

678  
Г75

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

---

*На правах рукописи*

УДК 678.766.21+533.92

ГРАКОВИЧ Петр Николаевич

РАЗРАБОТКА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ПОЛИ-п-КСИЛИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Специальность 05.17.06 — технология и переработка пластических  
масс, эластомеров и композитов.

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 1996

Работа выполнена в Институте механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Академии наук Беларуси.

Научный руководитель — доктор технических наук, профессор  
**Красовский А. М.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Агабеков В. Е.;**

кандидат физико-математических наук, доцент **Казаченко В. П.**

Оппонирующая организация — Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова Российской академии наук, г. Москва.

Защита состоится « *12* » *ноября* . . . 1996 г. в . *10* часов  
на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 в Белорусском государственном технологическом университете (г. Минск, ул. Свердлова, д. 13 а), зал заседаний ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан « . . . » *октября* . . . 1996 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций,  
кандидат технических наук

 **В. Б. Снопков.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Развитие техники требует постоянного совершенствования технологий получения тонких полимерных пленок и покрытий различного назначения, в том числе для термостабильности и капсулирования изделий. Одним из наиболее перспективных материалов для этих целей является поли-п-ксилилен (ППК), позволяющий получать тонкие, толщиной в доли микрометра, защитные покрытия, обладающие высокими эксплуатационными свойствами. Особенностью процесса является образование полимера непосредственно на покрываемой поверхности в ходе полимеризации п-ксилилена (ПК) из газовой фазы при низком давлении. Однако существующая технология ППК обладает рядом существенных недостатков, связанных с широтическим способом активации исходного продукта - пикноли-п-ксилилена (ПДПК). Кроме того, до настоящего времени не разработаны методы вторичной переработки этого полимера. В связи с этим создание новых приемов получения и переработки ППК является актуальной задачей. Для ее решения требуется исследовать процессы, протекающие под влиянием других видов высокоэнергетического воздействия на вещество, например, плазмы электрического разряда, лазерного излучения и др., оптимизировать новые технологические схемы, изучить свойства получаемых материалов.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа выполнена в рамках республиканских научно-технических программ "Информатика" (1992-1993, задание № 05.12.03) и "Новые материалы и технологии" (1994-1996, № 104.04Р, задание 98).

**Цель и задачи исследования.** Целью работы является разработка новой плазменно-химической технологии получения и переработки ППК.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать схему плазменно-химической технологии получения ППК-покрытий.
2. Оптимизировать систему генерации плазмы и технологические режимы пленкообразования.
3. Изучить свойства получаемых покрытий, а также области их рационального применения.
4. Разработать методы вторичной переработки ППК.

**Научная новизна полученных результатов.** На основании проведенных исследований получены новые научные результаты:

- определена схема плазменного разложения ПДПК, установлено существование нескольких каналов плазмонизации, соотношение между которыми определяется удельной мощностью, вводимой в плазму, а также корреляция между спектрами излучения плазмы, содержащей ПДПК, и соотношением между каналами его разложения;
- определено, что при минимальном нагревании горения разряда происходит диссоциация ПДПК на ПК с незначительным количеством побочных продуктов;



- предложен механизм деградации ППК под действием лазерного излучения в вакууме. Определены технологические приемы, позволяющие повысить химическую активность продуктов лазерного распыления ППК и стабилизировать плазму в их среде.

**Практическая значимость полученных результатов.** Разработана технологическая схема процесса получения ППК покрытий с использованием ниткотемпературной плазмы. Оптимизированы режимы и даны технологические рекомендации по реализации процесса. Разработаны и изготовлены опытные образцы технологических установок.

Установлена возможность формирования покрытий на объектах со сложным рельефом поверхности и показана эффективность их применения для канюлирования и герметизации различных объектов, в том числе старой бумаги.

Разработан способ вторичной переработки ППК, обеспечивающий получение тонких подлимерных покрытий, обладающих высокими механическими, диэлектрическими характеристиками и адгезией.

Проведена опытная проверка изделий с ППК-покрытиями на заводе "Электро-модуль" (г. Молодежно), ПНО "Интергет", БРПО порошковой металлургии, в Медико-биологическом институте Белмикробиофарма, Научно-техническом центре Гомола РБ, фирме "Хромдет" (г. Москва).

**Экономическая значимость полученных результатов.** Использование плазменной активации позволило в несколько раз снизить энергопотребление процесса и повысить эффективность работы оборудования при снижении его материалоемкости. Впервые предложен способ вторичной переработки отходов ППК.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту.** Впервые предложены и обоснованы:

- схема плазмолиза ЦДПК, обеспечивающая его диссоциацию на две молекулы ПК при минимально возможной напряженности поля разряда, т.е. в условиях, когда вклад других процессов минимален, а также её технологическое приложение;

- технология получения ППК с использованием плазмы электрического разряда, отличающаяся низкой энергоемкостью, высокой оперативностью, малыми размерами оборудования;

- метод вторичной переработки ППК, позволяющий получать тонкие покрытия, обладающие высокими диэлектрическими характеристиками и адгезией;

- конструкции установок для получения ППК покрытий.

**Личный вклад соискателя.** Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведении экспериментов, разработке технологического оборудования, анализе экспериментальных результатов, подготовке публикаций. Им самостоятельно выполнена работа по получению ППК-покрытий и изучению их свойств, в том числе проведены масс-спектрометрические исследования процесса плазмолиза, разработаны и изготовлены и испытаны первые установки для получения ППК в плазме. Совместно с сотрудниками отдела № 9 ИММС АНБ оптимизированы технологические режимы получения ППК покрытий и их вторичной переработки.

Аннотация результатов диссертации. Основные результаты исследований были доложены и обсуждены на 4 научно-технической конференции "Вакуумные покрытия-87" (Рига), XV и XXI научно-технических конференциях "Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров" (Гомель, 1987, 1993), всесоюзном совещании "Дипараксилен и полимеры на его основе" (Тула, 1992), республиканских научно-технических конференциях "Применение композиционных материалов в народном хозяйстве" (Солігорск, 1992), "Ресурсосбережение и чистые технологии" (Гродно, 1994), "Новые материалы и технологии" (Минск, 1994, 1996), международных конференциях "Физика и технология плазмы" (Мюнхен, 1994), "Полимерные композиции" (Солігорск, 1995).

