

ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОРОТКОВОЛНОВОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М.А. Ярмоленко¹, А.А. Рогачёв², Имин Лю¹,
А.В. Рогачёв¹, Лихун Гао³, Чжуа Ма³

¹Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

²Институт химии новых материалов Национальной Академии Наук Беларуси

³Пекинский технологический институт

FEATURES OF POLYMER MATERIALS DEGRADATION UNDER INFLUENCE OF SHORT-WAVE LASER RADIATION

M.A. Yarmolenko¹, A.A. Rogachev², Yiming Liu¹,
A.V. Rogachev¹, Lihong Gao³, Zhuang Ma³

¹Francisk Skorina Gomel State University

²Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus

³Beijing Institute of Technology

Аннотация. Определены особенности деградации высокомолекулярных соединений (кремнийорганическая смола, политетрафторэтилен) их смесей с формиатом меди в условиях воздействия лазерного излучения с различной длиной волны. Проведена оценка реакционной активности генерируемых летучих продуктов деструкции. Исследована молекулярная структура и морфология осаждаемых покрытий. При одинаковой интенсивности воздействие более коротковолнового лазерного излучения ($\lambda = 266$ нм) на кремнийорганический полимер приводит к формированию покрытий с меньшей концентрацией Si – O – C групп по отношению к содержанию групп Si – C₆H₅ в сравнении с излучением с длиной волны 535 и 355 нм. Значение длины лазерного излучения не оказывает заметного влияния на молекулярную структуру покрытий на основе ПТФЭ и ПТФЭ + медь. Это может свидетельствовать о преимущественно фототермическом механизме деградации исходных мишеней.

Ключевые слова: лазерное диспергирование, активная газовая фаза, полимер, кремнийорганика, покрытие, металл, молекулярная структура.

Для цитирования: Особенности деградации полимерных материалов при воздействии коротковолнового лазерного излучения / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачёв, Имин Лю, А.В. Рогачёв, Лихун Гао, Чжуа Ма // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 1 (50). – С. 49–54. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_1_50_49

Abstract. The features of macromolecular compounds (organosilicon resin, polytetrafluoroethylene) of their mixtures with copper formate degradation under the influence of laser radiation with different wavelengths are determined. The reactivity of the generated volatile degradation products was evaluated. The molecular structure and morphology of deposited coatings were studied. At the same intensity, the influence of shorter-wavelength laser radiation ($\lambda = 266$ nm) on an organosilicon polymer leads to the formation of coatings with a lower concentration of Si – O – C groups relative to the content of Si – C₆H₅ groups compared to radiation with a wavelength of 535 and 355 nm. The value of the laser radiation length has no noticeable effect on the molecular structure of coatings based on PTFE and PTFE + copper. This may indicate a predominantly photothermal mechanism of the initial targets degradation.

Keywords: laser dispersion, active gas phase, polymer, organosilicon, coating, metal, molecular structure.

For citation: Features of polymer materials degradation under influence of short-wave laser radiation / M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, Yiming Liu, A.V. Rogachev, Lihong Gao, Zhuang Ma // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2022. – № 1 (50). – P. 49–54. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_1_50_49 (in Russian)

Введение

Разработка функциональных нанокомпозитных покрытий, характеризующихся высокой стабильностью состава, структуры и свойств, является крайне актуальной задачей. Сохранение исходных параметров таких материалов определяет эксплуатационный ресурс изделий микроэлектроники, элементов сенсоров, и других технических устройств, в которых используются функциональные материалы, содержащие в своей основе наночастицы металла или их соединения.

Известно, что воздействие на поверхность твердых тел частиц высоких энергий, включая фотоны, электроны, протоны, нейтроны, легкие и тяжелые ионы, сопровождается протеканием в твердых телах различных физико-химических процессов. Подобное воздействие приводит к значительным микро- и макроструктурным повреждениям поверхности. Характер повреждений в значительной степени зависит от условий и режимов воздействия, природы обрабатываемых материалов [1].

Облучение полимерных материалов быстрыми тяжёлыми ионами, частицами высокой энергии приводит к значительным изменениям в их химической структуре и физических свойствах. Такое воздействие инициирует, например, образование новых химических связей и их разрыв, прививку макромолекул, рекристаллизацию, аморфитизацию, окисление и др. Известно, что наличие ароматических колец в полимерной цепи оказывает сильное стабилизирующее влияние на радиоиндуцированную сшивку или разложение за счет резонансных энергетических механизмов, а полимеры, например, полисилоксаны, несущие ароматические функциональные группы, особенно полезны в тех случаях, когда требуется высокая радиационная устойчивость [2]. При этом фторсодержащие полимеры, такие как политетрафторэтилен, поливинилденфторид, обладая высокой термической и химической стойкостью, имеют низкую радиационную стойкость.

