

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ИК-ЛАЗЕРА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО НЕБОЛЬШОЕ КОЛИЧЕСТВО ЗВЕНЬЕВ ПЕРФТОРПРОПИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА

© 2022 г. И. А. Фролов^а, С. Р. Аллаяров^{а, *}, Е. М. Толстопятов^б,
Л. А. Калинин^б, П. Н. Гракович^б, Л. Ф. Иванов^б

^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, 246050 Беларусь

*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.07.2021 г.

После доработки 02.11.2021 г.

Принята к публикации 03.11.2021 г.

Методом КР-спектроскопии исследована обработанная излучением ИК-лазера поверхность химически модифицированного политетрафторэтилена, полученного внедрением 1 мол. % перфторпропилвинилового эфира в цепь макромолекулы политетрафторэтилена. На ней регистрируются три условные зоны с различной степенью модифицирования, и спектр кратера абляции кардинально отличается от спектра исходного полимера. В нем при общем подъеме фона просматриваются новые полосы, принадлежащие как двойным углеродным связям, так и полосы поглощения SF₃-групп. Ключевым фактором процесса лазерной абляции является влияние дефектов регулярности строения макромолекул полимера, как изначально присутствующих в полимере, так и возникающих в процессе лазерного воздействия.

Ключевые слова: химически модифицированный политетрафторэтилен, перфторпропил-виниловый эфир, ИК-лазер, γ -облучение, лазерная абляция, рамановская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0023119322020024

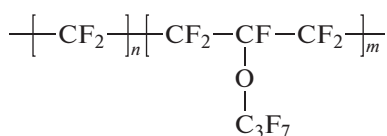
Связь атомов углерода и фтора в структуре перфторированных полимеров и сополимеров чрезвычайно сильна, что придает им самую высокую среды синтетических полимеров термическую, химическую и биологическую стойкость [1–3]. Наиболее широкое применение среди фторсодержащих полимеров получил политетрафторэтилен (ПТФЭ). Однако температура начала молекулярного течения ПТФЭ составляет $460 \pm 2^\circ\text{C}$ и при температуре 470°C появляются признаки термодеструкции с газовыделением и потерей веса [4]. В то же время расплав ПТФЭ вплоть до температуры термического разложения и выше имеет очень высокую вязкость, что наряду с нерастворимостью затрудняет переработку ПТФЭ в изделия. Промышленные сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) с перфторпропилвиниловым эфиром (ПФПВЭ), обладая близкой к ПТФЭ химической и термической стойкостью, перерабатываются в пленку или в изделия другой формы традиционными методами и могут успешно заменить ПТФЭ в тех случаях, когда требуются изделия сложной конфигурации и в особенности в условиях массового производства.

Поведение ПТФЭ под действием излучения CO₂-лазера (длина волны 10.6 мкм) в вакууме кардинально отличается от поведения других полимеров. Разложение ПТФЭ идет с выделением мономера и волокноподобных частиц [5–7]. Волокнистые материалы, полученные на основе длинных переплетенных волокноподобных частиц, образующихся в ходе лазерной абляции (ЛА), обладают подобной ПТФЭ гидрофобностью, стойкостью к агрессивным жидкостям и газам. Благодаря этому они нашли широкое применение в качестве фильтров [8], используемых в различных отраслях промышленности. Представляет интерес возможность образования волоконных продуктов при ЛА других перфторированных полимеров. В настоящей работе этот вопрос рассматривается на примере абляции образца ПТФЭ, химически модифицированного введением в состав основной цепи полимера около 1 мол. % ПФПВЭ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали химически модифицированный политетрафторэтилен (МПТФЭ), по-

лученный внедрением ПФПВЭ в цепь макромолекулы ПТФЭ и имеющий следующий состав:



где $n = 99$ мол. % и $m = 1$ мол. %.

Он был синтезирован сополимеризацией ТФЭ с ПФПВЭ и предоставлен доктором технических наук А.К. Пугачевым (ООО “Пластполимер”, Санкт-Петербург). Образцы МПТФЭ в дальнейшем не подвергались дополнительной очистке. Спектры КР регистрировались на спектрометре Jobin-Yvon HR800 UV.

