А. Молекулярная структура и морфология поверхностных слоев полиимидно-фторопластовой пленки, обработанной в плазме тлеющего разряда / О. А. Саркисов, А. А. Рогачев, А. В. Рогачев, А. И. Егоров // Проблемы физики, математики и техники. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 40–47.
8. Рогачев, А. А. Влияние плазмы тлеющего разряда на молекулярную структуру и морфологию поверхностных слоев полиимидно-фторопластовой пленки / А. А. Рогачев, О. А. Саркисов, А. В. Рогачев, П. А. Лучников // Наноматериалы и наноструктуры. – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 42–50.
9. Рогачев, А. А. Динамика дефектов в поверхностном слое полимера при воздействии плазмы разряда / А. А. Рогачев, О. А. Саркисов, П. А. Лучников // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2016. – Т. 16, № 2. – С. 7–14.
10. Лучников П. А. Свойства плазмохимических нанокomпозиционных пленок полианилина с хлоридами алюминия и серебра при повышенной темпе-

ратуре / М. А. Ярмоленко, А. А. Рогачев, О. А. Саркисов // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2017. – Т. 8, № 1. – С. 22–31.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

11. Рогачев, А. В. Использование плазмохимических процессов для повышения долговечности резинотехнических элементов гидросистем машин / А. В. Рогачев, В. П. Казаченко, А. В. Щебров, О. А. Саркисов, А. И. Егоров, В. В. Зеленский // Современные проблемы машиноведения : сб. тр. междунар. научно-техн. конф., Гомель, 15–17 октября 1998 г./ БелГУТ, редкол. В. П. Ярошевич [и др.]. – Гомель, 1998. – Т. 5. – С. 138–140.

12. Рогачев, А. В. Влияние ионной обработки неметаллических материалов на их поверхностные свойства / А. В. Рогачев, В. П. Казаченко, С. С. Сидорский, О. А. Саркисов, Л. А. Диколосова // Полимерные композиты 2000 : сборник трудов междунар. научно-техн. конф., Гомель, 7–9 сентября 2000 г. / ИММС НАНБ; редкол. Н. К. Мышкин [и др.]. – Гомель, 2000. – С. 55–59.

13. Рогачев, А. В. Релаксационные процессы при ионной обработке диэлектрических материалов / А. В. Рогачев, О. А. Саркисов // Межфазная релаксация в полимерах : материалы междунар. научно-техн. конф., Москва, 26–30 ноября 2001 г. / МИРЭА, редкол. А. С. Сигов и [и др.]. – Москва, 2001. – С. 143–146.

14. Рогачев, А. В. Достижения и перспективы поверхностной обработки полимерных материалов / А. В. Рогачев, С. С. Сидорский, О. А. Саркисов, В. П. Казаченко // Инженерия поверхности и реновация изделий : материалы междунар. научно-техн. конф., Феодосия, 29–31 мая 2001 г. / Ассоц, технол.-машиностроит. Украины; редкол. А. С. Зенкин и [и др.]. – Киев, 2001. – С. 215–217.

15. Щебров, А. В. Совершенствование технологии поверхностей плазмохимической модификации резинотехнических изделий / А. В. Щебров, О. А. Саркисов // Современные материалы, оборудование и технологии упрочнения и восстановления деталей машин: сб. тр. междунар. научно-техн. конф., Новополоцк, 27–28 апреля 1999 г. / ПГУ, редкол. Э. М. Бабенко и [и др.]. – Новополоцк: ПГУ, 1999. – С. 103–105.

16. Егоров, А. И. Структура и свойства полимерных пленок, активированных в барьерном разряде / А. И. Егоров, О. А. Саркисов, А. А. Железняков, А. А. Рогачев // Тонкие пленки в оптике и электронике. Харьковская научная ассамблея, ISTFE-14: сборник докладов 14 международного симпозиума Харьков, 22–27 апреля 2002 г / ХФТИ, редкол. А. Ф. Белянин и [и др.]. – Харьков, 2002. – Ч. 2. – С. 152–155.