**Опубликованность результатов.** По результатам работы опубликовано 7 статей, 9 тезисов докладов, получено 5 патентов на изобретения.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, краткой характеристики работы, 4 глав, основных выводов, списка литературы и приложения. Содержание диссертации изложено на 139 страницах машинописного текста и иллюстрируется 37 рисунками и фотографиями и 7 таблицами. Список литературы на 11 страницах включает 127 наименования библиографических источников.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В первой главе приводится анализ существующих методов получения ПНК: пролитом п-ксилола или его галогенпроизводных при температуре 700...1000°C по реакции Вюрца; поликонденсацией на катализаторах Фриделя-Крафуса; полимеризацией НК, получаемого при разложении ЦДНК при температуре 500...600°C. Промышленное применение нашел последний метод, позволяющий получать ПНК-покрытия с высокими физико-химическими характеристиками. Это обеспечивается высокой селективностью процесса разложения ЦДНК, что связано с ослаблением химических связей в этильных группах за счет сферической деформации молекулы.

Процесс получения ПНК-покрытий состоит в сублимации ЦДНК ( $T = 160...200^\circ\text{C}$ ), его разложении на 2 молекулы НК ( $T = 550...600^\circ\text{C}$ ,  $P = 10...100 \text{ Па}$ ) и его полимеризации на поверхности при температуре не превышающей 25...30°C. По своим диэлектрическим, химическим (кроме устойчивости к термо- и фотоокислительной деградации) свойствам и биосовместимости ПНК близок к политетрафторэтилену, а по механическим и оптическим характеристикам, а также газопропускаемости - к полипропилену. По эластичным свойствам ПНК покрытие толщиной 10 мкм эквивалентно лаговому слою толщиной 50...100 мкм.

Процессинговая технология ПНК разработана во второй половине 60-х годов и с тех пор не подвергалась значительным изменениям, затрагивающим физико-химические основы процесса. Однако для нагрева разреженного газа до температуры 550...600°C необходим реактор значительных размеров, снабженный мощным нагревателем, требующим длительного времени на разогрев и охлаждение. Высокая температура выходящего газа вызывает разрыв подложки, что приводит к снижению сво-

рости роста пленки вплоть до полного прекращения полимеризации ПНК, особенно на объектах с развитой поверхностью и затрудненным теплоотводом.

Повысить эффективность активации можно за счет замены поверхностной передачи энергии на объемную. Одним из вариантов может быть диссоциация ЦДПК при столкновениях с электронами в неравновесной низкотемпературной плазме электрического разряда. Проведен анализ процессов, протекающих в плазме в среде углеводородов. Их особенностью является низкая селективность, что связано с наличием широкого спектра активных частиц (электронов, ионов, фотонов, возбужденных молекул, радикалов), многие из которых обладают энергией, значительно превышающей энергию химических связей. Наличие ослабленных за счет стерической деформации молекулы химических связей или, наоборот, более прочных полисопряженных структур в углеводородах приводит к повышению селективности, выражающейся в уменьшении выхода водорода и низкомолекулярных углеводородов, а также увеличении скорости полимеризации. Систематических исследований по плазмохимии ЦДПК и ПНК практически нет.

При получении ПНК-покрытий часть полимера осаждается на стенках и технологической оснастке установок. Нерастворимость и неплавкость материала покрытия ограничивают выбор возможных способов его вторичной переработки методами, связанными с разрушением макромолекул и использованием образующихся фрагментов для вторичного синтеза, например, для получения исходного мономера (димера) или толстых полимерных пленок. Процесс термической деструкции ПНК хорошо изучен. Основными продуктами, составляющими 90...95% от массы разложившегося полимера, являются короткие линейные фрагменты макромолекул от димера до пентамера, в том числе содержащие транс-стильбеновые структуры. Кроме того, образуется небольшое количество низкомолекулярных ароматических соединений. ЦДПК и ПНК в составе продуктов термодеструкции не обнаружены. Сведений об использовании процессов разрушения (деструкции) макромолекул ПНК для вторичного пленкообразования нет.

На основании анализа литературных данных определены цель и основные задачи настоящей работы.

Во второй главе описана методика экспериментальных исследований, приведены необходимые данные об использованных материалах.

При получении ПНК применяли шлюзы и-кислород (ТУ 6-14-56-91) и вспомогательные газы азот и аргон. Покрытия наносили на подложки из кварца, стекла, кремния, алюминия, меди, хлористого натрия, а также на металлические и металлокерамические фильтры, бумагу и изделия, поставляемые предприятиями-заказчиками.

ПНК покрытия получали в специально разработанных и изготовленных установках, состоящих из кварцевого или стеклянного реактора с электродами, помещенного в воздушный термостат; системы возбуждения разряда; камеры осаждения с устройствами охлаждения образцов; вакуумной системы с азотной ловушкой и форвакуумным насосом.

Температура реактора поддерживалась в пределах 120...200°C. Давление в камере определялось с помощью термоманного вакуумметра и составляло 10...100 Па (условно, в пересчете по воздуху). Давление и время нахождения молекул в газовой фазе в различных зонах установки регулировалось с помощью диафрагм и капилляров, устанавливаемых в трубопроводах. Скорость роста пленки измеряли с помощью кварцевого датчика (резонатора). Питание величали с помощью ВЧ-генераторов с частотой 5,28 и 49,6 МГц и колебательной мощностью до 50 Вт, высоковольтных источников постоянного тока и тока промышленной частоты (до 10 кВ и 100 мА) с соответствующими устройствами согласования и контроля параметров. Испытывались различные типы разрядов, возбуждаемых как с помощью внешних, так и внутренних электродов. Основной объем исследований выполнен при использовании емкостного продольного ВЧ-разряда с введными электродами и несимметричным питанием.

Лазерное распыление пленок ПНК и других полимеров, осуществляли на установке ВСП-4, снабженной системой для ввода излучения лазера ЛГ-22 или ЛГН-703 (10,6 мкм, 30 Вт) и высоковольтным ВЧ-вводом. Плотность мощности излучения изменяли с помощью линз из NaCl. Камеру откачивали до давления не более 1 мПа, а распыляемые материалы размещали на вращающемся столике. При совместном распылении полимеров они распределялись на столике секторами. Вокруг подложки мог возбуждаться тлеющий разряд.

Газообразные продукты анализировались с помощью масс-спектрометра МХ-7304, снабженного индивидуальной вакуумной системой. Кинетика изменения отдельных пиков определялась при многократном измерении интенсивности ионов в узком диапазоне масс. Масс-спектры ЦДПК снимались на масс-спектрометре МХ-1320 при подложном напряжении 20 и 50 В.

