

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЛАЗЕРНУЮ АБЛЯЦИЮ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Л.А. Калинин¹⁾, П.Н. Гракович¹⁾, С.Р. Аллаяров²⁾

¹⁾Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси, Гомель, Беларусь, K1an@list.ru

²⁾Институт проблем химической физики РАН, 14232 Черноголовка, Московская обл., Россия, sadush@icp.ac.ru

Изучено влияние гамма-радиации на лазерную абляцию поливинилиденфторида. Определены основные характеристики материала, унесенного из зоны абляции, в зависимости от дозы предварительного облучения. Полученные экспериментальные результаты позволяют дополнить существующую модель лазерной абляции полимера.

Введение

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 [1].

Основная часть

Цель данной работы: исследование процесса лазерной абляции поливинилиденфторида (ПВДФ), предварительно модифицированного гамма-радиацией на воздухе, под действием излучения непрерывного CO₂-лазера в вакууме.

В качестве объектов исследования использовали серийно выпускаемые фторопласты марки Ф-2, модифицированного разными дозами гамма-радиации, что приводило к образованию значительного количества сшивок и непредельных связей.

Протекание процесса лазерной абляции сравнивали по нескольким параметрам: время латентного периода (интервал времени от начала облучения, до появления потока продуктов абляции), образование газообразных продуктов, образование углеродного материала в кратере абляции, форма и размер частиц, уносимых из кратера абляции, скорость разрушения материала.

Лазерное облучение проводили с использованием непрерывного многомодового CO₂-лазера мощностью 40 Вт и модернизированной камеры ВУП-4М.

Определение скорости разрушения материала производили гравиметрическим методом, исследование продуктов абляции - при помощи Фурье ИК-спектрометра и электронной микроскопии.

Предварительные исследования показали, что во время лазерной абляции ПВДФ образуется три фракции веществ: летучие низкомолекулярные продукты, конденсируемые продукты и кластеры (капли расплава полимера) микронного размера. Покрывтия формировались из группы конденсируемых продуктов и капель расплава. Конденсируемая фракция состоит из относительно длинных осколков цепи макромолекул ПВДФ, летучих при температурах, образующихся в кратере абляции.

В месте падения лазерного луча полимер светится, т.е. температуры заведомо превышают 1000 К. За счет так называемой «химической неравновесности» происходит унос осколков макромолекул бирадикального типа, в целом имеющих химическое строение, близкое к исходному полимеру [2]. Конденсируясь на холодной подложке (около 300 К), такие низкомолекулярные осколки макроцепи соединяются друг с другом с образованием полимера, близкого к исходному ПВДФ (рис. 1).

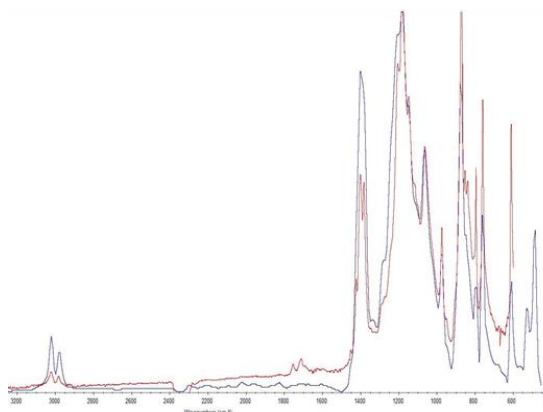


Рис. 1. Сравнение ИК-спектра исходного ПВДФ и продуктов абляции

Одновременно с формированием покрытия по механизму полимеризации конденсируемой фракции, на подложку осаждается поток капель расплава полимера, состоящий из агрегатных частиц диаметром от нескольких единиц до нескольких сотен микрон (рис. 2). Капли правильной шарообразной формы имеют гладкую поверхность, что говорит о их происхождении из перегретого расплава полимера.

Подвижность осколков макромолекул по подложке обеспечивает формирование структур дендритного типа, подобных древовидным кораллам. Типичный размер образований - 1 мкм. Таким образом, покрытие образовалось при протекании 2-х параллельных процессов: образование дендритовидного покрытия конденсацией из газовой фазы и осаждением капель расплава полимера (рис. 3).

Таким образом, продуктами лазерной абляции ПВДФ являются крупные капли расплава и газообразные продукты, представляющие собой крупные осколки молекул.

