

DOI: 10.32864/polymmattech-2017-5-1-33-42

УДК 541.64.052+539.23

РАЗМЕРНЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ЭФФЕКТ В ТОНКИХ СЛОЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А. А. РОГАЧЕВ[†]

Белорусский государственный университет транспорта, ул. Кирова, 34, 246653, г. Гомель, Беларусь

Изучены закономерности формирования покрытий полиэтилена (ПЭ), осажденных из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием исходного полимера в вакууме. Рассмотрены особенности молекулярной структуры покрытий, обусловленные толщиной и условиями формирования. Исследование молекулярной структуры и ориентации покрытий осуществляли методом поляризационной ИК-спектроскопии с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Морфологию поверхности полимерных пленок изучали методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме.

Установлены параметры молекулярной структуры, морфологии и ориентации макромолекул наноразмерных покрытий полиэтилена, их зависимость от толщины. Показано, что молекулярная структура покрытий толщиной до 20–25 нм, формируемых при скорости осаждения менее 12 нм/с, характеризуется высокой концентрацией CH_3 -, винильных, транс-виниленовых групп. С ростом толщины покрытия степень упорядоченности линейно возрастает. На начальных стадиях роста, при толщине до 150 нм ось молекул ПЭ ориентирована преимущественно параллельно поверхности подложки, а в более толстых слоях — перпендикулярно поверхности подложки. На основании полученных результатов выявлены структурно-морфологические характеристики основных стадий роста покрытий из летучих продуктов электроннолучевого диспергирования полиэтилена.

Ключевые слова: тонкое полимерное покрытие, морфология, молекулярная структура, диспергирование, ИК-спектроскопия, полиэтилен, размерный эффект.

DIMENSIONAL STRUCTURAL EFFECT IN THIN POLYETHYLENE COATINGS DEPOSITED FROM THE ACTIVE GAS PHASE

A. A. ROGACHEV[†]

Belarusian State University of Transport, Kirov St., 34, 246653, Gomel, Belarus

The regularity deposition and the molecular structure of polyethylene (PE) coatings deposited from the active gas phase generated by electron-beam dispersion of the initial polymer in vacuum and its dependence on the coating thickness and formation conditions are studied. The study of the molecular structure and orientation of polymer coatings was carried out by the method of polarization IR Fourier-transform spectroscopy using the attenuated total reflection unit. The surface morphology of polymer coatings was studied by atomic force microscopy in a tapping mode.

The parameters of molecular structure, morphology and orientation of macromolecules of nanoscale polyethylene coatings, their dependence on thickness are established. It is shown that the molecular structure of coatings with a thickness of up to 20–25 nm, formed at a deposition rate of less than 12 nm/s, is characterized by a high concentration of CH_3 -, vinyl, and trans-vinylene groups. With increasing coating thickness, the degree of order increases linearly. At the initial stages of

[†]E-mail: rogachev78@mail.ru

growth, with a thickness of up to 150 nm, the axis of PE molecules is mainly oriented parallel to the surface of the substrate, and in thicker layers - perpendicular to the surface of the substrate. Based on the obtained results, structural and morphological characteristics of the main growth stages of coatings from volatile products of electron beam dispersion of polyethylene are revealed

Keywords: thin polymer coating, morphology, molecular structure, dispersion, polarized IR spectroscopy, polyethylene, size effect.

Введение

Результаты экспериментальных исследований структуры и свойств тонких полимерных покрытий, получаемых различными методами: плазменной полимеризацией мономера [1, 2], лазерным [3] и электроннолучевым [4] диспергированием, ионным распылением [5] свидетельствуют о сложном характере зависимости их структуры и свойств, прежде всего, от толщины слоя. При этом морфология осаждаемых слоев, характер размерных зависимостей физико-механических свойств в значительной степени определяются условиями и режимами активационного воздействия на частицы в газовой фазе, кинетическими параметрами осаждения покрытий [6]. Так например установлено, что в зависимости от параметров электрического разряда в полимеризуемых летучих фрагментах политетрафторэтилена морфология формируемых слоев изменяется в широких пределах: от полностью анизотропной [7] до линейно ориентированной относительно подложки [6, 8]. Это связано с особенностями протекания процессов поверхностной полимеризации, межфазного взаимодействия и структурообразования в тонких слоях.

В работах [6, 9] показано, что в общем случае осаждение покрытий осуществляется по двум основным механизмам: адсорбционно-полимеризационному, включающему в качестве основных стадий адсорбцию летучих продуктов диспергирования на поверхности и их вторичную полимеризацию, и аэрозольному (капельному), который характеризуется образованием на стадии диспергирования или же в результате полимеризации в газовой фазе микро- и/или наночастиц полимера и их закреплением на поверхности. Механизм формирования покрытия определяется режимом диспергирования, природой полимера, условиями осаждения и оказывает влияние на молекулярную структуру.

Цель работы — установление закономерностей осаждения и определения молекулярной структуры покрытий полиэтилена, осаждаемых из активной газовой фазы, генерируемой резистивным и электронно-лучевым диспергированием исходного полимера в вакууме, ее зависимости от толщины покрытия и условий осаждения.

Материалы и методы исследования

Покрытия полиэтилена (ПЭ) марки 16803-070 толщиной 2–400 нм наносили из активной газо-

вой фазы, образованной резистивным (РД) или электронно-лучевым диспергированием (ЭЛД) исходного полимера в вакууме. В качестве источника электронов использовали электронно-лучевой прожектор с катодом прямого накала, позволяющий формировать пучки с плотностью тока $I = 50 \div 500 \text{ А/м}^2$, энергией электронов $E = 0,1 \div 2,5 \text{ кэВ}$ и площадью пятна $S = (1 \div 5) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. При резистивном испарении использовали графитовый тигель, через который пропускали ток до 170 А. Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$. Более детально описание экспериментальной схемы представлено в работе [10]. В качестве подложки использовали металлизированную алюминием пленку полиэтилентерефталата («АМИПАК», Беларусь). Осаждение покрытий с заданным градиентом толщины производили при помощи заслонки с автоматизированным управлением скоростью ее движения. Скорость роста покрытия и его толщину регистрировали кварцевым измерителем толщины (Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, Беларусь).

Изучение молекулярной структуры полимерных покрытий осуществляли методом ИК-спектроскопии на спектрометре «Vertex 70» («Bruker Optik GmbH», Германия) с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) («Carl Zeiss», Германия). В качестве отражающего кристалла использовали пластину из KRS-5 в форме параллелограмма однократного прохождения с 14-ю отражениями. Спектры снимали в спектральном диапазоне 400–4000 см^{-1} с разрешением не хуже 4 см^{-1} , накопление сигнала проводилось по 24 спектрам. При проведении спектроскопических исследований в качестве полосы внутреннего стандарта для ПЭ использовали полосу 2850 см^{-1} , ответственную за симметричные валентные колебания CH_2 -групп [11, 12]. Количественный анализ перекрывающихся полос поглощения ИК-спектров МНПВО покрытий ПЭ проводили путем их представления в виде суммы кривых Лоренца, используя математический пакет *ORIGIN 7.0*.

