

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ СЛОЕВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПУТЕМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

П.Н. Гракович, Л.Ф. Иванов, Л.А. Калинин, Я.А. Ковалева,
В.М. Макаренко, В.Ю. Шумская, Е.М. Толстопятов

*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,
ул. Кирова 32А, 246050 Гомель, Беларусь, yara.kov@tut.by, viktorija-shumsk@mail.ru*

Проведена оценка физических характеристик лазерной абляции политетрафторэтилена в вакууме (средняя скорость потери массы, инкубационный период начала роста волокон, распределения частиц фторопласта по размерам и скоростям, скорость газа на срезе кратера, сила давления потока газа на подложку), а также параметры получаемых при этом пористых слоев (пористость, средний размер пор, удельная поверхность) при использовании CO₂-лазеров с непрерывным излучением с разной мощностью и плотностью мощности. Приведены опыт создания и применения волокнисто-пористого фторопласта «Грифтекс» в фильтрах для очистки газов, включая природный газ, синтез-газ, конденсат из углеводородов и сильных кислот, а также изделиях медицинского назначения.

Ключевые слова: политетрафторэтилен; лазерная абляция; температура; частицы; пористый слой; «Грифтекс».

FORMATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE POROUS LAYERS BY LASER ABLATION

Petr Grakovich, Leonid Ivanov, Leonid Kalinin, Yaraslava Kavaliova,
Vladimir Makarenko, Victoria Shumskaya, Evgeny Tolstopyatov

*V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus,
32A Kirov Str., 246050 Gomel, Belarus, yara.kov@tut.by, viktorija-shumsk@mail.ru*

The physical characteristics of laser ablation of polytetrafluoroethylene in vacuum (the average mass loss rate, the incubation period of the beginning of fiber growth, the size and velocity distribution of the fluoroplast particles, the gas velocity at the edge of the crater, the pressure force of the gas flow on the substrate), as well as the parameters of the resulting porous layers (porosity, average pore size, specific surface area) when using CO₂ lasers with continuous radiation with different power and power density are evaluated. The article presents the experience of creating and using the fiber-porous fluoroplast "Griftex" in filters for cleaning gases, including natural gas, synthesis gas, condensate from carbon monoxide and strong acids, as well as medical products.

Keywords: polytetrafluoroethylene; laserablation; temperature; porous layer; Griftex.

Введение

Обнаруженный ранее эффект аномально быстрого разложения политетрафторэтилена (ПТФЭ, Фторопласт-4, тефлон) под действием непрерывного излучения CO₂-лазера (длина волны 10.6 мкм) с выделением волокнистых частиц позволил создать новую технологию переработки ПТФЭ в уникальные пористые материалы [1]

Цель работы – определить интенсивность абляции, выход частиц, распределение их по скоростям и размерам, а также основные параметры получаемых пористых слоев: общая пористость, размер пор

(динамический).

Материалы и методы исследования

Абляция ПТФЭ марки Фторопласт-4 ГОСТ 10007 проводилась в вакуумных установках, предварительно откачанных до 0.01 Па. Средняя интенсивность излучения лазера составляла 50-500 Вт/см². Для изучения интенсивности абляции использована оригинальная методика с образца ПТФЭ с размещением на весах в вакуумной камере (рис. 1). Образец облучался сверху и весы одновременно регистрировали изменение массы образца и давление от выделяющейся из кратера

струи газа. Картины регистрации показаний датчика (рис. 3) получали путем модулирования лазерного излучения (5 с излучения, 5 с без излучения), из которой видно изменение процесса облучения.

