

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ИХ ВАКУУМНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

*Красовский А. М., Рогачев А. В.*

Материал при осаждении на его поверхности атомов металла подвергается комплексному воздействию различных факторов: разогреванию в результате поглощения радиационного излучения испарителя и выделившейся теплоты конденсации [1], механическим напряжениям, вызванным диссипацией упругой энергии растущего зародыша [2] и различным тепловым расширением полимера и металлической пленки [3]. Определенные изменения в полимерных телах могут протекать в результате диффузии атомов металла и их ассоциаций в глубь подложки. Физико-химические изменения, протекающие в полимерах под действием этих факторов, сказываются на эксплуатационных свойствах получаемых материалов, и их исследование и учет необходимы при определении оптимальных режимов металлизации.

В настоящей работе изучали изменения в полимерных телах после конденсации на их поверхности атомов свинца и висмута.

Подложками служили пленки ПЭ, ПХТФЭ и ПЭТФ. Исходная температура подложек составляла 300–550 К и ее повышение в процессе осаждения контролировали с помощью датчиков теплового потока. Физико-химические изменения оценивали путем сравнительного анализа результатов ИК-спектрометрических (УР-20, ИКС-22) и рентгеноструктурных (ДРОН-2) исследований. Влияние разогревания полимерных тел на их состояние в данной работе не изучали, его вклад в интегральную величину физико-химических изменений рассчитывали по известным данным о температурной зависимости свойств на основе проведенных ранее исследований теплового воздействия на полимерные подложки в процессе осаждения [1].

При температурах поверхности полимеров 300К и незначительном ее изменении при осаждении атомов металла, т. е. при условиях, когда основным фактором воздействия являются механические напряжения, возникающие в процессе роста зародышей, изменения физико-химического состояния полимерных подложек не установлены. Следует отметить, что в поверхностных слоях металлических подложек при таких же режимах осаждения атомов металла наблюдаются структурные нарушения (образование дислокаций) [4]. Отсутствие изменений может быть объяснено относительно слабым сцеплением металлического кластера с поверхностью полимера и специфическими свойствами полимерных материалов: достаточно большой упругой деформацией и отсутствием высокой структурной упорядоченности материала.

Более существенные изменения в полимерных телах протекают при высоких температурах формирования металлических пленок. В результате диффузии атомов металла и имеющего место при охлаждении металлизированных полимеров реологического скольжения поверхностных слоев относительно друг друга, обусловленного различным тепловым расширением, происходит изменение степени кристалличности полимера, микродисперсности кристаллических образований. Так, ИК-исследования пленок ПХТФЭ и ПЭТФ показали, что при конденсации атомов металла при температуре подложек выше комнатной наблюдается увеличение оптической плотности полос поглощения, характеризующих колебания в аморфных областях  $755, 658 \text{ см}^{-1}$  для ПХТФЭ и  $506, 613, 1580, 1617 \text{ см}^{-1}$  и др. для ПЭТФ, и уменьшение плотности полос, соответствующих колебаниям в кристаллической фазе,  $438, 1285 \text{ см}^{-1}$  для ПХТФЭ и  $438, 633$  и др. для ПЭТФ (рис. 1). С повышением температуры металлизации аморфизация полимеров существенно возрастает, хотя воздействие таких же температур

без металлизации способствует процессам упорядоченности структуры (рис. 2). При этом из-за процессов диффузии атомов металла в глубь полимеров при достаточно высоких температурах подложки природа конденсата неоднозначно влияет на величину структурных изменений: более значительные изменения в ПХТФЭ протекают при осаждении свинца, в

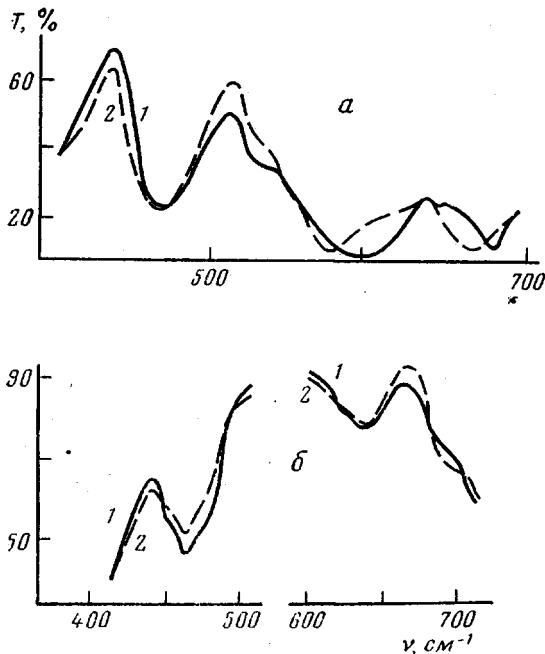


Рис. 1

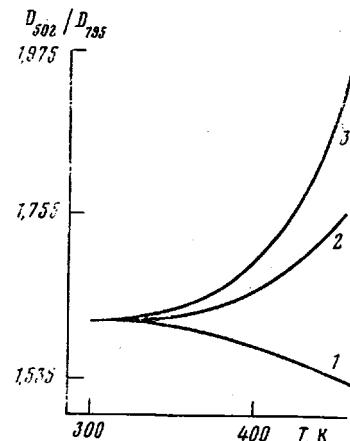


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры пленок ПЭТФ (а) и ПХТФЭ (б) после осаждения на их поверхности висмута при температурах 300 (1) и 450 К (2)