Определение ориентационных параметров наноразмерных полимерных покрытий, особенностей их состояния на межфазной границе подложка–покрытие осуществляли на основании анализа экспериментальных результатов ИК-спектроскопии МНПВО в поляризованном свете (парал-

лельная и перпендикулярная поляризация) по методике, изложенной в [11].

Морфологию поверхности полимерных покрытий изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью мультимодового сканирующего микроскопа «Solver-PRO» («NT-MDT», Россия) в полуконтактном режиме. В качестве зонда использовали кремниевый кантилевер серии «NSG 10» с силовой постоянной 11,5 Н/м и радиусом при вершине менее 10 нм.

Результаты и их обсуждение

Качественный анализ спектров исходного ПЭ, ПЭ в мишени и покрытия ПЭ указывает на ряд отличий, прежде всего, в области, характерной для колебаний ненасыщенных связей $1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$ [12]. В материале тигля, по сравнению с исходным ПЭ после диспергирования, установлено наличие винильных ($\text{RHC}=\text{CH}_2$) групп, характеризующихся поглощением при 909 см^{-1} , в покрытии зафиксированы более интенсивные полосы транс-виниленовых ($\text{RHC}=\text{CHR}'$) групп, активных при 963 см^{-1} . При этом проявляется зависимость плотности указанных полос поглощения от способа генерации газовой фазы, резистивного или электроннолучевого диспергирования (рис. 1).

Установлено, что покрытия ПЭ, формируемые резистивным диспергированием в вакууме, содержат высокую плотность винильных групп, которые характерны для ПЭ, подвергнутого термической деструкции [13], в то время как покрытия, осаждаемые из летучих продуктов ЭЛД, имеют повышенную плотность транс-виниленовых групп, интенсивное образование которых имеет место при радиационной деструкции [14]. При этом оптическая плотность полосы поглощения около 895 см^{-1} , характерной для колебаний винилиденовых групп, максимальна у исходного ПЭ.

Представляет интерес анализ короткоцепных разветвлений (КЦР) макромолекул изучаемых покрытий. В покрытии ПЭ установлено отсутствие этильных групп, имеющих колебания в области 770 см^{-1} . Показано, что концентрация CH_3 -групп максимальна в слоях при эффективной толщине менее 25 нм (рис. 2).

При дальнейшем росте покрытия концентрация концевых CH_3 -групп практически не меняется. Этильные группы, активные при 770 см^{-1} в покрытии ПЭ в исследуемом диапазоне эффективной толщины от 8 нм до 320 нм КЦР, методом ИК МНПВО не обнаружили.

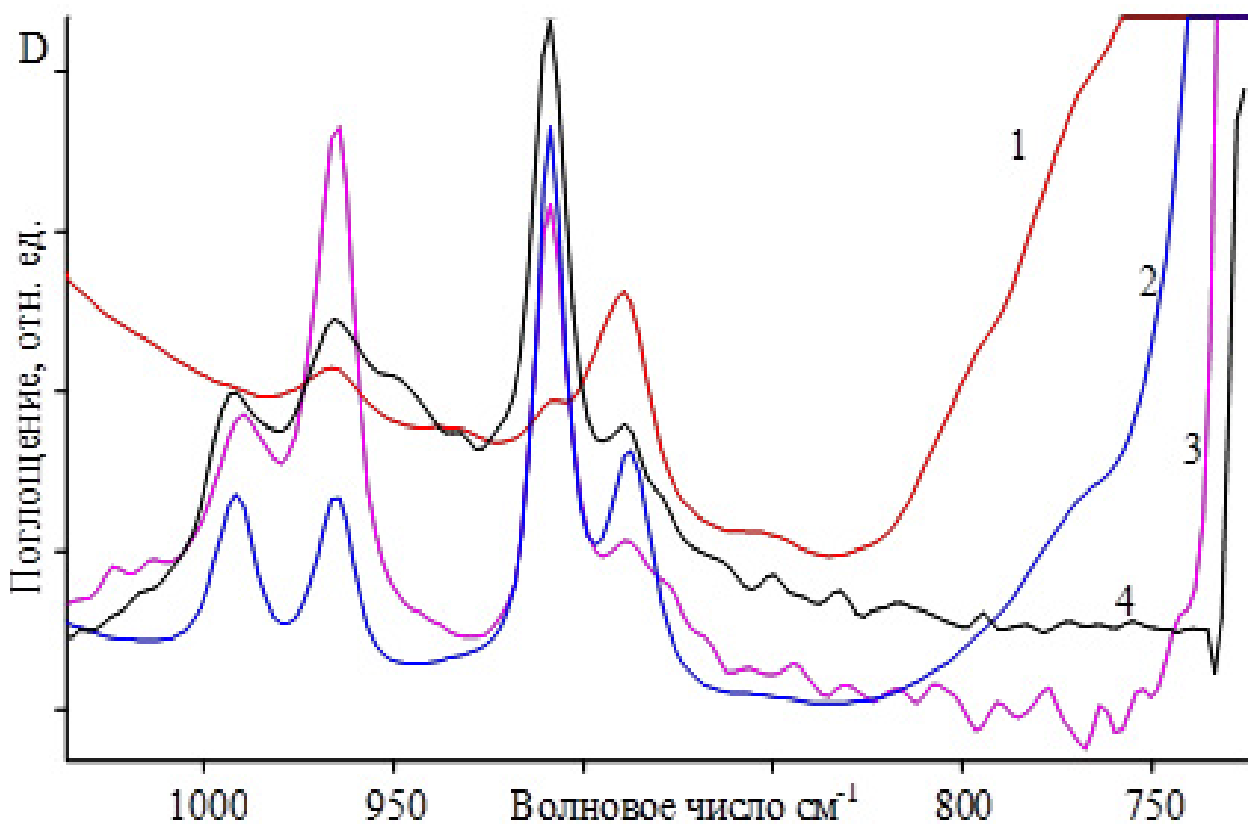


Рисунок 1 — ИК-спектр исходного ПЭ (1), мишени ПЭ после ЭЛД (2), покрытий ПЭ, сформированных из летучих продуктов ЭЛД (3) 153 нм, РД (4) 160 нм толщиной

Fig. 1 — IR spectrum of the original polyethylene (PE) (1), PE target after electron beam deposition (2), PE coatings formed from the volatile products of electron beam deposition (3) 153 nm, resistive deposition (4) 160 nm thickness