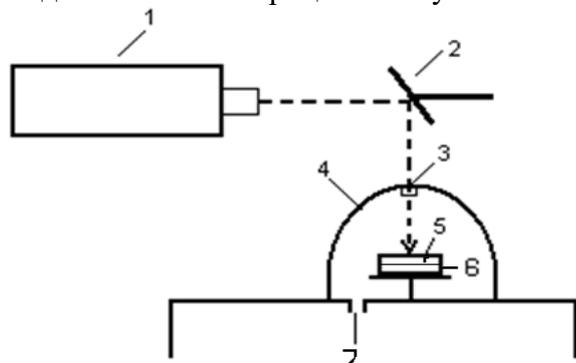


Рис. 1. Схема установки для лазерной абляции: 1 – CO₂-лазер; 2 – плоское зеркало; 3 – окно из NaCl; 4 – вакуумная камера; 5 – облучаемая мишень; 6 – весы; 7 – откачка

Fig. 1. Diagram of the laser ablation unit: 1 – CO₂ laser; 2 – flat mirror; 3 – NaCl window; 4 – vacuum chamber; 5 – irradiated target; 6 – scales; 7 – pumping

Для определения скорости частиц на пути газокпельного потока продуктов абляции устанавливались два быстро вращающиеся на общей оси диска (рис. 2), передний из которых имел отверстие. Пролетевшие через отверстие частицы осаждались на заднем диске, где, в последствии, фотографировались с использованием оптического микроскопа и фотокамеры.

Для исследования волокнисто-пористого материала использовали растворный электронный микроскоп VEGA II LSH («Tescan/Чехия»).

Распределение пор по размерам изучали с помощью газо-жидкостного порометра PorefluxTM 500, работающего по принципу вытеснения газо-жидкостной фазы. В качестве смачивающей жидкости используется PorefilTM с поверхностным натяжением 16 дин/см.

Результаты и их обсуждение

При облучении ПТФЭ излучением CO₂-лазера средней интенсивностью 50-80 Вт/см² в вакууме процесс разложения начинается не сразу (рис.3). На первом,

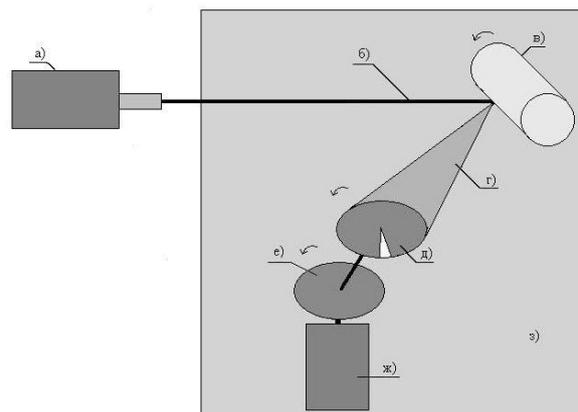


Рис. 2. Схема эксперимента: а) лазер; б) луч; в) мишень ПТФЭ; г) поток частиц ПТФЭ; д) диск с отверстием; е) диск с осажденными частицами; ж) электродвигатель; з) вакуумная камера

Fig. 2. Experimental scheme: a) laser; b) laser radiation; c) PTFE target; d) the flow of PTFE particles; e) disk with a hole; e) disk with deposited PTFE particles; g) disk motor; h) vacuum chamber

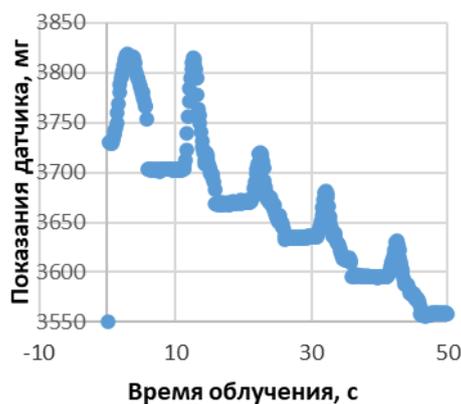


Рис. 3. Показания датчика при облучении ПТФЭ модулированным излучением (5 с облучение и 5 с пауза) CO₂-лазера с мощностью 30-40 Вт

инкубационном этапе, продолжающемся несколько секунд, происходит разогрев поверхностного слоя полимера до температуры около 800K [2].

