

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ЛАЗЕРНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

М.А. Ярмоленко

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

KINETIC FEATURES OF DEPOSITION AND CHEMICAL COMPOSITION OF COATINGS, FORMED FROM VOLATILE PRODUCTS OF LASER DISPERSION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE

М.А. Yarmolenko

Francisk Skorina Gomel State University

Аннотация. Установлены закономерности влияния интенсивности импульсного лазерного излучения с $\lambda = 1064$ нм на параметры диспергирования политетрафторэтилена (ПТФЭ), скорость роста полимерных покрытий, их химический состав. Повышение интенсивности лазерного излучения вызывает возрастание скорости роста покрытия без заметного влияния на реакционную активность летучих продуктов диспергирования. Рост интенсивности лазерного излучения также приводит к повышению содержания в молекулярной структуре осаждаемого покрытия кислородсодержащих групп, фторсодержащих графитоподобных кластеров, снижению краевого угла смачивания водой. На основании анализа изменений химического состава покрытий сделан вывод о двухстадийном процессе диспергирования: на начальной стадии состав летучих продуктов не зависит от интенсивности лазерного излучения, на более поздней стадии он определяется степенью дефторирования материала мишени, зависящей от интенсивности излучения.

Ключевые слова: лазерное диспергирование, полимерное покрытие, политетрафторэтилен, кинетика нанесения, химический состав.

Для цитирования: Ярмоленко, М.А. Кинетические особенности осаждения и химический состав покрытий, сформированных из летучих продуктов лазерного диспергирования политетрафторэтилена / М.А. Ярмоленко // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 1 (50). – С. 44–48. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_1_50_44

Abstract. Regularities for the influence of the pulsed laser radiation intensity with $\lambda = 1064$ nm on the dispersion parameters of polytetrafluoroethylene (PTFE), the growth rate of polymer coatings, and their chemical composition have been established. Increased intensity of laser radiation increases the rate of the coating deposition without a noticeable effect on the reactivity of volatile dispersion products. The increased intensity of laser exposure leads to an increase in the content of oxygen groups, fluorine-containing graphite-like clusters in the molecular structure of the deposited coating, and the decrease of the contact angle of water wetting. Based on the analysis of changes in the chemical composition of the coatings, a conclusion was made about a two-stage dispersion process: at the initial stage, the composition of volatile products is independent of the laser radiation intensity; at a later stage, it is determined by the degree of defluorination of the target material, which depends on the intensity of radiation.

Keywords: laser dispersion, polymer coating, polytetrafluoroethylene, deposition kinetic, chemical composition.

For citation: Yarmolenko, M.A. Kinetic features of deposition and chemical composition of coatings, formed from volatile products of laser dispersion of polytetrafluoroethylene / M.A. Yarmolenko // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2022. – № 1 (50). – P. 44–48. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_1_50_44 (in Russian)

Введение

Использование лазерного излучения с целью синтеза наночастиц, модифицирования полимерных материалов и нанесения покрытий является эффективным технологическим приемом [1], [2]. Так, в [3] приведен обзор исследований процессов формирования органических наночастиц в результате воздействия лазерного излучения на полимерные материалы, помещенные в жидкие среды. Показано, что размер наночастиц, производительность процесса их генерации определяется длиной волны излучения, значением флюенса, длительностью импульса, концентрацией полимера в растворе. Особый

практический интерес представляет нанесение методом лазерного диспергирования однокомпонентных и композиционных покрытий на основе политетрафторэтилена, полиэтилена, формирование которых «растворными» методами невозможно [2]. Образование летучих продуктов диспергирования, при адсорбции и последующей полимеризации которых происходит образование полимерных покрытий, может протекать и в результате фототермического и/или фотохимического воздействия излучения на полимер. Механизм деструкции макромолекул полимеров при лазерной обработке в значительной степени определяется длиной волны излучения. Он влияет