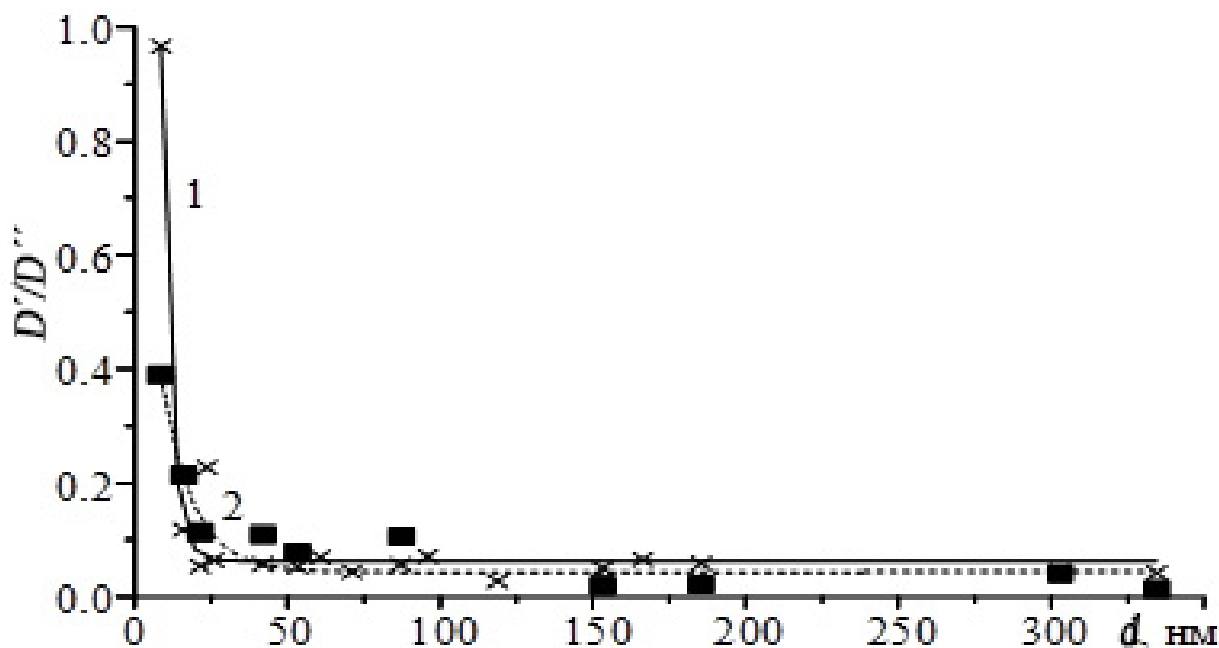


Рисунок 2 — Зависимость относительной оптической плотности полос поглощения (D') при 1378 см^{-1} (1) и (D'') при 2958 см^{-1} (2), ответственных за колебания CH_3 -групп, от эффективной толщины покрытия

Fig. 2 — Dependence of the relative optical density of the bands (D') at 1378 см^{-1} (1) and (D'') at 2958 см^{-1} (2), responsible for the vibrations of CH_3 -groups, on the effective thickness of coating

Как видно из АСМ-изображений (рис. 3), на начальных стадиях роста, при толщине около 4 нм установлено образование островковых надмолекулярных структур высотой до 10 нм и площадью до $0,04\text{ мкм}^2$ (рис. 3, а). Так как в процессе осаждения поверхностная плотность полимерных частиц практически не изменяется, можно заключить, что их рост осуществляется преимущественно по латеральному механизму. Далее в процессе осаждения они взаимодействуют и формируют сплошное покрытие ПЭ (рис. 3, б, в). На более поздних стадиях роста, при толщинах более 100 нм установлено формирование складчатых объемных ламелей [15].

Количественный анализ ненасыщенных связей ПЭ проводили по полосам поглощения винильных групп 908 см^{-1} и транс-виниленовых групп 963 см^{-1} . Интенсивность полосы поглощения винилиденовых групп мала, а анализ цис-виниленовых групп затруднен, так как характерная для них полоса перекрывается областью деформационных колебания CH_2 -групп. Интенсивность полосы поглощения валентных колебаний связи $-\text{CH}=\text{CH}-$ с максимумом при 1640 см^{-1} весьма мала и проводить ее анализ не представляется возможным.

Зависимости относительной оптической плотности полос поглощения винильных и транс-виниленовых групп от толщины покрытия при ее значениях 10–170 нм имеют периодический характер (рис. 4). Периодичность изменений составляет 15–20 нм в слое толщиной до 50 нм и возрастает в более толстых слоях. В покрытии толщиной более 170 нм периодичность отсутствует, и концентрация этих групп имеет минимальное значение.

Такая размерная зависимость плотности нена-

сыщенных групп, по-видимому, связана с влиянием подложки на диффузионную активность адсорбированных фрагментов, которая ограничивает участие их в процессах полимеризации. При достижении определенной плотности двойных связей возрастает вероятность их распада, что активизирует процессы полимеризации и определяет периодическое изменение плотности ненасыщенных групп [15].

Степень упорядоченности слоев ПЭ анализировали по отношению оптических плотностей полос дублета $730\text{ к }720\text{ см}^{-1}$ [16]. Их зависимость от толщины покрытия ПЭ представлена на рис. 5. Видно, что с ростом толщины до 25 нм кристалличность возрастает линейно, затем при толщине более 30 нм ее значение снижается и стабилизируется (отношение $D_{730}/D_{720}=0,6$). Следует отметить, что при эффективной толщине менее 8,7 нм объемные кристаллические структуры не проявляются (отсутствует полоса поглощения 730 см^{-1} на рис. 6, кривая 1).

Анализ ИК спектров покрытий ПЭ, имеющих эффективную толщину 8–530 нм, при исследовании их в поляризованном свете позволил установить немонотонную зависимость дихроичного отношения DR полос, активных при 2850 см^{-1} и 1367 см^{-1} , от толщины покрытия. Причем для полосы поглощения 2850 см^{-1} , имеющей угол $\theta=90^\circ$, максимум дихроичного отношения регистрировали в тонких слоях толщиной до 150 нм (рис. 7, б, кривая 2), в то время как у полосы, активной при 1367 см^{-1} и имеющей угол $\theta=0^\circ$, максимум дихроичного отношения DR наблюдается в более толстых слоях (рис. 7, б, кривая 1). При этом угол между осью симметрии полимерных молекул и нормалью к поверхности, рассчитанный для полос $1367, 2850\text{ см}^{-1}$, монотонно снижается в процессе роста покрытия (рис. 7, а).