Спектры испускания плазмы регистрировались с помощью монохроматора УМ-2 с ФДУ-15. Толщину покрытий определяли гравиметрическим методом, а также с помощью микроинтерферометра МПН-4 и эллипсометра ЛН-4А. Морфология поверхности изучалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-50А и атомно-силового микроскопа АСТ. Исследования физико-химической структуры материала проводили с помощью ИК-спектроскопии (спектрофотометр UR-20), ЯМР высокого разрешения (радиоспектрометр BS-567А), термогравиметрии ("Derivatograph-C").

Механические свойства свободных пленок определяли на разрывной машине ГО-1Е. Прочность бумаги с нанесенным ПНК-покрытием и стойкость к двойным перегибам измеряли по ГОСТ 13525.2-80 и ГОСТ 13525.1-79 на установках РБМ-30-2М, П-1-3 и ДР-5-3. Диэлектрические характеристики определяли с помощью моста постоянного тока Р 4053, моста переменного тока Е8-2, измерителя емкости Е8-4, измерителя добротности ВМ-560 и Е4-5А, вольтметра ВК2-16. Защитные свойства покрытий изучались в специально изготовленных ячейках, в которых моделировались экстремальные условия эксплуатации.

Результаты экспериментов обрабатывались методами математической статистики с использованием ЭЭВМ и представлены в виде графиков и таблиц.

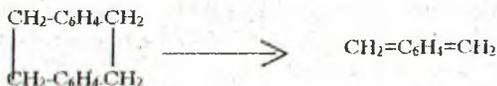
Третья глава посвящена изучению плазмохимических процессов в среде, содержащей ЦДПК, определению влияния схемы возбуждения разряда и технологических параметров (напряжения зажигания и горения разряда, частоты электрического тока, давления и состава газов, температуры) на скорость роста покрытия, исследованию свойств покрытий.

Введение паров ЦДПК повышает напряжение зажигания разряда с 500...600 В (остаточные газы) до 900...1000 В и горения с 450...500 В до 500...600 В и более. Наиболее вероятной причиной повышения импеданса разряда является снижение концентрации электронов, вызванное их захватом молекулами ПК и ЦДПК, содержащими сопряженные связи.

Для оптимизации процесса зажигания и горения разряда испытывались различные электродные схемы. Возбуждали емкостной продольный разряд с внутренними электродами и несимметричным питанием, внешними электродами с симметричным и несимметричным питанием, емкостной поперечный, емкостной продольно-поперечный с симметричным питанием, емкостной продольно-поперечный с дополнительным источником электронов, индуктивно-емкостной. Для стабильного горения плазмы разряда постоянного тока или низкой частоты требуется высокое напряжение (до нескольких кВ), что вызывает осаждение "пережженной" пленки в приэлектродных областях. Введение дополнительного источника электронов (накаливаемая вольфрамовая нить) позволило понизить напряжение зажигания и стабилизировать горение. Однако источник быстро выходит из строя из-за отложения на его поверхности карбонизированного слоя. Поперечный ВЧ-разряд вызывает чрезмерную активацию ЦДПК. Лучшие результаты получены при зажигании емкостного продольного разряда частотой 5,28 МГц с внешними электродами. При оптимальных размерах электродов и согласовании генератора и нагрузки разряд стабильно зажигается при 850...950 В и горит при напряжении 500...600 В. Для активации значительных потоков ЦДПК, требующих больших мощностей разряда (сотни Вт), может использоваться также индуктивный и индуктивно-емкостной разряд.

Дополнительное снижение напряжения зажигания и горения разряда и повышение устойчивости плазмы достигается введением в реактор вспомогательного инертного газа - аргона или азота.

Для плазмохимических процессов характерно одновременное протекание многих каналов химических реакций. С точки зрения получения ПК основным каналом является диссоциация молекулы ЦДПК на две молекулы ПК:



Остальные каналы, не приводящие к образованию ПК, считаются побочными. Использование для активации ЦДПК плазмы электрического разряда вместо шприца приводит к усилению взаимодействия процессов, протекающих в различных частях установки, поэтому предложено рассматривать плазмохимический реактор состоящим из ряда последовательных зон (рис.1)

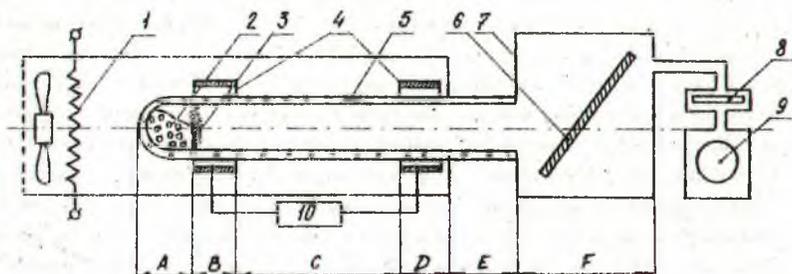


Рис.1 Принципиальная схема устройства для плазмохимического получения ПК. 1-термостат, 2-навеска ЦДПК, 3-пористая перегородка, 4-электрод, 5-реактор, 6-покрываемый образец, 7-камера, 8-азотная ловушка, 9-насос, 10-система питания. А-зона сублимации; В, D- приэлектродные зоны, С- межэлектродная зона, Е- зона сепарации, F- зона полимеризации.

В зоне А происходит сублимация ЦДПК для создания необходимого давления и стабильного потока газообразного ЦДПК. Давление 10...20 Па, оптимальное для последующих стадий процесса, достигается при температуре 150...165°C. Так как зона сублимации расположена рядом с зонами горения разряда, то поверхность навески ЦДПК подвергается воздействию активных компонентов плазмы, приводящей к твердофазной полимеризации. Полимеризации можно избежать, отделив зону сублимации пористой перегородкой.

Непосредственно разложение газообразного ЦДПК происходит в плазме. Поскольку условия в различных областях разряда отличаются, выделяются при- и межэлектродные зоны горения разряда В, С и D соответственно. Соотношение их размеров определяется в основном конструктивными особенностями систем возбуждения и частотой тока.