Рис. 2. Зависимость относительной оптической плотности  $D_{502}/D_{785}$  от температуры при отжиге пленки ПЭТФ (1) и формировании на ее поверхности конденсатов свинца (2) и висмута (3)

ПЭТФ — при осаждении висмута. При конденсации атомов металла на поверхность расплава полимеров процессы диффузии настолько значительны, что до достаточно больших значений эффективной толщины конденсата при определенных условиях (скоростях осаждения, меньших  $1 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ , и температуре расплава больше  $T_{\text{пл}}$  на 30–50°) не происходит образования даже сплошной поверхностной пленки. Состояние металлической фазы в наполненных таким образом полимерных материалах в значительной степени зависит от природы полимера. Так, при осаждении атомов металла на расплав ПЭ металл в полимерной матрице находится в кристаллическом текстурированном состоянии, о чем свидетельствует от-

#### Параметры рентгенограмм композиционных материалов, полученных напылением металла на расплав полимера

Материал	Интенсивность рефлексов, отн. ед.							
	16°20'	21°40'	20°40'	24°	27°30'	38°	46°	50°
Bi	—	—	55	—	26	5	62	13
ПЭ	—	47	—	17	—	—	—	—
ПЭ + Bi (3000 Å)	—	45	—	16	8	1	—	0.5
ПЭ + Bi (6500 Å)	—	30	—	12	10	2	—	1
ПХТФЭ	73	—	—	—	—	—	—	—
ПХТФЭ + Bi (3500 Å)	70	—	—	—	—	—	—	—

существие ряда рефлексов, характерных для поликристаллического металла (таблица) и существенное изменение интенсивности имеющихся рефлексов при вращении образцов. При конденсации атомов металла на расплав ПЭТФ и ПХТФЭ даже при достаточно большой эффективной толщине образование кристаллической металлической фазы не обнаружено и в ИК-спектрах полученных композиционных материалов наблюдается некоторое смещение полос и появление новых (полосы  $380 \text{ см}^{-1}$  для ПХТФЭ), что может быть обусловлено химическим взаимодействием металла с полимером и образованием металлоорганических соединений.

Институт механики  
металлополимерных систем  
АН БССР

Поступила в редакцию  
7 VIII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Красовский, О. И. Палий, А. В. Рогачев, Механика полимеров, 1977, № 1, 50.
2. В. А. Холмянский, В сб. Диспергированные металлические пленки, Изд-во ин-та проблем материаловедения АН УССР, 1976, стр. 17.
3. А. Т. Мельниченко, Приборы и техника эксперимента, 1976, № 4, 252.
4. Л. Н. Александров, В сб. Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок, т. 2, «Наука», 1977, стр. 5.

УДК 541(64+14):539.3

### ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ФОТООКИСЛЕНИЯ

*Слободецкая Е. М., Карпухин О. Н., Мардалейшвили И. Р.,  
Неверов А. Н., Мусаелян И. Н.*

В последнее время появились работы [1—3], в которых показано, что кинетика и механизм термо- и фотоокисления высокоориентированного ( $\lambda > 4$ ) полипропилена (ОПП) качественно отличаются от механизма окисления изотропного полипропилена (ИПП). Показано, что в ОПП образуются меньшие концентрации гидроперекисей [1, 2] и с большим выходом при фотораспаде карбонильных соединений образуются свободные радикалы [3]. Причины такого значительного изменения механизма процесса в настоящее время не установлены, однако некоторые его детали выяснены. Так, установлено, что обрыв цепи в ОПП так же, как в ИПП, остается квадратичным [2, 3]; источником свободных радикалов, по-видимому, остаются гидроперекиси, но при фотоокислении появляется новый источник радикалов — фотораспад карбонильных соединений [3]; в ходе окисления происходит химическая разориентация аморфной части полимера; наблюдается уменьшение усадочных напряжений [2] и снижение выхода радикалов при фотораспаде карбонильных соединений [3].

Настоящая работа посвящена изучению изменения физико-механических характеристик ОПП при фотоокислении.

Исследовали пленочные образцы ПП различной степени вытяжки. Образцы готовили ориентационной вытяжкой изотропных закаленных нестабилизированных пленок ПП [ $\eta$ ]=1,53 дЛ/г при  $135^\circ$  в декалине (степень изотактичности 98%) по методике, описанной в работе [4] (пленки прессовали при  $170^\circ$ , давлении 150 атм; ориентацию осуществляли методом локального прогревания при  $130^\circ$ ). Пленки окисляли при облучении светом ртутной лампы низкого давления ( $\lambda_{\text{обл}}=254 \text{ нм}$ ).

На рис. 1 показаны кинетические кривые относительного изменения удлинения при разрыве и прочности ОПП при фотоокислении для образцов разной степени вытяжки ( $\lambda=4,5$  и 9,5). Видно, что с увеличением