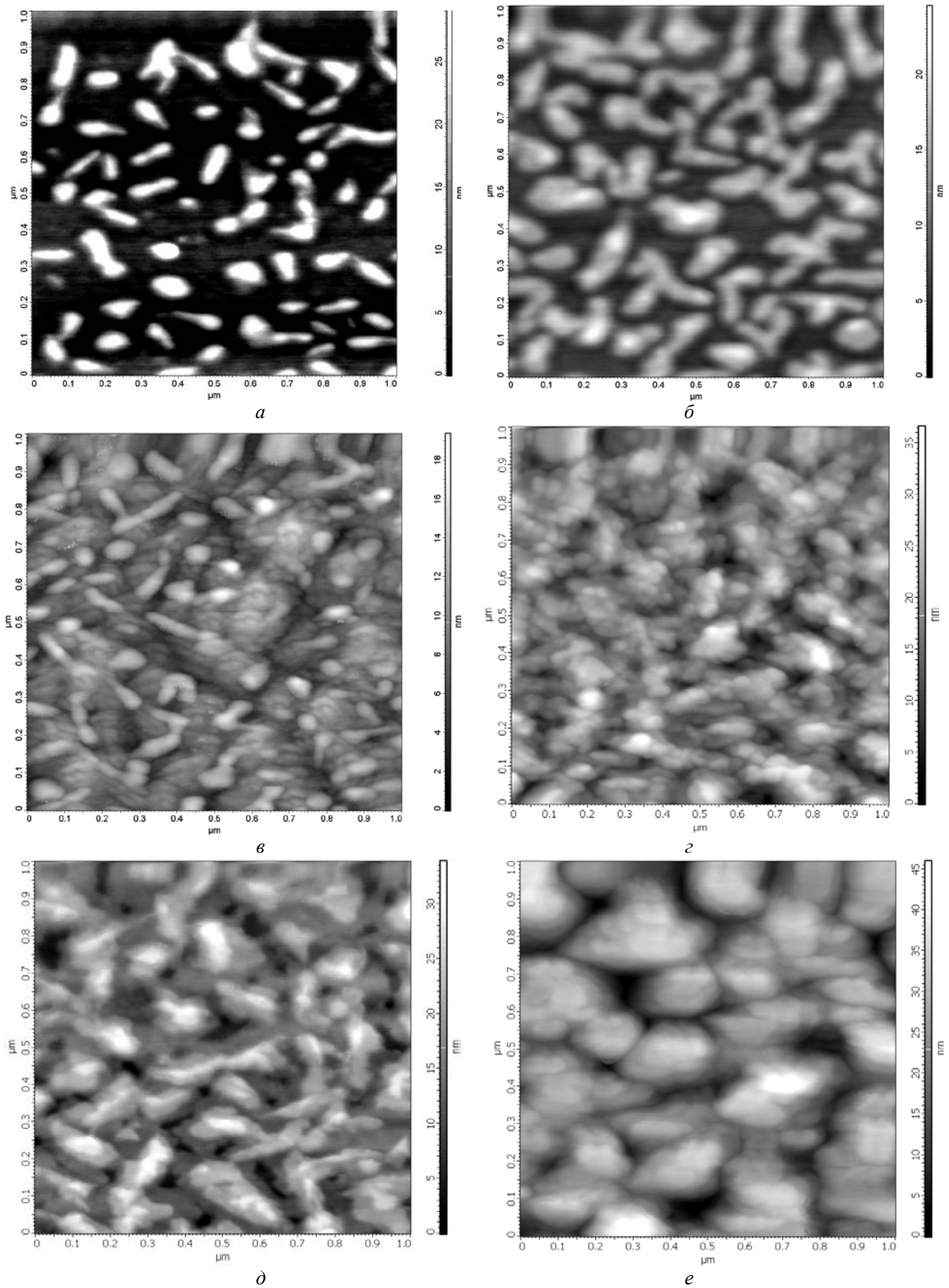


Рисунок 3 — Изображения АСМ покрытий ПЭ. Толщина покрытий, нм: *a* – 3,9; *б* – 5; *в* – 8; *з* – 15; *д*, *е* – 197; *a*–*д* – топография; *б*–*е* – фазового контраста. Размер скана 1×1 мкм
 Fig. 3 — AFM images of PE coatings. Coating thickness, nm: *a* – 3,9; *б* – 5; *в* – 8; *з* – 15; *д*, *е* – 197; *a*–*д* – topography; *б*–*е* – the phase contrast. Scan size 1×1 micron

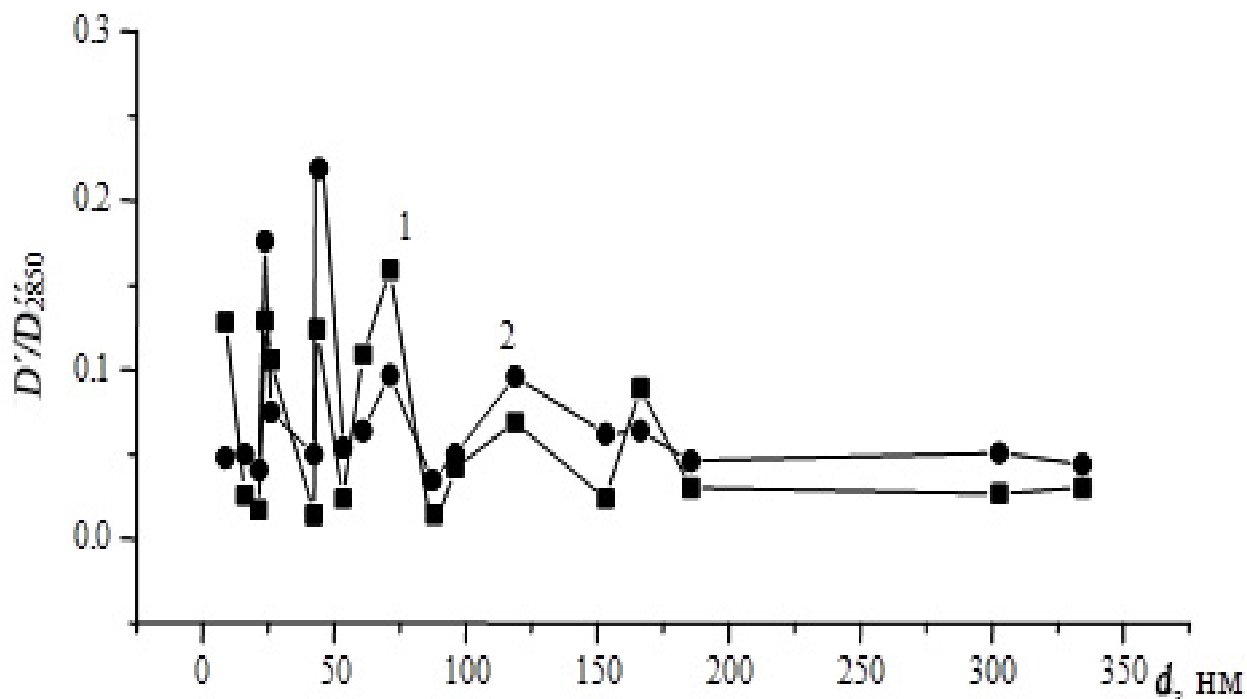


Рисунок 4 — Зависимость относительной оптической плотности винильных групп (D') при 908 cm^{-1} (1) и транс-виниленовых групп (D'') при 963 cm^{-1} (2) от эффективной толщины покрытия ПЭ
 Fig. 4 — Dependence of the relative optical density of vinyl groups (D') at 908 cm^{-1} (1) and trans-vinylene groups (D'') at 963 cm^{-1} (2) on the effective thickness of the PE coating

