

Образование ультрадисперсных микроагрегатов при лазерной абляции полимеров

**Е. М. Толстопятов, П. Н. Гракович, С. К. Рахманов,
А. Ю. Васильков, Л. Н. Никитин**

С использованием закономерностей газодинамики и течения вязких жидкостей рассмотрены экспериментальные результаты по абляции полимеров лазерным излучением. Показано, что существенную роль в абляции полимеров играют деструкционные и термохимические процессы модифицирования молекулярной структуры в процессе облучения, приводящие в одних случаях к снижению, а в других — к повышению вязкости расплава. Интенсивность лазерного излучения, оптические свойства и физико-химическое состояние поверхностного слоя полимера определяют характер и количественные параметры процесса образования и форму микроагрегатов в абляционном потоке. Основное внимание уделено политетрафторэтилену (ПТФЭ), способность образования микроагрегатной фракции которого может быть доведена до высоких значений, что позволяет использовать лазерную абляцию (ЛА) для получения волокнисто-пористого ПТФЭ с уникальными свойствами. Волокнисто-пористый ПТФЭ использован в производстве высокоэффективных фильтров, способных работать в условиях агрессивных сред и повышенных температур.

Ключевые слова: лазерная абляция, полимерный микроагрегат, волокнообразование, волокнисто-пористый политетрафторэтилен.

The experimental data on ablation of polymers by laser radiation are examined with using regularities of gas dynamics and viscous liquid flow. Destruction and thermochemical reactions in the irradiated area result in modification of molecular structure of polymers thus influencing the ablation process by changing the melt viscosity. The modification reduces the melt viscosity of some polymers and increases that of others due to intermolecular cross-linking. The laser beam intensity, optical characteristics and physicochemical state of the polymer surface layer predetermine a mode and quantitative parameters of the process of the polymer microaggregate formation as well as shape of the microaggregates. The main attention is focused on polytetrafluoroethylene ablation which microaggregate yield can be brought to a high value. The ablation formed fiber-porous material is used in the production of high-performance filters capable of operating at high temperature and hostile environment.

Key words: laser ablation, polymer microaggregate, fiberization, fiber-porous polytetrafluoroethylene.

Введение

ЛА полимеров в вакууме начиналась как инструмент изучения взаимодействия интенсивного электромагнитного излучения с полимерами и как метод получения тонких полимерных покрытий [1, 2]. Для формирования однородных покрытий необходим чисто молекулярный абляционный поток, не содержащий дисперсных частиц полимера (микроагрегатов). Однако экспериментальные исследования показали, что поток продуктов абляции многих полимеров содержит агрегаты микронных

размеров, исключить которые сложно. Содержание этих микроагрегатов в потоке, их форма и размеры зависят от многих факторов — вида полимера, длины волны, интенсивности и временных параметров лазерного излучения. Большинство работ по ЛА полимеров выполнено с использованием импульсного лазерного излучения, имеющего существенные преимущества перед непрерывным в процессах нанесения покрытий, в частности, в связи с существенно меньшим образованием нежелательных микроагрегатов. В результате это направление оказалось наиболее продвинутым как в экспериментальной, так

и в теоретической части, особенно в применении к ЛА неорганических и низкомолекулярных органических материалов. Разработано значительное количество моделей для этих объектов [3 – 5]. Для абляции полимеров непрерывным лазерным излучением моделей, адекватно описывающих процесс, до настоящего времени не существует, что объясняется высокой его сложностью. В то же время результаты моделирования, выработанные для импульсной ЛА низкомолекулярных веществ, могут быть частично применены и для описания и анализа ЛА полимеров непрерывным излучением.

Цель настоящей работы — анализ экспериментальных результатов по формированию ультрадисперсных полимерных агрегатов при абляции полимеров непрерывным лазерным излучением, а также процессов их образования с использованием закономерностей динамики газа и вязкой жидкости.

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводили на установке, схема которой приведена в [2, 6]. Мишень облучали в трех режимах: при неподвижной мишени сфокусированным лучом CO₂-лазера, сканирующим по поверхности сфокусированным лазерным лучом, а также в квазиимпульсном режиме, формируемом за счет вращения мишени. Мощность излучения CO₂-лазера – 35-45 Вт. В качестве мишеней использовали монолитные блоки полимеров — ПТФЭ производства Кирово-Чепецкого химкомбината и фирмы DuPont, поликарбоната (ПК), полисульфона (ПС), полихлортрифторэтилена (ПХТФЭ), полифениленоксида (ПФО). Поток продуктов абляции осаждали на помещенную на его пути подложку. Осажденный материал анализировали с использованием СЭМ (JSM-50A, VEGA-II LSH), ИКС (Спекорд М80, NICOLET), РФЭС (ESCALAB-5), ДСК (ДСМ-2, ДСМ-10) и рентгенодифракционного анализа (ДРОН-2,0).

Результаты и их обсуждение

Переход молекулы, находящейся на поверхности конденсированного вещества, в свободное состояние (вакуум или разреженную газовую среду) происходит в результате возникновения термической флуктуации с энергией, превышающей энергию связи с ее молекулярным окружением. Последняя величина зависит, в частности, от того, имеют ли отдельные участки одной цепи взаимные контакты и на каком суммарном протяжении. При отсутствии таких контактов, что характерно для жесткоцепных макромолекул, энергия связи в конденсированной

среде пропорциональна длине цепи. В этом случае такой переход макромолекулы массой в сотни тысяч а.е.м. в свободное состояние без разрушения невозможен, поскольку для диссоциации внутримолекулярных связей требуется значительно меньшая энергия. В результате высокоэнергетического термического воздействия с большей вероятностью происходит диссоциация внутримолекулярных связей. Разрывы скелетных связей происходят до тех пор, пока теплота испарения образовавшегося осколка не станет меньше энергии внутримолекулярных связей. В работе [7] максимальная длина фрагмента линейной молекулярной цепи, способной к испарению, оценена в 150 углеродных связей, что соответствует олигомерам. В некоторых полимерах (ПТФЭ, полиметилстирол) наряду с диссоциацией скелетных связей по случайному закону со значительно большей вероятностью диссоциирует связь, ближайшая к концу цепи, что приводит к образованию исключительно мономера.

