

## ВЛИЯНИЕ ГАММА – ОБЛУЧЕНИЯ НА ЛАЗЕРНУЮ АБЛЯЦИЮ ПОЛИКЕТОНА

О.Н. Голодков<sup>1)</sup>, Ю.А. Ольхов<sup>1)</sup>, С.Р. Аллаяров<sup>1)</sup>, П.Н. Гракович<sup>2)</sup>,  
Г.П. Белов<sup>1)</sup>, Л.Ф. Иванов<sup>2)</sup>, Л.А. Калинин<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432, Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1, e-mail: sadush@icp.ac.ru

<sup>2)</sup>Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси  
246050, Гомель, Беларусь, ул. Кирова, 32а, e-mail: gran@rambler.ru

Впервые исследовано воздействие лазерного излучения в вакууме на поверхность пластины из поликетона (чередующегося тройного сополимера этилена, пропилена и монооксида углерода - ПОК). Предварительное  $\gamma$  – облучение ПОК до 100 кГр повышает скорость лазерной абляции ПОК. Установлено, что под действием лазерного луча происходит разогрев поверхности пластины, её расплавление и формирование поверхности с характерным микрорельефом - кратер, из него в абляционном факеле вместе с газовым потоком выносятся продукты, которые, оседая на поверхности вне зоны лазерного излучения, образуют покрытие с химическим составом, близким к составу исходного ПОК. Вокруг кратера нарастает кольцо из расплавленного ПОК. Температура плавления кристаллической модификации (377 К), молекулярного течения (427 К) и молекулярная масса покрытия (25560) намного ниже, чем у исходного ПОК (соответственно 464 К, 477 К, 159200), что свидетельствует о деструкции цепи ПОК под лучом лазера.

### Введение

Воздействие лазерного излучения на полимерные материалы интенсивно изучается в последние годы. Основными используемыми и перспективными применениями результатов этих исследований являются: модифицирование поверхностей с целью применения полимеров в процессах получения многослойных покрытий, окрашивания, склеивания; лазерное травление для формирования регулярного микрорельефа масок для интегральных микросхем и миниатюрных оптических приборов; нанесение тонких плёнок абляционным методом. В ряде случаев полимеры для лазерной абляции синтезируются специально, чтобы достичь требуемых свойств или проверить разработанные модели. Но в основном используются серийные полимеры, причем наиболее перспективны термостойкие полимеры.

Одним из таких полимеров является чередующийся тройной сополимер пропилена, этилена и монооксида углерода (ПОК), обладающий высокой термостойкостью и химической инертностью. Нагрев полимеров под действием лазерного излучения приводит к значительным изменениям молекулярно-топологической структуры облучаемого полимера, которая определяется методом термомеханической спектрометрии (ТМС) [1]. Поведение ПОК под действием лазерного излучения в литературе не описано.

Целью настоящей работы является исследование процесса лазерной абляции ПОК под действием непрерывного лазера CO<sub>2</sub> и влияние на этот процесс предварительного  $\gamma$  – облучения сополимера. В экспериментах при изготовлении пластинок ПОК были использованы цилиндрические гранулы ПОК диаметром 3 мм марки «Carilon D26HM100» (фирмы Shell Chemical Co.) и пресс, снабженный электрообогреваемыми плитами. Эксперименты по абляции проводились на вакуумной установке [1]. Молекулярно-релаксационные параметры облучённого ПОК исследовались ТМС [1]. Инфракрасные спектры

отражения регистрировали на приборе Perkin Elmer FT-IR. Покрытия, получаемые при конденсации газокapельного факела продуктов лазерной абляции на поверхности алюминиевой фольги, изучались методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе VEGA II LSH. Предварительно образцы металлизировались по стандартной методике. Облучение  $\gamma$  – лучами <sup>60</sup>Со проводилось на установке «Гамма-100» при мощности дозы облучения 0.15 Гр/сек.

### Основная часть

По внешним проявлениям развитие процесса лазерного воздействия на ПОК происходит следующим образом. Вначале, при воздействии лазерного луча, происходит разогрев поверхностного слоя мишени с его расплавлением. Затем начинается вытравливание участков, находящихся под пучком лазера, и формируется характерный микрорельеф поверхности (рис. 1). Вокруг кратера, образующегося при абляции ПОК, нарастает кольцо из расплавленного ПОК (рис. 1а) внутри которого по всей площади абляции прорываются потоки горячего газа, которые после выключения лазера выделяются в виде газовых пузырей внутри застывшего расплава ПОК (рис. 1б). Состояние застывшего расплава ПОК в виде пены указывает на то, что газ истекает не только из поверхности зоны облучения, а из внутренних точек поверхностного слоя, распределённых случайным образом, и образует отдельные пузырьки. При увеличении продолжительности воздействия лазера увеличивается высота кольца, нарастающего вокруг кратера, и углубляется кратер. На снимках кратера иногда заметны кусочки слегка переплетающихся между собой длинных фрагментов ПОК типа волокон (рис. 1в). Характерно, что кратер и расплав вокруг него имеют слегка желтый цвет, т.е. заметной карбонизации макромолекул не происходит. Следовательно, под лучом лазера, в основном, наблюдается деструкция основной цепи макро-