Большой интерес представляет изучение радиационной стойкости нанокomпозиционных покрытий на основе полимеров. Для повышения радиационной стойкости предлагается использовать наночастицы металлов, имеющих высокую поглощающую способность Pb, Mo, W, Y, V и др. [3]. Отметим, что изменения в нанокomпозиционных системах под действием радиационного излучения имеют особенности, обусловленные специфическими свойствами наночастиц, сложным характером их поведения при радиационной обработке (процессами зарядки, электронной эмиссии, формированием межфазных слоев особой структуры и др.). Изучение этих процессов необходимо для выяснения механизма протекающих изменений и установления эффективных методов повышения работоспособности, долговечности нанокomпозиционных функциональных покрытий.

Отметим, что при воздействии достаточно мощного излучения на полимерные материалы протекают процессы диспергирования, образование летучих продуктов, которые при адсорбции на поверхности способны к вторичной полимеризации и образованию покрытия [4]. Изучение химического состава таких покрытий, их реакционной активности позволяет получить информацию об особенностях протекания процессов лазерной деградации полимеров. Более сложные процессы диспергирования протекают при использовании коротковолнового излучения. В таких случаях помимо нагрева полимерной мишени под действием квантов с энергией, превышающей энергию химической связи, могут протекать селективные процессы разрыва таких связей, фотохимическое модифицирование материала в достаточно толстых слоях, что приводит к изменению значения коэффициента поглощения и проявлению кинетических особенностей процесса нанесения, особенно, при диспергировании

мишени сложного состава. Такие особенности в [5] проиллюстрированы на примере сравнения параметров осаждения покрытий полиимидов лазерным диспергированием с длиной волны 355 и 1064 нм. Прямой диссоциацией химической связи в результате возбуждения электронных состояний объясняется образование в зоне излучения концентрических морфологических структур, увеличение атомного соотношения O/C и N/C в обработанных УФ лазерным излучением полиимидных пленках. В числе важных особенностей процесса диспергирования ПТФЭ лазерным излучением отмечают увеличение коэффициента поглощения лазерного излучения, уменьшение времени термической релаксации при снижении длины волны [6], при использовании импульсного излучения на фотофрагментацию полимерных цепей влияют процессы многофотонного поглощения процессов [7].

Вместе с тем изучение физико-химических закономерностей лазерного диспергирования, формирования покрытий из летучих продуктов особенно при режимах, для которых характерно влияние фотохимических процессов, при воздействии коротких импульсов с высокой интенсивностью с учетом природы мишени, требует проведения дополнительных исследований.

Целью настоящей работы является изучение особенностей деградации, диспергирования нанокomпозиционных материалов на основе полисилоксанов, фторполимеров и наночастиц металлов при воздействии на них излучения с различной длиной волны с целью использования продуктов диспергирования для осаждения функциональных покрытий.

1 Методика формирования покрытий и исследования их структуры

Воздействие лазерного излучения на полимерные материалы производилось в вакууме с помощью устройства, схема которого приведена на рисунке 1.1. В качестве источника лазерного излучения использовался лазер L-2137U+HG-5, позволяющий генерировать излучение с длиной волны $\lambda_2 = 532$ нм, $\lambda_3 = 355$ нм, $\lambda_4 = 266$ нм. В режиме модулированной добротности длительность импульса 2-й гармоники – 6 нс, 3-й гармоники – 5 нс, 4-й гармоники – 6 нс. Максимальная энергия лазерного импульса в системе генератор-усилитель в режиме модулированной добротности составляет для $\lambda_2 - 448$ мДж, $\lambda_3 - 222$ мДж, $\lambda_4 - 120$ мДж. Расходимость лазерного излучения составляет 0,8 мРад. Лазерное излучение указанных гармоник является линейно-поляризованным.

При изучении влияния длины лазерного излучения на молекулярную структуру формируемых покрытий значение плотности мощности излучения устанавливали одинаковым. Это достигалось выбором режима генерации или же дополнительной расфокусировки лазерного излучения.