17. Рогачев, А. А. 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, А. И. Егоров // Тонкие пленки в оптике и электронике, Харьковская научная ассамблея, ISTFE-14 : сборник докладов 14 международного симпозиума, Харьков, 22–27 апреля 2002 г / ХФТИ, редкол. А. Ф. Беянин и [и др.]. – Харьков, 2002. – Ч. 1. – С. 152–155.
18. Саркисов, О. А. Влияние модифицирования полимерной пленки фторсодержащими олигомерами на ее триботехнические свойства / О. А. Саркисов, А. А. Железняков, М. А. Ярмоленко // II Гомельская региональная конференция молодых ученых : сб. трудов, Гомель, 22–23 апреля 2003 г / ИММС НАНБ; редкол. Н. К. Мышкин [и др.]. – Гомель, 2003. – С. 17–19.
19. Рогачев, А. А. Расчет распределения кластеров железа в полимерной матрице политетрафторэтилена / А. А. Рогачев, О. А. Саркисов, В. П. Казаченко // 6-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии : сб. докладов, Минск, 12–15 окт. 2004 г. / Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова; редкол. С. А. Жданок [и др.]. – Минск, 2004. – С. 149–152.
20. Егоров, А. И. Исследование морфологии и адгезионных свойств ПМФ пленки при обработке в тлеющем и барьерном разрядах / А. И. Егоров, О. А. Саркисов, А. А. Железняков // IV Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии : сб. трудов, Иваново, 13–18 мая 2005 г. / Ивановский хим.-технол. ун-т; редкол. В. Н. Колесникова [и др.]. – Иваново, 2005. – С. 401–405.
21. Рогачев, А. А. Изменение структурных свойств полиимидно-фторопластовой пленки обработкой в плазме тлеющего разряда / А. А. Рогачев, О. А. Саркисов, А. В. Рогачев, П. А. Лучников // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения : материалы конф., Москва, 14–17 ноября 2011 г. / МИРЭА-РАН; под ред. чл.-корр. РАН А. С. Сигова. – М.: МИРЭА-РАН, 2011. – Т. 2. – С. 184–190.
22. Рогачев, А. В. Физико-химические закономерности плазмохимического синтеза, структура и свойства нанокomпозиционных полимерных покрытий / А. В. Рогачев, М. А. Ярмоленко, А. А. Рогачев, О. А. Саркисов // Наноструктурные материалы: технология, свойства, применение : сб. науч. ст., Минск, 22–25 ноября 2016 г. / Нац. Акад. Наук Беларуси, Науч.-практ. центр НАН Беларуси по материаловедению; редкол. П. А. Витязь (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2016. – С. 162–171.
23. Sarkisov, O. A. Mechanisms of change of superficial properties of polymeric materials in discharge plasma / O. A. Sarkisov, P. A. Luchnikov, A. A. Rogachev, E. Ph. Pevtsov, T. A. Demenkova // XII International Conference

Radiation-thermal Effects and Processes in Inorganic Materials, IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering, Tomsk, Russian Federation, 4–12 september 2017 / IOP Publishing Ltd ; eds. S.A. Gyngazov [and oth.].– Tomsk, 2017. – Vol. 168. – P. 172–176.

Тезисы докладов научных конференций

24. Рогачев, А. В. Тонкие полимерные покрытия, формируемые из активной газовой фазы / А. В. Рогачев, В. П. Казаченко, О. А. Саркисов // Материалы, технологии, инструменты : тезисы III республиканской научно-технической конференции, Минск, 21–22 мая 1998 г. / .НАН Беларуси; редкол. Ю. М. Плескачевский [и др.]. – Гомель, 1998. – № 2, Т. 3. – С. 100–101.

25. Рогачев, А. В. Влияние ионной обработки на поверхностную энергию неорганического стекла / А. В. Рогачев, В. П. Казаченко, О. А. Саркисов // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах : сборник тезисов докладов междунар. научно-технической конференции, Томск, 22–25 сентября 1998 г. / ТПУ, редкол. А. П. Суржиков [и др.]. – Томск, 1998. – С. 122–123.

26. Саркисов, О. А. Установка для ионной обработки полимерных материалов / О. А. Саркисов, А. Н. Попов, А. И. Егоров // Актуальные проблемы развития транспортных систем : сб.тр. междунар. научно-технической конференции, Гомель, 15–17 ноября 1998 г. / Бел. гос. ун-т тр-та; редкол. В. П. Ярошевич [и др.]. – Гомель, 1998. – С. 219.