Далее начинается деполимеризация ПТФЭ с выделением мономера тетрафторэтилена. Часть полимера, находящегося в вязко-текучем состоянии, выбрасывается из кратера в виде волокон, похожих на вату (рис. 4) и формирующей характерную корону.



Рис. 4. Образование «короны» из волокон ПТФЭ при воздействии на блок излучения лазера мощностью 30-40 Вт

Fig. 4. Formation of a "crown" from PTFE fibers when exposed to a laser beam with a power of 30-40 W

При мощности лазерного излучения 30-40 Вт скорость абляции составляет 8-11 мг/с, а развиваемая газовым потоком сила превышает 60-100 мН. Хорошо видимое на рис. 3 уменьшение пиков связано с образованием углубленного кратера и снижением интенсивности излучения из-за роста площади кратера.

При увеличении средней интенсивности излучения до 300-500 Вт/см² инкубационный период практически исчезает, а скорость абляции при использовании лазера мощностью 100-120 Вт увеличивается до 25-30 мг/с. Существенно изменяется процесс абляции - мощный поток мономера выносит часть полимера из кратера, образуя газокапельный поток из частиц разного размера. Доля частиц ПТФЭ при лазерной абляции достигает 35%.

На рис. 5 показана фотография части заднего диска устройства для измерения скорости полета частиц, на которой хорошо видно наличие частиц двух типов: крупных, размером в несколько сот мкм, представляющих собой преимущественно вытянутые тяжи расплава, и мелких, размером в несколько мкм и более округлой формы.

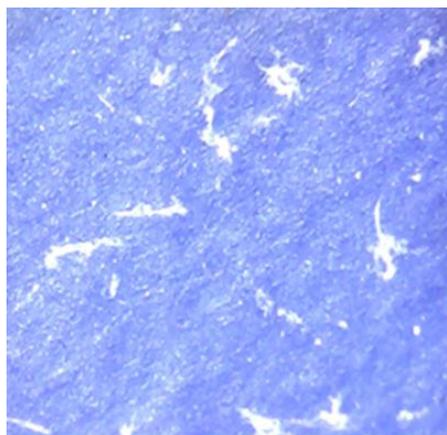


Рис. 5. Фотография осажденных частиц (3x3 мм)
Fig. 5. Photo of deposited particles (3x3 mm)

Образование вытянутых частиц возможно только при растягивании еще связанных со слоем полимера частиц газовым потоком.

На рис. 6 показана типичная фотография заднего диска устройства для измерения скорости полета частиц. Видно, что основная масса частиц имеет скорость 20-80 м/с, однако существует большое количество мелких частиц, летящих со скоростью 160-300 м/с и более. Очевидно, что скорость газа, исходящего из кратера, превышает скорость полета частиц и превышает скорость звука в воздухе.

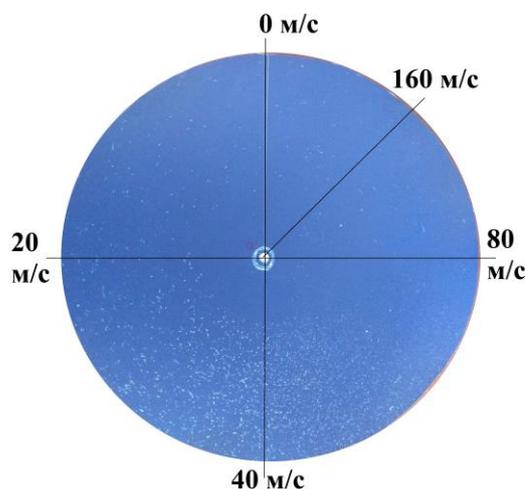


Рис. 6. Фотография диска с осажденными частицами
Fig. 6. Photo of a disk with deposited particles

Это хорошо коррелирует с оценкой скорости потока 20 мг/с тетрафторэтилена при давлении 100 Па и температуре 800 К,

выходящего из кратера площадью 10 мм^2 – 800 м/с .

