

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

---

Հայաստանի քիմիական հանդես **63, №1, 2010** Химический журнал Армении

УДК 541.124

**ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СЛОЕВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИ-  
НЕНИЙ**

**В. Е. АГАБЕКОВ<sup>1</sup>, А. А. РОГАЧЕВ<sup>2</sup>, А. В. РОГАЧЕВ<sup>2</sup> и М. А. ЯРМОЛЕНКО<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси»  
e-mail: agabekov@ichnm.basnet.by

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины  
e-mail: rogachevav@mail.ru

Поступило 5 X 2009

Установлены особенности межмолекулярного взаимодействия при формировании из газовой фазы конденсированных композиционных слоев на основе дифениламина и сульфаминовой или сульфаниловой кислоты, мочевины. Показано, что при генерации газовой фазы путем резистивного или электронно-лучевого испарения основным процессом, определяющим состав конденсированных слоев, являются электростатические взаимодействия, проявляющиеся между адсорбированными на поверхности молекулами органических веществ. Данный вывод основан на результатах анализа состава осаждающихся слоев методами ИК-спектроскопии, их морфологии.

Рис. 4, библиографических ссылок 10.

Тонкие композиционные органические слои используются в качестве активных оптических устройств отображения информации и функциональных элементов сенсоров, а также для модифицирования поверхностей с целью изменения их адсорбционных и триботехнических свойств [1]. Формирование органических, в том числе и полимерных покрытий из газовой фазы, образованной испарением либо диспергированием соответствующих исходных веществ в вакууме, является одним из перспективных методов синтеза композиционных материалов. В зависимости от природы исходных веществ, условий процессов генерации их газовой фазы и осаждения на поверхности летучих продуктов испарения или диспергирования возможно образование конденсированных слоев с различной морфологией, молекулярной структурой и свойствами [1, 2]. При этом полученные слои в ряде случаев можно рассматривать как высокодисперсные композиционные системы, структура которых зависит от

степени активации частиц в газовой фазе [3]. Приведенные в работах [3,4] результаты исследования химического состава межфазных слоев указывают на возможность протекания процессов межмолекулярного взаимодействия при формировании таких систем.

Отметим, что при диспергировании и испарении органических, в том числе высокомолекулярных соединений, в газовой фазе и при их адсорбции на твердой поверхности протекают сложные физико-химические процессы, которые оказывают влияние на молекулярную структуру образующихся конденсированных слоев [4]. При определении механизма и оптимальных условий формирования органических композиционных покрытий сложного состава, управления их молекулярной структурой и соответственно свойствами важным является установление закономерностей межмолекулярного взаимодействия при протекании процесса структурообразования конденсированных слоев, что и является целью настоящей работы.

### **Методика исследования**

Основным веществом механической смеси, подвергаемой электронно-лучевому и резистивному испарению, является дифениламин, который легко переводится в газовую фазу как термически, так и под действием электронного луча и не конденсируется (осаждается) на твердой поверхности, имеющей температуру, равную или выше комнатной. В качестве второго соединения использовали сульфаминовую или сульфаниловую кислоты, мочевины, тиомочевину. Выбор данных веществ обусловлен возможностью проявления между ними и дифениламином при формировании конденсированных фаз различных по своей природе межмолекулярных взаимодействий: донорно-акцепторных и водородных связей. Перевод исходных соединений в газовую фазу осуществляли их резистивным и электронно-лучевым испарением, что позволяло получать летучие продукты различной химической активности [5].

В качестве подложек использовали пленки из металлизированного лавсана (при проведении анализа молекулярной структуры методом ИК-спектроскопии), пластины монокристаллического кремния (при оценке морфологии слоев оптической микроскопией), а также «заряженные» пленки полиэтилена. Для придания полимерной пленке «заряда» ее предварительно нагревали до 80°C и обрабатывали в коронном разряде (напряжение на электроде  $U=15$  кВ) в течение 30 мин, медленно охлаждали до комнатной температуры, сохраняя при этом обработку пленки коронным разрядом. Характер «зарядки» изменялся путем смены полярности напряжения, подаваемого на коронирующий электрод [6].

Температура поверхности подложки при нанесении покрытия составляла 20°C. Толщина слоев – 0,1-0,5 мкм.