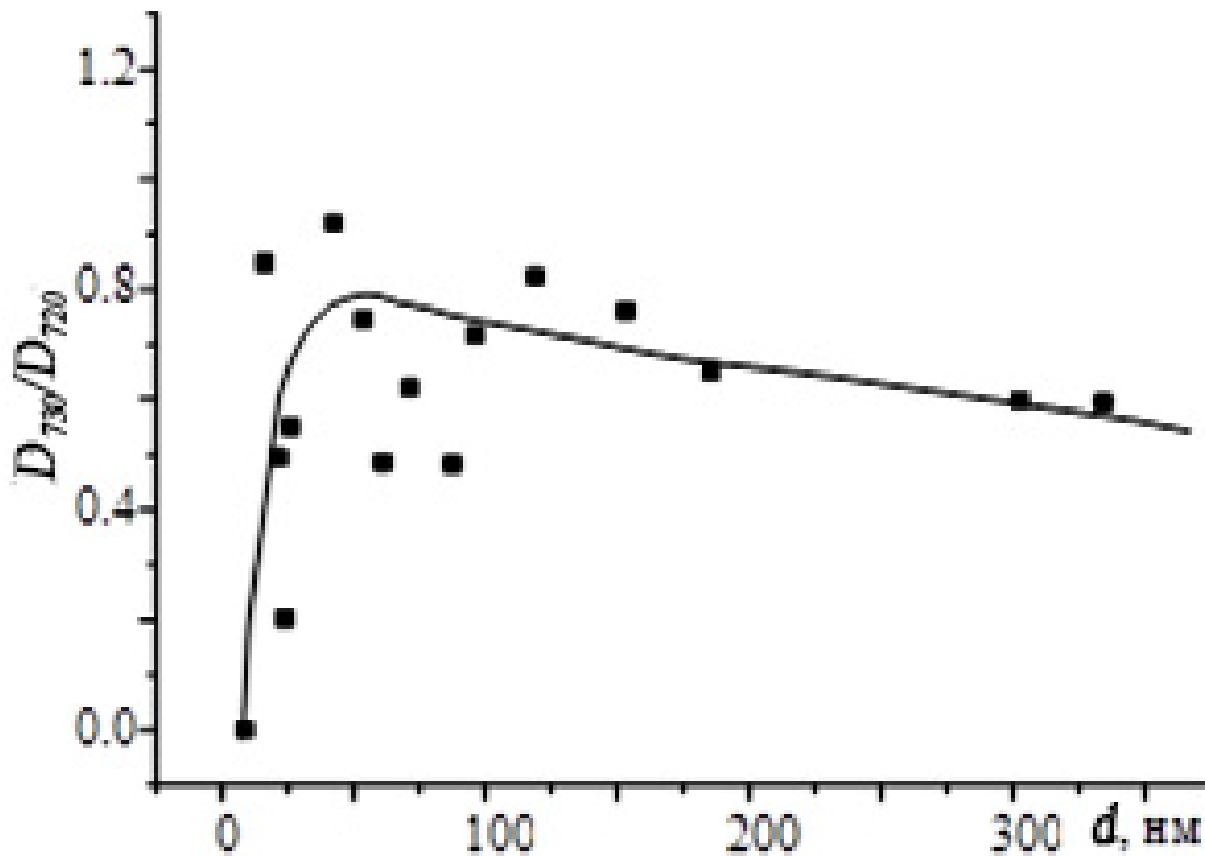


Рисунок 5 — Зависимость степени упорядоченности от эффективной толщины покрытия ПЭ
 Fig. 5 — Dependence of the ordering degree on the effective thickness of the PE coating

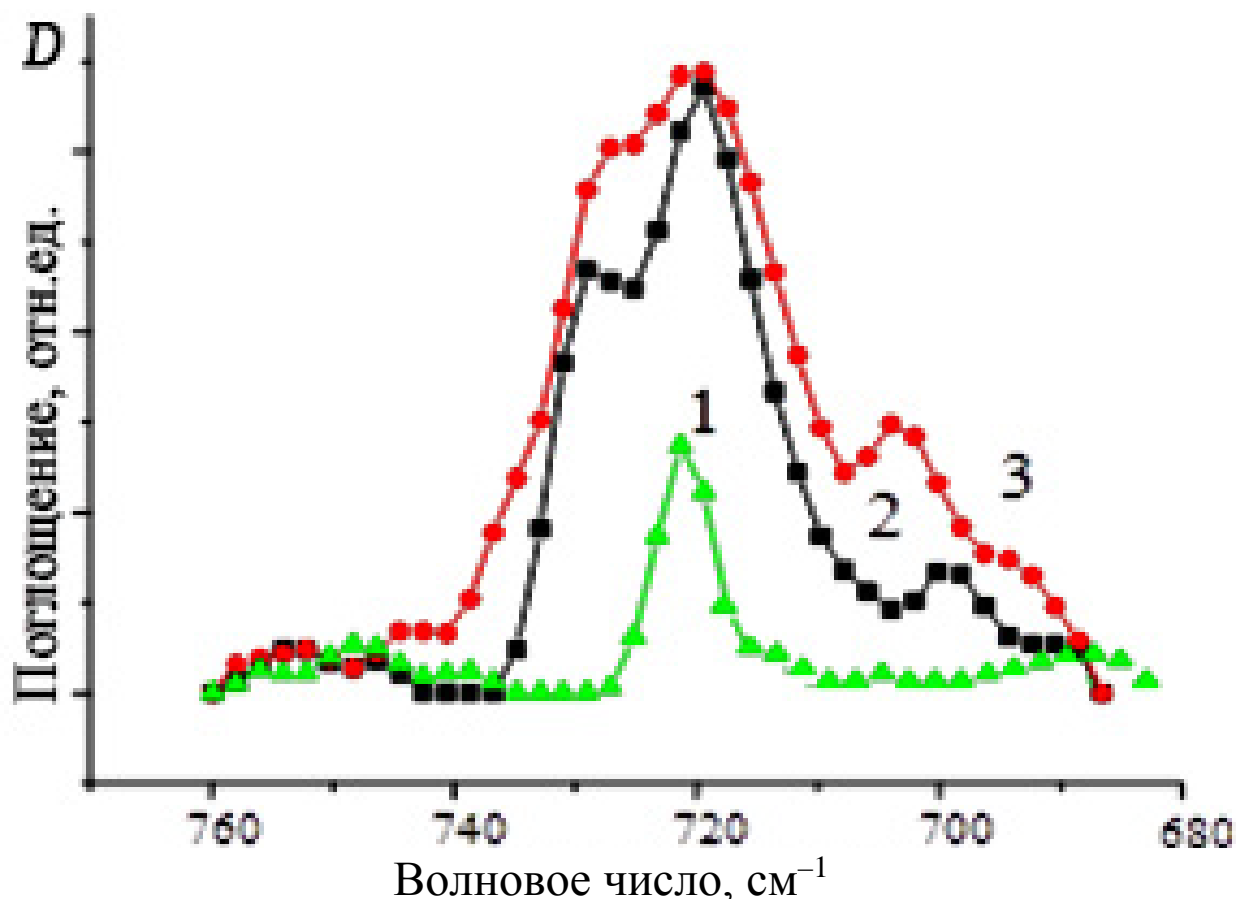


Рисунок 6 — ИК-спектры покрытия ПЭ с эффективной толщиной 8,7 нм (1), 26,1 нм (2), 42,2 нм (3)
 Fig. 6 — FTIR spectra of PE coating with an effective thickness 8.7 nm (1), 26.1 nm (2), 42.2 nm (3)