Образующиеся в ходе лазерной абляции частицы могут быть осаждены на подложку, обладающую достаточной термостойкостью. Таким образом формируется пористый слой, похожий на войлок или фетр (рис. 7а, б). Хорошо видно, что материал состоит из волоконподобных образований микронных и субмикронных размеров, причем многие из них представляют собой пленки, а часть материала вспенена.

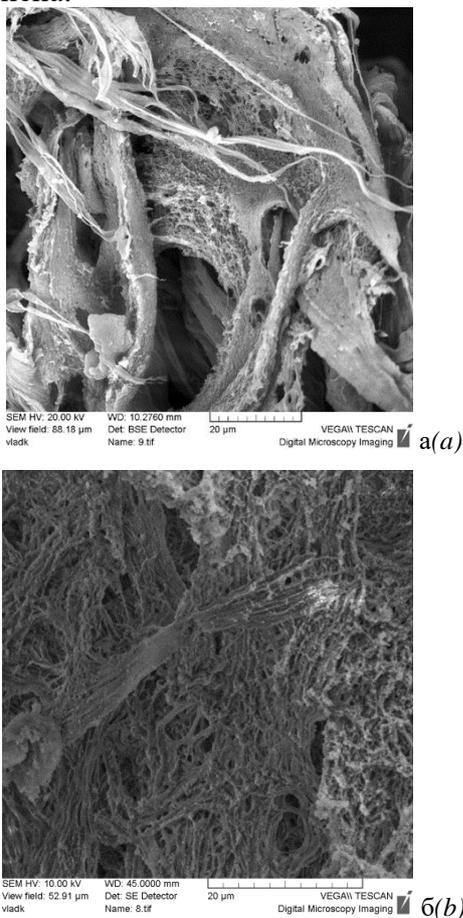


Рис. 7. РЭМ изображение образца ПТФЭ после лазерной абляции: а – образец 1; б – образец 2
 Fig. 7. SEM image of PTFE sample after laser ablation: a – sample 1; b – sample 2

При толщине слоя материала в 2-3 мм он имеет общую пористость около 85%. Удельная площадь поверхности достигает $3-8 \text{ м}^2/\text{г}$. Для полимерных материалов это очень большая величина, особенно учитывая высокую плотность ПТФЭ ($2.13-2.20 \text{ г/см}^3$ против, например, $0.92-0.93$ у

полипропилена). Так, у полипропиленовых волокон диаметром около 20 мкм она составляет порядка $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$. Волокнистый материал из цилиндрических волокон из ПТФЭ с удельной площадью поверхности $3-8 \text{ м}^2/\text{г}$ должен диаметр волокон $0.2-0.3 \text{ мкм}$.

Полученный методом лазерной абляции ПТФЭ волокнисто-пористый материал толщиной 2-3 мм имеет средний размер пор около 20 мкм (рис. 8), диаметр максимальной поры около 100 мкм , а наименьшей - около 13 мкм . Он обладает высокой гидрофобностью - угол смачивания водой составляет $142-145^\circ$, за счет «эффекта лотоса» [3]. Волокнисто-пористый фторопластовый материал, получаемый методом лазерной абляции, сохраняет практически все свойства исходного полимера, включая уникальную химическую стойкость, широкий (-150)-($+250$) $^\circ\text{C}$ диапазон рабочих температур, высокие диэлектрические характеристики.

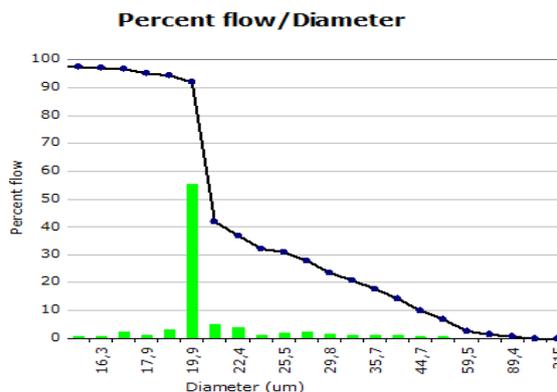


Рис. 8. Распределение пор по размерам в волокнисто-пористом материале, полученном методом лазерной абляции ПТФЭ
 Fig. 8. Pore size distribution in fiber-porous material obtained by laser ablation of PTFE

