

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

М.А. Ярмоленко¹, А.В. Рогачев¹, Джанг Сянь Хун², С.А. Фролов¹

¹Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

²Нанкинский университет науки и технологии

KINETIC REGULARITIES OF DEPOSITION AND MOLECULAR STRUCTURE OF POLYOXYMETHYLENE COATINGS FORMED FROM THE ACTIVE GAS PHASE

M.A. Yarmolenko¹, A.V. Rogachev¹, Jiang Xiao Hong², S.A. Frolov¹

¹Francisk Skorina Gomel State University

²Nanjing University of Science and Technology

Аннотация. Установлены кинетические закономерности электронно-лучевого диспергирования полиоксиметилена (ПОМ) и исследована молекулярная структура покрытий, сформированных летучими продуктами разрушения полимера. Определено влияние на скорость роста покрытия, давление в вакуумной камере и молекулярную структуру осаждаемых слоев лазерного ассистирующего воздействия, введение в мишень частиц меди. Показано, что реакционная активность продуктов диспергирования ПОМ может быть значительно повышена путем совместного диспергирования ПОМ и полиэтилена (ПЭ). Осаждение композиционных покрытий протекает с более высокой скоростью. Для компонента ПОМ композиционного покрытия доля складчатых структур в объеме тонкого слоя заметно превышает значение, характерное для однокомпонентного слоя на основе ПОМ.

Ключевые слова: электронно-лучевое диспергирование, лазерное ассистирование, покрытие, полиоксиметилен, молекулярная структура.

Для цитирования: Кинетические закономерности осаждения и молекулярная структура покрытий полиоксиметилена, сформированных из активной газовой фазы / М.А. Ярмоленко, А.В. Рогачев, Джанг Сянь Хун, С.А. Фролов // Проблемы физики, математики и техники. – 2024. – № 2 (59). – С. 57–63. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_2_59_57. – EDN: PEFHRO

Abstract. The kinetic regularities of electron beam dispersion of polyoxymethylene (POM) have been established and the molecular structure of coatings formed by volatile polymer destruction products has been studied. The effect on the coating growth rate, the pressure in the vacuum chamber and the molecular structure of the deposited layers of laser assisted influence and the copper particles introduction into the target were determined. It has been shown that the reactivity of POM dispersion products can be significantly increased by co-dispersing of POM and polyethylene (PE). The deposition of composite coatings occurs at a higher rate. For the POM component of the composite coating, the proportion of folded structures in the volume of the thin layer is significantly higher than the value typical for a single-component POM-based layer.

Keywords: electron beam dispersion, laser assistance, coating, polyoxymethylene, molecular structure.

For citation: Kinetic regularities of deposition and molecular structure of polyoxymethylene coatings formed from the active gas phase / M.A. Yarmolenko, A.V. Rogachev, Jiang Xiao Hong, S.A. Frolov // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2024. – № 2 (59). – P. 57–63. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_2_59_57 (in Russian). – EDN: PEFHRO

Введение

Полиоксиметилен относится к полимерам, обладающих высокими эксплуатационными свойствами и широко применяемых в качестве конструкционных материалов при изготовлении прецизионных, требующих высокой жесткости деталей, низкого трения и стабильности размеров даже при больших влажности и перепадах температуры нагрева. Электрофизические свойства полиоксиметилена практически постоянны в широком интервале частот в условиях высокой влажности и изменения температуры, что обусловило их широкое применение в качестве

диалектических материалов. Сохранение достаточно высокой прочности и жесткости при температурах около 100° С, устойчивость полимера к циклическим нагрузкам, его эластичность, гидрофобность и стойкость к воздействию различных химически активных сред, биоинертность определяют перспективность применения полиоксиметилена в медицине при изготовлении протезов, в ортопедической стоматологии [1].

При решении широкого круга технологических задач возникает необходимость использования полиоксиметилена в качестве тонкого покрытия. Однако применение известных способов

получения таких покрытий вследствие их высокой химической стойкости имеет ограничения, так как предполагает использование растворов полиоксиметилена в горячем хлорфеноле, которые обладают высокой токсичностью. Применение же методов формирования покрытий из расплавов является весьма проблематичным из-за интенсивного протекания процессов деполимеризации при нагреве полимера до температуры выше 180° С [2], [3], что сопровождается резким снижением физико-механических свойств. При этом интенсивность термической деполимеризации определяется параметрами теплового воздействия, начинается с концевой группы и распространяется по цепной реакции вдоль всей молекулы.

