

ЛИТЕРАТУРА

1. Хатинов С.А., Цвелев В.М., Алексеев С.В. В сб.: Актуальные вопросы проектирования космических систем и комплексов. Вып. 6. Под ред. Г.М. Полищука и К.М. Пичхадзе. М.: Блок-Информ-Экспресс, 2005, с. 53.
2. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. М.: Машиностроение, 2005, 239 с.
3. Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия, 1987, 182 с.
4. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978, 228 с.
5. Истомин Н.П., Семенов А.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. М.: Наука, 1981, 460 с.
6. Патент РФ № 2207351 С2, С08J5/16, С08J7/18, С08L27/18, 2003, Бюл. изобр. № 24.
7. Авт. свид. № 1642730 А1, С08J3/28, 1999, Бюл. изобр. № 17.
8. Брук М.А., Словохотова Н.А., Муромцев В.И. и др. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 1, с. 138.
9. Фторполимеры. Под ред. Л. Уолла. Пер. с англ. Под ред. И.Л. Кнунынца и В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975.
10. Карпов В.Л. Сессия Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии. Заседание Отделения химических наук. М.: Изд. АН СССР, 1955, с. 3.
11. Словохотова Н.А. В кн.: Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Отв. ред. проф. С.Я. Пшежецкий. М.: Изд. АН СССР, 1958, 416 с.
12. Янова Л.П., Таубман А.Б. В кн.: Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Отв. ред. проф. С.Я. Пшежецкий. М.: Изд. АН СССР, 1958, 416 с.
13. Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Тихомиров В.С. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 572.
14. Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Большакова Н.И., Тихомиров В.С. Там же, 1991, т. 32, № 1, с. 28.
15. Oshima A., Tabata Y., Kudoh H., Seguchi T. Rad. Phys. Chem., 1995, v. 45, № 2, p. 269.
16. Патент США № 5444103. C08F 2/46; C08J 3/28; 1995.
17. Oshima A., Ikeda S., Seguchi T., Tabata Y. Rad. Phys. Chem., 1997, v. 49, № 2, p. 279.
18. Oshima A., Seguchi T., Tabata Y. Ibid., 1999, v. 55, № 1, p. 61.
19. Katoh E., Sugisawa H., Oshima A., Tabata Y., Seguchi T., Yamazaki T. Ibid., 1999, v. 54, № 2, p. 165.
20. Tabata Y., Ikeda S., Oshima A. Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res., 2001, v. 185, № 1—4, p. 169.
21. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. Rad. Phys. Chem., 2000, v. 59, № 3, p. 317.
22. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. J. Appl. Polym. Sci., 1999, v. 74, № 6, p. 1571.
23. Lappan U., Geißler U., Haußler L., Jehnichen D., Pompe G., Lunkwitz K. Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B, 2001, v. 185, № 1-4, p. 178.
24. Lunkwitz K., Lappan U., Scheler U. J. Fluor. Chem., 2004, v. 125, № 5, p. 863.
25. Патент РФ № 2304592 С1, С08J7/18, С08J5/16, 2007, Бюл. изобр. № 23.
26. Милицук В.К., Клинипонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
27. Хатинов С.А., Нурмухаметов Р.Н., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М. Высокомолек. соед. А, 2006, т. 48, № 2, с. 263.
28. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
29. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.

Лазерная абляция политетрафторэтилена

П. Н. Гракович, Л. Ф. Иванов, Л. А. Калинин, И. Л. Рябченко,
Е. М. Толстопятов, А. М. Красовский

ПЁТР НИКОЛАЕВИЧ ГРАКОВИЧ — кандидат технических наук, заведующий отделом «Физика и технология тонких пленок» Института механики металлополимерных систем им. В.А. Белого (ИММС) НАН Беларуси. Область научных интересов: взаимодействие лазерного излучения с полимерами, свойства низкотемпературной плазмы в среде сложных органических соединений, материаловедение композитов на основе фторполимеров.

ЛЕОНИД ФЁДОРОВИЧ ИВАНОВ — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ИММС НАН Беларуси. Область научных интересов: взаимодействие лазерного излучения с полимерами, научные основы лазерной технологии политетрафторэтилена, технология, свойства и применение тонких полимерных покрытий.

ЛЕОНИД АЛЕКСАНДРОВИЧ КАЛИНИН — аспирант ИММС НАН Беларуси. Область научных интересов: взаимодействие лазерного излучения с фторполимерами, структура и свойства продуктов лазерной абляции фторполимеров.

ИГОРЬ ЛЕОНИДОВИЧ РЯБЧЕНКО — научный сотрудник ИММС НАН Беларуси. Область научных интересов: научные основы лазерной технологии политетрафторэтилена.

ЕВГЕНИЙ МАКСИМОВИЧ ТОЛСТОПЯТОВ — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник ИММС НАН Беларуси. Область научных интересов: взаимодействие интенсивных потоков излучений и плазмы с полимерами, теория конформности покрытий, моделирование физических процессов.

АНАТОЛИЙ МИХАЙЛОВИЧ КРАСОВСКИЙ — доктор технических наук, профессор, основатель отдела «Физика и технология тонких пленок» ИММС НАН Беларуси. Область научных интересов: технология, свойства и применение тонких полимерных покрытий.

246050 Беларусь, Гомель, ул. Кирова 32а, Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, тел +375-232-77-46-33, E-mail otdel_9@hotmail.com

Введение

Воздействие на полимеры интенсивных потоков энергии (электронных и ионных пучков, синхротронного и лазерного излучений, плазмы) вызывает разнообразные физико-химические процессы в зоне облучения, зависящие как от химической природы полимера и окружающей среды, так и от режима облучения [1—3]. В результате термо-, фото-, радиационной деструкции полимера образуется большое количество продуктов различной молекулярной массы, которые выбрасываются из зоны облучения, формируя в мишени кратер. В ряде случаев интенсивный поток продуктов разложения захватывает и уносит из кратера нано- и микрокластеры полимера. Для обозначения такого комплексного процесса уноса вещества под действием потока энергии в последнее время используют термин «абляция», подразделяя процесс по виду воздействующего энергетического фактора. В данной статье рассматривается абляция под действием излучения CO₂-лазера ($\lambda = 10,6$ мкм, $\nu = 943$ см⁻¹).