Одновременно с фрагментацией макромолекулы происходит отщепление боковых групп и/или атомов. В результате в зоне нагрева образуется в общем случае спектр продуктов разложения, включая низкомолекулярную неконденсируемую фракцию и тяжелые компоненты, летучие при температуре поверхности кратера абляции, но конденсируемые при температуре внутренних поверхностей камеры установки. Такая среда в приповерхностном слое кратера имеет более низкую вязкость, чем вязкость расплава недеструктурированного полимера. Описанные процессы приводят к выделению в окружающее пространство продуктов разложения, образующих молекулярный поток. Однако если интенсивное образование летучих продуктов происходит в центрах разложения внутри подповерхностного слоя, то оказывается возможной газодинамическая передача значительного импульса соседним участкам поверхностного слоя. На этом принципе основан метод MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation) [8 – 10], мишени для которого готовят из замороженного легколетучего вещества, в котором распределены крупные молекулы. Под действием интенсивного лазерного импульса происходит взрывное испарение растворителя, поток паров которого увлекает крупные молекулы и даже молекулярные кластеры.

Ситуация, близкая к описанной, создается и при абляции многих полимеров; в этом случае интенсивный газодинамический импульс может выбросить в пространство частицу вязкого расплава — полимерный микроагрегат. Этому способствует высокая прозрачность облучаемого полимера для лазерного

излучения, из-за чего температура выше точки начала разложения создается не только на поверхности, но и на некоторой глубине. Так, расчеты по модели, разработанной в [11, 12], показывают, что температура полифениленоксида на глубине 20 мкм доходит до 750°C при воздействии непрерывного излучения CO₂-лазера с интенсивностью 70 Вт/см² в квазипульсном режиме. Низкомолекулярный газ, образующийся в подповерхностном слое, на первом этапе формирует микрополости, которые имеют тенденцию коалесцировать в более крупные образования, если расплав деструктурированного полимера имеет низкую вязкость и высокое поверхностное натяжение на границе с газом. Накопив энергию, газ прорывается на поверхность и с высокой скоростью истекает в окружающее пространство, увлекая за собой частицы расплава. Эти частицы образуют фракцию полимерных ультрадисперсных агрегатов в потоке продуктов абляции.

Полимерные микроагрегаты, имеющие в момент отрыва от мишени нерегулярную форму из-за турбулентности газового потока, могут изменить ее в потоке, а также при столкновении с твердой поверхностью. Возможность изменения формы определяется вязкостью расплава и его удельным поверхностным натяжением, а также размером и временем пребывания частицы в свободном состоянии. Мельчайшие частицы субмикронных размеров быстро охлаждаются и успевают затвердеть еще до столкновения с твердой поверхностью, на которой образуют слабосвязанный слой с плохой адгезией к поверхности. Более крупные частицы расплава с низкой вязкостью (например, в потоке абляции полиэтилена) принимают форму, близкую к сферической, но при столкновении с плоской поверхностью деформируются, образуя на ней округлые островки. При косом падении частиц на поверхность образуются островки вытянутой формы.

Аналогичная картина наблюдается и при абляции сополимера тетрафторэтилена с этиленом (фторопласт-40), на поверхности которого при лазерном облучении также образуется маловязкий поверхностный слой деструктурированного полимера. Слой значительно большей вязкости образуется на поверхности ПХТФЭ, поэтому сил поверхностного натяжения недостаточно для существенного изменения формы выбрасываемых в пространство частиц расплава. На рис. 1 приведен снимок поверхности осажденного слоя продуктов абляции ПХТФЭ, на котором видно, что крупные частицы имеют неправильную, хотя и частично скругленную форму. Форма мелких частиц близка к сферической. Такое различие, по-видимому, является результатом

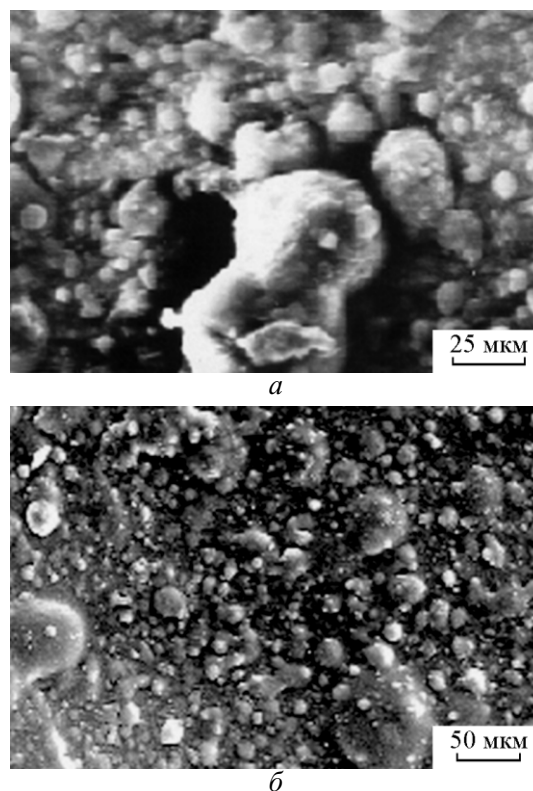
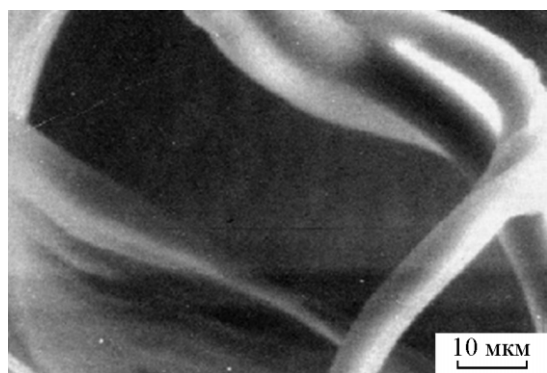