Установлено, что диссоциация ЦДПК с образованием ПК идет при любых минимально возможных напряжениях горения разряда. Согласно масс-спектрам, ПК является главным компонентом газовой смеси. Повышение напряжения до определенных пределов не приводит к заметному увеличению количества ПК в составе летучих продуктов плазмолиза, что свидетельствует о достаточно полном разложении ЦДПК. Это подтверждается также отсутствием переконденсированного ЦДПК

в последующих (по потоку) зонах установки при проведении процесса в оптимальных условиях.

Одновременно в газовой фазе образуются другие продукты плазмолиза ЦДПК и ПК, способные конденсироваться на горячих стенках в зонах горения и послесвечения разряда (зоны В - Е), а также легкие, неспособные к полимеризации, молекулы ( $H_2$ , углеводороды  $C_1-C_3$ , ксиол и т.п.). Эти молекулы обнаружены с помощью масс-спектрографии, а водород также и по наличию полос серии Бальмера в спектре испускания плазмы. Проанализированы возможные каналы протекания процессов при столкновении электрона с молекулой ЦДПК. Показано, что каналы, приводящие к образованию ПК, являются низкоэнергетическими. Вклад побочных каналов плазмолиза при оптимальных режимах проведения процесса незначителен. При повышении напряжения изменяется соотношение летучих продуктов плазмолиза за счет увеличения образования побочных продуктов (рис.2). Одновременно возрастает количество продуктов, конденсируемых на горячих стенках зоны сепарации. При этом изменяется соотношение светимости плазмы в длинноволновой (600...800 нм) и коротковолновой (400...550нм) частях спектра (рис.3), что может быть использовано для технологического контроля за процессом.

В приэлектродных зонах В и D наблюдается образование на стенках реактора твердой коричневой "пережженной" шпелли. Ее образование идет более интенсивно при высокой температуре. При разряде постоянного или высокочастотного тока, а также в ВЧ-разряде с частотой 5,28 МГц осадок образуется только в узкой приэлектродной зоне, а при частоте 40,6 МГц - по всей длине реактора, но с явно выраженным снижением толщины по потоку газа. По-видимому, идет полимеризация адсорбированных молекул ЦДПК под воздействием бомбардировки заряженными частицами. При повышении частоты увеличивается поле рассеяния, из-за чего бомбардировке подвергается практически вся внутренняя поверхность реактора. В НЧ-разряде бомбардировка поверхности реактора отсутствует. Приэлектродные области в этом случае отличаются, главным образом, большей энергией ионов. Возможно, что именно ионы ответственны за протекание процесса полимеризации на горячих стенках.

В зоне сепарации Е, при температурах 50...200°C, помимо осаждения полимеризующихся продуктов (кроме ПК) происходит конденсация неразложившегося ЦДПК. Последнее наблюдается только при недостаточной активации, вызванной низкой удельной мощностью разряда.

В зоне осаждения F при температуре 0...30°C идет осаждение и полимеризация ПК с образованием ППК-покрытия. Воздействие активных компонентов плазмы на покрытие отсутствует, что исключает вторичный плазмолиз полимера и позволяет формировать полимер, аналогичный получаемому по пиролизическому методу, т.е. не имеющий типичных для получаемых в плазме полимеров дефектов структуры - сшивок, двойных связей и т.п.

Скорость роста покрытий в определенных пределах (450...700 В) мало зависит от напряжения разряда. Дальнейшее повышение напряжения приводит к снижению

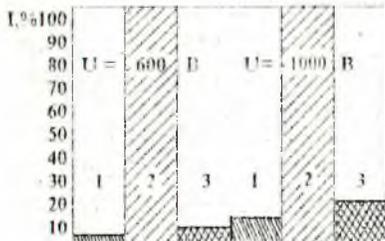


Рис.2. Соотношение интенсивности пиков в масс-спектрах продуктов плазмы ЦДПК при различных напряжениях горения разряда.

- 1 - водород,  $M/e = 2$   
 2 - кислород,  $M/e = 104$   
 3 - оксиды,  $M/e = 106$

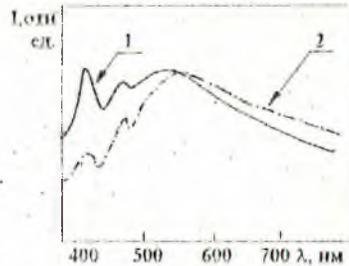


Рис.3. Спектры излучения плазмы, содержащей ЦДПК при напряжении разряда 600 (1) и 1000 (2) В.

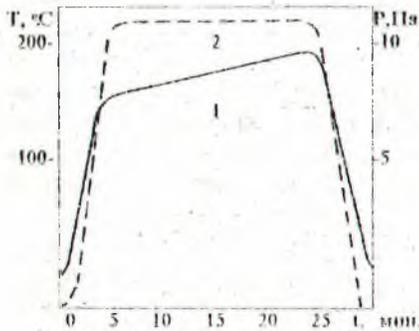


Рис.4. Изменение температуры (1) и давления (2) в ходе процесса получения ЦПК.

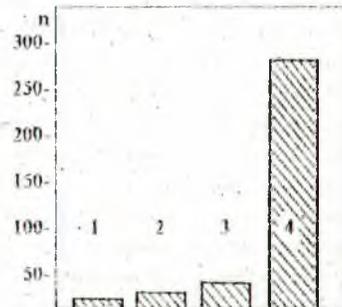


Рис.5. Изменение прочности бумаги на двойные перегонки после нанесения ЦПК.

- 1 - исходная бумага;  
 2 -  $1,9 \text{ г/м}^2$ ;  
 3 -  $2,7 \text{ г/м}^2$ ;  
 4 -  $11,5 \text{ г/м}^2$ .

скорости роста ПНК при резком возрастании количества осажденного материала на горячих стенках реактора и зоны испарения.

Скорость роста покрытия при проведении процесса в оптимальных условиях зависит от температуры поверхности и парциального давления НК. Температура поверхности образца определяется температурой газа, температурой полимеризации, теплоемкостью и теплопроводностью образца, а парциальное давление НК - балансом между его поступлением из реактора, осаждением на поверхность образца, стенку установки и откачкой. Парциальное давление НК зависит от общей площади поверхности в установке, включающей поверхность образцов, стенок, азотной ловушки, и от температуры. При формировании слоя ПНК на образцах с относительно небольшой общей площадью, например изделиях микроэлектроники, скорость роста покрытия достигает 0,2 мкм/мин, при относительно небольшом коэффициенте использования материала. Значительное увеличение поверхности, например, при размещении пористых образцов, приводит к многократному снижению скорости роста покрытия. Однако в этом случае до 100% ПНК осаждается на образце.