О характере процесса взаимодействия при осаждении композиционных слоев судили по их молекулярной структуре и составу, которые 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”, видеокамера “OmniVision 5610”).

### Результаты и их обсуждение

Предварительно [5] было установлено, что в условиях и режимах электронно-лучевого и резистивного испарения дифениламина в вакууме образование на подложке конденсированных слоев не происходит. В то же время покрытия формируются в случае испарения сульфаминовой или сульфаниловой кислот, мочевины, тиомочевины. При этом их молекулярная структура отличается от таковой для исходного вещества. Так, например, в ИК-спектрах свеженанесенных покрытий сульфаминовой кислоты (рис. 1) наблюдается интенсивное поглощение в высокочастотной области  $3600 \div 2600 \text{ см}^{-1}$ , которое обусловлено не только лишь валентными колебаниями ОН-групп [7,8]. Согласно работам [8,9], в рассматриваемой области частот также проявляются валентные колебания  $\text{NH}^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{NH}_4^+$  фрагментов.

Установленные отличия в ИК-спектрах порошков исходных соединений и покрытий на их основе, а также уменьшение оптической плотности полос поглощения в области  $3600(2600 \text{ см}^{-1})$  в процессе хранения (рис. 2, б), по-видимому, связаны с проявлением донорно-акцепторных взаимодействий, появлением заряда у адсорбированных на поверхности частиц (молекул или их фрагментов), который с течением времени нейтрализуется. Можно заключить, что процессы зарядообмена протекают преимущественно на стадии генерации газовой фазы, т. к. при испарении под действием потока электронов, в сравнении с резистивным испарением, наблюдается увеличение оптической плотности в области частот  $3600 \div 2600 \text{ см}^{-1}$ , что объясняется более интенсивным протеканием процессов ионизации частиц.

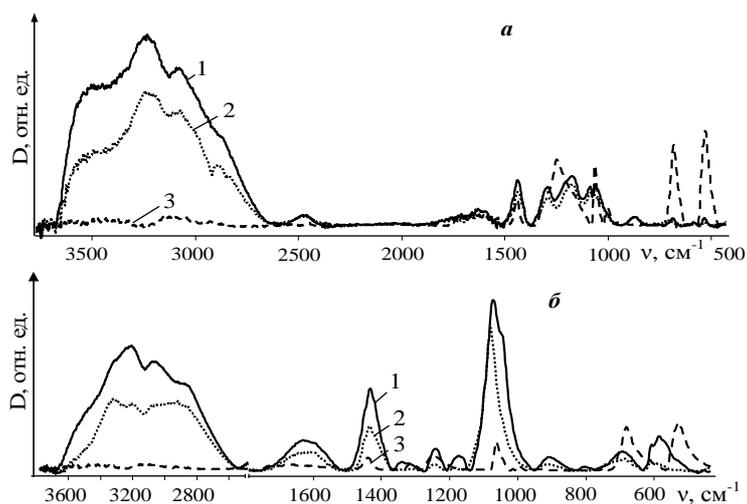


Рис. 1. ИК-спектры покрытий сульфаминовой кислоты, полученных: 1 – электронно-лучевым, 2 – резистивным испарением и 3 – порошка сульфаминовой кислоты: а – сразу и б – через 24 ч после нанесения.

При электронно-лучевом и резистивном испарении механической смеси порошков сульфаминовой кислоты и дифениламина формируются покрытия, в состав которых входят оба исходных компонента. В ИК-спектрах покрытий сульфаминовая кислота–дифениламин двухслойного (при их последовательном индивидуальном нанесении) и композиционного (при одновременном нанесении смеси исходных порошков) присутствуют все полосы поглощения, характерные для сульфаминовой кислоты и дифениламина (рис. 2).