В работах [4], [5] показана высокая эффективность использования вакуумно-плазменных методов формирования тонких полимерных покрытий различного химического состава и возможность изменения структуры и свойств осажденных слоев в широких пределах достаточно простыми технологическими приемами. Отмечается также их универсальность, возможность формирования композиционных покрытий практически любого состава с регулируемым химическим и фазовым составом. При осаждении слоев из активной газовой фазы, образованной электронно-лучевым диспергированием исходного полимера, создаются условия, обеспечивающие высокую реакционную активность образующихся летучих продуктов и протекание при их адсорбции на поверхности процессов вторичной полимеризации. Данные особенности метода определили основную цель настоящей работы, заключающуюся в определении основных закономерностей осаждения покрытий полиоксиметилена методом электронно-лучевого дисперги-

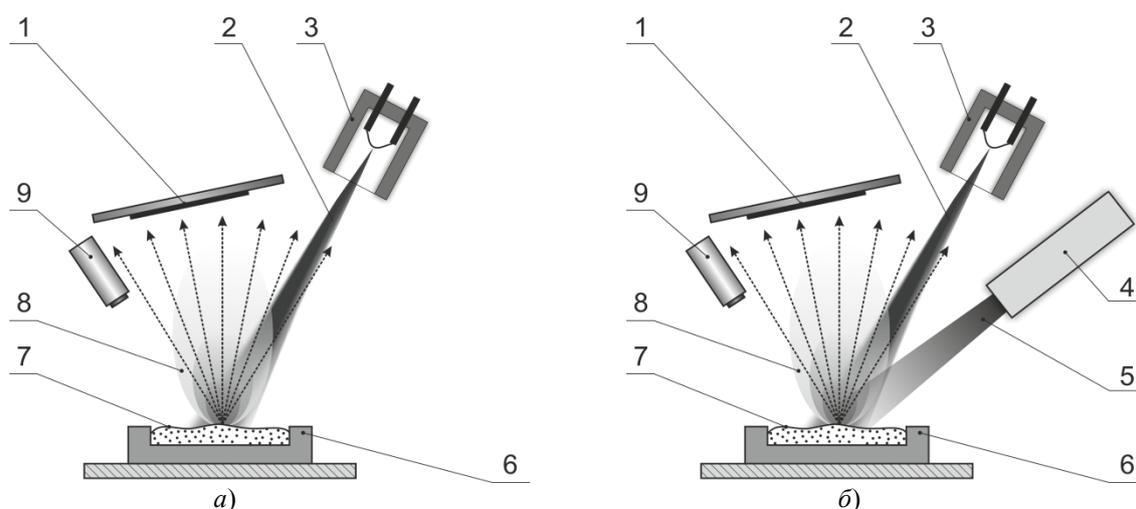
рования, установлении влияния условий и режимов диспергирования, в частности, лазерного ассистирования, интенсивности температурного воздействия на молекулярную структуру и морфологию покрытий.

1 Методика эксперимента

Осаждение покрытий на основе ПОМ производилось из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием порошка полимера с помощью устройств, схема которых представлена на рисунке 1.1. В качестве источника электронов использовался электронно-лучевой испаритель с катодом прямого накала, позволяющий формировать пучки с плотностью тока $I = 0,01 \div 0,03 \text{ А/см}^2$, энергией частиц $E = 0,1 \div 2,5 \text{ кэВ}$, площадью пятна $S = (1 \div 5) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. В процессе нанесения покрытия регистрировали в камере давление летучих продуктов, скорость роста покрытия.

С целью изменения теплового режима процесса деструкции высокомолекулярного соединения осуществляли дополнительное воздействие на зону диспергирования лазерного излучения (лазерное ассистирование), а также введение в состав мишени порошка меди. Массовое соотношение компонентов в мишени (ПОМ: порошок меди) соответствовало 2:1 и 4:1. Порошок меди за счет теплопроводности снижал температуру поверхности композиционной мишени.

В качестве источника лазерного излучения использовался лазер L-2137U+HG-5 с длинами волн лазерного излучения $\lambda = 532 \text{ и } 266 \text{ нм}$. Длительность импульса накачки в режиме модулированной добротности составляла 6 нс. Энергия лазерного импульса в системе генератор-усилитель в режиме модулированной добротности составляла 350 и 117 мДж (соответственно



1 – подложки; 2 – электронный луч; 3 – электронно-лучевой испаритель; 4 – лазер; 5 – лазерный луч; 6 – тигель; 7 – исходный полимер; 8 – газовая фаза; 9 – кварцевый измеритель толщины

Рисунок 1.1 – Схемы нанесения покрытий электронно-лучевым диспергированием (а) и электронно-лучевым диспергированием в условиях лазерного ассистирования (б)

для $\lambda = 532$ и 266 нм). Диаметр пятна лазерного излучения – 7 мм. Необходимо отметить, что энергии лазерного излучения недостаточно для диспергирования полимера.