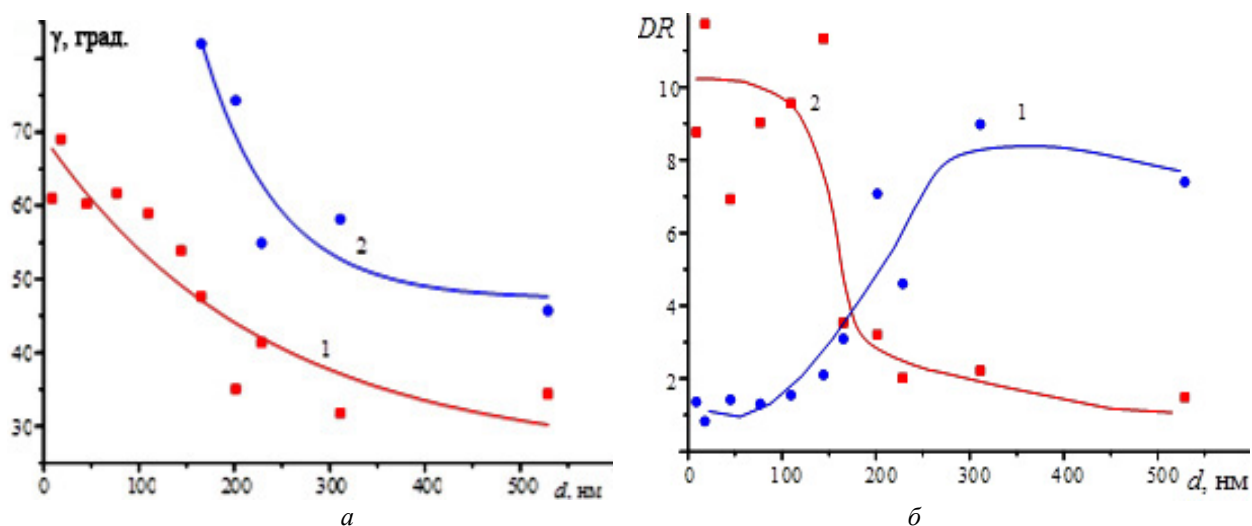


Рисунок 7 — Зависимость угла γ (а) и дихроичного отношения (б) для полос 1367 (1), 2850 (2) cm^{-1} от толщины покрытия ПЭ
 Fig. 7 — Dependence of the angle γ (a) and the dichroic ratio (б) for the 1367 (1), 2850 (2) cm^{-1} bands on the thickness of the PE coating

Полученные данные свидетельствуют о сложной структурной организации граничных слоев ПЭ. На начальных стадиях роста, при толщине до 150 нм ось молекул ПЭ ориентирована преимущественно параллельно поверхности подложки, а в более толстых слоях — перпендикулярно поверхности подложки. Такая начальная ориентация покрытия ПЭ

соответствует модели о наиболее вероятном росте упорядоченных структур типа *edge-on* (ось макромолекул которых параллельна поверхности подложки), т. е. наиболее устойчивых структур с точки зрения термодинамики. Выявленные размерные структурные эффекты в тонких слоях ПЭ согласуются с данными АСМ (рис. 3).

Установленные особенности морфологии различных слоев, изменений молекулярной структуры в процессе осаждения, в частности, наличие в тонких слоях высокой плотности неупорядоченных короткоцепных молекул свидетельствуют о доминировании на начальных стадиях осаждения процессов адсорбции низкомолекулярных фрагментов на поверхности подложки, их относительно низкой миграционной активности вследствие взаимодействия с алюминиевой подложкой. При дальнейшем осаждении молекулярных фрагментов их плотность на отдельных участках достигает высоких значений. При наличии активных частиц протекают процессы полимеризации и образования полимерных кластеров. Их рост на начальных стадиях, как уже отмечалось, протекает по латеральному механизму, преимущественно в результате присоединение к растущей молекуле адсорбированных фрагментов. На данном этапе увеличение массы макромолекул возможно вследствие взаимодействия нескольких активных фрагментов по механизму рекомбинации с образованием одной неактивной молекулы, либо по механизму межмолекулярной передачи цепи на полимер. В то же время реакции внутримолекулярной передачи цепи, приводящие к образованию КЦР, маловероятны [17]. Такие процессы приводят, прежде всего, к образованию длинноцепных молекул, без короткоцепных этильных и бутильных разветвлений, что подтверждается приведенными выше данными. При увеличении эффективной толщины возрастает вероятность реакций обрыва цепи диспропорционированием и межмолекулярной передачи цепи. Рост макромолекул сопровождается также изменением надмолекулярной структуры покрытия, которая, согласно полученным данным ИК-спектроскопии, в значительной степени определяется концентрацией концевых групп. Изменение концентрации винильных и транс-виниленовых групп связано, прежде всего, с процессами расщепления вторичных радикалов, генерация которых происходит в результате протекания процессов с участием адсорбированных на подложке радикалов, участвующих в росте цепи, и радикалов, поступающих из газовой фазы.

Зависимости молекулярной структуры от скорости осаждения следует рассматривать как следствие установленных особенностей роста покрытий ПЭ (таблица). Из приведенных данных видно, что при низкой скорости роста покрытие ПЭ имеет большую концентрацию концевых групп и низкую кристалличность. Полученные результаты указывают на возможность протекания процессов полимеризации и структурообразования в газовой фазе. Причем адсорбированные молекулярные фрагменты как при низкой скорости осаждения, так и при высокой участвуют в процессах полимеризации и образовании упорядоченной фазы. Однако, на поверхности эти процессы более интенсивны при относительно низкой плотности потока частиц, поступающих на подложку.

Таблица — Оптическая плотность характерных полос поглощения ИК МНПВО спектра покрытия ПЭ толщиной 360 нм, осажденных с различной скоростью
Table — The optical density of the characteristic absorption bands of FTIR-ATR spectra of a 360 nm PE coating deposited at different rates

V, нм/с	Волновое число, см ⁻¹				
	1378 -CH ₃	895 винилиде- новая	908 винильная	963 транс- виниленовая	730/720 упорядо- ченная фаза
	Относительная оптическая плотность, D/D ₂₈₅₀				
×10 ⁻³	×10 ⁻⁴	×10 ⁻³	×10 ⁻³		
5,4	5,123	1,91	2,029	2,917	0,523
12,3	4,249	7,387	6,813	3,305	1,076

Следует отметить, что изменение соотношения типов ненасыщенных связей свидетельствует об особенностях диспергирования ПЭ и позволяет определить основные механизмы роста покрытия, их зависимость от условий и режимов диспергирования. Так, согласно [18] при увеличении дозы радиационного облучения в ПЭ растет содержание виниленовых групп, при термодеструкции — винильных групп. Такое соотношение ненасыщенных групп выполняется и для исследуемых нами покрытий. Экспериментально установлено, что при формировании покрытия резистивно диспергированным ПЭ большее содержание винильных групп в ИК-спектрах, а при ЭЛД — превалирование транс-виниленового типа ненасыщенности (рис. 1). При резистивном диспергировании в потоке летучих частиц содержатся микрокапли расплава, что и определяет относительно высокую винильную ненасыщенность. Проявление преимущественно транс-виниленовой ненасыщенности является следствием адсорбционно-полимеризационного механизма роста макромолекул. На основании данных предположений можно объяснить экспериментально наблюдаемое существенное увеличение винильной ненасыщенности при более высокой скорости осаждения ПЭ (порядка 12,3 нм/с) (таблица). Увеличение винилиденовой ненасыщенности также связано с повышением вероятности переноса исходного ПЭ из мишени по аэрозольному (капельному) механизму.