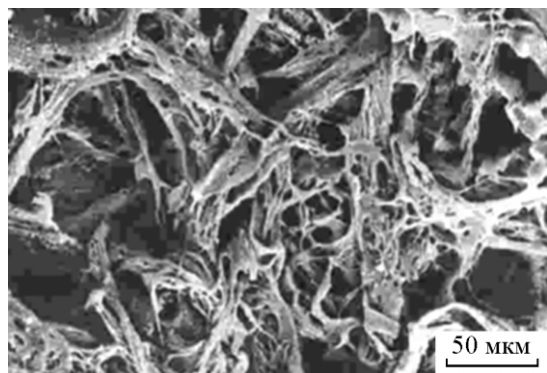
Рис. 1. Вид поверхности подложки с осажденным слоем продуктов абляции ПХТФЭ (а) и ПЭТФ (б) непрерывным лазерным излучением.

неоднородности распределения интенсивности лазерного излучения по сечению луча, приводящей к различной степени разложения полимера, и, соответственно, вязкости расплава, в отдельных зонах кратера. В этом случае из менее вязкого расплава выносятся мелкие частицы, которые и приобретают форму, близкую к сферической.

Предельным, и наиболее важным, случаем в этом отношении является процесс абляции ПТФЭ непрерывным излучением CO₂-лазера. Продукты абляции этого полимера представлены только неконденсирующимся при комнатной температуре газом и микроагрегатами. Основу газообразной фракции составляет тетрафторэтилен (более 99 % при низком давлении в камере абляции) с небольшим содержанием соединения C₃F₆, концентрация которого возрастает при повышении давления газообразных продуктов в камере. Эффект образования волокнистых микроагрегатов при ЛА ПТФЭ, впервые обнаруженный в 1979 г. и опубликованный двумя годами позже [13], не повторяется ни на одном полимере. Образующиеся в этом процессе микроагрегаты имеют форму волокон неправильного поперечного сечения (рис. 2а) и длиной порядка десятка миллиметров. Волокнообразная форма микроагрегатов



a



б

Рис. 2. Вид волокнистых микроагрегатов ПТФЭ при средней интенсивности лазерного излучения: *a* — 80 Вт/см²; *б* — 1000 Вт/см² в режиме сканирования луча.

дает основания предполагать, что процесс их формирования должен следовать закономерностям, установленным для получения волокон из расплавов и растворов полимеров. В соответствии с этими закономерностями длина волокна l , вытягиваемого из раствора или расплава без распада на отдельные капли, определяется формулой [14]:

$$l = \frac{3\eta}{2\sigma} v d,$$

где η — вязкость расплава, σ — поверхностное натяжение, v — скорость вытяжки, d — диаметр волокна.

Поверхностная энергия ПТФЭ имеет минимальное среди полимеров значение, а вязкость расплава, в том числе при температуре абляции — максимальное значение. Каждый из этих факторов в соответствии с формулой способствует увеличению длины вытягиваемого из расплава волокна. Это объясняет образование микроагрегатов волокнистой формы.

Кроме упомянутых двух параметров расплава — вязкости и поверхностного натяжения — форма микроагрегата, характеризующаяся аспектным отно-

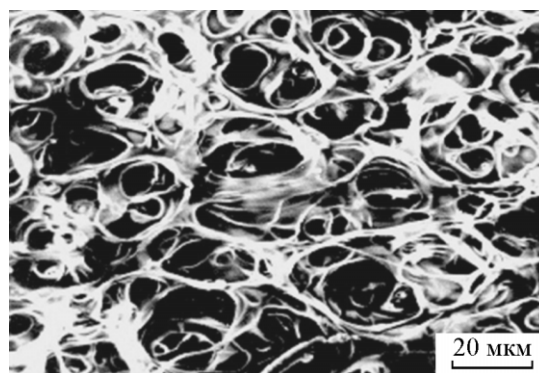


Рис. 3. Вид поверхности кратера абляции ПТФЭ излучением CO₂-лазера.

шением l/d , должна зависеть еще и от скорости вытяжки. В данном случае роль силы вытяжки играет газодинамическая сила трения потока газообразных продуктов разложения о поверхность зарождающегося микроагрегата, который формируется из стенок ячеек, образующих “пену” в кратере абляции (рис. 3).

Слой пены в центре кратера при облучении исходным (несфокусированным) лучом лазера достигает толщины около 0,5 мм. Повышение интенсивности излучения должно приводить к интенсификации газовой выделения из приповерхностного слоя полимера и, следовательно, к увеличению вытягиваемой волокно силы, что в соответствии с приведенной выше формулой должно привести к уменьшению длины волокна. Это и наблюдается в экспериментах: при воздействии сфокусированного лазерного излучения при средней по лучу интенсивности около 1 кВт/см² формируются микроагрегаты значительно меньших размеров с меньшим аспектным отношением (рис. 2*б*). Кроме этого, в них возникают перфорированные отверстия субмикронного размера. Имеется два предположения относительно механизма перфорации: она возникает либо вследствие высокой турбулентности газового потока, либо из-за образования центров разложения внутри волокон, происходящего под действием высокоинтенсивного лазерного излучения, и последующего “взрыва” газовой нанополости. В пользу последнего фактора свидетельствуют результаты широкоугольной рентгенодифрактометрии, указывающие на наличие внутри волокон нанополостей с максимальным размером около 40 нм. Увлекаемые высокоскоростным газовым потоком микроагрегаты расплава ПТФЭ ударяются о поверхность на пути потока и сплавляются между собой, образуя волокнисто-пористый слой, подобный фетру (рис. 2*б*).