В качестве подложек использовались чистые кремниевые пластины. Предварительно пластины подвергались ионной очистке – 10 минут, рабочий газ – аргон (Ar^+), ток ионного пучка – 1А.

Определение молекулярной структуры проводили методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker). Сканирование осуществляли в диапазоне $4000\text{--}300\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Изучение поверхностной морфологии покрытий осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режимах измерения топографии и фазового контраста с помощью прибора Solver P47 PRO (NT-MDT, Зеленоград).

2 Результаты и их обсуждение

Установлено, что кинетика процесса электронно-лучевого диспергирования мишеней на основе ПОМ в условиях дополнительной лазерной

УФ ассистирующей обработки и без подобного энергетического воздействия имеет существенные отличия (рисунок 2.1 и таблица 2.1).

Процесс электронно-лучевого диспергирования порошка ПОМ характеризуется наличием длительного индукционного периода $t_{ин}$, в течение которого в поверхностных слоях полимеры накапливаются физико-химические изменения, однако рост давления в вакуумной камере и толщины покрытия, оцениваемой по изменению резонансной частоты кварцевого датчика не регистрируются. Дополнительное воздействие лазерного излучения на зону диспергирования наиболее значительно (более чем в 4 раза) снижает длительность индукционного периода только при диспергировании мишени ПОМ, не содержащей медный порошок. При ведении в состав мишени меди и лазерном ассистировании регистрируются более высокие значения $t_{ин}$, что связано с частичным отражением излучения поверхностью частиц металла и снижением таким образом его влияния на тепловой режим диспергирования.