При малой теплоемкости образца и невозможности эффективного теплоотвода (некоторые изделия микроэлектроники, бумага) наблюдается снижение скорости осаждения ПНК, вызванное разогревом образца. Отсюда, что при плазменной активации ЦДНК максимальная температура в реакторе не превышает 160...190°C по сравнению с 550...600°C при пиролизическом способе, что вызывает меньший перегрев образцов и обеспечивает большую равномерность покрытий.

Типичное изменение температуры и давления в ходе технологического процесса при оптимальных условиях нанесения ПНК показано на рис.4. В начальный момент (0...5 мин) происходит разогрев реактора для обеспечения необходимого для зажигания разряда давления паров ЦДНК (5...10 Па). При необходимости время разогрева может быть значительно сокращено. Для зажигания разряда на электродах подается ВЧ-напряжение 800...900 В с частотой 13,56 МГц, снижаемое при горении разряда до 500...600 В. При этом температура реактора и давление газов некоторое время (несколько минут) продолжают расти до выхода на рабочие значения, которые поддерживаются практически до конца процесса. Уменьшение скорости сублимации, вызванное снижением массы навески ЦДНК, компенсируется небольшим повышением температуры. После испарения всей навески ЦДНК происходит резкое снижение давления, компенсируемое дополнительным нагревом до 170...190°C.

Технологический процесс проводят в реакторах длиной 200...400 мм и диаметром 12...40 мм. Достигнута производительность по расходу ЦДНК до 10 г/час, соответствующая опытно-промышленным пиролизическим установкам. Характеристики установок приведены в таблице. Применение плазмы позволяет уменьшить длину реактора, упростить конструкцию нагревателя установки и снизить энергопотребление.

Сравнительные технические характеристики опытных установок для получения ПНК

Технические параметры	Плазменные		Ионнолучевые		
	ИММС	до 120	ИИФХИ	Авангард	
Разработка					
Производительность по ЦДНК, т/час	1...2	более 10	1...2	2...3	3...4
Объем камеры осаждения л	1...4	до 120	4	15	40
Длина реактора, мм	250	350	500	350	700
Температура реактора, °С	150...180			550...700	
Потребляемая мощность реактора, кВт	0,4	0,5	1,0	6,0	2,0
Время разогрета, мин	3...5	до 5	10	5...10	30...40
Время остывания до 200°С, мин	-	-	20	20	50...60

На основе опыта эксплуатации опытных установок разработаны основные технические требования для проектирования и изготовления промышленных установок для получения ПНК. Основными узлами, определяющими технический уровень, являются система дозированной подачи паров ЦДНК в зону горения разряда и вентили, обеспечивающие оптимальное давление как в зоне горения разряда, так и в камере осаждения. Термостат и система нагрева реактора проектируется одновременно с системой зажигания плазмы с учетом согласования с точки зрения наводок и утечек ВЧ-электрической энергии.

Изучено пленкообразование ПНК на внутренней поверхности цор и ушек изделий. Покрытия обладают высокой однородностью по толщине, и способны образовывать конформные покрытия на изделиях со сложным микрорельефом макрочастного размера, в том числе на боковых стенках и острых кромках. Так, если толщина покрытия в начале узкой (7 мкм) длиной (70 мм) щели составляет 1 мкм, то в конце ее повышается всего до 0,3 мкм. Толщина покрытия не зависит от ориентации поверхности относительно потока ПНК.

По данным НК спектроскопии и термическим свойствам материал покрытия, получаемый плазмойонным методом, практически не отличается от полипиперидина, получаемого пиролизом ЦДНК. Отмечаются незначительные отличия в поведении при температуре выше 140°С. Полимер обладает высокими диэлектрическими характеристиками. Для основной массы образцов удельное объемное сопротивление составляет  $0,05...1,5 \cdot 10^{16} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , относительная диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1 кГц -  $2,7...3,1$  и  $4...9 \cdot 10^{-4}$  соответственно. Так же как и "ионнолучевой" ПНК, он обладает невысокой адгезией к подложкам, которая определяется в основном морфологией покрываемой поверхности.

Изучены защитные свойства ПНК-покрытий, получаемых плазменным методом. Показано, что по своим параметрам они могут эффективно использоваться в изделиях микроэлектроники. При нанесении ПНК покрытия на бумагу, в отличие от других методов защиты бумаги, происходит канюбирование отдельных волокон, что обеспечивает полное сохранение внешнего вида, фактуры и цвета бумаги и нанесенного на нее изображения. Снижается пористость и влагопоглощение бумаги.

значительно увеличивается прочность на разрыв (до 2...3 раз) и стойкость к дюймовым перегибам (до 5...17 раз), что хорошо коррелирует с количеством освященного ШПК (рис.5).

В четвертой главе приводятся результаты исследования возможности вторичной переработки ШПК. Свойства ШПК ограничивают выбор методов вторичной переработки способами, связанными с разрушением макромолекул. Для уменьшения дегидрирования этильных групп процессе необходимо проводить с максимальной скоростью, ограничивая время нахождения продуктов деструкции в горячей зоне и обеспечивая быстрое охлаждение летучих продуктов. Такие условия реализуются при лазерном распылении полимеров в вакууме. Однако поведение ШПК под действием лазерного излучения совершенно не изучено.

Для определения особенностей воздействия НК-лазерного излучения проведено сравнение продуктов термической и лазерной деструкции различных полимеров. Предложена классификация полимеров по отношению к лазерному излучению. Показано, что процесс деструкции и распыления ШПК, по сравнению с другими полимерами имеет специфику. При воздействии лазерного излучения в вакууме, также как и при пиролизе в этих условиях, конденсируемая фракция представляет собой прозрачный воскообразный слой. В обоих случаях НК-спектры конденсата совпадают и соответствуют спектрам, приведенным в литературе для смеси п-терцих ( $n = 2...5$ ) фрагментов цепи ШПК. Доля коксового остатка при лазерном распылении близка к таковой при термическом разложении и снижается при увеличении плотности мощности излучения. ЦДШК в продуктах распыления не обнаружен.

Таким образом, при лазерном разложении ШПК происходит деструкция макромолекул по случайному закону, сопровождающаяся испарением образовавшихся фрагментов макромолекул, которые, однако, очень быстро теряют активность и, в отличие от многих карбонильных полимеров, при конденсации не образуют высокомолекулярных продуктов.