Большинство полимеров по особенностям поведения при облучении можно разделить на две группы:

а) сшитые и сшивающиеся под действием излучения полимеры (поликарбонаты, полисульфоны, полиимиды, ароматические полиамиды и др.);

б) несшивающиеся полимеры (полиолефины, часть фторполимеров и др.).

Заметим, что эта классификация не совпадает с традиционным делением полимеров на термопласты и реактопласты, поскольку в критических условиях, создающихся при лазерном облучении, многие из термопластов образуют сшитую молекулярную структуру. Различие между двумя указанными группами полимеров заключается в том, что непосредственно в зоне облучения полимеров первой группы формируется двухфазная система «твердое тело—газ», в то время как в зоне облучения несшивающихся полимеров образуется двухфазная система «расплав—газ». Это определяет как характер протекающих процессов, так и состав продуктов абляции.

Абляционный поток, возникающий на начальном этапе облучения полимеров первой группы, состоит из газа и крупных фрагментов макромолекул, близких по химическому строению к исходному полимеру [1, 4—6]. При некоторых режимах облучения в потоке появляются кластеры — твердые частицы полимера субмикронного и микронного размеров.

В случае несшивающихся полимеров (вторая группа) вязкость расплава, образующегося в сверхкритических условиях лазерного воздействия, столь низка, что газ может собираться в пузыри внутри расплава. Когда энергия нагретого газа в пузыре становится достаточно большой, а расстояние до поверхности мишени малым, газ вырывается в окружающее пространство, увлекая с собой частицы расплава полимера. В результате этого процесса образуется поток, состоящий из газообразных продуктов деструкции макромолекул, крупных фрагментов молекулярных цепей бирадикального типа и микрокапель расплава.

Среди полимеров особое место с точки зрения поведения при облучении занимает политетрафторэтилен, который под воздействием CO₂-лазера в вакууме не образует сшитой молекулярной структуры. В то же время вязкость расплава в поверхностном слое мишени столь высока, что выделение в абляционный поток микрокапель невозможно. Наблюдается интересное явление — образование на внешних границах кратера абляции «короны» из длинных переплетенных волокон полимера [1—3, 7]. Такого процесса не наблюдается при лазерном облучении ни одного из исследованных полимеров.

В последние годы интерес к абляции полимеров лазерным излучением возрос, что стимулировано наметившимися перспективами практического использования этого метода и получаемых полимерных продуктов. Накопленные результаты позволяют углубить научные представления о физико- и термохимических процессах, протекающих при воздействии излучений на полимеры, а также об общих механизмах деструкции полимеров. Настоящая статья посвящена исследованиям абляции политетрафторэтилена с использованием CO₂-лазера, которые проводятся в Институте механики металлополимерных систем (г. Гомель) НАН Беларуси с 80-х годов прошлого столетия.

Экспериментальное исследование лазерной абляции политетрафторэтилена

Аппаратура для лазерной абляции полимеров в вакууме

В наших исследованиях использовалась установка, построенная на базе универсального вакуумного модуля, обеспечивающего вакуумирование камеры до исходного давления не хуже 2 мПа и поддержание давления в процессе абляции не хуже 100 Па [2]. Технические возможности установки обеспечивают фокусировку и

дефокусировку лазерного луча, дополнительный нагрев образца полимера при облучении, зажигание низко- и высокочастотных разрядов в среде газообразных продуктов разложения полимера, перемещение мишени относительно лазерного луча, в том числе ее вращение. Вращение образца создает квазиимпульсный режим воздействия непрерывного лазерного излучения, когда каждая область мишени в пределах кольца радиусом, определяемым расстоянием между осью вращения и осью луча, циклически попадает под излучение, в то время как лазерное излучение и абляционный поток остаются непрерывными. Для видеорегистрации процесса абляции внутри вакуумной камеры в непосредственной близости от зоны воздействия лазерного луча на полимер (кратера абляции) устанавливалась миниатюрная цифровая телекамера.

Характеристики начального этапа абляции политетрафторэтилена

Политетрафторэтилен весьма прозрачен для излучения с длиной волны 10,6 мкм (рис. 1). Длина волны излучения CO₂-лазера отстоит почти на 2 мкм от ближайшего интенсивного пика поглощения полимера. Для политетрафторэтилена основное оптическое явление — рассеяние излучения границами между кристаллическими и аморфными образованиями, а также между кристаллитами различной ориентации, которое в основ-

ном и определяет пропускание излучения полимером. Поглощение излучения CO₂-лазера происходит преимущественно в аморфных областях [8]. При нагреве от 300 до >600 К коэффициент поглощения политетрафторэтилена за счет аморфизации возрастает в 1,4—1,5 раза (в зависимости от степени кристалличности исходного образца) [9] — наблюдается эффект затемнения. Это приводит к уменьшению толщины слоя, который поглощает лазерное излучение. Так, если при 300 К 90% излучения теряется (поглощается и рассеивается) в слое толщиной 280 мкм (оценка на основании ИК спектров), то при 600 К — в слое толщиной около 80 мкм [10], причем излучение теряется за счет поглощения. На начальной стадии облучения в приповерхностном слое полимера образуется множество локализованных микрообластей энерговыделения, совпадающих с аморфными микрообластями, теплота которых распространяется на соседние кристаллические участки, приводя к их разогреву и последующему плавлению. В результате излучение поглощается всем нагретым выше 600 К объемом полимера.