Процесс абляции МПТФЭ проводился в вакуумной камере установки ВУП-4, подробно описанной ранее [9, 10], дополнительно оборудованной газовым лазером ЛГН-703 (длина волны 10.6 мкм, диаметр луча на поверхности мишени 10 мм). Для ввода излучения в камеру абляции использовалось вакуум-плотное окно из монокристалла NaCl. Средняя скорость абляции за время 20 с определялась делением убыли массы мишени на время облучения. Масса мишени и волокнистых продуктов абляции измерялась на аналитических весах с точностью 0.1 мг. Перед экспериментом лазер включался на “прогон” в течение 5 мин для стабилизации мощности и модовой структуры луча. Камера абляции откачивалась диффузионным насосом до начального давления не выше 1 Па. Луч лазера направлялся в центр мишени. Мощность луча на поверхности мишени составляла 35–45 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При воздействии на МПТФЭ инфракрасного излучения лазера трансформация энергии луча реализуется непосредственно через возбуждение тепловых колебаний и при достаточной величине плотности поглощенной МПТФЭ мощности облучения происходит дробление макромолекул на фрагменты цепи, некоторые из которых вылетают из полимерной мишени в виде газообразных продуктов, тем самым снижают остаточную массу полимера.

Особенностью процесса ИК-лазерной абляции ПТФЭ является образование неконденсируемых газов (ТФЭ – около 95%, остальное – C_3F_6) и выброс в пространство или накопление на периферии кратера абляции волокноподобного аналога ПТФЭ [8].

Количество фторуглеродов $\text{C}_3\text{--C}_4$ в составе продуктов абляции возрастает при повышении давления газов, что, скорее всего, связано с вторичными газофазными реакциями ТФЭ. Таким образом, состав летучих продуктов разложения

ПТФЭ, образующихся под действием CO_2 -лазера, соответствует его низкотемпературному (527–727°C) вакуумному пиролизу [11]. Однако в отличие от пиролиза ПТФЭ, при лазерной абляции ПТФЭ до [5–8] и после γ -радиолиза [9] наблюдается образования волоконных продуктов в виде “ваты” или “войлока”. Образование таких продуктов наблюдается и при облучении лазером МПТФЭ.

Механизм трансформации энергии излучения во внутреннюю энергию полимера во многом определяет процесс абляции. В случае ИК-лазерного облучения ПТФЭ не обнаруживаются полосы характеристического поглощения на частоте лазерного излучения, а пропускание определяется, главным образом, рассеянием. Согласно [12, 13], оптические свойства ПТФЭ изменяются при приближении к режиму абляции, что подтверждено в экспериментах, моделирующих предабляционное состояние. Установлено, что до температуры плавления ПТФЭ (327°C) преобладает рассеяние излучения гранями прозрачных кристаллитов, маскирующее в ИК спектрах слабое поглощение только в аморфных областях. Разогрев поглощающих участков и передача тепла кристаллитам приводят к плавлению последних, исчезновению рассеяния и росту поглощения за счет возбуждения комбинационных колебаний CF_2 -групп – валентного (742 см^{-1}) и маятникового (203 см^{-1}) – только в аморфной части. Этот механизм обуславливает эффект “лазерно-термического затемнения ПТФЭ” и проявляется только при облучении CO_2 лазером.

По внешним проявлениям развитие процесса лазерного воздействия на МПТФЭ происходит следующим образом. В начале, при воздействии лазерного луча, происходит разогрев поверхностного слоя мишени, а затем последующее вытравливание участков, находящихся под пучком лазера. Формируется характерный микрорельеф поверхности (кратер). Вокруг кратера нарастает кольцо из расплавленного полимера, внутри кольца также образуется поверхность из расплавленного МПТФЭ. Диаметр луча лазера на поверхности полимера был 10 мм, а распределение интенсивности по сечению луча после прогрева имело стабильный вид (рис. 1). При увеличении продолжительности воздействия лазера увеличивается высота кольца, нарастающего вокруг кратера, и углубляется кратер.

После выключения лазера и остывания полимерной мишени до комнатной температуры на поверхности мишени можно выделить три зоны воздействия лазера с различной прозрачностью: зона *a* – в виде белого участка, не затронутого лазерными превращениями, зона *b* – как переходной участок между предыдущими двумя зонами,