Для повышения химической активности продуктов распыления ШПК их дополнительно активировали в электрическом разряде. Однако в отличие от других полимеров, доля низкомолекулярных неконденсируемых продуктов при лазерном распылении ШПК относительно невелика. Поэтому разряд зажигается тогда, когда на поверхности подложки уже образовался слой конденсата толщиной около 0,1 мкм, состоящий из олигомеров и обладающий новыми механическими свойствами. Малое количество газообразных продуктов приводит к неустойчивости плазмы, что затрудняет активацию конденсируемых продуктов распыления.

Для повышения устойчивости плазмы и исключения образования олигомерного подслоя ШПК распыляли в плазме, горящей во вспомогательном газообразующем газе ( $N_2$ , Ar,  $1,4...19$  Па). Нижний предел давления определяется условиями ионного зажигания и устойчивого горения разряда. При превышении давления горение становится малочувствительным к образованию осадка, образованных в газовой фазе.

Проанализирован баланс газов в ходе процесса. Установлено, что для получения покрытий с удовлетворительными механическими и диэлектрическими свойствами при полимеризации продуктов распыления ПНК в плазме, зажатой в среде вспомогательного газа, существует зависимость между мощностью лазерного излучения, площадью кратера распыления и силой тока разряда.

$$Q = \sqrt{IS/W}$$

где  $Q$  - эмпирический коэффициент;

$W$  - мощность лазерного излучения;

$S$  - площадь кратера распыления;

$I$  - ток разряда.

При этом эмпирический коэффициент  $Q$ , представляющий собой отношение энергии, идущей на активацию, к энергии, используемой на распыление, и связывающий эти величины, должен лежать в пределах  $0,6 \dots 4,5 \text{ мкА}^2 \text{ м}^2 / \text{Вт}$ . Меньшее значение коэффициента  $Q$  вызывает снижение прочности покрытий за счет недостаточной активации продуктов распыления, а превышение - образование каньел за счет газофазной полимеризации.

Добавление тетрафторэтилена, получаемого при лазерном распылении политетрафторэтилена, существенно понижает потенциал зажигания разряда по сравнению с продуктами распыления ПНК, аргоном и азотом и стабилизирует плазму. Свойства получаемых композиционных покрытий зависят от соотношения компонентов и мощности разряда. При малой степени плазмохимической активации продуктов распыления образуется покрытие, содержащее дендритные кристаллические образования, состоящие из продуктов распыления ПНК. При увеличении входной в плазму мощности (увеличение коэффициента  $Q$  в  $2 \dots 5$  раз) появление кристаллических образований не наблюдается и образуется однородное покрытие, имеющее химическое строение, отличное от гомополимерных покрытий. В НК спектре регистрируются колебания группы, характерных как для ПНК, так и для политетрафторэтилена. Покрытие обладает высокой механической прочностью и адгезией. Последняя сильно зависит от материала подложки и условий осаждения и во всех случаях превосходит адгезию ПНК к металлам, что позволяет использовать его в качестве адгезива в технологии ПНК. Покрытие имеет высокие диэлектрические характеристики. Диэлектрическая проницаемость на частоте  $1$  и  $10 \text{ кГц}$  составляет  $1,5 \dots 3,4$ , на  $1 \text{ МГц}$  -  $1,5 \dots 3,2$ ,  $\text{tg} \delta$  на  $1 \text{ кГц}$  -  $0,8 \dots 20 \cdot 10^3$ , на  $10 \text{ кГц}$  -  $0,6 \dots 5 \cdot 10^4$  и на  $1 \text{ МГц}$  -  $0,8 \dots 1 \cdot 10^3$ . Удельное объемное сопротивление  $10^{14} \dots 10^{15} \text{ Ом/м}$ . Пробивное напряжение  $100 \dots 430 \text{ МВ/м}$ . Это позволяет использовать его в качестве тонкопленочного ВЧ-диэлектрика.

#### ВЫВОДЫ

1. Установлено, что процесс плазмохимического разложения циклоди-*n*-кешпилена идет по нескольким каналам, один из которых приводит к образованию *n*-кешпилена и может быть выделен с высокой селективностью. Увеличение входной в

плазму мощности ведет к возрастанию выхода побочных продуктов, одним из которых является водород. Установлена связь между спектрами излучения плазмы, содержащей циклоди-п-ксилилен и соотношением между каналами его разложения, что позволяет использовать спектры излучения для контроля технологического процесса.

2. Разработана технологическая схема процесса получения поли-п-ксилиленовых покрытий с использованием плазмы электрического разряда. Оптимизированы система генерации плазмы в среде циклоди-п-ксилилена. Разработаны технологические рекомендации по реализации плазмохимического метода получения поли-п-ксилиленовых покрытий. Показано, что применение плазменной активации вместо пиролизической позволяет снизить температуру процесса с 600 до 150...190°C, значительно уменьшить размеры реактора и время выхода установки на рабочий режим.

3. Установлено, что получаемые с использованием плазмы электрического разряда покрытия по химическому строению, защитным, диэлектрическим и механическим свойствам аналогичны поли-п-ксилиленовым покрытиям, синтезированным пиролизическим методом. Впервые показана возможность получения плазмохимическим методом высокомолекулярных соединений с регулярным химическим строением. Установлена возможность в технологических условиях формирования поли-п-ксилиленовых покрытий на поверхностях со сложным рельефом. Показана высокая проникающая способность газообразного п-ксилилена и его способность образовывать покрытия с высокой равномерностью в узких щелях.

4. Установлены особенности деструкции поли-п-ксилилена по сравнению с другими полимерами под действием лазерного излучения в вакууме. Предложен способ переработки поли-п-ксилилена (отходов) путем его лазерного распыления в вакууме с одновременной активацией образующихся фрагментов в низкотемпературной плазме, приводящей к формированию покрытий, обладающих хорошими физико-химическими характеристиками. Предложен метод формирования композиционных покрытий путем совместного лазерного распыления поли-п-ксилилена и полиэтиленфторэтилена с последующей активацией летучих продуктов в плазме. Оптимизированы технологические факторы, позволяющие получать твердые покрытия с хорошей адгезией и высокими диэлектрическими свойствами, применимые в качестве диэлектрических, защитных слоев, а также адгезиоактивных подслоев для поли-п-ксилиленовых покрытий.