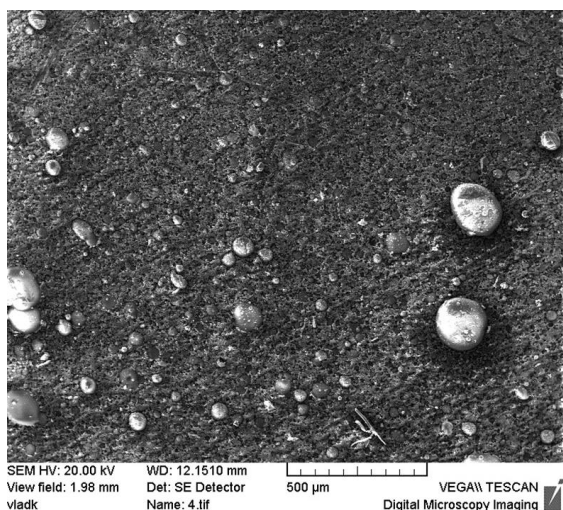


Рис. 2. Сферические продукты абляции ПВДФ

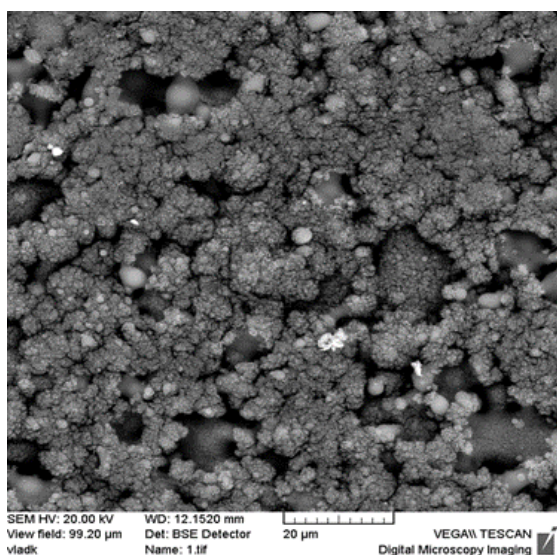


Рис. 3. РЭМ фотографии покрытия, полученного из ПВДФ

Проведенные исследования показали, что изменение дозы гамма-радиации значительно изменяет картину процесса лазерной абляции (табл. 1).

Так, с увеличением дозы гамма-радиации скорость абляции уменьшается, что можно объяснить образованием значительного количества углерода в зоне абляции и экранировании подлежащих слоев полимера углеродом.

Таблица. 1. Зависимость скорости абляции от предварительной дозы γ -облучения

Доза облучения, Мрад	Время облучения, с	Скорость абляции, мг/с
0	30	6.7
1	30	6.2
3.5	30	4.3
20	30	3.3
350	30	5.3

Облучение ПВДФ γ -излучением приводит к

сшивке макромолекул с образованием пространственной 3-мерной структуры [3]. Облучение лазером такого полимера приводит к снижению скорости абляции, хорошо коррелирующему с увеличением поглощенной дозы γ -излучения (рис. 4).

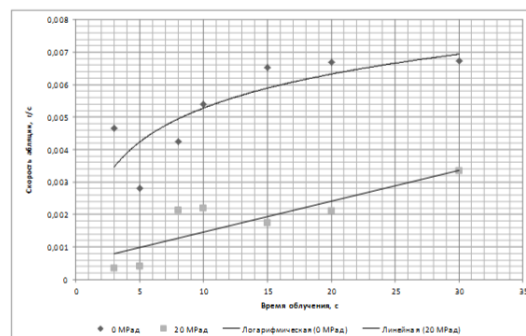


Рис. 4. Сравнение скорости абляции облученного (20 мрад) и необлученного образцов

По сравнению с необлученным образцом существенно уменьшается количество капель. Покрытие, сформированное из конденсируемой фракции, сохраняет свою дендритную структуру, но выглядит более сплошным (рис. 5).

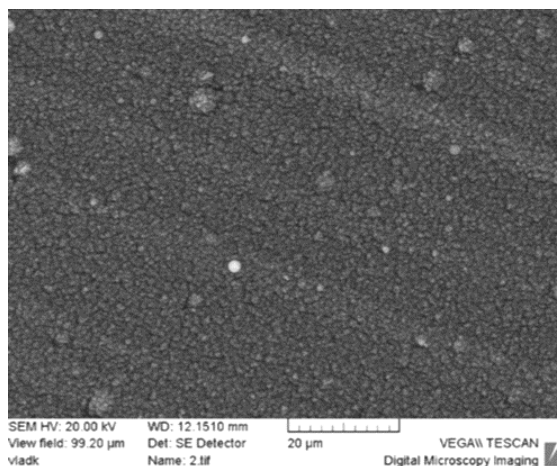


Рис. 5. РЭМ фотографии покрытия, полученного из радиационно-модифицированного ПВДФ

Можно предположить, что образование сшивок в процессе предварительного γ -облучения ПВДФ, а также образование карбонизированного слоя на поверхности кратера абляции, подавляет каплеобразование и переводит его в сторону большего образования газообразных продуктов, и препятствует образованию и уносу капель расплава с приповерхностного слоя полимера.