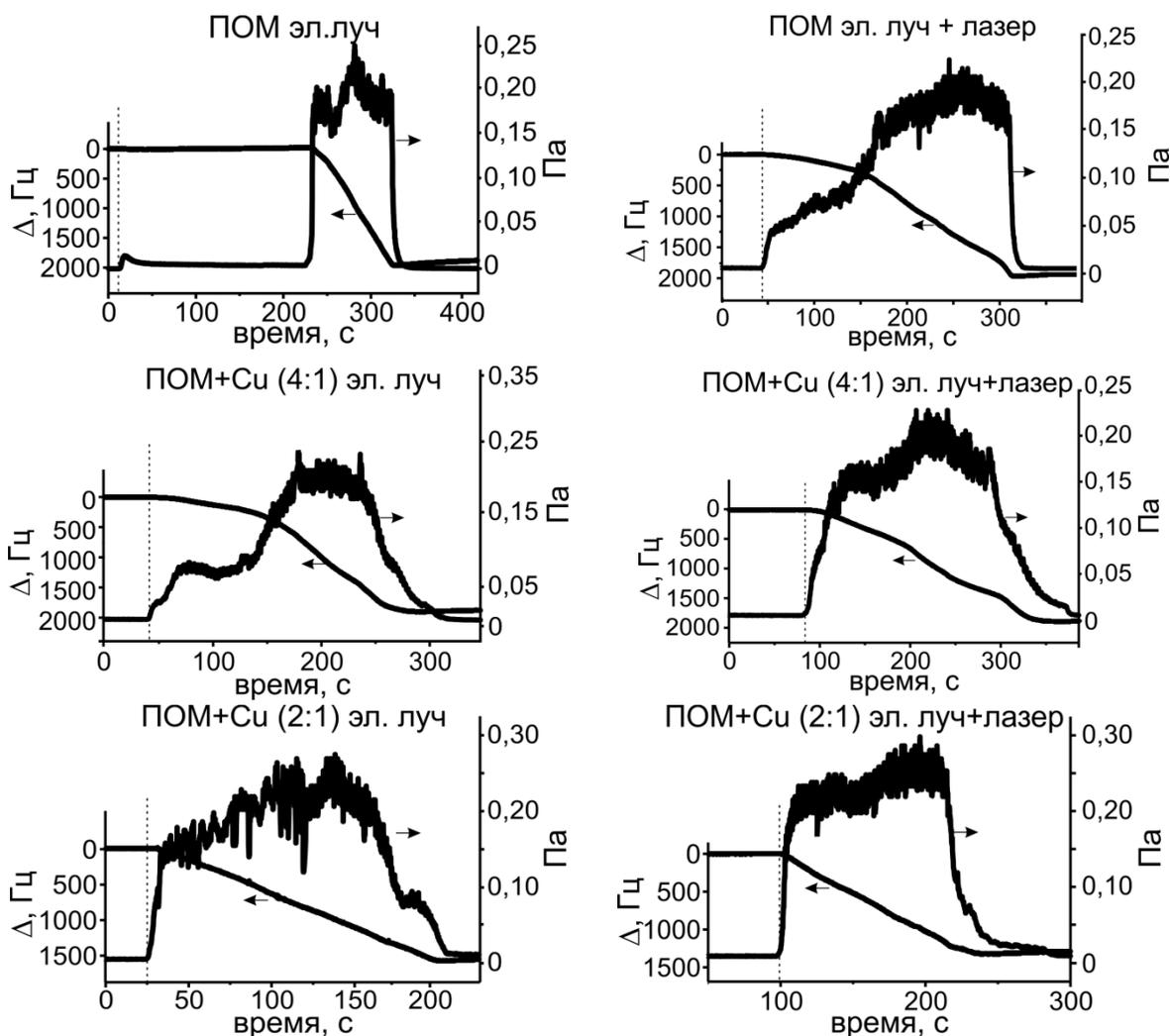


Рисунок 2.1 – Кинетические зависимости изменения толщины покрытия и давления в камере при электронно-лучевом диспергировании мишеней на основе ПОМ

Таблица 2.1 – Параметры кинетики осаждения покрытий на основе АОМ

Состав мишени	t_u , с	параметры нанесения		
		V , Гц/с	P_{cp}	V / P_{cp}
ПОМ	206	19,1	0,196	97,5
ПОМ*	45	7,61 (10,1)	0,176	43,2 (57,4)
ПОМ + Cu (4:1)	43	8,9 (13,7)	0,192	46,4 (71,4)
ПОМ + Cu (4:1)*	90	7,8	0,180	43,3
ПОМ + Cu (2:1)	25	9,4	0,209	45,0
ПОМ + Cu (2:1)*	100	10,5	0,235	44,7
ПОМ + ПЭ (1:1)	131	86,7	0,166	522,3
ПОМ + ПЭ (1:1)*	80	40	0,114	350,9
(ПОМ + ПЭ) + Cu (4:1)	150	93	0,160	581,3
(ПОМ + ПЭ) + Cu (4:1)*	100	61,4	0,164	374,4
(ПОМ + ПЭ) + Cu (2:1)	50	53,8	0,140	384,3
(ПОМ + ПЭ) + Cu (2:1)*	38	73,5	0,142	517,6

* – Покрытие сформировано в условиях лазерного асистирующего воздействия

При лазерном асистировании и введении в мишень порошка меди значительно изменяются скорость роста покрытия, давление летучих продуктов диспергирования и их реакционная активность, оцениваемая по отношению V / P_{cp} . Из представленных в таблице 2.1 данных следует, что продукты диспергирования ПОМ являются наиболее активными и при практически одинаковом давлении их в камере обеспечивают осаждение покрытия со значительно более высокой скоростью. При снижении теплового режима диспергирования в результате использования составных мишеней ПОМ + Cu реализуется более равновесный режим распада макромолекул ПОМ и образование менее активных летучих продуктов.

Анализ представленных результатов показывает, что влияние ультрафиолетового излучения на процессы электронно-лучевого диспергирования ПОМ является сложным. На начальных стадиях процесса в условиях ультрафиолетового асистиования, по-видимому, вследствие фотоэффекта имеет место снижение зарядки полимерной мишени и, как следствие этого, возрастает эффективная энергия воздействующего на нее электронного потока. Это определяет снижение индукционного периода. На более поздних стадиях диспергирования регистрируемое снижение давления летучих продуктов и скорости роста покрытия однозначно свидетельствует о доминирующем влиянии протекающих в зоне диспергирования под действием излучения процессов молекулярного взаимодействия, образования структур более стойких и воздействию электронов. При этом присутствие в мишени медных частиц практически не влияет на реакционную активность летучих продуктов.