5. Показана высокая эффективность применения поли-п-ксилилена для покрытия бумаги, фильтров, изделий микроэлектроники и приборостроения. Нанесение 3...12 г/м<sup>2</sup> поли-п-ксилилена на бумагу обеспечивает значительное повышение ее стойкости и прочности без изменения внешнего вида и фактуры. Образцы покрытий прошли испытания на заводе "Электромодуль" (г. Молодецко), НПО "Интеграл", в БРНИО порошковой металлургии, в фирме "Хромдт" (г. Москва), Медико-биологическом институте Везмикробиофарма, научно-техническом центре Гознака

РБ. Процессе принят для промышленной разработки в рамках республиканских научно-технических программ "Информатика" и "Новые материалы и технологии".

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф. Масс-спектрометрический анализ летучих продуктов при лазерном формировании покрытий в вакууме. // 4-я науч. техн. конф. "Вакуумные покрытия-87". Тез. докл., Ч.2. - Рига, 1987. - С. 127-133.
2. Красовский А.М., Толстолятов Е.М., Гракович П.Н. Нестационарные процессы в тонких пленках, формируемых лазерным распылением полимеров в вакууме. // Высокомолекул. соед. - 1988, Т.30А, N2. - С.448-452.
3. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Толстолятов Е.М. Лазерное распыление полимерических полимеров в вакууме // Вестн. АНБ, сер. хім. - 1989, N 4. - С.23-27.
4. Исследование процесса плазменного синтеза поли-п-ксилиленовых покрытий. /А.М.Красовский, Е.М.Толстолятов, П.Н.Гракович, И.П.Гласярин // Физика и техника плазмы: Мат. конф., Т.1. - Минск, 1994. - С.240-243.
5. Krasovski A.M., Tolstolyatov E.M., Grakovich P.N. Deposition of Poly p-xylylene Films by Plasma of Cyclo-di-p-xylylene. // J. Appl. Polymer Sci., - 1995, vol. 57, p.117-119.
6. Красовский А.М., Толстолятов Е.М., Гракович П.Н. Нетрадиционные применения плазмы в технологии тонких полимерных пленок. // 2-ой международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC-95) Мат. конф. Иваново. - 1995. С.224-226.
7. Получение тонких пленок из отходов полипараксилилена. / А.М.Красовский, П.Н.Гракович, Л.Ф.Иванов, Е.М.Толстолятов // в кн. Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии/ под ред. А.И. Свириденка. Труды науч.техн. конф., ч.1, Гродно, 1994. - Гродно, 1995. - С.171-178.
8. Толстолятов Е.М., Гракович П.Н., Красовский А.М. Новая технология и свойства поли-п-ксилиленовых покрытий// Применение композиционных материалов в народном хозяйстве: Мат. респ. конф. - Солнгорск, 1992. - С.71.
9. Использование лазерного излучения для получения вторичных пленок из поли-п-ксилилена/А.М.Красовский, Е.М.Толстолятов, П.Н.Гракович, А.А.Барзахвостов// Дипараксилилен и полимеры на его основе: Мат. все. совещания. - Тула, 1992. - С.71-72.
10. Красовский А.М., Гракович П.Н., Толстолятов Е.М. О возможности нетермического разложения дипараксилилена в технологии поли-п-ксилилена.// Дипараксилилен и полимеры на его основе: Мат.лы. все. совещания. - Тула, 1992. - С.71
11. Толстолятов Е.М., Гракович П.Н., Красовский А.М. Исследование характеристик плазменной активации циклоди-п-ксилилена на процесс синтеза полимера.// Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров: Тез. XXI науч.-техн. конф. - Гомель, 1993. - С.30-31.

12. Красовский А.М., Толстомятов Е.М., Гракович П.Н., Чижик С.А. Некоторые особенности применения поли-п-кислородных покрытий в электронике // Физика и технология тонкопленочных систем: Мат. конф. - Пружаны, 1993. - С.144-146.
13. Толстомятов Е.М., Красовский А.М., Гракович П.Н. Технологические возможности и герметизирующие свойства поли-п-кислородна // Новые материалы и технологии: тез. конф. - Минск, 1994 г. - С.141.
14. Механические свойства композита бумага-поли-п-кислород. /А.М.Красовский, Е.М.Толстомятов, П.Н.Гракович, Н.П.Глазырин // Полимерные композиты-95: тездокл. между. науч.-техн. конф. - Солнечногорск, 1995. - С 63-64.
15. Пат. 1819687 РФ, МКП15 В05 D1/04. Способ получения покрытий из поли-п-кислородна/ А.М.Красовский, Е.М.Толстомятов, П.Н.Гракович, В.А.Ширшова, В.Ф.Кочкин. - N 4931984/05; Заявлено 1.04.91, Опубликовано 7.06.93, БИ. N 21. - 4с.
16. Пат. 2000850 РФ, МКП15 В05 С9/14, В29 С71/00. Устройство для формирования поли-п-кислородных покрытий/ А.М.Красовский, Е.М.Толстомятов, П.Н.Гракович, В.Н.Гурьев, Н.П.Меткин. М.С.Лашин. - 5026447/05; Заявлено 19.11.91.; Опубликовано 15.10.93., БИ N 37-38. - 5с.
17. Пат. 2000851 РФ, МКП15 В05 С9/14, В29 С71/00. Устройство для формирования поли-п-кислородных покрытий/ А.М.Красовский, Е.М.Толстомятов, П.Н.Гракович, В.Н.Гурьев, Н.П.Меткин. М.С.Лашин. - 5026443/05; Заявлено 19.11.91.; Опубликовано 15.10.93., БИ N 37-38. - 5с.
18. Пат. 2011431 РФ, МКП15 В05 С9/14, Устройство для формирования поли-п-кислородных покрытий/ А.М.Красовский, Е.М.Толстомятов, П.Н.Гракович, В.Н.Гурьев, Н.П.Меткин, М.С.Лашин. - 5026927/05; Заявлено 19.11.91.; Опубликовано 30.04.94., БИ N 8. - 5с.
19. Пат. 2002519 РФ, МКП15 В05 D1/04. Способ получения покрытий из поли-п-кислородна/А.М.Красовский,Е.М.Толстомятов,П.Н.Гракович,В.А.Ширшова, В.Ф.Кочкин, Л.Ф.Иванов. - N 4923637/05; Заявлено 1.04.91, Опубликовано 15.11.93. БИ. N 42-43. - 4с.