Рис. 4. Вид мишени ПТФЭ на 10-й секунде после начала облучения.

Волокна, образующиеся при воздействии сфокусированного лазерного луча с интенсивностью 50–200 Вт/см², не разлетаются, а отбрасываются на периферию кратера, оставаясь зацепленными за его край в течение всего времени облучения. При продолжительном облучении вокруг кратера растет кокон ваты (рис. 4). При промежуточных значениях интенсивности часть волокон уносится газовым потоком, а часть остается на мишени в виде окружающего кратер кокона. Выход волокнистой фракции при облучении промышленного монолитного полимера колеблется в пределах 8–15 % от всего удаленного из мишени материала, в зависимости от партии полимера. При некоторых условиях абляции предварительно модифицированного полимера выход волокнистой фракции доходит до 36–38 %. Некоторые образцы промышленного полимера не дают волокнистой фракции и не образуют кокона, вместо этого в пространство выделяются микроагрегаты с малым отношением максимального и минимального размеров. Причины этого не вполне ясны; возможно, существенную роль играет молекулярная масса полимера и его кристаллическое состояние. Возможно, что аморфизация поверхностного слоя кратера разных образцов происходит с различной скоростью, зависящей от молекулярной массы, режима синтеза и монолитизации полимера.

Материал микроагрегатов, полученных при абляции большинства термопластичных полимеров, в частности, ПЭ, ПК, полисульфона (ПСФ), представляет собой олигомер — глубоко разрушенный исходный полимер. При нагреве до температуры 100–120°C осажденный рыхлый слой сплавляется в сплошное покрытие с неровной поверхностью. Низкая температура перехода в вязкотекучее состояние свидетельствует о невысокой молекулярной массе продукта. Совершенно иные характеристики волокнистых микроагрегатов ПТФЭ — они уникальны по своим

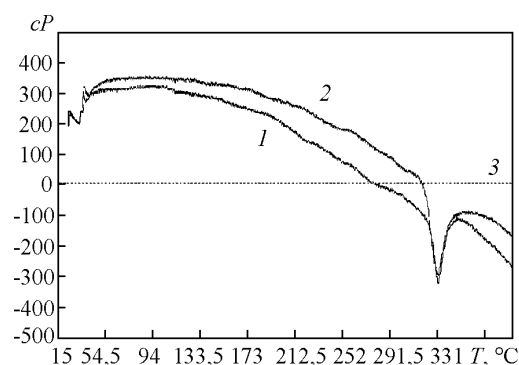
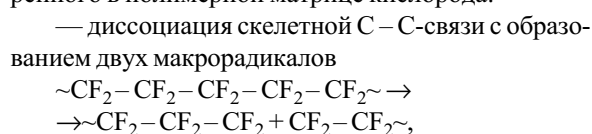


Рис. 5. Термограммы волокнистой фракции продуктов абляции ПТФЭ (1) и исходного полимера (2).

свойствам. Температуры его плавления и начала разложения практически не отличаются от таковых у исходного промышленного полимера, о чем свидетельствуют данные калориметрии (рис. 5). Не обнаруживаются различия между обоими материалами и в ИК-спектрах и в кристаллической структуре [15], определяемой по рентгенодифракционным данным. Отмечается лишь повышение размеров кристаллитов в микроагрегатах по сравнению с исходным полимером, что может быть объяснено благоприятными условиями кристаллизации при ориентационной вытяжке расплава. О молекулярной массе продукта судить трудно, поскольку надежные методы ее определения для ПТФЭ и его продуктов отсутствуют.

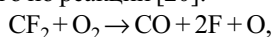
Обнаружено лишь два отличия материала микроагрегатов ПТФЭ от исходного полимера. Первое — наличие в материале волокон долгоживущих радикалов [16], локализованных, вероятно, в кристаллической фазе [17]. Второе отличие — иной состав продуктов разложения при повторном воздействии лазерного излучения на спрессованные волокна: в потоке продуктов абляции присутствует фракция, конденсируемая при 20–100°C, ИК-спектр которой полностью идентичен спектру высокомолекулярного промышленного ПТФЭ [18].

В [15] предложена модель абляции ПТФЭ непрерывным излучением CO₂-лазера, в соответствии с которой одновременно с фрагментацией молекулярных цепей и отщеплением дифторкарбена протекают и реакции с разрывом наиболее прочной связи С–Ф. Можно предположить следующий комплекс термохимических реакций при ЛА монолитного ПТФЭ, протекающих с участием растворенного в полимерной матрице кислорода:



— отщепление дифторкарбена от макрорадикала
 $\sim\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2 \rightarrow \sim\text{CF}_2-\text{CF}_2 + \text{CF}_2$,
 — окисление дифторкарбена растворенным в полимере кислородом
 $\text{O}_2 + 2\text{CF}_2 \rightarrow 2\text{CF}_2\text{O}$,
 — образование пероксидных макрорадикалов
 $\sim\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \sim\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{O}$,
 — диспропорционирование
 $\sim\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2 + \sim\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2 \rightarrow$
 $\rightarrow \sim\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2 + \text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2\sim$.