Отметим, что в граничных с поверхностью подложки слоях полимера процессы молекулярной перестройки не заканчиваются стадией нанесения; в процессе выдержки при нормальных условиях наблюдается снижение плотности концевых групп (рис. 8).

Наиболее существенные изменения молекулярной структуры вследствие постполимеризации протекают в тонком слое, толщиной до 20 нм. В толстых слоях формируется более равновесная, практически не изменяющаяся со временем структура.

Выводы

Определены структурные особенности формирования наноразмерных покрытий из активной газовой фазы, образованной электроннолучевым диспергиро-

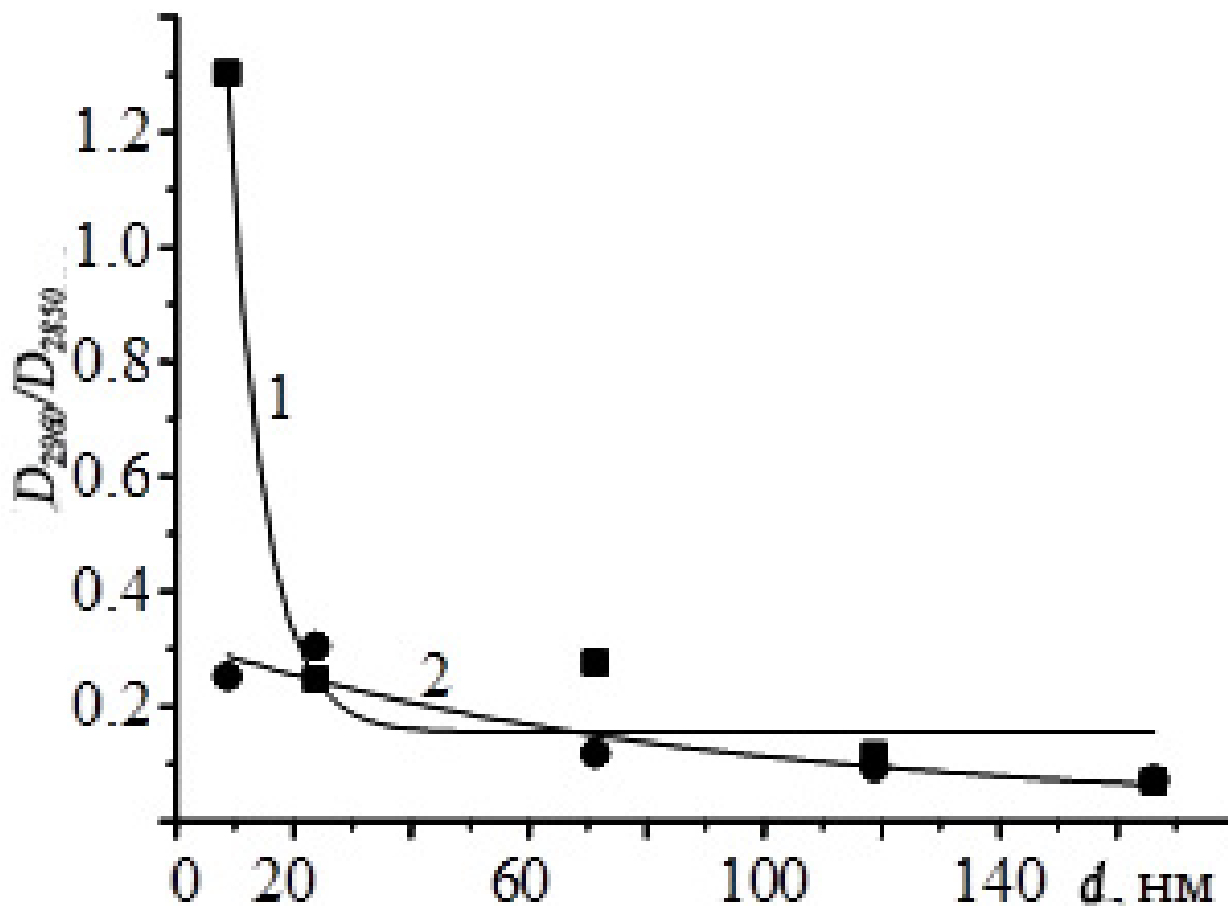


Рисунок 8 — Зависимость относительной оптической плотности CH_3 -группы от эффективной толщины покрытия ПЭ спустя 24 ч (1) и 860 ч (2) после нанесения

Fig. 8 — Dependence of the relative optical density of the CH_3 - group on the effective thickness of the PE coating after 24 hours (1) and 860 hours (2)

ванием полиэтилена (ПЭ). Показано, что молекулярная структура покрытий, имеющих толщину до 20–25 нм, формируемых при скорости осаждения менее 12 нм/с, характеризуется высокой концентрацией CH_3 -, винильных, транс-виниленовых групп. С ростом толщины покрытия степень кристалличности линейно возрастает. Покрытия толщиной менее 150 нм характеризуются преимущественной ориентацией макромолекул параллельно поверхности. При увеличении скорости осаждения повышается кристалличность покрытия, ненасыщенность, снижается содержание CH_3 -групп, что объясняется преимущественно аэрозольным механизмом осаждения ПЭ покрытия. При таких режимах покрытия, сформированные резистивным диспергированием, имеют преимущество, по сравнению с покрытиями, полученными осаждением. С течением времени в таких покрытиях наиболее значимые изменения молекулярной структуры происходят в слоях толщиной до 25 нм.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке гранта БРФФИ (проект №ГУ18У-008).

Обозначения

АСМ — атомно-силовая микроскопия; КЦР — короткоцепные разветвления макромолекул; МНПВО — многократное нарушенное полное внутреннее отражение; ПЭ — полиэтилен; РД — резистивное диспергирование; ЭЛД — электронно-лучевое диспергирование; D , отн. ед. — поглощение; d , нм — толщина покрытия; DR — дихроичное отношение; E , кэВ — энергия электронов; f — параметр ориентации; I , A/m^2 — плотность тока; S , m^2 — площадь пятна, сформированного электронно-лучевым прожектором; V , нм/с — скорость роста покрытия; γ , град. — угол между осью симметрии молекулы и осью координат; θ , град. — угол между переходным моментом колебания связей и осью молекулы.