27. Саркисов, О. А. Исследование прочностных и гидрофобных свойств бумаги, обработанной в активной газовой фазе / О. А. Саркисов // Физика конденсированных сред : тезисы докладов VI РНТК студентов и аспирантов, Гродно, 22–24 апреля 1998 г. / ГрГУ им. Я. Купалы; редкол. В. А. Лиопо [и др.]. – Гродно, 1998. – С. 177.

28. Саркисов, О. А. Установка для ионной обработки неметаллических материалов / О. А. Саркисов // Физика конденсированных сред : тезисы докладов VII РНТК студентов и аспирантов, 21–23 апреля 1999 г. / ГрГУ им. Я. Купалы; редкол. В. А. Лиопо [и др.]. – Гродно, 1999. – С. 192.

29. Рогачев, А. В. Влияние ионной обработки полимерных материалов на их поверхностные свойства / А. В. Рогачев, В. П. Казаченко, С. С. Сидорский, О. А. Саркисов, Л. А. Диколосова // Полимерные композиты 2000 : тезисы докладов междунар. научно-технической конференции, Гомель, 20–22 июня 2000 г. / ИММС НАНБ; редкол. Н. К. Мышкин [и др.]. – Гомель, 2000. – С. 48–49.

30. Саркисов, О. А. Особенности плазмохимической обработки резины / О. А. Саркисов, С. С. Сидорский // Проблемы безопасности на транспорте : тезисы докладов междунар. научно-технической конференции, Гомель, 20–22

октября 2000 г. / Бел. гос. ун-т тр-та; редкол. В. Я. Негрей [и др.]. – Гомель, 2000. – С. 208.

31. Саркисов, О. А. Изменение поверхностных свойств неорганического стекла при ионной обработке / О. А. Саркисов // Физика конденсированных сред : тезисы докладов VIII республиканской научной конференции студентов и аспирантов, 20–22 апреля 2000 г. / ГрГУ им. Я. Купалы; редкол. В. А. Лиопо [и др.]. – Гродно, 2000. – С. 287.

32. Егоров, А. И. Поверхностные свойства ламинированной полиимидно-фторопластовой пленки, обработанной в барьерном разряде / А. И. Егоров, О. А. Саркисов, А. А. Железняков // Актуальные проблемы развития транспортного комплекса : труды междунар. научно-технической конференции, Гомель, 25–27 октября 2001 г. / Бел. гос. ун-т тр-та; редкол. В. И. Сенько [и др.]. – Гомель: БелГУТ, 2001. – С. 64–65.

33. Саркисов, О. А. Изменение триботехнических характеристик бутадиен-нитрильных резин методом плазмохимической модификации / О. А. Саркисов, М. А. Ярмоленко // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования : материалы Гомельской региональной конференции молодых ученых, Гомель, 15–17 февраля 2001 г. / ИММС НАНБ; редкол. Н. К. Мышкин [и др.]. – Гомель: ИММС НАНБ, 2001. – С. 64.

34. Саркисов, О. А. Влияние условий и режимов поверхностной модификации резин на их триботехнические свойства / О. А. Саркисов, М. А. Ярмоленко // Актуальные проблемы развития транспортного комплекса : труды междунар. научно-технической конференции, Гомель, 25–27 октября 2001 г. / Бел. гос. ун-т тр-та; редкол. В. И. Сенько [и др.]. – Гомель: БелГУТ, 2001. – С. 97–98.

35. Саркисов, О. А. Изучение влияния тонких покрытий политетрафторэтилена на гидрофобные и механические свойства бумаги / О. А. Саркисов, В. Т. Гаврильчик // Химия поверхности и нанотехнология : тез. докл. Второй Всероссийской конф. (с международным участием), Хилово, 24–29 сентября 2002 г. / Санкт-Петербургский государственный технологический институт; редкол. А. С. Дудырев [и др.]. – Хилово: Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 2002. – С. 97.

36. Саркисов, О. А. Активационная обработка полимерных материалов ионным потоком с целью повышения их служебных свойств / О. А. Саркисов // Проблемы безопасности на транспорте : тезисы докладов междунар. практической конференции, Гомель, 22–23 октября 2002 г. / Бел. гос. ун-т тр-та; редкол. В. И. Сенько [и др.]. – Гомель, 2002. – С. 275.