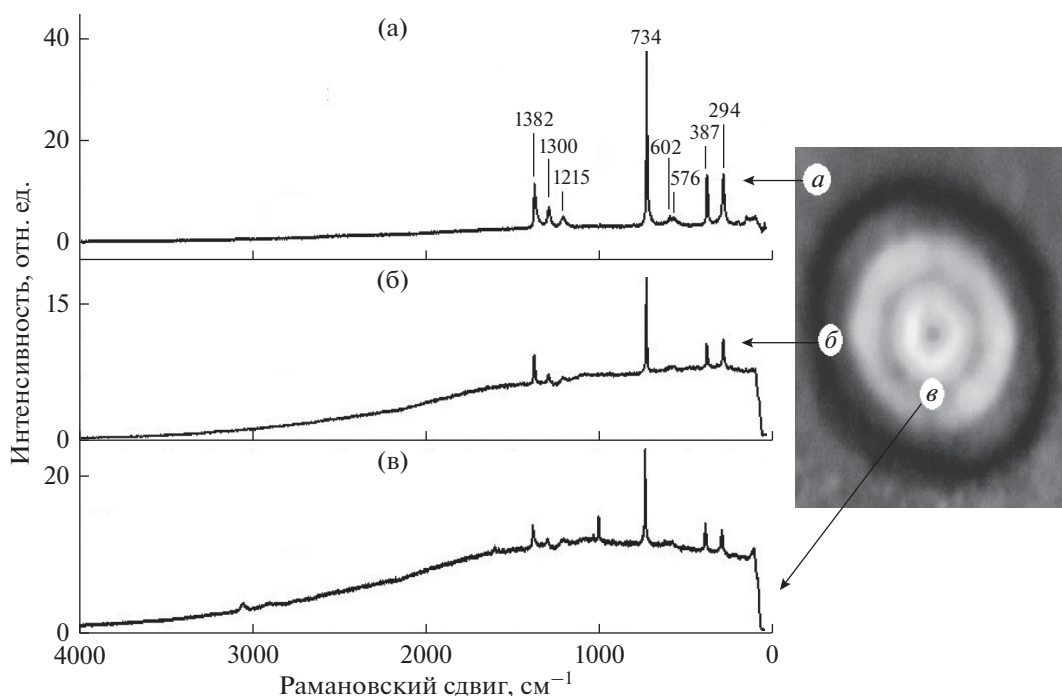


Рис. 1. Световой след воздействия лазерного луча на поглощающий экран из асбестового картона. Зона *а* – модельная поверхность полимера вне зоны лазерного воздействия, которая находится на расстоянии около 3 мм от внешней границы кратера абляции, зона *б* – кольцо кратера, а зона *в* – внутренняя часть кратера. Спектры КР образцов МПТФЭ до (а) и после обработки излучением лазера (б, в). Время лазерного воздействия 20 с.

зона *в* – в виде просветленного до матовой прозрачности участка.

Известно [10], что в ПТФЭ, подверженном воздействию излучения CO_2 лазера при аналогичных условиях, также возникают зоны с условными подвижными границами и характеристическими температурами 27, 327, 452–527°C. Их возникновение связано с происходящими в полимере превращениями, инициированными лазерным излучением. При 327°C происходит аморфизация структуры ПТФЭ, при 452°C – молекулярное течение, и при температурах выше 527°C – бурный термический распад ПТФЭ [10]. На рис. 1 представлены спектры КР аналогичных зон лазерного воздействия на МПТФЭ, а именно, не подвергнутого лазерной абляции зоны *а* (спектр а), и облученного лучами лазера образцов МПТФЭ из зоны *б* (спектр б) и *в* (спектр в). Анализ показал, что спектр образца исходного МПТФЭ полностью совпадает со спектром образца полимера из зоны *а*. В них, в основном, регистрируются полосы, характерные для спектра ПТФЭ (табл. 1) и описанные в литературе [14]. Валентное колебание С–F характеризуется полосой 1382 cm^{-1} . Едва заметных в спектре а слабых полос при 602 и 576 cm^{-1} , обычно в литературе [15] приписывают к дефектам в структуре ПТФЭ (табл. 1).

При сравнении спектров КР из зоны *а* и *б* наблюдается небольшое различие в соотношении интенсивностей полос поглощения, а также происходит подъем фона в спектре зоны *б* (рис. 1б). Спектр КР облученного лазером образца из зоны *в* (рис. 1в) кардинально отличается от спектра исходного МПТФЭ. В нем, с одной стороны, не регистрируются полосы поглощения, которые отсутствовали в спектре образца из зоны *б*, с другой стороны, при общем подъеме фона спектра просматриваются новые полосы при 1004, 1033, 1100 и 1603 (рис. 2). Появление полосы поглощения при 1603 cm^{-1} , которая принадлежит к двойным углеродным связям [16], связано с образованием двойных углеродных связей в результате разрыва С–С-связи полимерной цепи МПТФЭ. На спектре КР-зоны появляется очень сильная полоса поглощения при 1004 cm^{-1} . Полосы поглощения при 1004 и 1100 cm^{-1} связаны с валентными колебаниями CF_3 -групп, и появляются они в спектре лазерно-облученного МПТФЭ в результате накопления CF_3 -фрагментов в облученном полимере.