Начальный период абляции политетрафторэтилена под действием лазерного излучения проходит через несколько стадий [10], длительность которых зависит от интенсивности излучения. На первой стадии мишень нагревается, в отдельных местах до температуры красного свечения (порядка 1000 К). На поверхности полимера четко просматривается модовая структура луча

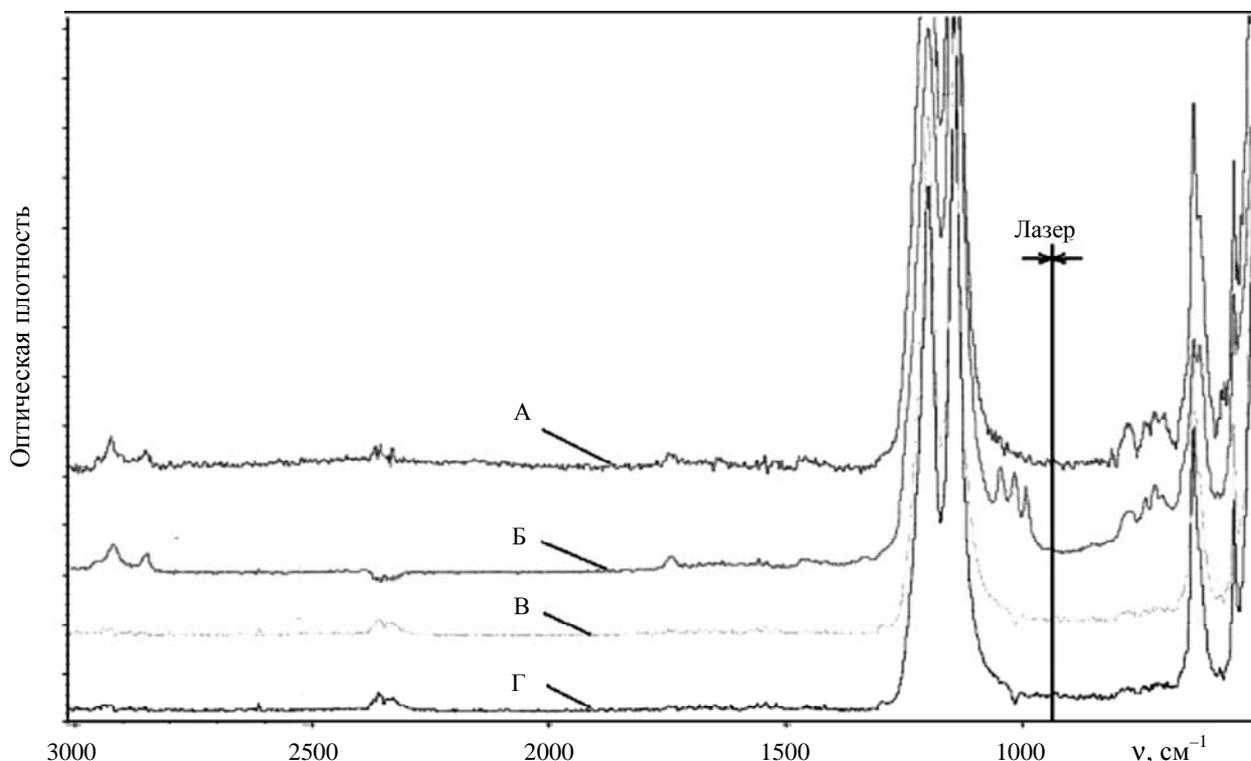


Рис. 1. ИК спектры политетрафторэтилена и продуктов его лазерной абляции:

А — фторопласт Ф-4; Б — фторопласт Ф-4М; В, Г — волокно соответственно из Ф-4 и Ф-4М

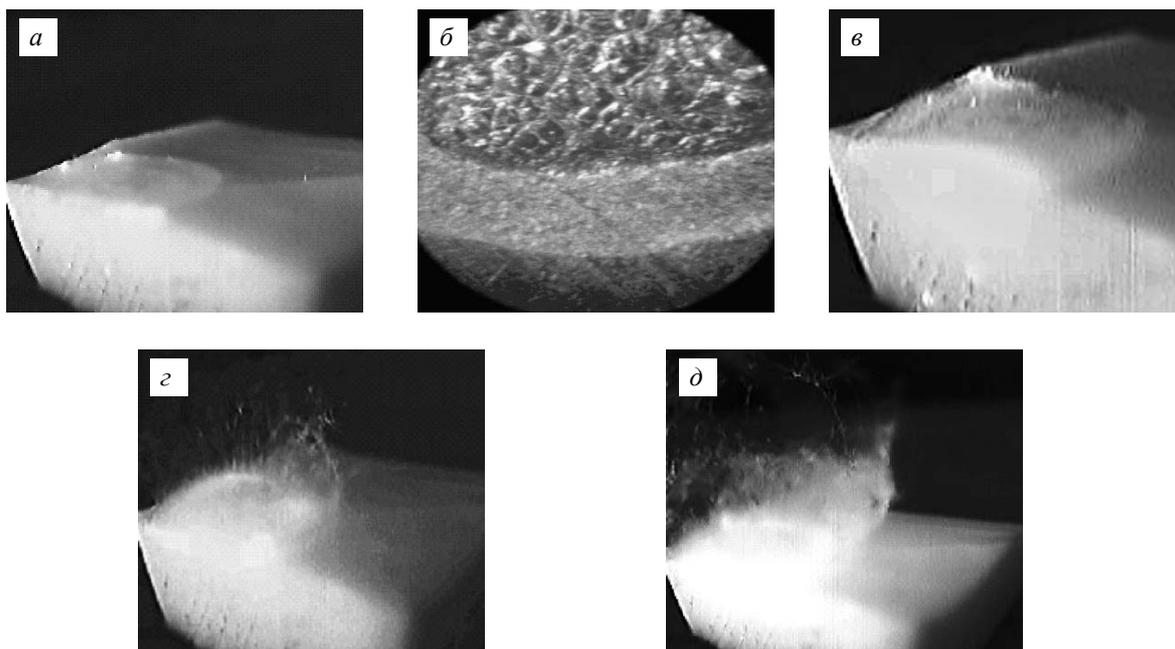


Рис. 2. Фотографии образца политетрафторэтилена на различных стадиях его лазерной абляции:

а — окончание стадии нагрева, через 3 с после начала облучения; *б* — образование пузырей, между 3-й и 4-й секундами; *в* — начало роста волокон, в течение 5 с; *г* — формирование сплошного газового потока, в течение 5,5 с; *д* — образование «короны», в течение 12 с.