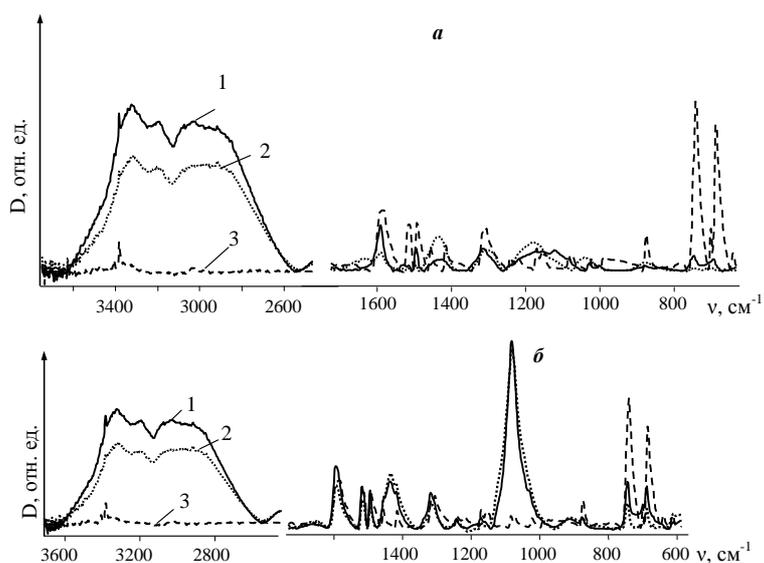


Рис. 2. ИК-спектры покрытий сульфаминовая кислота – дифениламин, полученных: 1 – электронно-лучевым, 2 – резистивным испарением и 3 – исходного порошка дифениламина: а – сразу и б – через 24 ч после нанесения.

Результаты оптической микроскопии покрытия сульфаминовой кислоты и двухслойного покрытия (сульфаминовая кислота – дифениламин) показывают, что в первом случае формируются микрокапельные образования (рис 3,а). При последующем нанесении слоя дифениламина наблюдается взаимодействие микрокапель между собой и их «растекание» на поверхности (рис. 3,б). Такие изменения являются следствием взаимодействия между молекулами (или фрагментами) сульфаминовой кислоты и дифениламина.

О влиянии межмолекулярных взаимодействий, в том числе образующихся водородных связей, на процессы формирования слоев свидетельствует структура композиционных покрытий на основе дифениламина в смесях с сульфаниловой кислотой, мочевиной и тиомочевиной.

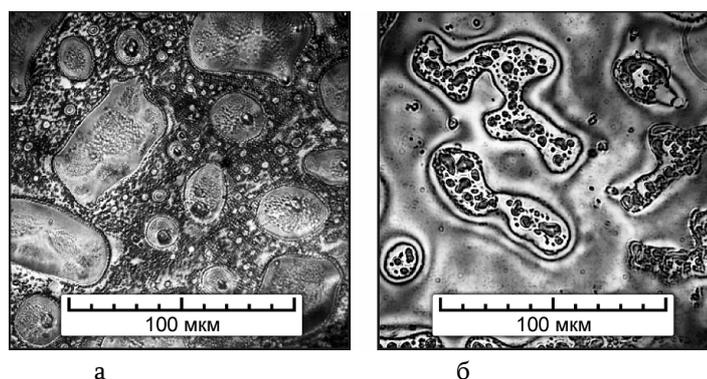


Рис. 3. Микрофотографии поверхности покрытий: а – сульфаминовой кислоты и б – двухслойного покрытия сульфаминовая кислота – дифениламин.

Так, согласно работе [10], наличие бензольного кольца в структуре сульфаниловой кислоты затрудняет взаимодействие между амино- и  $\text{SO}_3^-$  группами кислоты. Поэтому при ее испарении нет оснований ожидать протекания столь интенсивных, как в случае с сульфаминовой кислотой, процессов переноса заряда. Это заключение согласуется с тем, что ИК-спектры исходного порошка сульфаниловой кислоты и сформированных на ее основе покрытий в большой степени идентичны. При этом их молекулярная структура практически не зависит от метода испарения и не претерпевает значительных изменений в процессе хранения (рис. 4), которые в случае сульфаминовой кислоты, как уже отмечалось, обусловлены нейтрализацией заряженных частиц.