Для разработки научно обоснованного способа ЛА с применением ИК-лазерного излучения крайне необходимо исследования основного процесса лазерного воздействия, приводящего к разры-

Таблица 1. Полосы поглощения КР-спектров исходной и облученной ИК лазером МПТФЭ

зона а	зона б	зона в		
Волновые числа ^а , см ⁻¹			Отнесение ^б	
294 с.	295 с.	295 с.	295 [14] 291с. [17]	δ (CF ₂) [14]
387 с.	388 с.	388 с.	387 [14] 386 с. [17]	δ (CF ₂) [14]
576 сл.			571 [14] 571 сл. [17]	δ (CF ₂) [14]
602 сл.	601 сл.	601 сл.	603 [14] 594 сл. [17]	δ_s (CF ₃) [14] δ_s (CF ₃) [17]
734 о.с.	737 о.с.	737 о.с.	738 [14] 735 о.с. [17]	ν_s (CF ₂) [14] ν_s (CF ₂) [17]
		1004 с.	1084 о.с. [17]	ν_s (CF ₃) [17]
		1033 сл.	1084 о.с. [17]	ν_s (CF ₃) [17]
	1100 сл.	1100 сл.	1084 о.с. [17]	ν_s (CF ₃) [17]
1215 ср.	1218 ср.	1214 ср.	1222 [14] 1213 сл. [17]	δ (C-C) [14] ν (C-C) [17]
1300 с.	1300 ср.	1300 ср.	1305 [14] 1296 ср. [17]	γ_w (CF ₂) [14] ν_{as} (CF ₂) [17]
1382 с.	1385 с.	1382 с.	1386 [14] 1379 ср. [17]	ν (C-F) [14] ν (C-F) [17]
		1603 сл.		ν (C=C)

^а – Интенсивность полосы: о. с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая. ^б – ν -валентное колебание (ν_s – симметричное, ν_{as} – асимметричное), δ – деформационное колебание, γ_w – внеплоскостное (всережное) деформационное колебание.

ву цепи с образованием фрагментов макромолекул с различной молекулярной массой [18, 19] и молекулярно-топологическими параметрами [9]. При этом низкомолекулярные фрагменты, в том числе являющиеся радикалами, бирадикалами, колебательно-возбужденными молекулами, в условиях вакуума могут испаряться.

Лазерно-индуцированная деструкция полимера протекает, как и его пиролиз, в области температур эффективного термического разрыва химических связей. Следует учесть, что при пиролизе тепло передается на объем полимера и температура нагрева образца зависит как от количества, так и от мощности переданного образцу тепла. В случае лазерно-индуцированной термической деструкции, ширина и глубина реактора (кратера абляции) устанавливается параметрами используемой ИК-лазерной установки. В нашем случае диаметр кратера абляции около 10 мм. Остальная часть полимера, не подверженная облучению лучом лазера, остается без нагрева. В отличие от пи-

ролиза, при ЛА максимальная температура, достигаемая в кратере, определяется природой полимера, интенсивностью излучения и условиями теплоотвода в объем мишени.

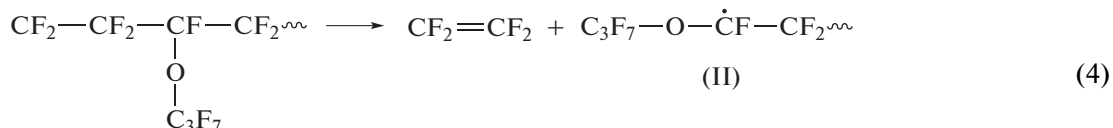
Максимальная температура при ИК-лазерной абляции МПТФЭ экспериментально не установлена, однако учитывая близость химического состава, теплофизических свойств и оптического поглощения МПТФЭ с чистым ПТФЭ, можно прогнозировать близкие температуры в зонах кратера. Единственным отличающимся параметром МПТФЭ может быть пониженная вязкость расплава, поскольку она сильно зависит от гибкости полимерных цепей. Присутствие даже небольших количеств ПФПВЭ звеньев обеспечивает МПТФЭ высокую гибкость в местах прививки, реализующуюся в снижение вязкости расплава.