Фото *а, в, г* получены цифровой видеокамерой в процессе абляции; фото *б* — вид поверхности в оптическом микроскопе после остановки процесса на данной стадии. Мощность лазера 35 Вт, диаметр луча 10 мм

лазера (рис. 2 *а*). Длительность этой стадии составляет несколько секунд при средней интенсивности излучения 50 Вт/см^2 . Вторая стадия продолжительностью 1—2 с характеризуется образованием газовых пузырей и формированием развитого рельефа поверхности на всем аморфизованном приповерхностном слое (рис. 2 *б*) — расплав политетрафторэтилена вспенивается. На третьей стадии (рис. 2 *в*) развивается процесс локального образования волокон в местах, где интенсивность облучения наибольшая. Волокна длиной в несколько сотен микрометров отрываются и выносятся абляционным потоком из зоны облучения. В зоне облучения исчезает свечение в видимой области, что свидетельствует о снижении температуры.

На четвертой стадии (рис. 2 *г*) происходит объединение газовых потоков от отдельных микрообластей, температурное поле в пределах кратера абляции выравнивается. Сеть перемычек между ячейками пены расплава наиболее интенсивно рвется в центре кратера, где скорости разложения политетрафторэтилена и образующегося газового потока выше. Длина волокон возрастает до величин порядка диаметра кратера. Постепенно создаются благоприятные условия для отрыва волокна от нижележащего слоя на участках, более удаленных от центра кратера. Вытягиваясь и достигая периферии зоны облучения, волокна выходят из этой зоны и остаются закрепленными за края кратера в течение всего процесса абляции, формируя своеобразную «корону» (рис. 2 *д*).

Описанная картина характерна для абляции при средней интенсивности лазерного излучения, соответствующей естественному размеру сечения лазерного луча, — порядка десятков и сотен Вт/см^2 . При воздействии сфокусированного лазерного луча на формирующееся волокно возникает более интенсивный газовый поток, усилие вытяжки волокна возрастает. Это усилие превышает предел прочности вязкого расплава уже при малой длине волокна; короткие волокна отрываются и уносятся потоком газа, а «корона» не образуется. В результате волокна, полученные при разной интенсивности излучения, различаются по внешнему виду (рис. 3). Волокна, унесенные потоком, оседают на поверхностях, находящихся на пути его распространения, и, будучи при этом в состоянии вязкотекучего расплава, образуют слой «фетра», сплавляясь между собой в местах контакта.

По истечении начального этапа абляции, включающего описанные выше стадии, в облучаемом полимере формируется кратер, поверхностный слой которого имеет вид ячеистой сетки (рис. 4), из которой вытягиваются волокна.

Наиболее неожиданной особенностью лазерной абляции политетрафторэтилена является полное совпадение характеристик материала волокон и исходного полимера, обнаруженное при исследовании традиционными инструментальными методами (ИК спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская дифракция и др.). Отличия зарегистрированы лишь методом рентгеновской фотоэлектронной спек-

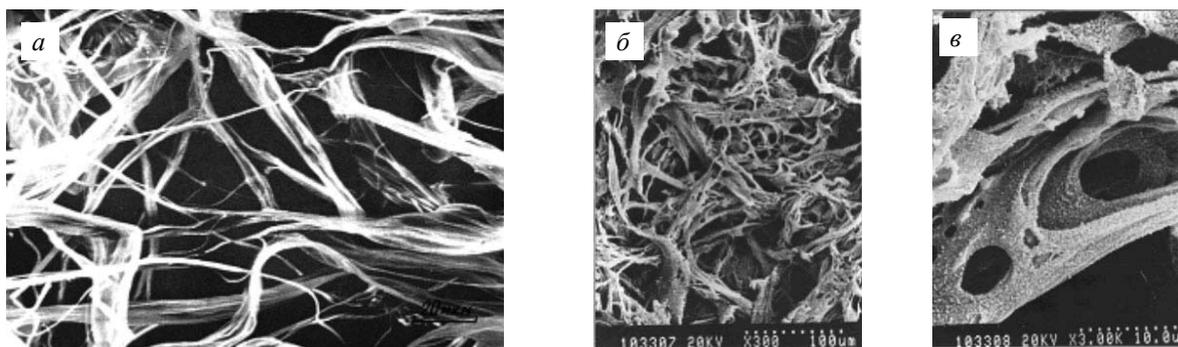


Рис. 3. Вид волокон политетрафторэтилена, образующихся при интенсивности излучения 50 Вт/см² (а) и 200 Вт/см² (б, в)

троскопии (РФЭС) (рис. 5) [11], характеризующим состояние поверхностного слоя толщиной не более нескольких нанометров, т.е. занимающего не более 0,2% объема волокна. Очевидно, что если бы химическое строение всего материала волокон было таким, как показано на рис. 5, то это нашло бы отражение в ИК спектрах.