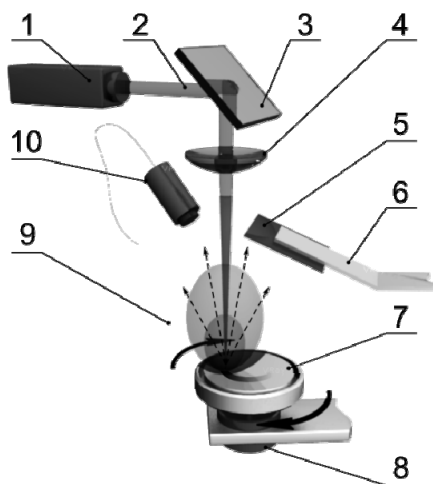


Рисунок 1.1 – Схема нанесения покрытий лазерным диспергированием мишени

- 1 – лазер;
- 2 – лазерный луч;
- 3 – поворотное зеркало;
- 4 – фокусирующая линза;
- 5 – подложка;
- 6 – держатель подложки;
- 7 – мишень;
- 8 – электродвигатель;
- 9 – лазерный эрозийный факел;
- 10 – кварцевый измеритель толщины

Контроль толщины осаждаемых тонкопленочных систем осуществляется с помощью кварцевого измерителя толщины. Сравнительному анализу подвергались покрытия с одинаковой эффективной толщиной.

Диспергированию подвергались порошки политетрафторэтилена (ПТФЭ, ГОСТ 10007-80), кремнийорганической смолы К-42, формиата меди. Композиционные мишени изготавливались в результате тщательного смешения с помощью вибротельницы порошков полимера и формиата меди в массовом соотношении 1 : 1.

Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Исследование молекулярной структуры нанесенных покрытий производили на ИК-Фурье спектрофотометре Vertex-70 (Bruker) с использованием стандартной МНПВО приставки (многократное нарушенное полное внутреннее отражение). В качестве отражающей призмы применяли кристалл KRS-5 (угол при основании – 45°). Для проведения спектроскопических исследований покрытия из продуктов диспергирования осаждались на пленки металлизированного лавсана. Обработку полученных спектров проводили по стандартной методике с помощью программы OPUS.

2 Результаты исследования и их обсуждение

Методом ИК-спектроскопии установлено, что молекулярная структура покрытий, сформированных из летучих продуктов лазерного диспергирования кремнийорганической смолы К-42 в вакууме, в сравнении со структурой материала мишени заметно отличается. В области волновых чисел $(1200 - 500) \text{ см}^{-1}$ регистрируется зависимость оптической плотности функциональных групп от длины волны лазерного излучения (рисунок 2.1). Согласно литературным данным [8], [9], в указанном частотном диапазоне поглощение вблизи 1135 см^{-1} обусловлено $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$ связями, при 1000 см^{-1} – $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$.

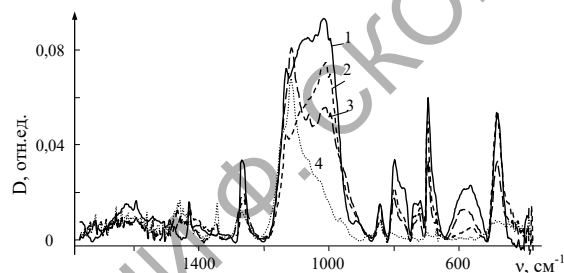


Рисунок 2.1 – Результаты ИК-спектроскопических исследований

- 1 – порошок К-42;
 - 2 – покрытие К-42 ($\lambda = 535 \text{ нм}$);
 - 3 – покрытие К-42 ($\lambda = 355 \text{ нм}$);
 - 4 – покрытие К-42 ($\lambda = 266 \text{ нм}$)
- (мишень – цельный кусок смолы)

Из таблицы 2.1 следует, что с уменьшением длины волны лазерного излучения в ИК-спектрах сформированных кремнийорганических покрытий фиксируется уменьшение значения соотношения оптических плотностей полос $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ и $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ и CH . С учетом данных ИК-спектра исходного полимера зависимости для первого соотношения является линейной, а для второго – экстремальной.

Таблица 2.1 – Зависимость относительной оптической плотности полос поглощения от длины волны лазерного излучения

Относительная оптическая плотность	Материал мишени	Длина волны λ , нм		
		535	355	266
D_{1000} / D_{1135}	1,8	1,75	0,82	0,45
D_{1000} / D_{2920}^*	1,1	8,2	1,5	0,75

* 2920 см^{-1} – валентные колебания CH в CH_2

Известно, что энергия химических связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Si} - \text{CH}_3$ равна 445, 310 и 314 кДж/моль соответственно [10]. По этой причине резонансное поглощение для каждой связи будет наблюдаться при значениях длин волн равных 269, 386 и 381 нм соответственно.