При очень больших дозах (350 Мрад) скорость абляции снова увеличивается (рис. 6), что, по-видимому, связано с падением молекулярной массы облученного ПВДФ.

Заключение

Анализ материала, унесенного из зоны абляции, показал, что при небольших дозах радиации из кратера удаляются достаточно крупные частицы, а с повышением дозы гамма-радиации более

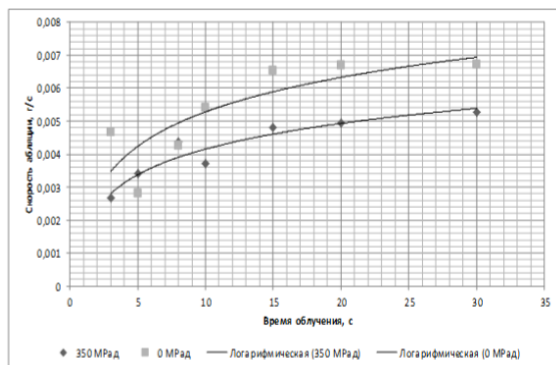


Рис. 6. Сравнение скорости абляции облученного (350 мрад) и необлученного образцов

мелкие, часть которых синтезировалась из газовой фазы.

Химический состав частиц, удаленных из кратера лазерной абляции, схож по химическому составу с исходным полимером.

Полученные экспериментальные данные подтверждают влияние гамма-радиации на лазерную

абляцию ПВДФ, и позволяют дополнить существующую модель лазерной абляции полимера.

Работа выполнена в рамках задания 6.04 подпрограммы «Полимерные материалы и технологии» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

Работа выполнена при поддержке Института проблем химической физики Российской академии наук (Московская обл., Черноголовка).

Список литературы

1. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Толстомятов Е.М., Гракович П.Н., Калинин Л.А., Добровольский Ю.А., Диксон Д.А. Влияние непрерывного излучения CO_2 -лазера на термические и молекулярно-топологические свойства политетрафторэтилена // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 1. С. 65-77.
2. Пудов В.С., Бучаченко А.Л. Радикальные реакции деструкции и стабилизации твердых полимеров. // Успехи химии. 1970. Вып. 1. С. 130-157.
3. Yoshio K., Sandra S. // Polym. Degrad. and Stab. 1992. V. 35. P. 99.

EFFECT OF PRELIMINARY GAMMA IRRADIATION ON LASER ABLATION OF POLY(VINYLDIFLUORIDE)

L.A. Kalinin¹), P.N. Grakovich¹), S.R. Allayarov²)

¹V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of NAS Belarus, 32a Kirov str., 246050 Gomel, Belarus

²Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,

1 Academician Semenov ave., 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia

The process of laser ablation of poly(vinylidene fluoride) preliminary treated with γ -radiation is investigated. The main ablation parameters as well as characteristics of ablation plume and deposits are determined as function of dose of preliminary γ -irradiation. The data obtained allowed to refine the existing conception on laser ablation of polymers.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ УРАНА И АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

А.И. Комяк, Н.П. Вилейшикова, А.А. Зажогин, Е.В. Комяк

Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, zajogin_an@mail.ru

Методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы фотохимического образования нанокластеров комплексов четырех- и пятивалентного урана с органическими лигандами при светодиодном облучении (430-450 нм) растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне. Установлена возможность осаждения комплексов четырех- и пятивалентного урана из продуктов фотоконденсации ацетона на пористую поверхность оксидированного алюминия. При осаждении продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористую поверхность оксидированного алюминия образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры урана переменной валентности практически не растворимые в воде и водно-органических смесях. При нагревании подложки с осажденным пероксидом урана при температуре 400-450°C можно получить оксид урана типа $\beta\text{-UO}_3$, а температурах 500-600°C - различные формы U_3O_8 . Методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии (лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1) исследован процесс формирования активированной поверхности при воздействии мощных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность оксидированного алюминия. Показано, что управлять процессами плазмохимического образования оксидов урана можно, изменяя как плотность падающей энергии лазерного излучения, так и время задержки прихода второго сдвоенного лазерного импульса. При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, достигающая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5} - 10^{-8} с) в плазме и на поверхности твердого тела. Выбирая энергию импульсов и междимпульсный интервал