Однако в случае повторного облучения материала волокон картина абляции оказывается резко отличной от той, что наблюдается для исходного полимера. В зоне облучения видны отдельные ярко светящиеся точки — участки мишени, нагретые свыше температуры 1000 К, а в продуктах разложения присутствует фракция, состоящая из тяжелых фрагментов макромолекулярной цепи (в потоке абляции исходного полимера она отсутствует). Эта фракция конденсируется на твердых поверхностях в виде тонкой полимерной пленки. ИК спектр пленки идентичен спектру исходного полимера. Таким образом, механизм разложения материала волокон совершенно иной, чем первичного политетрафтор-

этилена. В основе различий лежат свойства продуктов абляции, нерегистрируемые инструментальными методами. В то же время характер лазерной абляции существенно зависит от этих свойств.

Наблюдаемое на начальной стадии лазерного облучения свечение в отдельных местах формирующегося кратера свидетельствует о высокой температуре поверхностного слоя. При переходе к стационарному режиму абляции свечение исчезает. Регистрируемая температура поверхности образца политетрафторэтилена с увеличением продолжительности лазерного воздействия асимптотически приближается к 800 К. Эксперименты показали, что температура в кратере практически не меняется при увеличении интенсивности лазерного луча, хотя при этом скорость потери массы мишени изменяется многократно.

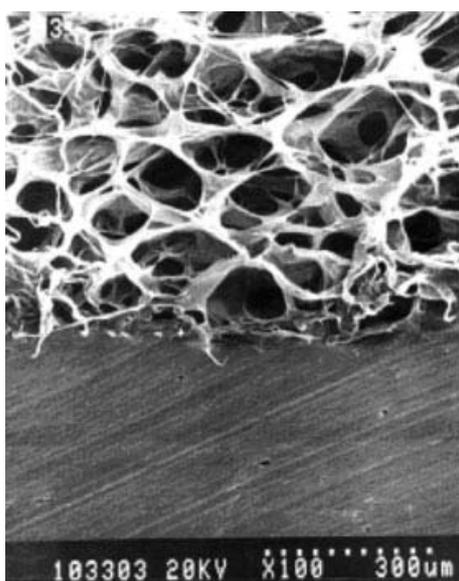


Рис. 4. Срез верхнего слоя кратера перпендикулярно поверхности образца полимера

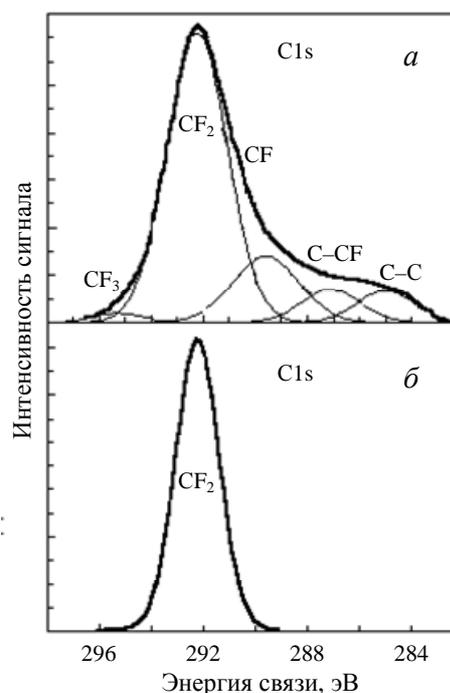


Рис. 5. РФЭС спектры волокон из политетрафторэтилена (а) и исходного полимера (б)

Влияние условий лазерного облучения на абляцию политетрафторэтилена

Зависимость процесса волокнообразования от давления имеет пороговый характер. При давлении около 0,6 кПа образуются очень мелкие (доли миллиметра) волокна, которые разносятся по всей вакуумной камере газовым потоком. Зависимость этого порога от состава газовой среды не зарегистрирована, порог воспроизводится в остаточных газах, аргоне, азоте, тетрафторэтилене. Скорость разложения политетрафторэтилена в этих условиях остается практически постоянной. При увеличении давления выше 20 кПа скорость разложения несколько снижается (на 10—20%). Линейные размеры волокон, получаемых при таком давлении, находятся в пределах 1—5 мм. Оптимальное давление, обеспечивающее устойчивое волокнообразование с максимальным выходом волокон, составляет 500 Па и ниже. При облучении на воздухе в потоке абляции возникает светящийся факел — продукты лазерного разложения горят с выделением обильного количества сажи; волокна и микрочастицы полимера в этом случае не образуются.

При зажигании электрического разряда в газовой среде продуктов разложения политетрафторэтилена выход волокон вначале возрастает, затем стабилизируется. При большом токе разряда образование крупных волокон прекращается, хотя скорость потери массы полимера не изменяется.

Основной газообразный продукт разложения полимера (по данным масс-спектрометрии) — тетрафторэтилен [5, 12]. Более тяжелые фторуглероды получают при низком давлении только в следовых количествах (менее 1%). Количество фторуглеродов C₃—C₄ возрастает при повышении давления газов, что скорее связано со вторичными газофазными реакциями тетрафторэтилена. Таким образом, состав летучих продуктов разложения политетрафторэтилена, образующихся под действием CO₂-лазера, соответствует его низкотемпературному (800—1000 К) вакуумному пиролизу [13].

В отличие от обработки путем электронно-лучевой абляции и ионного распыления [1] при лазерном облучении политетрафторэтилена полимерная пленка из продуктов разложения не образуется, что также указывает на отсутствие в них тяжелых и/или активных фрагментов макромолекул.

Выход волокнистых продуктов, составляющий в начальный период облучения 12—14%, возрастает с повышением температуры предварительного нагрева мишени и достигает 24% при 680 К. Интенсивность абляции при этой температуре возрастает в 3—3,2 раза по сравнению с интенсивностью абляции ненагретого образца полимера.

Модели механизма лазерной абляции политетрафторэтилена

В настоящее время не существует общепризнанной теории, объясняющей аномальное поведение политет-

рафторэтилена в поле излучения CO₂-лазера. Отметим, что этот полимер демонстрирует необычные свойства и поведение и в других условиях, на что указывают исследователи разных групп [14, 15]. Это свидетельствует о том, что механизмы, заложенные в строении политетрафторэтилена и определяющие его свойства, до конца не выяснены.