Одним из эффективных направлений повышения физико-химических свойств ПОМ является его сополимеризация с линейными полимерами [2]. При ее проведении нарушается периодическое

чередование атомов углерода и кислорода в полимерной цепи и повышается термостойкость, поскольку возникает препятствие ступенчатому отщеплению формальдегидных звеньев. В связи с этим интерес представляет изучение особенностей осаждения и молекулярной структуры покрытий, полученных при электронно-лучевом диспергировании мишеней на основе полиоксиметилена и полиэтилена (ПОМ + ПЭ). Установлено, что при их формировании проявляются практически такие же кинетические закономерности (рисунок 2.2, таблица 2.1). В качестве основной особенности диспергирования таких мишеней следует отметить более высокую, в 8–10 раз, реакционную активность образующихся летучих продуктов и соответственно большую скорость роста покрытий, что объясняется высокой реакционной активностью летучих продуктов диспергирования ПЭ.

Методом ИК спектроскопии показано, что условия диспергирования оказывают заметное влияние на молекулярную структуру покрытий ПОМ. Для покрытий, сформированных с использованием порошка меди, ИК спектр в области частот $1300 \div 800 \text{ см}^{-1}$ характеризовался наличием малоинтенсивных «размытых» полос поглощения, в сравнении с аналогичными полосами для слоев, осажденных без использования металла (рисунок 2.3).

При анализе молекулярной структуры покрытий на основе ПОМ особое внимание уделялось полосе поглощения при 1130 см^{-1} ($A_2(3)$), характерной для складчатых (FCC) структур [6], [7]. За полосу внутреннего стандарта принимали полосу поглощения при 1240 см^{-1} . Значение соотношения D_{1130} / D_{1240} для покрытия ПОМ, сформированного с использованием лазерного асистирующего излучения и без, соответственно равно 0,70 и 1,03 (таблица 2.2). В работе [8] было отмечено влияние значения молекулярной массы полиоксиметилена на структуру. Показано,

что низкомолекулярные фракции, как правило, участвуют в образовании кристаллов из полностью вытянутых цепей. С ростом значения молекулярной массы при кристаллизации образуются кристаллы из сложенных цепей. Принимая во внимание результаты, представленные в указанной работе, можно предположить, что величина

D_{1130} / D_{1240} будет определяться молекулярной массой фрагментов макромолекул, формирующих тонкий полимерный слой. По данным спектроскопических исследований, представленных в таблице 2.2, влияние лазерного УФ излучения проявляется в снижении молекулярной массы формируемых покрытие продуктов диспергирования.