По расчетам [19], при пиролизе фторуглеродов может образовываться и атомарный фтор, вероятнее всего по реакции [20]:



для которой константа скорости экспериментально определена в виде

$$k = 2,92 \cdot 10^{10} T^{1/2} \exp(-55564/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

В условиях лазерного облучения образование фтора происходит, вероятнее всего, преимущественно на границе газового пузырька с расплавом, являющимся поставщиком диффундирующего из объема кислорода. Во встречном направлении в объем расплава диффундируют продукты термохимических реакций, прежде всего компоненты с наименьшей молекулярной массой — фтор и дифторкарбен. Эти реагенты могут генерироваться и внутри расплава, но в значительно меньшем количестве, чем в газовой среде пузырька. Известно, что фтор при повышенной температуре является одним из немногих веществ, способных реагировать с ПТФЭ [21] с образованием фторалкильных радикалов. Последующие реакции срединных макрорадикалов с дифторкарбеном приводят к образованию новых боковых заместителей в макромолекуле — метильных, этильных и т.п., а также кислородсодержащих и радикальных. Таким путем образуется модифицированный полимер, макромолекулы которого имеют нарушения регулярности химического строения. В соответствии с этим механизмом максимальная степень модифицирования достигается на поверхностях расплава, граничащих с газообразными продуктами разложения. Результаты модифицирования приповерхностного слоя расплава (вытянутого из него волокон) подтверждаются фотоэлектронной спектроскопией волокон (рис. 6), анализирующей тонкий (не толще 5 нм) слой, объем которого не превышает десятой доли процента от объема агрегата. В то же время слабое модифицирование полимера в объеме волокна оказывается ниже предела чувствительности ИК-спектроскопии, результаты которой свидетельствуют о тождестве материала исходному полимеру. Однако небольших изменений регулярности строения макромолекул в

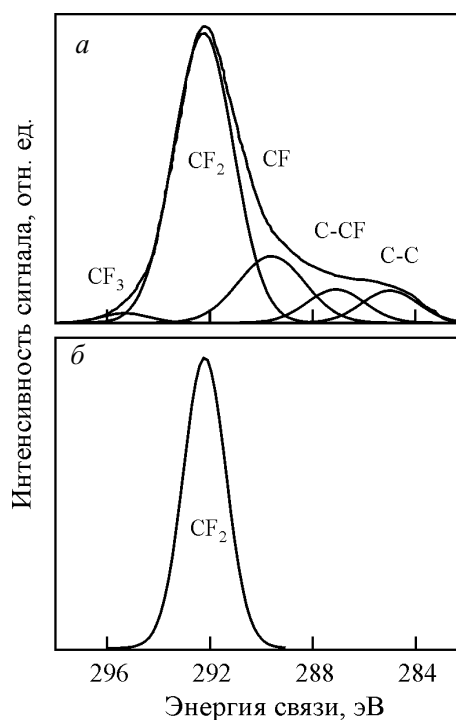


Рис. 6. Спектр РФЭС (C1s) материала волокон (а) и исходного ПТФЭ (б).

объеме волокна достаточно для существенного снижения вязкости расплава, поскольку образование своеобразных “шарниров” в точках нарушения регулярности резко повышают гибкость изначально жесткой стержневой макромолекулы ПТФЭ. Такая роль нарушений регулярности строения макромолекул ПТФЭ подтверждается литературными данными. Так, ПТФЭ, в молекулярной цепи которого 0,5 % атомов фтора статистически замещены трифторметильными группами, имел температуру плавления 256°C [22], на 71°C ниже, чем обычный ПТФЭ, а также пониженную вязкость расплава. Промышленные модифицированные фторопласты Ф-4М, Ф-4МБ, Ф-50, основу макромолекул которых составляет цепь $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ с редкими заместителями, также имеют невысокую вязкость расплава ($10^3 - 10^5$ Па·с при 300°C, в то время как у ПТФЭ — $10^{11} - 10^{16}$ Па·с при 370°C), позволяющую перерабатывать их традиционными для полимеров методами.

Структурно-химические изменения в ПТФЭ могут быть введены предварительно, например, путем радиационной обработки. Исследования [23] показали, что при малых дозах гамма-облучения вязкость ПТФЭ вначале резко снижается, затем начинает расти, достигая максимума в диапазоне 25 – 50 кГр. При дальнейшем увеличении дозы

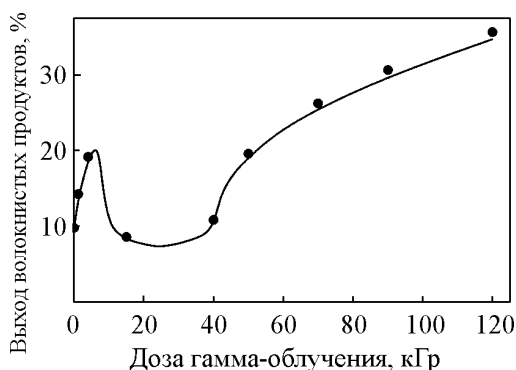


Рис. 7. Зависимость выхода волокнистой фракции от дозы предварительного гамма-облучения мишени.

вязкость монотонно уменьшается. Падение вязкости авторы [23] объясняют снижением молекулярной массы, а ее рост в диапазоне 25 – 50 кГр — межмолекулярной сшивкой.