на химический состав летучих продуктов, их реакционную активность и, соответственно, молекулярную структуру и свойства покрытия. В работах [1], [2], [4] достаточно подробно изучены процессы лазерного осаждения покрытий при воздействии на ПТФЭ излучения CO_2 лазера ($\lambda = 10,6$ мкм). Показано, что процесс лазерного диспергирования полимера имеет селективный характер: в зоне воздействия излучения образуются микроволокна, степень кристалличности которых заметно превышает степень кристалличности исходного полимера. При этом генерируемые летучие продукты обладают низкой реакционной активностью и не образуют полимерные слои [1]. В [5] показано, что данные особенности процесса диспергирования, зависимость его параметров от интенсивности излучения могут быть описаны в рамках тепловой модели деградации с учетом различия теплофизических свойств аморфной и кристаллической фаз ПТФЭ. Отметим, что при электроннолучевом диспергировании ПТФЭ вследствие дополнительной активации летучих продуктов формируются покрытия со структурой и составом практически идентичными исходному полимеру [6].

В отличие от электроннолучевого диспергирования и ионного распыления при лазерной обработке полимерной мишени поглощение излучения осуществляется в достаточно толстых слоях, что является причиной протекающих в них молекулярных и структурных изменений, формирования в объеме полостей из газовых продуктов, протекания процессов карбонизации, сшивки, которые оказывают значительное влияние на состав и реакционную активность летучих продуктов диспергирования а, соответственно, молекулярную структуру и свойства покрытий. Кинетика и интенсивность протекания этих процессов, помимо природы полимера, длины волны в значительной степени зависят от интенсивности излучения, мощности теплового воздействия [2].

В связи с вышеизложенным, изучение кинетических особенностей осаждения, химического состава и адсорбционных свойств покрытий, сформированных из летучих продуктов диспергирования ПТФЭ излучением с различной интенсивностью, представляет научный и практический интерес.

1 Методика формирования покрытий и исследования их структуры

Схема нанесения покрытий лазерным диспергированием представлена на рисунке 1.1. В качестве источника лазерного излучения использовался лазер LS-2147/2 ($\lambda = 1064$ нм, частота следования импульсов – 10 Гц, длительность импульса ~ 16 нс). Средняя энергия одиночных импульсов изменялась и составляла – 669, 730, 788 мДж. Средний диаметр пятна излучения – 1 мм. Вычисленные интенсивности лазерного

излучения – $53,3 \cdot 10^{12}$; $58,1 \cdot 10^{12}$; $62,7 \cdot 10^{12}$ Вт/м². Эффективная толщина формируемых слоев контролировалась непосредственно в процессе нанесения с помощью кварцевого измерителя толщины.

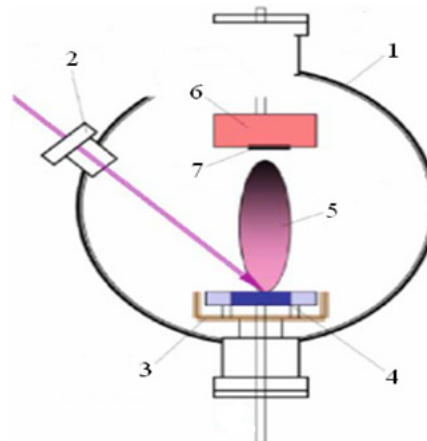


Рисунок 1.1 – Схема лазерного формирования покрытий: 1 – вакуумная камера; 2 – лазер; 3 – держатель мишени; 4 – вращающаяся мишень; 5 – продукты разрушения мишени; 6 – подложка; 7 – покрытие

Лазерному диспергированию подвергался спрессованный (150 атм.) порошок политетрафторэтилена (ГОСТ 10007-80), а также его механическая смесь с ацетатом меди (II) $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$; Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd). Подложками при осаждении слоев служили полированные пластины монокристалла кремния.

Перед нанесением покрытий поверхность подложек подвергалась очистке органическими растворителями (бензином, ацетоном, спиртом) в ультразвуковой ванне с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой в потоке теплового воздуха. В работе сравнительному анализу подвергались покрытия только с одинаковой эффективной толщиной.