Следовательно, при воздействии излучения с длиной волны 266 нм деструкция кремнийорганического слоя может происходить вследствие фотохимического разрушения химических связей, а при воздействии излучения с $\lambda = 535$ нм – наиболее вероятным является фототермическое действие. Поэтому наблюдаемая интенсивная деструкция наиболее прочной Si–O–Si связи при лазерном воздействии с длиной волны 266 нм является вполне обоснованной. Следует отметить, что были также определены особенности лазерного диспергирования ксерогеля (SiO₂). Процесс диспергирования осуществляли на длинах волн 266 и 532 нм. Установлено, что не зависимо от плотности мощности лазерного излучения с длиной волны 532 нм, мишень из ксерогеля не разрушалась и покрытие не осаждалось. При этом под действием лазерного излучения с длиной волны 266 нм генерировалась газовая фаза с одновременным формированием покрытия, что подтверждает сделанные ранее выводы о влиянии длины излучения на молекулярную структуру формируемых покрытий.

Лазерное воздействие с $\lambda = 535$ нм на кремнийорганическую смолу в большей степени инициирует отщепление углеводородных заместителей от основной цепи кремнийорганической молекулы. С уменьшением длины волны ($\lambda = 355$ и 266 нм) происходит инверсия воздействия. УФ излучение в большей степени инициирует непосредственное разрушение основной цепочки по связи Si–O–Si.

Рассмотрены особенности лазерного диспергирования механической смеси порошков К-42 и формиата меди. Значения соотношения оптических плотностей D_{1135} / D_{1000} представлены на рисунке 2.2

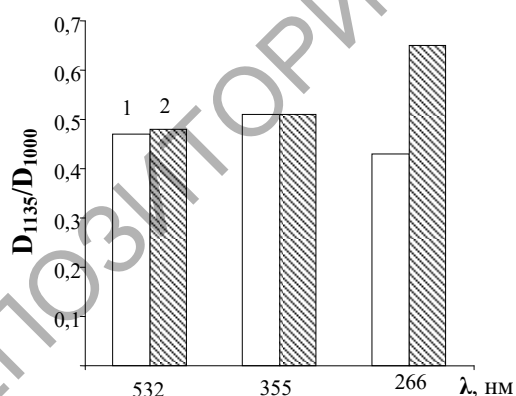


Рисунок 2.2 – Значения D_{1000} / D_{1135} для покрытий, осажденных лазерным диспергированием с различной длиной волны
 1 – покрытие, сформированное лазерным диспергированием порошка К-42;
 2 – покрытие, сформированное лазерным диспергированием порошков К-42 и формиата меди.

Как и следовало ожидать, лазерное излучение с длиной волны $\lambda = 266$ нм инициирует процессы разрушения прочной Si–O–Si связи. Медь, по-видимому, активирует указанный процесс (относительная концентрация групп Si–C₆H₅ заметно возрастает). Данный эффект можно объяснить взаимодействием меди с радикалами, образующимися при разрушении связи, что препятствует возможной последующей их рекомбинации.

Специфический характер деградации характерен и при воздействии лазерного излучения на политетрафторэтилен и смесь порошков политетрафторэтилена и формиата меди. Установлено, что при лазерном диспергировании с длиной волны $\lambda = 355$ нм формируется покрытие с наименьшим значением соотношения оптических плотностей полос 640 и 625 см⁻¹ (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Влияние длины волны излучения на относительную плотность полос поглощения функциональных групп

Длина волны λ , нм	$\frac{D_{640}}{D_{625}}$	$\frac{D_{700}}{D_{503}}$	$\frac{D_{720}}{D_{503}}$	$\frac{D_{740}}{D_{503}}$	
ПТФЭ	532	1,27	0,141	0,049	0,018
	355	1,06	0,116	0,044	0,014
	266	1,43	0,139	0,056	0,018
ПТФЭ + Cu	532	1,06	0,076	0,038	0,014
	355	1,02	0,125	0,064	0,014
	266	1,02	0,064	0,033	0,012
Порошок ПТФЭ	–	1,25	0,022	0,013	0,005

Полосу поглощения с максимумом при 625 см⁻¹ связывают с наличием дефектной структуры (участки цепи, где происходят взаимные переходы между лево- и правовращающимися спиралями), образующейся в результате термического воздействия, полосу при 640 см⁻¹ – с наличием регулярной спирали [11]. Отметим, что резонансное поглощение связей C–C и C–F составляет ~ 350 и 272 нм соответственно. Таким образом, лазерное излучение с длиной волны $\lambda = 355$ нм не оказывает фотохимическое воздействие на деструкцию фторуглеродной цепи и, как следствие – низкое значение соотношения оптических плотностей полос поглощения D_{640} / D_{625} . Установленное высокое значение этого соотношения для покрытий, сформированных лазерным диспергированием с длиной волны $\lambda = 266$ нм, может быть обусловлено фотохимической активацией продуктов диспергирования в газовой фазе.