Литература

1. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. 216 с.
2. Yasuda H. Plasma polymerization. New York: Academic Press, 1985. 186 p.
3. Красовский А. М., Толстопятов Е. М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск: Наука и техника, 1989. 198 с.
4. Qi Chen, Rogachev A. V., Yarmolenko M. A., Rogachev A. A., Xiaohong Jiang, Gorbachev D. L. Peculiarities of Electron-Beam Formation of Hydrophobic and Superhy-

- drophobic Coatings Based on Hydrocarbons of Various Molecular Weights and PTFE // *Journal of Coating Science and Technology*, 2017, vol 4, no. 1, pp. 21–30.
5. Бондарь И. И., Дубинин Н. П., Герт Л. М., Горный Д. С. Особенности процесса ионного распыления политетрафторэтилена // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1983. № 7. С. 44–47.
 6. Яромленко М. А., Рогачев А. А., Лучников П. А., Рогачев А. В., Джанг Сянь Хун. Микро- и нанокмпозиционные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы / под ред. А. В. Рогачева. М.: Радиотехника, 2016. 424 с.
 7. David G. Castner, Kenneth B. Lewis Jr., Daniel A. Fischer, Buddy D. Ratner, John L. Gland. Determination of Surface Structure and Orientation of Polymerized Tetrafluoroethylene Films by Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Static Secondary Ion Mass Spectrometry // *Langmuir*, 1993, vol. 9, no. 2, pp. 537–542.
 8. Marius Prelipceanu et al. Study of oriented growth of oligofluorene–thiophene films onto aligned vacuum-deposited polytetrafluoroethylene layers // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2007, no. 10, pp. 24–35.
 9. Rogachev A. A. Morphological Features of the First Growth Steps of Polymeric Coatings from the Active Gas Phase on the Activated Surface // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, no. 2, pp. 281–390.
 10. Rogachev A., Yarmolenko M., Rahachou A.V., Tamulevičius S., Prosycevas I. Structure and properties of nanocomposite polymer coatings // *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, vol. 100, pp. 082042.
 11. Рогачев А. А. Физико-химия полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы. М.: Научный мир, 2014. 287 с.
 12. Дехант И., Данц Р., Киммерр В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
 13. Melanie Gardette, Sandrine Therias, Jean-Luc Gardette, Tunde Janecska, Eniko Foldes and Bela Pukanszky. Photo- and thermal oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content // *Polymer Degradation and Stability*, 2013, vol. 98, no. 11, pp. 2383–2390.
 14. Брагинский Р. П., Финкель Э. Э., Лещенко С. С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М.: Химия, 1973. 200 с.
 15. Zhubo Liu, Rogachev A. A., Bing Zhou, Yarmolenko M. A., Rogachev A. V., Gorbachev D. L. and Xiaohong Jiang. Electron-beam deposition of polyethylene composite coatings at various initiators and inhibitors // *Polymer Engineering & Science*, vol. 52, no. 10, pp. 2134–2139.
 16. Тарутина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. 248 с.
 17. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 298 с.
 18. Кристаллические полиолефины: в 2 т. Т. 2. Строение и свойства / под ред. Р. А. Раффа и К. В. Дакка. М.: Химия, 1970. 472 с.
 - films by spraying polymers in vacuum]. Minsk: Nauka i tekhnika Publ., 1989. 198 p.
 4. Qi Chen, Rogachev A. V., Yarmolenko M. A., Rogachev A. A., Xiaohong Jiang, Gorbachev D. L. Peculiarities of Electron-Beam Formation of Hydrophobic and Superhydrophobic Coatings Based on Hydrocarbons of Various Molecular Weights and PTFE. *Journal of Coating Science and Technology*, 2017, vol 4, no. 1, pp. 21–30.
 5. Bondar' I. I., Dubinin N. P., Gert L. M., Gornyy D. S. Osobennosti protsessa ionnogo raspilyeniya politetraforetilena [Features of the ion sputtering of polytetrafluoroethylene]. *Poverkhnost'. Fizika, khimiya, mekhanika* [Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces], 1983, no. 7, pp. 44–47.
 6. Yarmolenko M. A., Rogachev A. A., Luchnikov P. A., Rogachev A. V., Dzhang Syan' Khun. *Mikro- i nanokompozitsionnye pokrytiya, osazhdaemye iz aktivnoy gazovoy fazy* [Micro and nanocomposite coatings deposited from the active gas phase]. Moscow: Radiotekhnika, 2016. 424 p.
 7. David G. Castner, Kenneth B. Lewis Jr., Daniel A. Fischer, Buddy D. Ratner, John L. Gland. Determination of Surface Structure and Orientation of Polymerized Tetrafluoroethylene Films by Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Static Secondary Ion Mass Spectrometry. *Langmuir*, 1993, vol. 9, no. 2, pp. 537–542.
 8. Marius Prelipceanu et al. Study of oriented growth of oligofluorene–thiophene films onto aligned vacuum-deposited polytetrafluoroethylene layers. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2007, no. 10, pp. 24–35.
 9. Rogachev A. A. Morphological Features of the First Growth Steps of Polymeric Coatings from the Active Gas Phase on the Activated Surface. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, no. 2, pp. 281–390.
 10. Rogachev A., Yarmolenko M., Rahachou A.V., Tamulevičius S., Prosycevas I. Structure and properties of nanocomposite polymer coatings. *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, vol. 100, pp. 082042.
 11. Rogachev A. A. *Fiziko-khimiya polimernykh pokrytiy, osazhdaemykh iz aktivnoy gazovoy fazy* [Physics and chemistry of polymer coatings deposited from the active gas phase]. Moscow: Nauchnyy mir Publ., 2014. 287 p.
 12. Dekhant I., Dants R., Kimmerr V., Shmol'ke R. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov* [Infrared spectroscopy of polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1976. 472 p.
 13. Melanie Gardette, Sandrine Therias, Jean-Luc Gardette, Tunde Janecska, Eniko Foldes and Bela Pukanszky. Photo- and thermal oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, vol. 98, no. 11, pp. 2383–2390.
 14. Braginskiy R. P., Finkel' E. E., Leshchenko S. S. *Stabilizatsiya radiatsionno-modifitsirovannykh poliolefinov* [Stabilization of polyolefins modified with radiation]. Moscow: Khimiya Publ., 1973. 200 p.
 15. Zhubo Liu, Rogachev A. A., Bing Zhou, Yarmolenko M. A., Rogachev A. V., Gorbachev D. L. and Xiaohong Jiang. Electron-beam deposition of polyethylene composite coatings at various initiators and inhibitors. *Polymer Engineering & Science*, vol. 52, no. 10, pp. 2134–2139.
 16. Tarutina L. I., Pozdnyakova F. O. *Spektral'nyy analiz polimerov* [Spectral analysis of polymers]. Leningrad: Khimiya Publ., 1986. 248 p.
 17. Bagdasar'yan X. S. *Teoriya radikal'noy polimerizatsii* [Theory of radical polymerization]. Moscow: Nauka Publ., 1966. 298 p.
 18. *Kristallicheskie poliolefiny: T. 2. Stroenie i svoystva* [Crystalline Polyolefins. Vol. 2. Structure and properties]. Moscow: Khimiya Publ., 1970. 472 p.

References

1. Tkachuk V. V., Kolotyркиn V. M. *Poluchenie tonkikh polimernykh plenok iz gazovoy fazy* [Production of thin polymer films from the gas phase]. Moscow: Khimiya Publ., 1977. 216 p.
2. Yasuda H. *Plasma polymerization*. New York: Academic Press, 1985. 186 p.
3. Krasovskiy A. M., Tolstopyatov E. M. *Poluchenie tonkikh plenok raspyleniem polimerov v vakuume* [Production of thin

Поступила в редакцию 01.02.2019