Химический анализ осажденных покрытий определяли методом РФЭС. Измерения проводили на спектрометре PHI Quantera II Scanning XPS Microprobe, используя Al K α в качестве источника монохроматического рентгеновского излучения ($h\nu = 1486,6$ эВ). Калибровку прибора осуществляли по линии C1s с энергией связи 284,6 эВ. Обработка полученных результатов осуществлялась с помощью математического приложения OriginPro.

Измерение значений краевых углов смачивания осуществляли при комнатной температуре с использованием Krüss DSA 100 гониометра. Каплю дистиллированной воды (5 мкл) наносили на поверхность покрытия. Период между осаждением покрытия и измерением краевого угла

смачивания соответствовал 1 недели. Для каждого образца проводили измерение не менее 30 капель.

2 Результаты исследования и их обсуждение

На рисунке 2.1 представлены кинетические зависимости толщины покрытия и давления летучих продуктов лазерного диспергирования ПТФЭ в вакуумной камере. С увеличением интенсивности лазерного излучения в ряду $53,3 \cdot 10^{12}$, $58,1 \cdot 10^{12}$, $62,7 \cdot 10^{12}$ Вт/м² фиксируется рост средней скорости осаждения 0,068; 0,102; 0,134 нм/с соответственно.

Такие изменения скорости осаждения происходят на фоне увеличения давления в вакуумной камере газообразных продуктов деструкции фторопластовой мишени (таблица 2.1).

Важным является то, что наблюдается относительно согласованное, коррелированное изменение давления и скорости осаждения: отношение значений скорости осаждения V и создаваемого при этом давления паров ΔP на установившейся стадии диспергирования практически одинаково.

Для анализа кинетических закономерностей диспергирования в качестве критерия химической активности летучих продуктов диспергирования обосновано использование отношения значений скорости осаждения V и создаваемого при этом давления паров ΔP . Из таблицы 2.1 следует, что при нанесении покрытий при различных значениях интенсивности диспергирующего излучения отношение $V / \Delta P$ не изменяется, что

однозначно свидетельствует об идентичности состава и реакционной активности летучих продуктов, т. е. одинаковом механизме разрушения макромолекул.

Таблица 2.1 – Параметры лазерного диспергирования ПТФЭ

	Плотность мощности излучения W , 10^{12} , Вт/см ²		
	53,3	58,1	62,7
Средняя скорость нанесения V , нм/с	0,068	0,102	0,134
Среднее давление паров, Па	0,0050	0,0075	0,01
Отношение V / W , отн. ед.	1,27	1,75	2,13
Реакционная активность паров (отношение $V / \Delta P$), нм / (с Па)	13,6	13,6	13,4

Лазерное диспергирование композиционной мишени на основе ПТФЭ и ацетата меди имеет ряд особенностей. На начальной стадии воздействия лазерного излучения на мишень регистрируется заметно более низкое давление летучих продуктов (рисунок 2.1, з). По истечении некоторого промежутка времени диспергирования цвет мишени становился коричневым, наблюдалось значительное повышение давления в камере, что обусловлено разложением ацетата меди. При этом имеет место снижение скорости нанесения покрытия.