## РЕЗЮМЕ

### ГРАКОВИЧ ПЕТР НИКОЛАЕВИЧ

#### Разработка плазмохимической технологии поли-п-ксилиновых покрытий

*Поли-п-ксилилен, п-ксилилен, циклоди-п-ксиленгли, политетрафторэтилен, плавмохизия, электрический разряд, лазерное распыление, вакуум, пленки и покрытия полимерные, бумага.*

Объекты исследования - циклоди-п-ксилилен, п-ксилилен, полученный его плазмохимическим расщеплением, поли-п-ксилилен, продукты его термического и лазерного распыления, бумага и другие объекты, покрытые поли-п-ксилиеном.

Цель работы - разработка основ плазмохимической технологии получения и вторичной переработки поли-п-ксилиена.

Процессы плазмолиты и распыления контролировались с помощью масс-спектрометрии, спектроскопии и визуализации плазмы. Свойства покрытий и плазок изучали методом ИК-, ЭПР-спектроскопии, термогравиметрии, элетростатой и оптической микроскопии. Определены физико-химические, механические, защитные характеристики покрытий.

Установлено существование нескольких каналов плазмолиты циклоди-п-ксилиена, соотношение между которыми определяется удельной мощностью разряда. При минимальном напряжении горения разряда происходит диссоциация циклоди-п-ксилиена на п-ксилилен с незначительным количеством побочных продуктов. Установлена корреляция между спектрами испускания плазмы и ходом процесса плазмолиты. Разработана технологическая схема процесса получения поли-п-ксилиеновых покрытий с использованием плазмы. Оптимизированы технологические режимы и разработаны опытные образцы технологических установок. Определены возможности формирования покрытий на объектах со сложным рельефом поверхности и показала эффективность их применения для канулирования и герметизации различных объектов, в том числе бумаги.

Установлены особенности деструкции поли-п-ксилиена под действием лазерного излучения в вакууме в сравнении с другими полимерами. Предложены приемы, позволяющие повысить химическую активность продуктов его лазерного распыления и стабилизировать плазму в их среде. Разработан способ вторичной переработки поли-п-ксилиена, при котором получают тонкие полимерные покрытия с высокими эксплуатационными свойствами.

## РЕЗЮМЕ

## ГРАКОВИЧ ПЕТР МИКАЛАЄВИЧ

## Розширення плазмахімічної технології поді-п-ксіліленових покриттів

*Поді-п-ксілілен, п-ксілілен, циклоді-п-ксілілен, політетрафторетилен, плазмахімія, електрогібридний розряд, лазерне розширення, вакуум, плівки і покриття полімерні, папери.*

Об'єкти дослідження - циклоді-п-ксілілен, п-ксілілен, отримані при його плазмахімічному розкладанні, поді-п-ксілілен, продукти його термічного і лазерного розширення, папери і інші об'єкти, покриття поді-п-ксіліленом.

Мета праці - розширення асноу плазмахімічної технології отримання і другової перапрацюючі поді-п-ксілілену.

Експерименти виконувалися на спеціальних розрахованих і зроблених установках для плазмахімічного отримання і лазерного розширення поді-п-ксілілену. Працює контролювали з діагнозом - мас-спектральною, спектральною випромінювання плазми. Властивості покриттів і плінок вивчали методами ІЧ-, ЯМР-спектральною, термографією, електронною і атомною мікроскопію. Визначали дифузійні, механічні і ахімічні характеристики покриттів.

Виявлено ісправне декілька каналів взаємодії циклоді-п-ксілілена, суаднесіть між якими визначаюцца удельною густиною розряду. При мінімальній напругній горіння розряду біде дисануюцца циклоді-п-ксілілена на п-ксілілен з незначною кількістю побічних продуктів. Визначена кореляція між спектрально випромінювання плазми і видами процесу взаємодії. Розрахована технологічна схема процесу отримання поді-п-ксіліленових покриттів з діагнозом плазми. Антибіваєм технологічних режимів і розрахована дослідження фізичних установок. Виявлено умови отримання покриттів на об'єктах з різними рельєфом поверхні і показала ефективність їх прямилися для катодування і герметизації різних об'єктів, у том ліку папери.

Установлено асабдивасі деструкцій поді-п-ксілілену над удельном лазерного випромінювання у парауванні з другим полімером. Виявлено прясма, яка давшлюде навсиль шібноу актувасіть продуктів його лазерного розширення і стабілізує плазму у іх асяродді. Розрахована спосіб паўторної перапрацюючі поді-п-ксілілену, при яком агрумлююцца тонкія полімернія плівки з високімі експуатативнімі властивасіма.

## SUMMARY

GRACOVICH PETER NICKOLEVICH

## Development of the plasma technology of poly-p-xylylene coatings

*Poly-p-xylylene, p-xylylene, cyclodi-p-xylylene, polytetrafluoroethylene, plasma chemistry, electrical discharge, laser sputtering, vacuum, thin polymer films and coatings, paper.*

Subject of investigations - cyclodi-p-xylylene, p-xylylene, produced by its decomposition in plasma, products of its thermal and laser sputtering - paper and others subjects coated by poly-p-xylylene.

Plasmolysis and sputtering processes were investigated by mass spectrometry, plasma emission spectroscopy. Properties films and coatings of were studied by IR, EPR, TGA, electron and optical microscopy. Dielectrical, mechanical and protective properties of coatings were determined.

Several channels of cyclodi-p-xylylene plasmolysis were found. The ratio between these channels is determined by discharge power density. Dissociation of cyclodi-p-xylylene into p-xylylene with low quantity of other products is proceeded under minimum discharge voltage. Correlation between plasma emission spectra and plasmolysis process was revealed. The technological scheme for poly-p-xylylene coatings plasma deposition was developed. Optimal technological parameters were established and pilot technological devices were designed. The possibility of coatings deponition on intercate surface relief was investigated. Effectivity of using such coatings for different objects including paper was shown.

The peculiarities of poly-p-xylylene destruction under laser irradiation action in vacuum in comparison with other polymers were studied. Technigues enhancing chemical activity of poly-p-xylylene laser destruction products and to stabilize plasma were propazed. A method of poly-p-xylylene wastes processing to produce high quality thin polymer films was developed.

Надписано в печать 03. 09. 96 г. Формат бумаги 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага писчая № 1. Печ. лист. 1. Тир 100 экз. Зак. 1811.

---

Ротапринт типография БелГУта, 246022, г. Гомель,  
ул. Кирова, 34. Лицензия № 75.