Предлагались различные модели, в той или иной мере объясняющие наблюдаемые особенности абляции политетрафторэтилена [3, 16]. По мере накопления новых экспериментальных данных модели уточнялись, предлагались новые принципы их построения, в результате к настоящему времени разработана комплексная модель процессов абляции политетрафторэтилена [8, 11], включающая несколько подмоделей [17, 18].

Первая составляющая модели описывает механизм трансформации энергии лазерного излучения во внутреннюю тепловую энергию микрогетерогенной полимерной структуры с различными оптическими характеристиками компонентов. Во второй подмодели дается объяснение механизма образования волокон в условиях воздействия лазерного излучения.

Из технологии синтетических волокон известно [19], что способность к прядению расплава характеризуется длиной l вытягиваемой нити без распада на капли:

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

где η — вязкость расплава; σ — поверхностное натяжение расплава; v — скорость вытяжки нити; d — диаметр нити.

Из этой формулы следует, что с увеличением вязкости расплава и скорости вытяжки, а также со снижением поверхностного натяжения расплава способность к волокнообразованию возрастает.

Расплав политетрафторэтилена имеет очень высокую вязкость (10^{10} — 10^{12} Па·с при температуре 600—660 К [20, 21]) и рекордно низкое поверхностное натяжение (18 Н/м). Таким образом, политетрафторэтилен — наиболее благоприятный полимер для вытяжки нитей, но только в критических режимах, выше температуры разложения. Оба отмеченных фактора способствуют тому, что длина вытягиваемой нити в соответствии с вышеприведенной формулой может быть значительной. Другие полимеры, имеющие на несколько порядков меньшее отношение η/σ , не способны формировать волокна. Для них единственным параметром, допускающим варьирование, является скорость вытяжки нити. Более высокая скорость вытяжки (на несколько порядков) может быть достигнута только при очень высокой интенсивности излучения, например при воздействии сверхкоротких импульсов с большой энергией, следующих с высокой частотой (если, конечно, при таком воздействии возникнет расплав). Это один из факторов, определяющих аномальность абляции политетрафторэтилена.

Третья составляющая комплексной модели абляции учитывает роль дефектов строения макромолекул в

механизме их разложения. Волна быстрого распада на элементарные звенья, распространяющаяся по молекулярной цепи после первичного акта ее разрыва, прерывается при достижении дефекта. Поэтому скорость распада макромолекул с дефектами ниже, чем макромолекул совершенного строения. Макромолекулы с дефектами обладают более высокой гибкостью, благодаря чему становится возможной реакция диспропорционирования, также снижающая вклад механизма цепного распада. Компонент, содержащий гибкие дефектные макромолекулы, образует расплав пониженной вязкости, из которого вытягиваются волокна. Отмеченные качественные параметры достигаются при низкой концентрации дефектов, недостаточной для выявления их методом ИК спектроскопии, но проявляющихся при повторной абляции материала волокон: в абляционном потоке содержится конденсируемая фракция, образующая покрытие, ИК спектр которого полностью идентичен спектру исходного политетрафторэтилена. Эта фракция является продуктом разложения макромолекул, протекающего при торможении цепной реакции распада.

Четвертая составляющая модели описывает динамический процесс генерации молекулярных дефектов при разложении политетрафторэтилена. Реакции активных газообразных соединений с молекулами полимера приводят к образованию новых молекулярных групп в их цепях и боковых макрорадикалов. Такое взаимодействие протекает не только на поверхности, граничащей с газовой средой, но и в объеме пограничного слоя, куда диффундируют активные соединения.

Роль дефектов строения макромолекул политетрафторэтилена, обозначенная в модели, была проверена экспериментально, для чего использовались образцы с дефектами, предварительно введенными путем γ -облучения. На рис. 6 показана зависимость выхода волокон от дозы предварительного облучения. Сложный характер зависимости на начальном участке низкодозового облучения свидетельствует о комплексном характере термохимических процессов при лазерной абляции слабо модифицированного полимера, однако общая тенденция изменения выхода волокон при более высо-

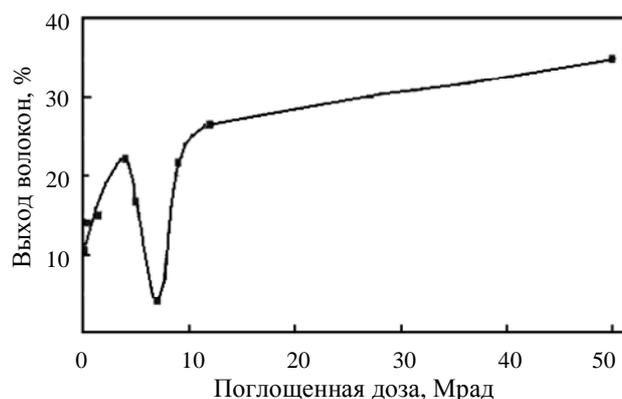


Рис. 6. Зависимость выхода волокон из политетрафторэтилена от дозы γ -излучения

ких дозах облучения соответствует предсказаниям модели.

Дополнительные эксперименты были проведены с использованием промышленных фторопластов Ф-4М и Ф-4МБ, отличающихся от Ф-4 наличием в их структуре небольшого количества перфторпропилэфирных групп в соотношении одна группа на 2000 звеньев CF_2 (Ф-4М) и перфторметильных групп CF_3 — порядка 5 на 100 звеньев CF_2 (Ф-4МБ). При абляции фторопласта Ф-4М зарегистрирован повышенный в несколько раз выход волокон, а в их ИК спектрах не зарегистрировано наличие групп-модификаторов.