Наши эксперименты по абляции предварительно облученного ПТФЭ показали существенно немонотонную зависимость выхода волокнистых микроагрегатов (рис. 7) и скорости абляции от дозы гамма-облучения. Выход волокон изменяется антибатно по отношению к предполагаемому в [23] изменению вязкости расплава, причем предполагаемая авторами этого исследования область межмолекулярного сшивания совпадает с минимумом выхода микроагрегатов при ЛА ПТФЭ. Это подтверждает существенную роль вязкости расплава в образовании микроагрегатов при абляции ПТФЭ. Таким образом, характерная для ПТФЭ вязкость расплава определяет, с одной стороны, саму возможность образования микроагрегатов, а с другой стороны — их форму. При очень большой вязкости микроагрегаты отсутствуют, а при очень малой — их содержание в потоке продуктов абляции возрастает, а форма стремится к сферической, как у маловязких продуктов абляции полиэтилена, фторопласта Ф-40 и других полимеров. Уникальное сочетание свойств промышленного ПТФЭ и непрерывного излучения CO_2 -лазера обуславливает наблюдаемую необычную форму и размеры образующихся при абляции микроагрегатов.

Изменение интегральной скорости абляции в зависимости от дозы предварительного гамма-облучения при постоянной интенсивности лазерного луча в значительной степени определяется выходом волокнистой фракции. Скорость выделения газообразной фракции возрастает в 1,8 – 2 раза только до дозы около 20 кГр и при дальнейшем повышении дозы остается практически неизменной. Предполагаемое образование под действием гамма-излучения межмолекулярных сшивок на интенсивность выделения газа при ЛА практически не влияет.

Используя приведенную выше формулу, определяющую длину вытягиваемого волокна, можно предсказать появление микроагрегатов волокнистой формы и при абляции других полимеров. Поскольку вязкость расплава большинства полимеров, как правило, ниже, чем ПТФЭ, для этого необходимо увеличить скорость вытяжки, что может быть достигнуто увеличением скорости выделения газа, то есть увеличением интенсивности лазерного излучения. Подтверждением этому, возможно, являются результаты эксперимента, опубликованные в [24]. При облучении полиметилметакрилата остросфокусированным лучом эксимерного лазера KrF в пятно диаметром 140 мкм в моноимпульсном режиме получены волокна диаметром около 300 нм и длиной до 1 мм. Авторы предложили модель явления, основанную на выбросе расплава акустическим импульсом давления [25]. В отличие от импульсного воздействия, при непрерывном облучении акустический импульс в мишени отсутствует, но тем не менее эффект образования волокноподобных микроволокон ПТФЭ выражен еще в большей степени.

На основании результатов исследования волокнообразования при абляции ПТФЭ сделан вывод, что основными факторами, определяющими этот процесс, являются высокая интенсивность генерации низкомолекулярных газов и модифицирование облучаемого полимера в результате термохимических реакций. Обобщая этот вывод на другие полимеры, следует заметить, что поскольку характер модифицирования может быть различным, то и изменение вязкости расплава в зоне облучения может иметь разный характер. Это продемонстрировано на примере некоторых ароматических полимеров.

Результат воздействия излучения CO_2 -лазера на ароматические полимеры ПК и ПС также зависит от интенсивности луча. При средней по лучу интенсивности 100 – 200 Вт/см² в непрерывном режиме в абляционный поток переходит, кроме газообразной, также микроагрегатная фракция с частицами округлой формы, образующая осадки, подобные показанным на рис. 1. Материал осажденных микроагрегатов по данным ИК-спектроскопии, также не имеет отличий от исходного полимера. Однако при нагреве осажденного слоя до 100 – 120°C микроагрегаты сплавляются, что говорит о низкой молекулярной массе материала. Процесс абляции в таком режиме может идти достаточно долго, однако с течением времени на периферии кратера облучения появляется вспененный коксовый слой. Его возникновение обязано межмолекулярному сшиванию частично деструктурированных макромолекулярных цепей.

Вследствие сшивания вязкость полимера возрастает, и он теряет способность к выделению в поток микроагрегатов — из мишени выделяется чисто молекулярный поток, фильтрующийся через пористый кокс из нижележащего слоя мишени. В то же время центральная часть кратера, где интенсивность излучения максимальна, еще продолжительное время подвергается абляции с выделением микроагрегатов. Таким образом, процесс модифицирования облучаемого полимера определяется соотношением скоростей межмолекулярного сшивания, карбонизации и абляционного удаления вещества — с повышением интенсивности излучения он складывается в пользу абляции. При изначально высокой интенсивности излучения расплавленный поверхностный слой успевает аблировать прежде, чем произойдет межмолекулярное сшивание, то есть процесс идет с постоянным обновлением поверхности мишени.

При облучении ПК и ПСФ в сканирующем квазиимпульсном режиме протекают те же процессы, но карбонизация мишени происходит по всей сканируемой поверхности. Вид карбонизированного слоя показан на рис. 8.

Таким образом, процесс образования микроагрегатов и модифицирования поверхностного слоя ароматических полимеров противоположен тому, что наблюдается при абляции ПТФЭ. В последнем случае легкому модифицированию подвергается лишь материал волокнистой фракции, а остальной полимер переходит в газообразный мономер и аблирует. Процесс может длительно протекать в стационарном режиме. При облучении ароматических полимеров режим стационарной абляции с образованием микроагрегатов протекает лишь при интенсивности выше пороговой, обеспечить которую по всей поверхности кратера трудно.

К классу некарбонизирующихся полимеров при лазерном облучении относятся также полиэтилен и

полипропилен, а к классу карбонизирующихся — большинство полимеров, среди которых выделяется полистирол, на котором образуется вспененный коксовый слой во всем исследованном диапазоне интенсивностей излучения вплоть до 5 кВт/см^2 : Карбонизация происходит также на мишенях из фторполимеров Ф-3 и Ф-3М, Ф-40, Ф-42 при облучении в квазиимпульсном режиме с низкой интенсивностью, но вспенивания при этом не происходит. С ростом степени карбонизации этих фторполимеров содержание микроагрегатов в абляционном потоке снижается.