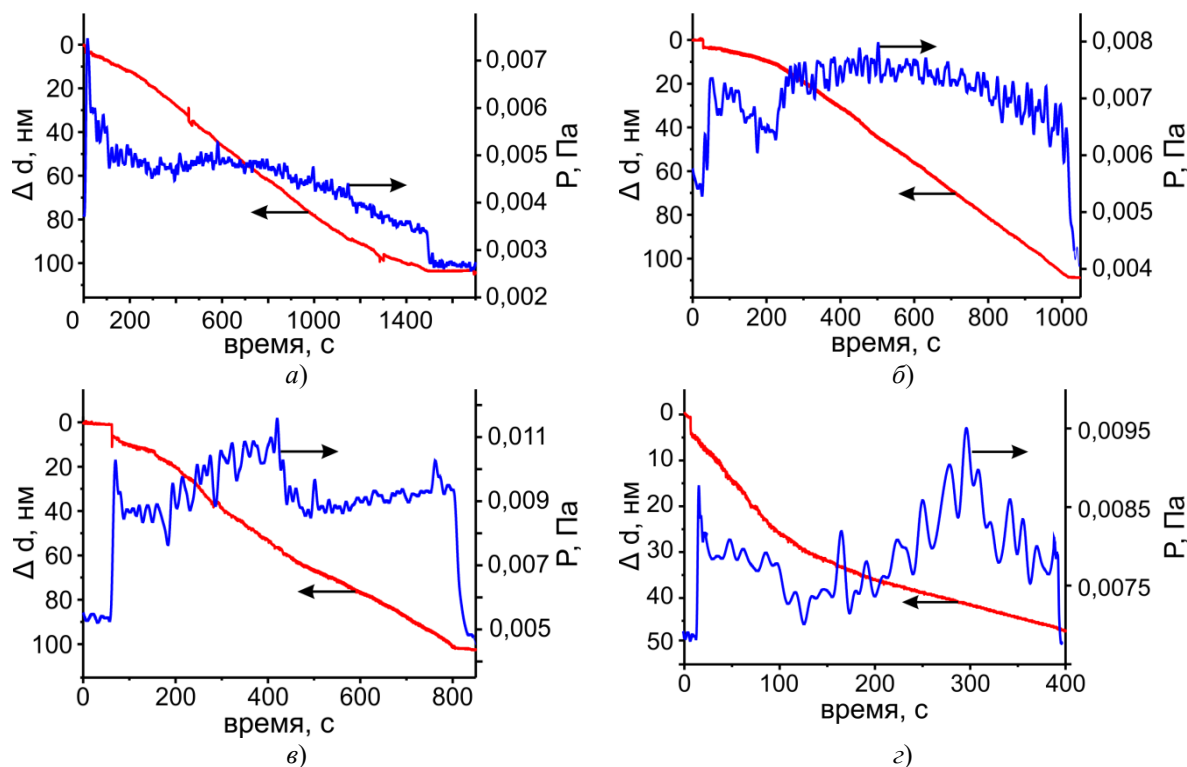


Рисунок 2.1 – Кинетические зависимости лазерного диспергирования ПТФЭ (а, б, в) и ПТФЭ + ацетат меди (5 : 1) (з) при плотности мощности излучения $53,3 \cdot 10^{12}$ (а), $58,1 \cdot 10^{12}$ (б), $62,7 \cdot 10^{12}$ Вт/м² (в, з)