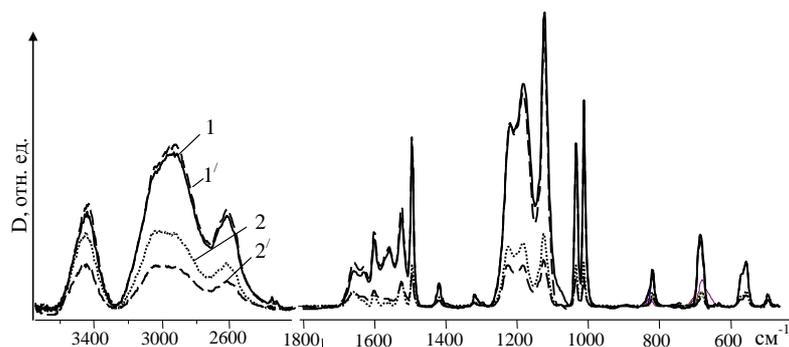


Рис. 4. ИК-спектры покрытий сульфаниловой кислоты, полученных: 1, 1' – электронно-лучевым и 2, 2' – резистивным испарением: 1, 2 – сразу и 1', 2' – через 48 ч после нанесения.

Необходимо отметить, что в ИК-спектрах покрытий на основе сульфаниловой кислоты отсутствуют полосы поглощения при  $3200$  и  $1430\text{ см}^{-1}$ , характерные для сульфаминовой кислоты. В то же время в ИК-спектре покрытий сульфаниловой кислоты, в отличие от ИК-спектра ее порошка, наблюдается интенсивное поглощение в области  $3600(2400\text{ см}^{-1})$ , которое нельзя однозначно связать только с валентными колебаниями NH-групп. Как ранее отмечалось, поглощения в частотной области  $2800\div 2000\text{ см}^{-1}$  в ряде случаев соотносятся с валентными колебаниями  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ -групп [7, 8], появление которых не может являться следствием отрыва  $\text{NH}_2$ - и  $\text{SO}_3$ -групп от бензольного кольца и последующего электронного обмена между ними (как в случае с сульфаминовой кислотой), т. к. в области внеплоскостных деформационных колебаний СН-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 [8]. Полученные данные позволяют считать, что в конденсированных слоях сульфаниловой кислоты образуются относительно пассивные (в сравнении со слоями сульфаминовой кислоты) центры, природа которых связана с делокализацией заряда бензольным кольцом.

Как показывает анализ ИК-спектров (рис. 5), молекулярная структура композиционного покрытия, осаждаемого из газовой фазы, образованной резистивным или электронно-лучевым испарением механической смеси сульфаниловая кислота-дифениламин, практически не отличается от структуры однокомпонентных покрытий сульфаниловой кислоты. Это свидетельствует об отсутствии в составе композиционного слоя как самого дифениламина, так и его фрагментов, т. е. для системы сульфаниловая кислота-дифениламин акцепторные взаимодействия в газовой фазе недостаточны для обеспечения их совместной конденсации.

Исследование молекулярной структуры покрытий, осажденных из смесей дифениламина с мочевиной и тиомочевиной, показало, что для обеих систем в сформированном композиционном покрытии дифениламин десорбируется в газовую фазу и в составе покрытия отсутствует. Это согласуется с данными, полученными при фор-

мировании слоев испарением смеси сульфаниловая кислота-дифениламин, и подтверждает вывод о том, что образование водородной связи между группами -NH дифениламина и -C=O мочевины или -C=S тиомочевины, которое наиболее вероятно при выбранных условиях их осаждения из газовой фазы, не приводит к формированию устойчивого композиционного покрытия.

Для определения эффективности влияния электростатического взаимодействия молекул на процесс осаждения дифениламина формирование композиционных покрытий из газовой фазы бинарных систем осуществляли на предварительно заряженные положительно или отрицательно полиэтиленовые подложки. Оказалось, что пары дифениламина конденсируются только на поверхности отрицательно «заряженной» полиэтиленовой пленки (в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для порошка дифениламина). В случае положительно «заряженной» подложки осаждение дифениламина не происходило. Это полностью согласуется со сделанным заключением о доминирующем влиянии процессов электростатического взаимодействия на процессы конденсации композиционных покрытий на основе дифениламина.

Таким образом, нами установлено, что при формировании композиционных покрытий из газовой фазы механических смесей порошка дифениламина с сульфаминовой или сульфаниловой кислотой, мочевиной, тиомочевиной, образованной их резистивным или электронно-лучевым испарением, основным процессом, определяющим состав конденсированных слоев, являются электростатические взаимодействия, проявляющиеся между адсорбированными на поверхности молекулами исходных веществ. Электронно-лучевое испарение органических соединений инициирует процессы ионизации частиц в газовой фазе и, как следствие этого, приводит к формированию более стабильных при хранении слоев.