Практическое применение полимерных микроагрегатных систем

Некоторые из получаемых ЛА полимерных микроагрегатных систем уже нашли практическое применение, другие оцениваются как перспективные для использования в различных областях. К числу первых относится фторопластовый микроволоконистый материал в виде фетрового слоя.

В настоящее время известно несколько способов получения конструкционных материалов из ПТФЭ с развитой поверхностью, хотя потребность в них велика и продолжает возрастать. Определяющую роль в этом играет уникальный комплекс свойств полимера: рекордная химическая стойкость, биосовместимость, возможность эксплуатации в широком диапазоне температур от -269 до $+260^\circ\text{C}$, минимальная среди твердых веществ поверхностная энергия. Развитие в дополнение к существующим нового метода получения волокнисто-пористого ПТФЭ, обладающего к тому же некоторыми новыми свойствами, расширяет круг технических задач, которые могут быть эффективно решены с использованием этого материала. Технологическую основу для его практического применения обеспечивает высокий выход волокнистой фракции в продуктах ЛА ПТФЭ, достигающий при оптимальных условиях до 40 %. При этом в качестве исходного материала возможно использование отходов полимера.

Благодаря своим свойствам волокнисто-пористый ПТФЭ может применяться в качестве фильтровального материала, работающего в условиях высокоагрессивных жидкостей и газов при повышенных температурах, в частности, в установках для промывки алмазов в кипящих кислотах в производстве бриллиантов [26]. Кроме этого, уникально низкая удельная поверхностная энергия ПТФЭ дает возможность создавать системы для разделения полярных и неполярных жидкостей из эмульсионных сред. Фильтры на основе фторопластового фетра

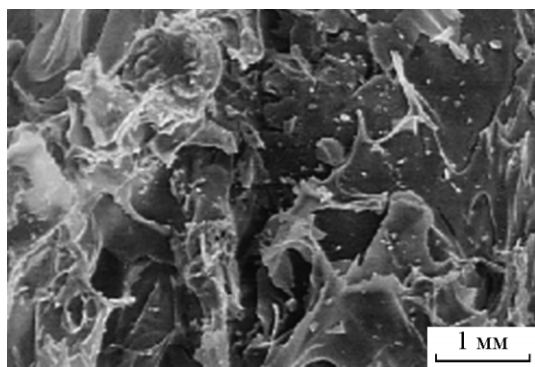


Рис. 8. Вид поверхности мишени ПК после обработки лазерным излучением в квазиимпульсном режиме.

производятся в значительных количествах и устанавливаются в системах отделения влаги из сжатых газов (сжатого воздуха, природного газа, технологических газов химических производств и т.д.). Имеется интерес к использованию волокнисто-пористого ПТФЭ в медицине, в частности, хирургии [27].

Задача на настоящем этапе — совершенствование технологии фторопластового волокнисто-пористого материала с целью повышения выхода, получения продуктов с различной пористостью и механическими характеристиками.

Выводы

Анализ экспериментального материала по абляции полимеров непрерывным лазерным излучением показал, что процесс образования ультрадисперсных агрегатов, их размеры и форма определяются сочетанием физико-химических и реологических свойств расплава и параметров излучения. Свойства расплава полимера в условиях лазерного облучения формируются в результате деструкции и комплекса термохимических реакций, специфичных для каждого полимера и типа используемого лазера. Микроагрегаты полимера, выделяющиеся в абляционный поток, содержат молекулы с минимально модифицированным химическим строением и меньшей молекулярной массой. Степень снижения молекулярной массы микроагрегатов зависит от типа полимера. Наименее модифицированными из исследованных полимеров являются микроагрегаты ПТФЭ. Использование закономерностей волокнообразования при лазерном воздействии на полимеры позволяет прогнозировать режимы получения абляционных потоков, как чисто молекулярных, так и содержащих ультрадисперсные агрегаты.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии лазерно-индуцированного модифицирования облучаемого полимера на процесс образования ультрадисперсных агрегатов, переходящих в поток абляции. Характер модифицирования и обусловленное им влияние на образование микроагрегатов зависит от соотношения скоростей термохимических превращений и абляционного удаления полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проекты Т08Р-116, Т10Р-126) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-90030 Бел_а).