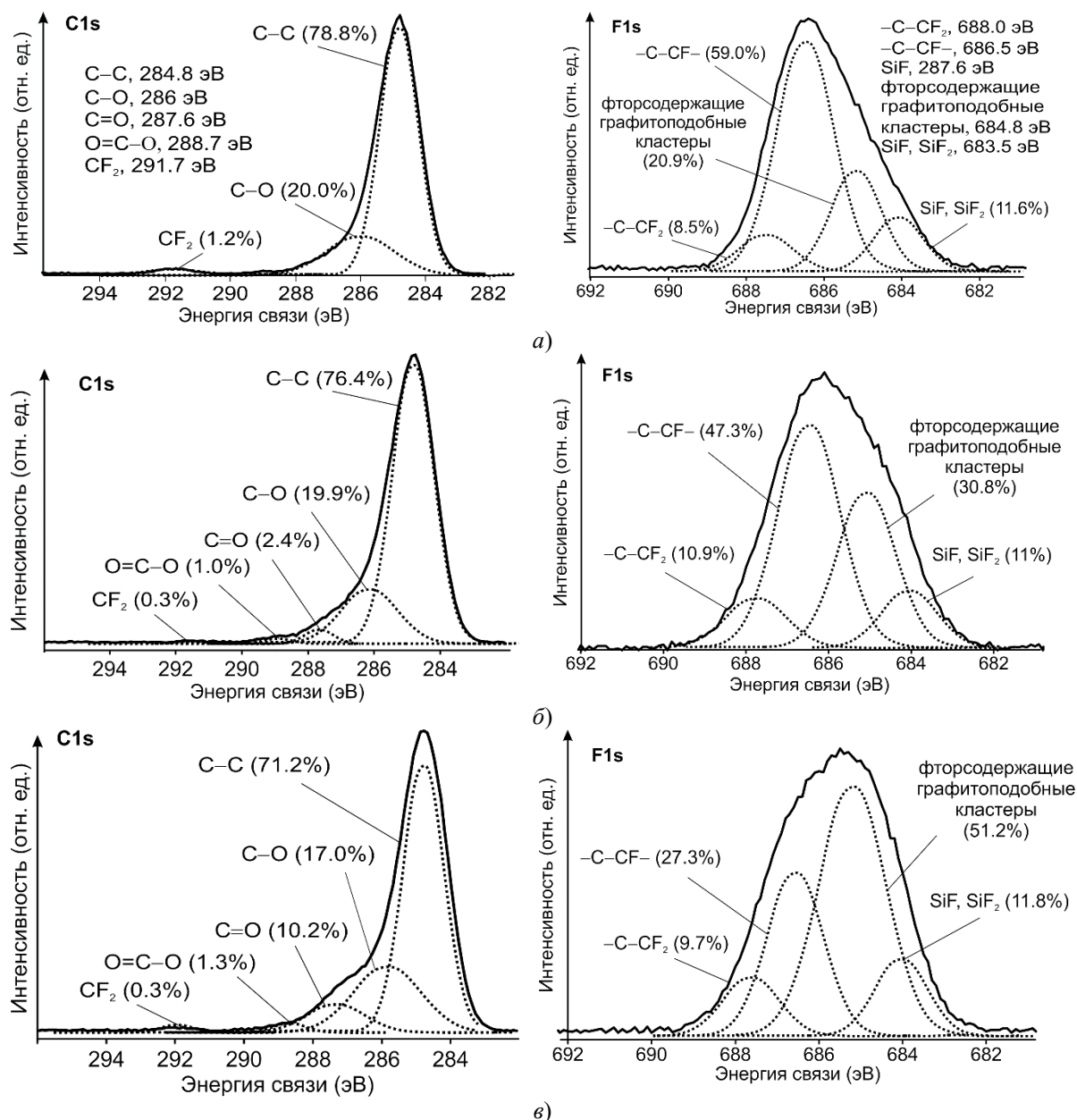


Рисунок 2.2 – РФЭ-спектры покрытий, сформированных при мощности излучения $53,3 \cdot 10^{12}$ (а), $58,1 \cdot 10^{12}$ (б), $62,7 \cdot 10^{12}$ Вт/м² (в)

Методом РФЭ-спектроскопии с учетом методических рекомендаций работ [7]–[10] определено влияние интенсивности излучения на химический состав покрытия (рисунок 2.2). Установлено, что возрастание интенсивности лазерного излучения сопровождается увеличением содержания кислородсодержащих групп в молекулярной структуре нанесенного покрытия. Данный результат обусловлен присутствием в осаждаемых слоях значительного количества свободных радикалов, взаимодействующих с кислородом воздуха при разгерметизации вакуумной камеры.

Использование при диспергировании лазерного излучения более высокой интенсивности увеличивает содержание фторсодержащих графитоподобных кластеров, снижает долю –C–CF–

связей в общей массе фторсодержащих фрагментов деструкции полимера. При этом доля –C–CF₂ связей практически не зависит от интенсивности излучения. Это может быть связано с тем, что основная масса фторсодержащих фрагментов деструкции ПТФЭ осаждается в начальный период воздействия излучения на мишень. С течением времени воздействия лазерного излучения на мишень область диспергирования обедняется фтором. Чем выше интенсивность лазерного излучения, тем более выражены процессы дефторирования мишени. При длительном воздействии лазерного излучения на мишень покрытие формируют продукты деструкции не ПТФЭ, а модифицированной, дефторированной мишени.