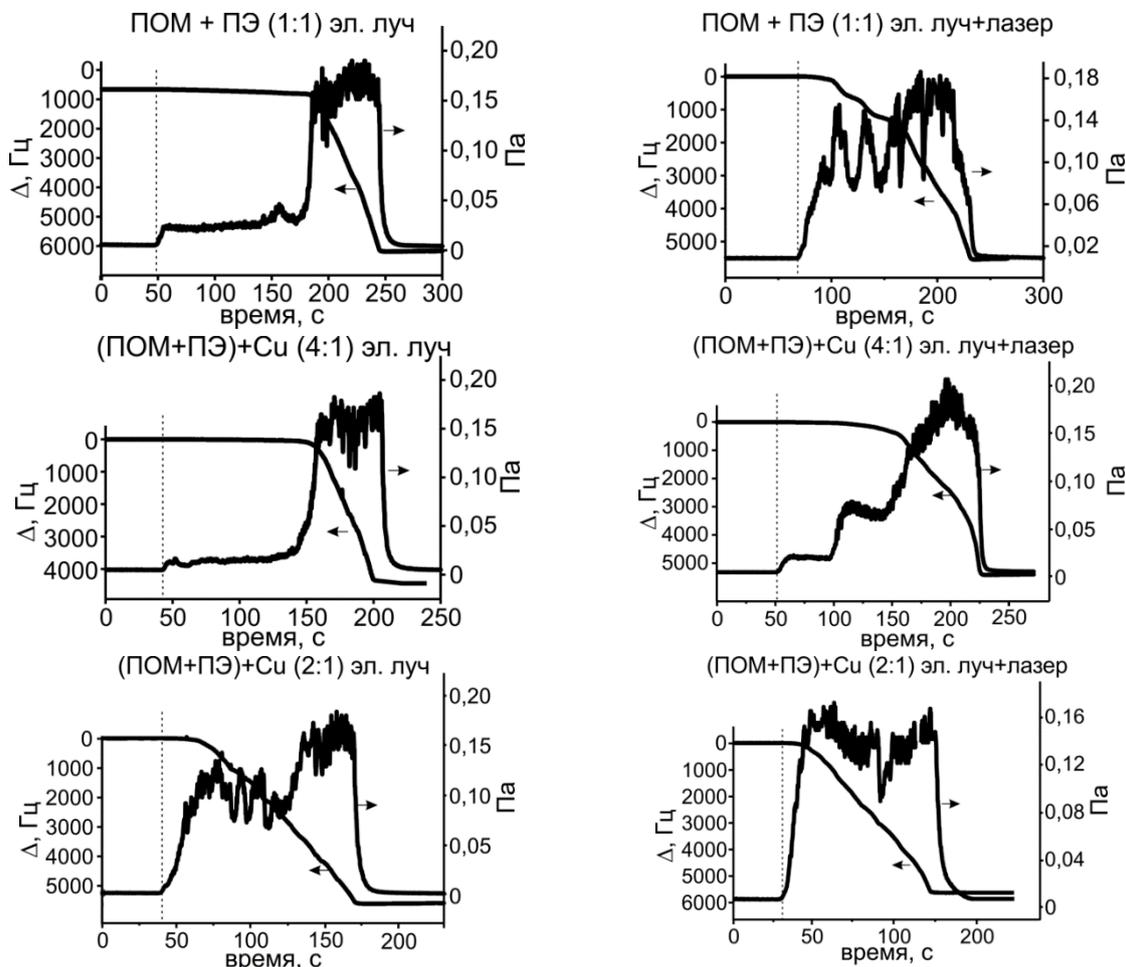
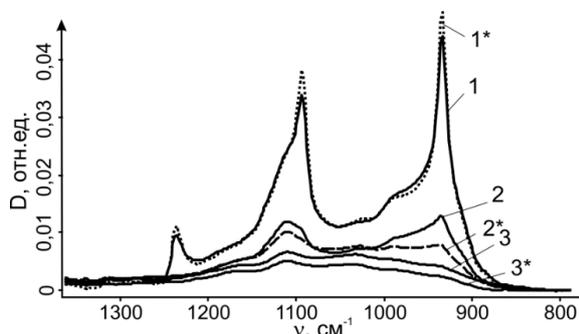


Рисунок 2.2 – Кинетические зависимости толщины покрытия и давления в камере при электронно-лучевом диспергировании мишеней на основе POM + ПЭ



* – электронно-лучевое диспергирование в условиях лазерного ассистирующего воздействия

Рисунок 2.3 – ИК спектры покрытий, сформированных электронно-лучевым диспергированием POM (1); POM + Cu (4:1) (2); 3 – POM + Cu (2:1)

Существенно более низкие значения оптической плотности полос в рассматриваемой частотной области для покрытий, сформированных с использованием меди, можно объяснить частичной десорбцией осажденного слоя после запуска атмосферы в вакуумную камеру, что регистрировалось КИТ. Интенсивная десорбция осажденного слоя наблюдается в случае формирования тонкого покрытия низкомолекулярными соединениями

На рисунке 2.4 представлены АСМ-снимки покрытий на основе POM, сформированные в условиях осаждения. Покрытие на основе POM формируют достаточно дисперсные элементы. Средний размер поверхностных образований не превышает 100 нм. УФ ассистирующее воздействие не оказывает заметного влияния на

морфологию формируемого слоя (рисунок 2.4, в). Результат может являться следствием образования под действием лазерного излучения низкомолекулярных фрагментов, не способных к конденсации на поверхности подложки.

Таблица 2.2 – Значения соотношения D_{1130} / D_{1240} для осажденных слоев

Вид покрытия	D_{1130} / D_{1240}
ПОМ + ПЭ	0,70
ПОМ + ПЭ*	1,03
ПОМ + ПЭ (1:1)	1,28
ПОМ + ПЭ* (1:1)	1,39
(ПОМ + ПЭ) + Cu (4:1)	1,68
(ПОМ + ПЭ) + Cu (4:1)*	1,21
(ПОМ + ПЭ) + Cu (2:1)	3,40
(ПОМ + ПЭ) + Cu (2:1)*	3,27
(подслой ПЭ) + ПОМ	3,1
(подслой ПЭ) + ПОМ*	2,40
(подслой ПЭ + $AlCl_3 \cdot 6H_2O$) + ПОМ	2,76
(подслой ПЭ + $AlCl_3 \cdot 6H_2O$) + ПОМ*	3,24

* – покрытие сформировано в условиях лазерного ассилирующего воздействия

Для покрытия, сформированного с использованием лазерного ассилирования с $\lambda = 532$, не характерно наличие на поверхности крупных структур. Покрытие является сглаженным. При этом присутствует большое количество мелких сферических элементов, средний размер которых ~ 50 нм.