Таким образом, сделан вывод о ключевой роли нарушений регулярности химического строения макромолекулы политетрафторэтилена, существующих изначально в полимере и возникающих в динамическом режиме при абляции полимера регулярного строения. В последнем случае модифицирование химического строения, опережающее разложение полимера, обусловлено диффузией продуктов разложения приповерхностного слоя в объем образца полимера.

Проведенные исследования не объясняют все наблюдаемые особенности лазерной абляции политетрафторэтилена. В частности, представляют интерес радиационные и термохимические процессы в полимере, подвергнутом низкодозовому γ -облучению (в диапазоне до 7 Мрад). Выяснение этого вопроса, а также других особенностей абляции политетрафторэтилена требуют дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

Практическое использование продуктов лазерной переработки политетрафторэтилена

На основе эффекта лазерной абляции политетрафторэтилена разработана оригинальная технология получения волокнисто-пористого материала «Грифтекс» [22—25] со средним диаметром волокон 10—15 мкм и длиной 0,2—2 мм. Пористость материала 85—95%. По своим химическим свойствам он соответствует исходному политетрафторэтилену. Материал «Грифтекс» обладает гидрофобностью, стойкостью к агрессивным жидкостям и газам, к УФ излучению. По термостойкости он также близок к политетрафторэтилену. Возможно получение материала «Грифтекс» с высоким электретным зарядом.

Волокнисто-пористый материал «Грифтекс» эффективен в качестве фильтра [26—32]. Разработана серия фильтров «Гриф», используемых в различных отраслях промышленности. Они пригодны для очистки газов от аэрозолей, в том числе водяного, масляного и кислотного. Применяются для очистки сжатого воздуха, в первую очередь на финишных стадиях в процессах покраски, в барботажных устройствах гальванических ванн, пневмоприводах, в пищевой промышленности. Перспективно применение фильтров «Гриф» для очистки трансформаторных масел, дизельного топлива. С использованием фильтров «Гриф» разработаны и изготов-

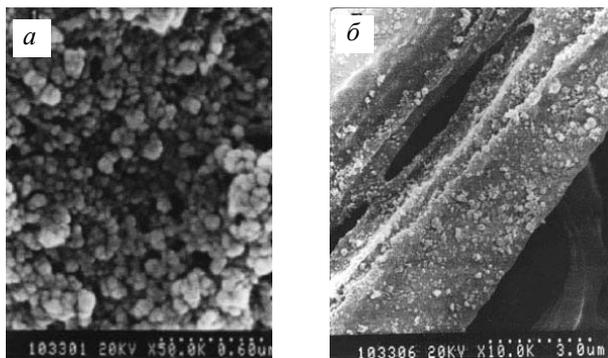


Рис. 7. Тонкодисперсный порошок, получаемый при лазерном облучении политетрафторэтилена, осажженный на поверхностях вакуумной камеры (а) и на волокнах (б)

лены установки для промывки бриллиантов «Гриф-бриллиант» и разделения продуктов синтеза искусственных алмазов «Гриф-алмаз» [29, 30]. Применение материала обеспечивает более чем 20-ти кратное снижение выброса кислот в атмосферу, улучшаются условия труда, уменьшаются затраты на эксплуатацию и ремонт вспомогательного оборудования. Фильтры «Гриф» хорошо зарекомендовали себя в устройствах очистки сжатого природного газа от конденсата на автомобильных газокomppressorных станциях и в системах подготовки топливного газа для газотурбинных двигателей [31—32].

Еще одним ценным продуктом, получаемым при воздействии лазерного излучения на политетрафторэтилен, является тонкодисперсный порошок, которым в ходе процесса покрываются все внутренние поверхности вакуумной камеры. Он состоит из отдельных сферических частиц размером 50—100 нм (рис. 7), которые могут собираться в агломераты. Подобные частицы находятся и на поверхности волокон, причем количество порошка возрастает по мере увеличения продолжительности процесса. Судя по ИК спектрам и теплофизическим свойствам, он незначительно отличается от исходного политетрафторэтилена, но при температуре около 590 К плавится с образованием жидкой фазы. Порошок обладает низкой насыпной плотностью (порядка 40 г/л) и чрезвычайно сыпуч. По нашему мнению, порошок образуется за счет вторичной полимеризации тетрафторэтилена (основного продукта лазерного разрушения полимера), которая стимулируется излучением лазера. Этот продукт представляет собой низкомолекулярный политетрафторэтилен или перфторированный парафин.

Введение волокон политетрафторэтилена в композиционные материалы на основе термопластов позволяет на порядок уменьшить износ полиамида и исключить «схватывание» деталей при трении [33, 34]. Высокая пористость и уникальные свойства волокна из политетрафторэтилена делают перспективным его применение в медицине, например в качестве имплантата для пласти-

ки мягких тканей [35—37], а также в СВЧ- и пьезотехнике [38].

С внедрением лазерной технологии появляется возможность переработки отходов от производства и эксплуатации политетрафторэтилена [22, 39]. Как известно, до сих пор проблема переработки отходов и утилизации отслуживших деталей из этого полимера не решена. Дробление и последующее прессование приводят к значительному ухудшению свойств материала. Методы ликвидации отходов политетрафторэтилена, основанные на термической деструкции или электронно-лучевом воздействии, дают очень широкий спектр продуктов, включая весьма токсичные. Вместе с тем ряд продуктов имеет ценные свойства, но спрос на них не соответствует количеству образующихся отходов. Лазерное разложение политетрафторэтиленовых отходов позволяет получать как новые волокнисто-пористые материалы, так и создать удобный генератор тетрафторэтилена для последующего его использования в малотоннажной химии [40].