37. Саркисов, О. А. Исследование механизма активации полимерной пленки в барьерном разряде / О. А. Саркисов, А. А. Железняков // Полимерные композиты : тез. докл. Межд. научно-технической конференции, Гомель, 20–23

июня 2003 г. / ИММС НАНБ; редкол. Н. К. Мышкин [и др.]. – Гомель, 2003. – С. 33.

38. Egorov, A. Plasma – chemical treatment of composite materials fillers / A. Egorov, O. Sarkisov, A. Rogachev // Baltic Polymer Congress: Proceeding of the international symposium, Kaunas, 15–18 november 2004. / Tallinn University of Technology; ets. Kadri Siimer [and oth.].– Kaunas, 2004. – С. 54.

39. Ярмоленко, М. А. Влияние кислот Льюиса на молекулярную структуру покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы / М. А. Ярмоленко, А. В. Рогачев, А. А. Рогачев, Д. Л. Горбачев, О. А. Саркисов // Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию : материалы международной научно-технической школы-конференции, Москва, 18–20 мая 2008 г. / МИРЭА, под ред. чл.-корр. РАН А. С. Сигова. – М.: МИРЭА, 2008. – С. 88–90.

Патенты и заявки на изобретения

40. Способ определения толщины полимерного покрытия на резинотехнических изделиях : пат. ВУ 5594 / А. В. Рогачев, В. П. Казаченко, О. А. Саркисов, А. В. Щебров, А. И. Егоров. – Оpubл. .21.07.1999..

41. Способ поверхностной модификации резинотехнических изделий : пат. ВУ 7359 / А. В. Рогачев, О. А. Саркисов, С. С. Сидорский, М. А. Ярмоленко, О. В. Холодилов / – Оpubл. 30.12.2003.

РЭЗІЮМЭ

Саркісаў Алег Армаісавіч

**Павярхоўнае іённа-плазменнае мадыфікаванне палімерных матэрыялаў
з мэтай павышэння іх адгезійных уласцівасцяў**

Ключавыя словы: іённа-плазменнае мадыфікаванне, палімерныя плёнкі, адгезія, актывацыйны эффект, малекулярная структура, трыбатэхнічныя ўласцівасці.

Мэта працы: ўсталяваць заканамернасці ўплыву апрацоўкі палімерных матэрыялаў іённым прамянём, у плазме тлеючага і бар'ернага разраду на іх паверхневыя, структурна-марфалагічныя ўласцівасці, а таксама абгрунтаваць на аснове атрыманых вынікаў тэхналагічныя рэкамендацыі па выбары эфектыўных метаду, рэжымаў і ўмоў актывацыйнага ўздзеяння з мэтай павышэння адгезійнай актыўнасці.

Метады даследавання: атамна-сілавая мікраскапія, ВК-Фур'е спектраскапія МНПВО, даследаванне размеркавання патэнцыялу па паверхні на мікра- і нанаузроўні метадам зонда Кельвіна, даследаванне электрэтна-тэрмічных уласцівасцяў метадам термастимуляваных токаў, стандартныя і арыгінальныя метадыкі даследавання павярхоўнай энергіі, адгезійных і трыбатэхнічных уласцівасцяў.

Асноўныя вынікі: ўсталяваны асаблівасці ўплыву ўмоў і параметраў апрацоўкі палімераў іённым прамянём, у плазме тлеючага і бар'ернага разраду на іх адгезійныя, трыбатэхнічныя, структурна-марфалагічныя ўласцівасці, значэнні павярхоўнай энергіі. Праведзена аналітычнае апісанне працэсаў актывацыі пры іённа-плазменнай апрацоўцы палімерных матэрыялаў, вызначаны асаблівасці ўплыву іённай апрацоўкі, ўздзеяння плазмы тлеючага і бар'ернага разрадаў на актывацыйны эффект. Паказана, што пры супастаўных дозах апрацоўкі найбольшы эффект дасягаецца пры апрацоўцы ў тлеючым разрадзе і залежыць ад параметраў, якія характарызуюць хімічную актыўнасць палімера, яго ўстойлівасць да ўздзеяння іёнаў і выпраменьвання.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: распрацаваныя тэхналагічныя прыёмы, устаноўленыя рэжымы актывацыйнай апрацоўкі палімерных матэрыялаў рэкамендуецца выкарыстоўваць пры стварэнні высокаэфектыўнай ізаляцыі сілавых кабеляў і электрычных машын на прадпрыемствах электратэхнічнай прамысловасці, а таксама для павышэння адгезійнай трываласці ў шматслойных сістэмах пры вытворчасці ўпаковачных матэрыялаў.