Процесс абляции МПТФЭ протекает по свободнорадикальному механизму, и разрыв связей может происходить у атома углерода мономерного звена ПФПВЭ:

Далее образующиеся макрорадикалы (I) претерпевают последовательный цепной распад с отщеплением молекулы ТФЭ:



Макрорадикалы (III) также могут термически распадаться с образованием молекулы ТФЭ:



Реакции деполимеризации (3) и (4) приводят к уменьшению содержания ТФЭ-звеньев в цепи МПТФЭ макромолекул, следовательно, это вызовет рост относительного содержания ПФПВЭ-звеньев в составе полимера.

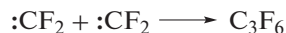
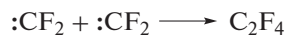
Что касается макрорадикалов (II), то их термический распад с образованием мономера ПФПВЭ сильно затруднено из-за относительно большого объема этого мономера по сравнению с ТФЭ, что препятствует выходу осколков распада из “клетки радикальной пары”. Кроме того, макрорадикалы (II) имеют “серединную” структуру, что обеспечивает им большую стабильность, чем макрорадикалам (I) и (III), имеющим “концевую” природу. Макрорадикалы (II) могут активно участвовать в реакциях рекомбинации с другими макрорадикалами и образовывать разветвления цепи или поперечные связи.

Образующиеся в процессе деполимеризации МПТФЭ молекулы ТФЭ могут легко гомополи-

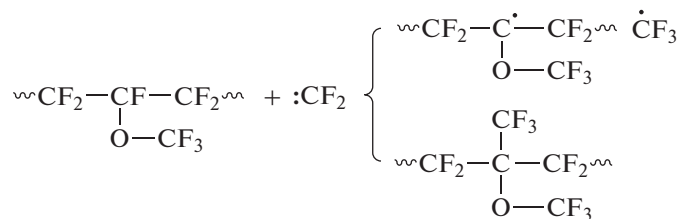
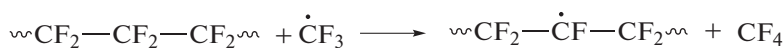
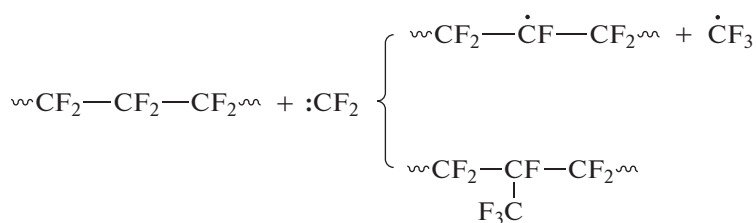
ризоваться с образованием ПТФЭ, большей части вне кратера ЛА на относительно холодных участках. Часть образующихся молекул ТФЭ могут распадаться с образованием дифторкарбена:



Дифторкарбен (ДФК), образующийся в зоне ЛА и обладающий высокой химической активностью, в свою очередь может участвовать во вторичных реакциях в газовой фазе, образуя ТФЭ и гексафторпропилен:



Реагируя с макромолекулами, ДФК отщепляет от них фтор, присоединяется к цепи; в результате формируются дефекты химического строения – трифторметилвые боковые группы и серединные макрорадикалы:



При этом взаимодействие ДФК с МПТФЭ идет не только на поверхности, граничащей с газовой микрополостью, но и в объеме пограничного слоя, куда диффундируют газообразные продукты деструкции МПТФЭ.

В модели лазерной абляции, предложенной в [12, 13], ключевым фактором процесса является влияние дефектов регулярности строения макромолекул полимера, как изначально присутствующих в полимере или введенных в него в результате радиационной обработки, так и возникающих в динамическом режиме в процессе лазерного воздействия. Генерация молекулярных дефектов в процессе деструкции МПТФЭ в виде разветвления цепи, а также увеличение фрагментов макромолекул, содержащих CF_3 -группы, приводящее к структурной дефектности, по всей вероятности, способствуют к повышению скорости абляции МПТФЭ и выходу волокнообразных продуктов абляции.