**ՄԻՋՄՈՒԵԿՈՒՆԱՅԻՆ ՓՈՒՍԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶԻՑ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՎԱԾ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՁԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ՎՐԱ**

**Վ. Ե. ԱՂԱԲԵԿՈՎ, Ա. Ա. ՌՈԳԱԶՈՎ, Ա. Վ. ՌՈԳԱԶՈՎ և Մ. Ա. ՅԱՌՄՈՒԵՆԿՈ**

Բացահայտվել են միջմոլեկուլային փոխազդեցության առանձնահատկությունները գազային ֆազից դիֆենիլամինի և սուլֆամինային կամ սուլֆանիլային թթվի, միզանյութի կոնդենսացված կոմպոզիցիոն թաղանթների ձևավորման ժամանակ:

Ցույց է տրված, որ ռեզիստիվ կամ էլեկտրոնաճառագայթային միջոցներով գազային ֆազի գեներացման ժամանակ կոնդենսացված թաղանթների բաղադրությունը որոշող հիմնական պրոցեսը՝ դա մակերևույթին ադսորբված օրգանական նյութերի միջև էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունն է: Տվյալ եզրահանգումը հիմնված է նստեցվող թաղանթների բաղադրության ԻԿ-սպեկտրոսկոպիայի և դրանց կառուցվածքի վերլուծության վրա:

Օրգանական նյութերի էլեկտրոնաճառագայթային գոլորշիացումը հարուցում է գազային ֆազում մասնիկների իոնացում, ինչը, որպես հետևանք, հանգեցնում է առավել կայուն թաղանթների նստեցմանը:

## THE EFFECT OF INTERMOLECULAR INTERACTION ON CONDENSED LAYERS FORMATION FROM THE GAS PHASE OF ORGANIC COMPOUNDS

V. E. AGHABEKOV, A. A. ROGACHOV, A. V. ROGACHOV and M. A. JARMOLENKO

Institute of Chemistry of New Materials Academy of Science of Belarus  
36, F. Scoriny str., Minsk, 220141, Belarus  
e-mail: agabekov@ichnm.basnet.by

The peculiarities of intermolecular interaction on condensed layers formation from the gas phase of diphenylamine and sulphamine or sulphanic acids, urea, are determined.

It is established that the main process, which determines condensed layers composition during the gas phase generation by resistive or electron-beam evaporation, is electrostatic interactions between organic molecules absorbed on the surface. The conclusion is based on the results of deposited layers morphology and composition analysis by IR- spectroscopy.

Electron-beam evaporation of organic compounds induces ionization of particles in the gas phase and, as the result, leads to the deposition of more stable layers.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ловшенко Ф.Г., Пантелеенко Ф.И., Рогачев А.В.* Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы. М., Энергоатомиздат, 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. “Плазмохимическое модифицирование уплотнительных резинотехнических изделий на основе бутадиен-нитрильного каучука: структура и антифрикционные свойства поверхностных слоев” канд. техн. наук, Гомель, 2006.
- [4] *Рогачев А.А.* Автореф. дисс. “Морфология и молекулярная структура наноразмерных защитных полимерных покрытий, осажденных из активной газовой фазы” канд. техн. наук, Гомель, 2006.
- [5] *Рогачев А.В., Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Горбачев Д.Л.* // Материалы. Технологии. Инструменты, 2009, т. 14, №1, с. 70.
- [6] *Пинчук Л.С., Гольдаде В.В.* Электретные материалы в машиностроении. Гомель, Инфотриб, 1998.
- [7] *Казицына Л.А., Куллетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов. М., Высшая школа, 1971.
- [8] *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Мир, 1963.
- [9] *Дорофеев В.Л., Коновалов А.А., Кончин В.Ю., Арзамасцев А.П.* // Вестник ВГУ, Сер.: химия, биология, фармация, 2004, №2, с. 183.
- [10] *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии. М., Химия, 1977.