Электронно-лучевое диспергирование смеси порошков ПЭ и ПОМ, сопровождается осаждением покрытия, представляющего высокодисперсную механическую смесь исходных полимеров. В ИК спектре композиционного покрытия присутствуют все полосы поглощения, характерные для ИК спектров двух полимеров (рисунок

2.5). В связи с тем, что полосы поглощения, относящиеся к полимерам различной природы, не накладываются друг на друга, для каждого композиционного слоя было определено значение соотношения D_{1130} / D_{1240} .

Установлено, что для компоненты ПОМ композиционного покрытия, независимо от способа его осаждения, величина соотношения D_{1130} / D_{1240} заметно превышает значения, характерные для однокомпонентного слоя на основе ПОМ (таблица 2.2). Данный результат свидетельствует о протекании процессов полимеризации на подложке различных компонент мишени одновременно в условиях взаимного влияния. В связи с тем, что скорость электронно-лучевого нанесения покрытия на основе ПЭ превышает аналогичную величину процесса диспергирования ПОМ, фрагменты диспергирования ПОМ осаждаются на слой ранее адсорбированных на подложке продуктов деструкции ПЭ. Возможно, именно свойства слоя ПЭ (морфология, плотность свободных радикалов и др.) определяет формируемую структуру ПОМ. Для подтверждения предположения, предварительно перед осаждением покрытия ПОМ на подложку осаждали подслои, формируемые в процессе электронно-лучевого диспергирования полиэтилена и механической смеси порошков ПЭ и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (2:1). Морфологические и структурные отличия подобных слоев ранее уже были рассмотрены. Полученные результаты исследований подтверждают роль подслоя (структура, морфология и др.) на формирование складчатых кристаллических областей ПОМ при его последующим осаждении. Однако подобное влияние на структуру покрытия на основе ПОМ нельзя рассматривать отдельно от процесса диспергирования мишени без учета всех возможных взаимодействий продуктов диспергирования друг с другом и с расплавом полимеров.

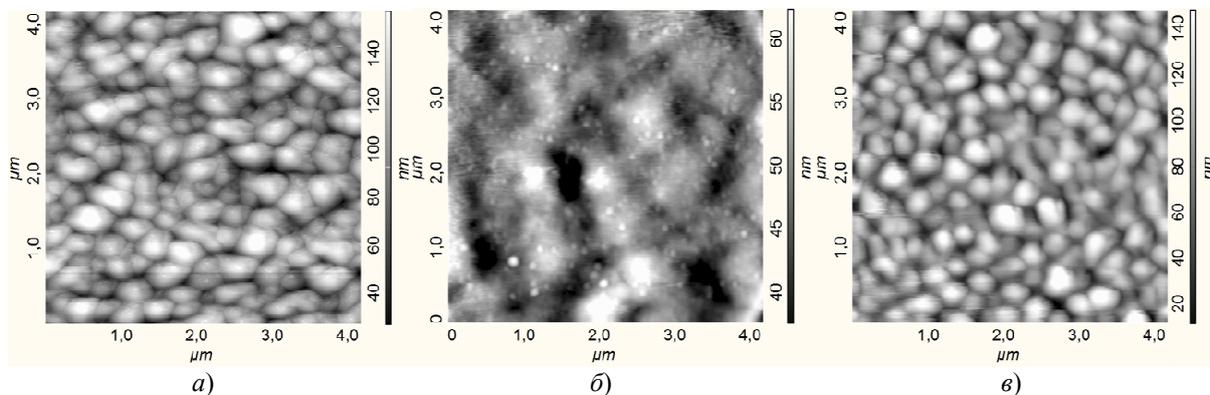
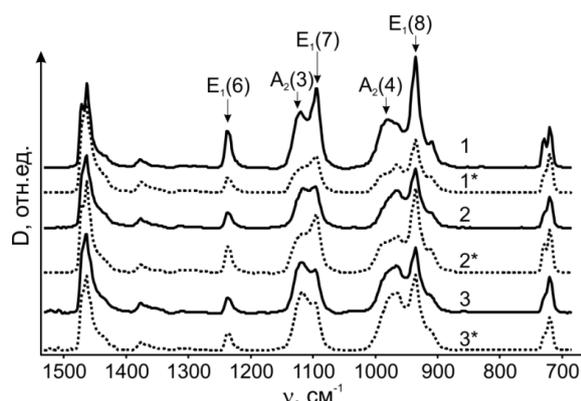