ВЫВОДЫ

- Методом КР-спектроскопии исследовано изменение после лазерной абляции поверхности химически модифицированного политетрафторэтилена, полученного сополимеризацией тетрафторэтилена (99 мол. %) и перфторметилвинилового эфира (1 мол. %). На поверхности МПТФЭ, образующейся после лазерной абляции выделяется три области, различающиеся степенью лазерного модифицирования. Возникновение таких зон связано с происходящими в полимере превращениями, инициированными лазерным излучением. Первая область предоставляет собой зону, находящейся снаружи кольца кратера абляции и на ее КР-спектре регистрируются все пики, характерные для исходного полимера. Вторая область предоставляет собой кольцо кратера абляции, которая имеет незначительные характерные пики КР. Третья область, условно выделенная на поверхности МПТФЭ после ЛА, соответствует внутренней части кратера и для нее характерны заметные изменения на спектре КР. На ней появляется интенсивный пик ответственный к CF_3 -фрагментам. Таким образом, исследования спектров КР показало, что после ЛА на поверхности МПТФЭ увеличивается относительное содержание CF_3 -групп в результате деструкции цепи полимера.

- Предложен свободно-радикальный механизм лазерно-индуцированной термической деструкции МПТФЭ, приводящий, в основном, к деполимеризации полимерной цепи с выделением тетрафторэтилена и волоконных продуктов.

- Анализ полученных результатов показывает, что решающим фактором в процессе лазерной абляции МПТФЭ является наличие дефектов регулярности строения макромолекул, как изначально присутствующих в полимере, так и введенных в него в результате лазерного воздействия. Их накопление в виде разветвления цепи, а также увеличение фрагментов макромолекул, содержащих CF_3 -группы, скорее всего, приводят к структурной дефектности и способствуют к повышению скорости абляции МПТФЭ и выходу волокнообразных продуктов абляции.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90004 и частичной финансовой поддержке Госзадания АААА-А19-119041090087-4. С белорусской стороны работа поддержана ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии”, подпрограмма “Полимерные материалы и технологии” задание 6.67.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Améduri B., Boutevin B.* // Well-architected fluoropolymers: synthesis, properties and applications. Amsterdam: Elsevier, 2004.
2. *Schiers J.* Ed // Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications. N.Y.: Wiley Series in Polymer Science, John-Wiley & Sons, 1997.
3. *Wall L.A.* // Fluoropolymers. N.Y.–London–Sydney–Toronto: Wiley–Interscience. A Division of John Wiley & Sons, Inc., 1972.
4. *Ol'khov Yu.A., Allayarov S.R., Kochetkova G.V., Dixon D.A.* // International Polymer Science and Technology. 2011. V. 38. №7. P.39.
5. *Красовский А.М., Толстомятов Е.М.* // Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск: Наука и техника, 1989. 179 С.
6. *Tolstopyatov E.M. Ivanov L.F., Grakovich P.N. Krasovsky A.M.* // In: High-Power Laser Ablation. Proc. of SPIE. 1998. V. 3343. № 2. P. 1010.
7. *Красовский А.М., Толстомятов Е.М.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. С. 143.
8. *Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А., Рябченко И.Л., Толстомятов Е.М., Красовский А.М.* // Российский химический журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 97.
9. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Толстомятов Е.М., Гракович, П.Н., Калинин, Л.А., Добровольский Ю.А., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 1. С. 65.
10. *Иванов Л.Ф., Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Толстомятов Е.М., Гракович П.Н., Калинин Л.А.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. С.148.

11. *Madorsky S.* // Thermal Degradation of Organic Polymers, N.Y.: Interscience, 1964.
12. *Толстомятов Е.М.* // Дисс. докт. техн. наук. Гомель, ИММС НАН Беларуси. 2007.
13. *Tolstopyatov E.M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 1993.
14. *Ignatieva L.N., Adamenko N.A., Kazurov A.V., Kuryavui V.G., Zverev G.A., Merkulov E.B., Slobodyuk A.B., Bouzник V.M.* // Inorg.Mater. Appl. Res. 2013. V. 4. № 5. P. 468.
15. *Wu M., Ray M., Fung K.H., Ruckman M.W., Harder D., Sedlacek A.J.* // Appl. Spectrosc. 2000. V. 54. P. 800.
16. *Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S.* // Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry. Harcourt College Pub., 1995.
17. *Mihaly U., Sterkel S., Ortner H.M., Kocsis L., Hajba L., Furdyga E., Mink J.* // Croat. Chem. Acta. 2006. V. 79. P. 497.
18. *Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н.* // Механика композит, материалов. 1992. № 2. С. 152.
19. *Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Толстомятов Е.М.* // Весті АН Беларусі. Сер. хім. 1989. № 4. С. 23.