РЕЗЮМЕ

Саркисов Олег Армаисович

Поверхностное ионно-плазменное модифицирование полимерных материалов с целью повышения их адгезионных свойств

Ключевые слова: ионно-плазменное модифицирование, полимерные пленки, адгезия, активационный эффект, молекулярная структура, триботехнические свойства.

Цель работы: установить закономерности влияния обработки полимерных материалов ионным лучом, в плазме тлеющего и барьерного разряда на их поверхностные, структурно-морфологические свойства, а также обосновать на основе полученных результатов технологические рекомендации по выбору эффективных метода, режимов и условий активационного воздействия с целью повышения адгезионной активности.

Методы исследования: АСМ-микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия МНПВО, исследование распределения потенциала по поверхности на микро- и наноуровне методом зонда Кельвина, исследование электретно-термических свойств методом термостимулированных токов, стандартные и оригинальные методики исследования поверхностной энергии, адгезионных и триботехнических свойств.

Основные результаты: установлены особенности влияния условий и параметров обработки полимеров ионным лучом в плазме тлеющего и барьерного разряда на их адгезионные, триботехнические, структурно-морфологические свойства, значения поверхностной энергии. Проведено аналитическое описание процессов активации при ионно-плазменной обработке полимерных материалов, определены особенности влияния ионной обработки, воздействия плазмы тлеющего и барьерного разрядов на активационный эффект. Показано, что при сопоставимых дозах обработки наибольший эффект достигается при обработке в тлеющем разряде и зависит от параметров, характеризующих химическую активность полимера, его стойкость к воздействию ионов и излучения.

Рекомендации по использованию: разработанные технологические приемы, установленные режимы активационной обработки полимерных материалов рекомендуется использовать при создании высокоэффективной изоляции силовых кабелей и электрических машин на предприятиях электротехнической промышленности, а также для повышения адгезионной прочности в многослойных системах при производстве упаковочных материалов.

ABSTRACT

Sarkisov Oleg Armaisovich

Surface ion-plasma modification of polymer materials for the purpose to increase their adhesion properties

Keywords: ion-plasma modification, polymer films, adhesion, activation effect, molecular structure, tribotechnical properties.

The purpose: to determine the regularities of the effect of the processing of polymer materials by the ion beam, in the plasma of a glow and barrier discharge on their surface, structural and morphological properties, and also to substantiate, based on the results obtained, technological recommendations for the selection of effective methods, regimes and conditions for activation action with the aim of increasing the adhesion activity.

Research techniques: atomic force microscopy, ATR-FTIR, investigation of surface potential distribution on the micro- and nanoscale using the Kelvin probe, investigation of electret-thermal properties by the thermally stimulated current method, standard and original techniques for studying surface energy, adhesion and tribological properties.

Main results: peculiarities of the influence of the conditions and parameters of polymer processing by ion beam, in the plasma of a glowing and barrier discharge on their adhesion, tribotechnical, structural-morphological properties, surface energy values are established. Analytical description of activation processes during ion-plasma treatment of polymeric materials is carried out, the features of the influence of ion treatment, the effect of the plasma of glow and barrier discharges on the activation effect are determined. It is shown that at comparable treatment doses, the greatest effect is achieved when processing in glow discharges and depends on the parameters characterizing the chemical activity of the polymer, its resistance to ion impact and radiation.

Recommendations for use: the developed technological methods, the established modes of activation processing of polymer materials are recommended to be used in the creation of high-performance insulation of power cables and electrical machines in the electrical industry, as well as to increase the adhesive strength in multilayer systems in the production of packaging materials.

Научное издание

Саркисов Олег Армаисович

**Поверхностное ионно-плазменное модифицирование
полимерных материалов с целью повышения их
адгезионных свойств**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Подписано в печать 04.10.2018 г. Формат бумаги 60×84 1/16.
Бумага офсетная №1. Гарнитура Таймс. Напечатано на ризографе.
Усл. Печ. Л. 1,4. Тираж 60 экз. Зак. № 11-18

ИММС НАН Беларуси, 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32А,
Свидетельство о государственной регистрации издателя
№ 1/244 от 25.03. 2014