Применение

Благодаря высокой пористости и развитой поверхности волокнисто-пористый материал, получаемый лазерной абляцией ПТФЭ (торговая марка «Грифтекс»), широко используется для изготовления высокоэффективных фильтров серии «Гриф». Они предназначены для сепарации аэрозолей из полярных и неполярных

жидкостей в различных газах. Установки «Гриф-Алмаз» и «Гриф-Бриллиант» более 20 лет используются на Смоленском и Гомельском заводах «Кристалл» для промывки алмазных заготовок и бриллиантов в кипящих кислотах. Фильтры «Гриф» используются для очистки синтез-газа на НПЗ в Мозыре, Кременчуге и Баку. Большое количество фильтров с рабочим слоем из «Грифтекс» поставлено на предприятии ОАО «Газпром», ПО «Беларусьнефть» (г. Речица) очищается на фильтрах «Гриф-Р». Фильтры «Гриф» используются для очистки топливного газа в газотурбинных двигателях ТЭС и автомобильных газовых заправочных станциях. Перспективно применение материала «Грифтекс» в медицине: в качестве хирургического имплантата, например, для пластики мягких тканей [4], сорбционно-дренажных устройствах и обтюляторах кишечника.

Заключение

Лазерная абляция ПТФЭ является интересным объектом для изучения и позволяет разработать новую технологию переработки фторопласта-4, продуктом которой являются материалы с уникальными свойствами, которые имеют широкие перспективы промышленного использования.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проектов БРФФИ №Т21КОВИД-023 и ГПНИ 4.4.2 НИР 3.

Библиографические ссылки

1. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Пантелеев П.В. От идеи к наукоемкому товару. *Вестник Белнефтехима* 2011; (12): 52 - 57
2. Гракович П. Н., Иванов Л. Ф., Калинин Л. А., Рябченко И. Л., Толстопятов Е. М., Красовский А. М. Лазерная абляция политетрафторэтилена. *Российский химический журнал (журнал российского химического общества имени Менделеева)* 2008; (3): 97-105
3. Бойнович Л.Б., Бузник В.М., Гракович П.Н., Грязнов В.И., Пашинин А.С., Юрков Г.Ю. Создание и модифицирование супергидрофобных материалов на основе волокнистого политетрафторэтилена. *Доклады Академии наук* 2015; 462(4): 431
4. Кудло В.В., Жук И.Г., Цыдик И.С, Гракович П.Н. Белорусские фторполимеры для реконструкционной и пластической хирургии. Гродно, 2019. 187 с.

References

1. Grakovich P.N., Ivanov L.F., Panteleev P.V. Ot idei k naukoemkomu tovaru. *Vestnik Belneftshima* 2011; (12): 52-57. (In Russian).
2. Grakovich P.N., Ivanov L.F., Kalinin L.A., Rjabchenko I.L., Tolstopjatov E.M., Krasovskij A.M. Lazernaja abljacija politetrafortjetilena. *Rossijskij himicheskij zhurnal (zhurnal rossijskogo himicheskogo obshhestva imeni Mendeleeva)* 2008; (3): 97-105. (In Russian).
3. Bojnovich L.B., Buznik V.M., Grakovich P.N., Grjaznov V.I., Pashinin A.S., Jurkov G.Ju. Sozdanie i modifitsirovanie supergidrofobnyh materialov na osnove voloknistogo politetrafortjetilena. *Doklady Akademii nauk* 2015; 462 (4): 431 (In Russian).
4. Kudlo V.V., Zhuk I.G., Cydik I.S, Grakovich P.N. Belorusskie ftopolimery dlja rekonstrukci-onnoj i plasticheskoy hirurgii. Grodno, 2019. 187 p. (In Russian).