Литература

1. Stephens A.W., Levine A.W., Fech J. Pyroelectric polymer films. *Thin Solid Films*, 1974, v. 24, p. 361 – 379.
2. Красовский А.М., Толстопятов Е.М. Использование лазерного излучения для формирования полимерных пленок на поверхности твердого тела. *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1985, № 1, с. 143 – 149.
3. Bityurin N., Luk'yanchuk B.S., Hong M.H., Chong T. C. Models for laser ablation of polymers. *Chem. Rev.*, 2003, v. 103, no. 2, p. 519 – 552.
4. Zhigilei V., Leveugle E. Computer simulations of laser ablation of molecular substrates. *Chem. Rev.*, 2003, v. 103, p. 321 – 347.
5. Bulgakova N.M., Stoian R., Rosenfeld A., Hertel I.V. Continuum Models of Ultrashort Pulsed Laser Ablation. In: *Laser-Surface Interactions for New Materials Production*, Springer Series in Materials Science, 2010, v. 130, Chapter 4, Eds. A. Miotello and P.M. Ossi, Springer, p. 81 – 97.
6. Васильков А.Ю., Никитин Л.Н., Наумкин А.В., Волков И.О., Бузин М.И., Абрамчук С.С., Бубнов Ю.Н., Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Плескачевский Ю.М. Золото- и серебросодержащий волокнисто-пористый политетрафторэтилен, полученный с использованием лазерного излучения, сверхкритического диоксида углерода и металло-парового синтеза. *Российские нанотехнологии*, 2009, т. 4, № 11 – 12, с. 128 – 132.
7. Толстопятов Е.М. Оценка максимальной молекулярной массы продуктов абляции полимеров. *ДАН Беларуси*, 2004, т. 48, № 3, с. 57 – 61.
8. Pique A., McGill R.A., Chrisey D.B. A new way to deposit organic thin films. *The Industrial Physicist*, 2000, v. 6, no. 5, October, p. 20 – 23.
9. Wu P.K., Ringeisen B.R., Bubb D.M., Auyeung R.C.Y., Horwitz J., Houser E.J., Pique A., McGill R.A., Chrisey D.B. Time-of-flight study of the ionic and neutral particles produced by pulsed-laser ablation of frozen glycerol. *J. Appl. Phys.*, 2001, v. 90, no. 7, p. 3623 – 3631.
10. Wu P.K., Ringeisen B.R., Krizman D.B., Frondoza C.G., Brooks M., Bubb D.M., Auyeung R.C.Y., Pique A., Spargo B., McGill R.A., Chrisey D.B. Laser transfer of biomaterials: Matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) and MAPLE Direct Write. *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, v. 74, no. 4, p. 2546 – 2557.
11. Said-Galiyev E.E., Nikitin L.N. Ablation of polymers and composites stimulated by CO₂-laser irradiation. *Mechanics of Composite Materials*, 1992, no. 2, p. 152 – 171.
12. Said-Galiyev E.E., Nikitin L.N. Modification of polymers and composites by CO₂-laser irradiation. *Mechanics of Composite Materials*, 1992, no. 6, p. 723 – 734.
13. Толстопятов Е.М. Использование CO₂-лазера для получения полимерных пленок в вакууме. *Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров: Тез. докл. X науч.-техн. конф. мол. ученых и специалистов*, Гомель, 14–15 апр. 1981 г. *Акад. наук. БССР. Ин-т механики металлополимерных систем*. Гомель, 1981, с. 4.

14. Папков С.П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. М.: Химия, 1972, 312 с.
15. Tolstopyatov E.M. Ablation of polytetrafluoroethylene using a continuous CO₂ laser beam. J. Phys. D: Appl. Phys., 2005, v. 38, p. 1993 – 1999.
16. Толстопятов Е.М. Физические закономерности диссоциативного формирования тонких полимерных покрытий. Дис. ... д-ра техн. наук: 01.04.07. Гомель, 2007, 263 с.
17. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980, 264 с.
18. Толстопятов Е.М. Формирование тонких пленок лазерным распылением полимеров в вакууме: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.19. Гомель, 1985, 165 с.
19. Throwbridge. Potential hazards relating to pyrolysis of c-C₄F₈O, n-C₄F₁₀ and c-C₄F₈ in selected gaseous diffusion plant operations: Report of Oak Ridge National Laboratory, # ORNL/TM-2000/68. Электронный ресурс: www.ornl.gov/~webworks/cpr/rpt/106522.pdf — 02.03.2010.
20. Modica A.P., LaGraff J.E. Decomposition and Oxidation of C₂F₄ Behind Shock Waves. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 3383 – 3392.
21. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978, 232 с.
22. Синевич Е.А., Быкова И.В., Чвалун С.Н., Бакеев Н.Ф. Влияние жидких сред на деформацию политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена в широком температурном интервале. Высокомолекуляр. соед. А., 1997, т. 39, № 11, с. 1817 – 1826.
23. Fisher W.K., Corelli J.C. Effect of ionizing radiation on the chemical composition, crystalline content and structure, and flow properties of polytetrafluoroethylene. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1981, v. 19, Iss. 10, p. 2465 – 2493.
24. Weisbuch F., Tokarev V.N., Lazare S., Belin C., Bruneel J.L. Millimeter long nanofibers of PMMA spun at super high speed by ablation with one pulse of the KrF excimer laser. Appl. Phys. A, 2002, v. 75, p. 677 – 680.
25. Weisbuch F., Tokarev V.N., Lazare S., Belin C., Bruneel J.L. Millimeter Long PMMA Nanofibers — a New Form of Material Removal in Laser Ablation. Thin Solid Films, 2004, v. 453 – 454, p. 394 – 398.
26. Гракович П.Н., Иванов Л., Рябченко И.Л., Смирнов А.В. Опыт промышленного использования фильтров “Гриф”. Поликомтриб-2009. Тез. докл. междунауч. конф. Гомель, 22 – 25 июня 2009, Гомель: ИММС НАНБ, 2009, с. 64.
27. Калинин Л.А., Смотрин И.С., Жандаров К.Н. Влияние эластических обтураторов из композитного материала на показатели метаболизма экспериментальных животных с наружными кишечными свищами. Тез. докл. междунауч.-техн. конф. “Поликомтриб-2009”, Гомель, 22 – 25 июня 2009, Гомель: ИММС НАНБ, с. 101.

***Толстопятов Евгений Максимович** — Государственное научное учреждение “Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси”, доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник. Специалист в области взаимодействия лазерного излучения и разрядной плазмы с полимерами, физики и технологии тонких полимерных покрытий. E-mail: etolstopy@mail.ru.*

***Гракович Петр Николаевич** — Государственное научное учреждение “Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси”, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области взаимодействия лазерного излучения и разрядной плазмы с полимерами, технологии переработки полимеров и получения тонких полимерных покрытий. E-mail: grapn@rambler.ru.*

***Рахманов Сергей Кимович** — Национальная академия наук Беларуси, Заместитель Председателя Президиума, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси. Специалист в области физикохимии ультрадисперсных систем, нанохимии, фотохимии неорганических систем. E-mail: Rahmanov@presidium.bas-net.by.*