Результаты оценки адсорбционной активности осажденных покрытий, проводимой путем регистрации краевого угла смачивания водой, полностью согласуются с данными РФЭС-исследования их состава. Покрытия, сформированные при использовании интенсивности лазерного излучения $53,3 \cdot 10^{12}$, $58,1 \cdot 10^{12}$, $62,7 \cdot 10^{12}$ Вт/м², характеризуются краевым углом смачивания 96°, 94°, 80° соответственно ($\pm 2^\circ$).

Выводы

Определены кинетические особенности осаждения, химический состав и адсорбционные свойства покрытий, осажденных из летучих продуктов диспергирования ПТФЭ лазерным излучением ($\lambda = 1064$ нм, частота следования импульсов – 10 Гц, длительность импульса ~ 16 нс) различной интенсивности.

Показано, что при повышении мощности излучения скорость роста покрытий существенно возрастает, при этом реакционная способность летучих продуктов диспергирования, оцениваемая по отношению скорости роста к давлению, остается практически неизменной. Введение в полимерную мишень ацетата меди приводит к заметному снижению скорости осаждения покрытия. Методом РФЭС установлено увеличение содержания кислородсодержащих групп, фторсодержащих графитоподобных кластеров в молекулярной структуре нанесенного покрытия при увеличении интенсивности лазерного излучения. На основании анализа изменений химического состава покрытий сделан вывод о двухстадийном процессе диспергирования: на начальной стадии состав летучих продуктов не зависит от мощности излучения, на более поздней стадии он определяется степенью дефторирования материала мишени, зависящей от мощности излучения. Краевой угол смачивания покрытий водой при возрастании энергии диспергирующего излучения снижается, что связано с повышением содержания в покрытии полярных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красовский, А.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме / А.М. Красовский, Е.М. Толстопопов. – Минск: Наука и техника, 1989. – 181 с.
2. Рогачев, А.А. Физико-химия полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы / А.А. Рогачев. – Москва: Научный мир, 2014. – 287 с.

3. Zhang, D. Perspective of laser-prototyping nanoparticle-polymer composites / D. Zhang, B. Gökcce // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 392. – P. 991–1003.

4. Лазерная абляция политетрафторэтилена / П.Н. Гракович [и др.] // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 97–105.

5. Кинетика диспергирования полимеров под действием концентрированных потоков энергии / А.В. Рогачев, А.С. Строгий, М.В. Буй, В.П. Казаченко // Композиционные полимерные материалы. – 1989. – Вып. 43. – С. 8–14.

6. Микро- и нанокмпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы / М.А. Ярмоленко [и др.]. – Москва: Радиотехника, 2016. – 424 с.

7. Deposition of double-layer coatings for preparing composite membranes with superhydrophobic properties / L.I. Kravets [et al.] // High Temperature Material Processes. – 2019. – Vol. 23 (1). – P. 77–96.

8. Tan, K.L. Surface Modification of Plasma-Pretreated Poly (tetrafluoroethylene) Films by Graft Copolymerization / K.L. Tan, L.L. Woon, H.K. Wong // Macromolecules. – 1993. – Vol. 26. – P. 2832–2836.

9. Wilson, D.J. Plasma modification of PTFE surfaces Part I: Surfaces immediately following plasma treatment / D.J. Wilson, R.L. Williams, R.C. Pond // Surf. Interface Anal. – 2001. – Vol. 31. – P. 385–396.

10. Angle-resolved XPS Study of Plasma-treated Teflon PFA Surfaces / M.K. Shi [et al.] // Surf. Interface Anal. – 1995. – Vol. 23. – P. 99–104.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ), договор Х20ПТИ-001 «Стойкие к облучению нанокмпозиционные покрытия: синтез, структура и свойства».

Поступила в редакцию 31.01.2022.

Информация об авторах

Ярмоленко Максим Анатольевич – д.т.н., доцент