Регистрируется также влияние длины излучения и на соотношение оптических полос поглощения при 700, 720, 740, 516 см⁻¹. Полосы поглощения с максимумами при 700, 720, 740 см⁻¹ связывают с наличием аморфных, а при 516 см⁻¹ –

Выводы

Определены особенности деградации под действием лазерного излучения с различной длиной волны кремнийорганической смолы и ПТФЭ, а также механических смесей органических соединений с формиатом меди. Особенности деградации оценивали по реакционной активности образующихся продуктов диспергирования и их способности при адсорбции формировать покрытие. Уменьшение длины волны лазерного излучения от 535 до 266 нм сопровождается снижением соотношения оптической плотности связей Si–O–C и Si–C₆H₅, а также Si–O–C и C–H в ИК-спектрах кремнийорганических покрытий. В легированных медью кремнийорганических слоях, сформированных диспергированием лазерным излучением с $\lambda = 266$ нм, наблюдается аномально высокое содержание групп Si–C₆H₅ в сравнении с содержанием групп Si–O–Si. Покрытия, осажденные диспергированием ПТФЭ излучением с $\lambda = 355$ нм, характеризуются меньшей долей аморфной фазы в сравнении с другими покрытиями. Молекулярная структура покрытий на основе ПТФЭ и формиата меди практически не зависит от длины лазерного излучения, что свидетельствует о преимущественно фототермическом механизме деградации исходной мишени. На основании анализа морфологии и молекулярной структуры покрытий ПТФЭ и ПТФЭ + Cu сделан вывод о схожести механизмов вторичной полимеризации летучих продуктов лазерного и электронно-лучевого диспергирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилков, Ф.Е. Разработка композитного радиационно-защитного покрытия для радиоэлектронной аппаратуры космических аппаратов / автореф. дис. ... канд. техн. наук: 15.16.06 / Ф.Е. Вилков; ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)». – Москва, 2018. – 24 с.
2. Drobny, J.G. 7 – Radiation-Resistant Polymers and Their Applications / J.G. Drobny // *Ionizing Radiation and Polymers Principles, Technology and Applications, A volume in Plastics Design Library*. – 2013. – P. 213–224.
3. *Formation mechanism and the role of nanoparticles in Fe-Cr ODS steels developed for radiation tolerance* / L.L. Hsiung [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 184103.

4. *Микро- и нанокмпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы* / М.А. Ярмоленко [и др.]; под ред. А.В. Рогачева. – Москва: Радиотехника, 2016. – 424 с.

5. *Surface microstructure and chemistry of polyimide by single pulse ablation of picosecond laser* / Q. Du [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 434. – P. 588–595.

6. *Laser Ablation of Polymers: A Review* / S. Ravi-Kumar [et al.] // *Procedia Manufacturing*. – 2019. – Vol. 34. – P. 316–327.

7. *Nanosecond and femtosecond UV laser ablation of polymers: Influence of molecular weight* / I.-A. Paun [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255. – P. 9856–9860.

8. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – Москва: Мир, 1963. – 592 с.

9. Казыцына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: учеб. пособие для вузов / Л.А. Казыцына, Н.Б. Куплетская. – Москва: Высш. школа, 1971. – 264 с.

10. *Химическая энциклопедия*: в 5 т.: Даффа – Меди / редкол.: Кнулянец И.Л. (гл. ред.) и др. – Москва: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2 – 671 с.

11. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*; под ред. И. Деханта. – Москва: Химия, 1972. – 472 с.

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 24.01.2022.

Информация об авторах

Ярмоленко Максим Анатольевич – д.т.н., доцент
Рогачёв Александр Александрович – чл.-корр. НАН Беларуси, д.т.н., профессор
Лю Имин – аспирант
Рогачёв Александр Владимирович – чл.-корр. НАН Беларуси, д.х.м., профессор
Гао Лихун – профессор
Ма Чжуа – профессор