Заключение

Экспериментальные результаты и их анализ позволяют сделать вывод, что образование волокон при лазерном облучении политетрафторэтилена обусловлено уникальным сочетанием свойств этого полимера. Это

— существование двух динамических компонентов в политетрафторэтилене, образующихся в процессе абляции, один из которых имеет низкую и стабильную температуру разложения до низкомолекулярных продуктов в широком диапазоне интенсивностей лазерного излучения, а другой образует в этих условиях расплав, имеющий вязкость, оптимальную для вытяжки волокон;

— оптимальное соотношение концентраций указанных компонентов, обеспечивающее требуемое усилие вытяжки нити газовой струей;

— низкое значение поверхностного натяжения расплава политетрафторэтилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красовский А.М., Толстомятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск: Наука и техника, 1989, 181с.
2. Красовский А.М., Толстомятов Е.М. Поверхность. Физика, химия, механика, 1985, № 1, с. 143.
3. Толстомятов Е.М. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1985.
4. Красовский А.М., Толстомятов Е.М., Гракович П.Н. Высокомолек. соед., 1988, т. 30, № 9, с. 448.
5. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф. Вакуумные покрытия-87. Тез.4-ой науч.-техн. конф., Рига, 1987, с. 129.
6. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Толстомятов Е.М. Весці АН Беларусі, сер. хім., №4, 1989, с. 23.
7. Толстомятов Е.М. В кн.: 10-я Научно-техническая конференция «Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров». Тез. докл., Гомель, 1981, с. 4.

8. *Tolstopyatov E.M.* J. Phys. D: Appl. Phys., 2005, v. 38, p. 1993.
9. *Иванов Л.Ф.* Дисс. ... канд. техн. наук. Гомель: ИММС НАН Беларуси, 1998.
10. *Калинин Л.А.* Поликомтриб-2005. Тез. докл. межд. научн.-техн. конф. Гомель, 2005, с. 213.
11. *Толстомятов Е.М.* Дисс. ... док. техн. наук. Гомель, ИММС НАН Беларуси, 2007.
12. *Гракович П.Н., Иванов Л.Ф.* Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров: Тез. докл. XV науч.-техн. конф. мол. ученых. Гомель, 1986, с. 9.
13. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, 328 с.
14. *Diskinson J.T., Shin Jaw-Jung, Jiang W., Norton G. J.* Appl. Phys., 1993, v. 74, p. 4729.
15. *Serafetinides A.A., Makropoulou M.I., Skordoulis C.D., Kar A.K.* Appl. Surf. Sci., 2001, v. 180, p. 42.
16. *Красовский А.М., Толстомятов Е.М., Белый В.А.* Докл. АН БССР, 1984, т. 28, № 12, с. 1100.
17. *Толстомятов Е.М., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Рябченко И.Л.* Вопросы химии и химической технологии, 2002, № 3, с. 128.
18. *Гракович П.Н., Толстомятов Е.М.* Тез. 10-й укр. конф. по высокомолекулярным соединениям. Киев, 12—14 октября 2004 г. Киев. ИХВС НАНУ, 2004, с. 45.
19. *Папков С.П.* Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. М.: Химия, 1972, 312 с.
20. *Фишер Э.* Экструзия пластических масс. М.: Химия, 1970, 288 с.
21. *Бернхард Э.* Переработка термопластичных материалов М.: Химия, 1962, 746 с.
22. *Красовский А.М., Гракович П.Н., Гут М.М., Иванов Л.Ф., Толстомятов Е.М.* Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии. Тр. науч.-техн. конф. Гродно, 1995, с. 178.
23. *Красовский А.М., Гракович П.Н., Гут М.М., Иванов Л.Ф., Толстомятов Е.М.* XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. Минск, 1993, с. 142.
24. *Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Рябченко И.Л., Толстомятов Е.М.* Фторполимерные материалы: фундаментальные, прикладные и производственные аспекты. Тез. сем., Истомино. 2003. Новосибирск, 2003, с. 45.
25. Патент № СССР 1461052, заявлено 03.04.86.
26. *Рябченко И.Л., Гракович П.Н.* Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии. Тез. конф., Гродно, 1998, с. 303.
27. Патент РБ № 3901, 2001.
28. *Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Рябченко И.Л.* Трансфер технологий в свободных экономических зонах. Тенденции. Теория и практика. Транстех 2002. Матер. 1-й межд. науч.-практ. конф. Гомель, 2002, ч. 2, с. 132.
29. *Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Красовский А.М.* Полимерные композиты-2003. Тез. докл. 4 межд. науч.-техн. конф., Гомель, 2003, с. 37.
30. *Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Рябченко И.Л.* Тр. 2-го евразийского симп. по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. Якутск, 2004, ч. 3., с. 183.
31. *Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Рябченко И.Л., Толстомятов Е.М.* Поликомтриб-2007. Тез. докл. межд. научн.-техн. конф. Гомель, 2007, с. 28.
32. *Гракович П.Н., Логинов Б.А.* Тр. 13-го межд. симп. «Потребители-производители компрессоров и компрессорного оборудования-2007», С-Пб., 2007, с. 204.
33. *Иванов Л.Ф., Шелестова В.А., Гракович П.Н. и др.* Трение и износ, 1996, т. 17, № 5, с. 699.
34. Патент РБ № 3601, 2000.
35. *Гракович П.Н., Рябченко И.Л., Цыдик И.С., Жук И.Г.* Трансфер технологий в свободных экономических зонах. Тенденции. Теория и практика. Транстех 2002. Матер. 1-й межд. науч.-практ. конф. Гомель, 2002, ч. 2, с. 196.
36. *Смотрин И.С., Жандаров К.Н., Гуцев Д.М.* Поликомтриб-2007. Тез. докл. межд. научн.-техн. конф. Гомель, 2007, с. 187.
37. *Смотрин И.С., Жандаров К.Н., Гуцев Д.М.* Там же, с. 79.
38. *Рябченко И.Л., Толстомятов Е.М., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф.* Материалы, технологии, инструмент, 2006, т. 11, № 1, с. 60.
39. Патент СССР № 1459190, 1988.
40. *Гракович П.Н.* 7-я всерос. конф. «Химия фтора». М., ИНЭОС РАН, 2006, с. Р-110.