Рисунок 2.4 – АСМ изображения покрытий, сформированных при диспергировании ПОМ (4:1) без лазерного ассилирующего воздействия (а), при лазерном ассилировании с $\lambda = 532$ (б) и 266 нм (в)



* – электронно-лучевое диспергирование в условиях лазерного ассистирующего воздействия

Рисунок 2.5 – ИК спектры покрытий, осажденных электронно-лучевым диспергированием ПОМ + ПЭ (1); ПОМ + ПЭ + Cu (2:2:1) (2); ПОМ + ПЭ + Cu (1:1:1) (3)

Заключение

Установлены кинетические закономерности осаждения покрытий ПОМ из летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования исходного полимера, особенности влияния лазерного ассистирования и введения в мишень частиц меди на скорость роста покрытия и давления в вакуумной камере, молекулярную структуру осаждаемых слоев. Показано, что воздействие лазерного излучения с $\lambda=266$ нм на мишень ПОМ, как и добавление к полимеру порошка меди проявляется в снижении скорости осаждения покрытия, а также в заметном сокращении длительности индукционного периода или его полном исчезновении. Показано, что одним из проявлений влияния лазерного излучения на полимер является фотоиницируемая деструкция высокомолекулярного соединения, снижение доли складчатых структур в объеме осаждаемого тонкого слоя.

Реакционная активность продуктов диспергирования ПОМ может быть значительно повышена путем совместного диспергирования ПОМ и ПЭ. Осаждение покрытий при диспергировании таких мишеней протекает с более высокой скоростью и для компонента на основе ПОМ композиционного покрытия, независимо от способа его осаждения, доля складчатых структур в объеме тонкого слоя заметно превышает значение, характерное для однокомпонентного слоя на основе ПОМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трегубов, И.Д. Обоснование и применение современных полимерных материалов в клинике ортопедической стоматологии и ортодонтии // Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. докт. мед. наук (14.00.21 – стоматология). – Волгоград, 2007.

2. Епиколопян, С.Н. Химия и технология полиформальдегида / С.Н. Епиколопян, С.А. Вольфсон. – Москва: Химия, 1968. – 279 с.

3. Справочник по пластическим массам. Изд. 2-е.; под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – Москва: Химия, 1975. – Т. I. – 448 с.

4. Микро- и нанокмпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, П.А. Лучников, А.В. Рогачев, Джанг Сянь Хун. – Москва: Радиотехника, 2016. – 424 с.

5. Перспективы синтеза функциональных биоматериалов из активной газовой фазы / А.В. Рогачев [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2023. – Т. 9 (4). – С. 97–104.

6. Shimomura, M. Infra-red study on the conformational regularity in needle-like and other polyoxymethylene crystals / M. Shimomura, M. Iguchi // Polymer. – 1982. – Vol. 23. – P. 509–513.

7. Shimomura, M. Vibrational spectroscopic study on trigonal polyoxymethylene and polyoxymethylene-d₂ crystals / M. Shimomura, M. Iguchi // Polymer. – 1988. – Vol. 29. – P. 351–357.

8. Вундерлих, Б. Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты / Б. Вундерлих. – Москва: Мир, 1976. – 620 с.

Работа выполнена в рамках выполнения задания «Плазмохимическое осаждение и конструкция покрытий с пролонгированным освобождением лекарственных препаратов и их применение для лечения костных повреждений» по договору с БРФФИ №Х22КИТГ-024 и проекта №2022УФЕ0196800 Национального фонда естественных наук Китая Министерства науки и технологий КНР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках НИР «Разработка методов регулирования структурой и свойств покрытий медицинского назначения путем изменения состава и плотности потока летучих продуктов диспергирования органических соединений с использованием электростатических и фотохимических эффектов», комплексное задание 1.12 «Синтез нанокмпозиционных пленочных структур, формирование материалов с высокими функциональными свойствами с использованием электронно-лучевых, ионных, лазерных методов обработки» ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Фотоника и ее применения».

Поступила в редакцию 15.03.2024.

Информация об авторах

Ярмоленко Максим Анатольевич – д.т.н., профессор
Рогачев Александр Владимирович – чл.-корр. НАН Беларуси, д.х.н., профессор
Джанг Сянь Хун – доктор наук, профессор
Фролов Сергей Анатольевич – стажер м.н.с.