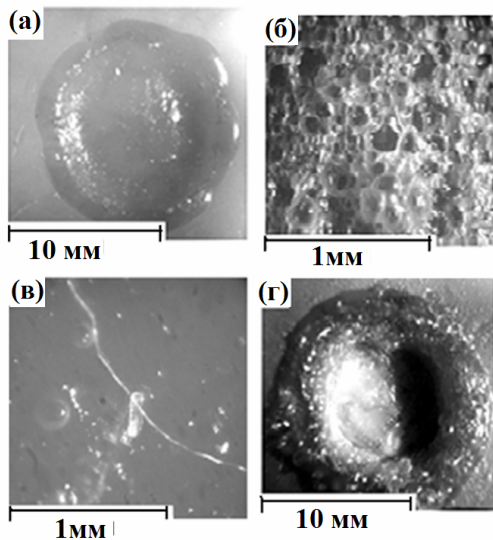


Рис. 1. Фотоснимки поверхности образцов, образующейся при облучении лазером исходной (а, б, в,) и предварительно  $\gamma$  – облученной пластинке ПОК (г). Доза предварительного  $\gamma$  – облучения 860 кГр при 300 К. Время облучения лазером 3 сек. На рисунке представлены детали кратера: общий вид (а, г), дно (б), иногда наблюдаемые волокнообразные образования ПОК (в)

молекул. Образованные в результате диссоциации фрагменты макромолекул приобретают способность к испарению, в результате чего образуется абляционный факел. Вместе с газовым потоком уносятся продукты абляции, которые, оседая на поверхности, установленной перед абляционным факелом, образуют покрытие. Внешне они представляют собой слой белого порошка, в той или иной мере припеченного к подложке – алюминиевой фольге.

При сравнении полос поглощения на ИК – спектрах исходного ПОК и покрытия, сформированного при его лазерной абляции, новых полос не обнаружено. Анализ показал их тождественность между собой и известной структурой макромолекул чередующегося тройного сополимера СО, этилена и пропилена.

На рис. 2 приведены картинки РЭМ покрытия, сформированного из потока продуктов абляционного факела. На них видны агрегаты сложной формы и строения, а также подстилающая пленка (рис. 2а). Крупные капли, как правило, полые внутри. Очень характерный для них снимок - вскрытая капля (рис. 2б). Она большого размера (~300 мкм), полая, с весьма тонкими стенками и, скорее всего, лопнула во время удара. При ударе о подложку образовался ободок шириной примерно 20 мкм. Еще одна полая капля (рис. 2в) прилетела на поверхность заметно позднее, чем предыдущая вскрытая капля. Она лежит на других каплях и имеет на своей поверхности существенно меньше мелких капель. На снимках покрытия видно, что кроме крупных капель присутствуют и мелкие агрегаты, а также пленка (рис. 2г). На подстилающей пленке шириной больше 1 мкм видны

одномерные частицы неправильной формы (около 0.1 мкм). Одномерность и подобность частиц говорит, скорее всего, об их формировании из более мелких частиц – олигомерных фрагментов макромолекул. Материал покрытия при царапании (рис. 2г) ведет себя подобно парафину, что, скорее всего, связано с невысокой молекулярной массой.

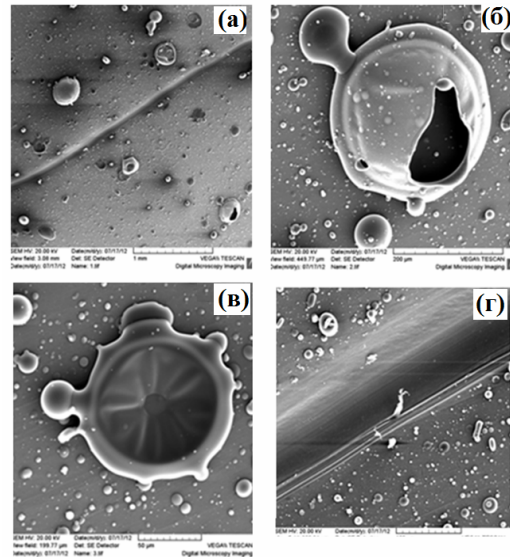


Рис. 2. Картинки РЭМ покрытия, сформированного из факела продуктов лазерной абляции ПОК. В снимке а и г видны следы царапины иглой

В зависимости от химического состава и физического состояния полимера, предварительное  $\gamma$  – облучение может ускорять лазерную абляцию политетрафторэтилена [1] или замедлять процесс абляции поливинилиденфторида. Предварительное  $\gamma$  – облучение дозой до 100 кГр приводит к повышению скорости лазерной абляции ПОК (рис. 3). При этом, скорость потери веса предварительно  $\gamma$  – облученного сополимера выше, чем в исходном сополимере. На кривых влияния дозы  $\gamma$  – облучения на температуру стеклования доли кристаллической фазы и молекулярных масс ПОК [2] существенные изменения наблюдаются при дозах до 100 кГр, характерных для повышения скорости распада ПОК под лазером (рис. 3). Кроме того, при сравнении картинок лазерной абляции ПОК (рис. 1а) и его  $\gamma$  – облученного аналога (рис. 1г) легко заметить, что в предварительно  $\gamma$  – облученных образцах наблюдается более эффективное образование кратера и высокая скорость его углубления под лучом лазера. На ТМК покрытия, образующегося из вылетающих из кратера осколков полимера при их осаждении на поверхности, находящегося вне зоны облучения лазером, также как и на ТМК исходного ПОК, регистрируется аморфно- кристаллическая структура, в которой сформированы аморфный и кристаллический блоки.

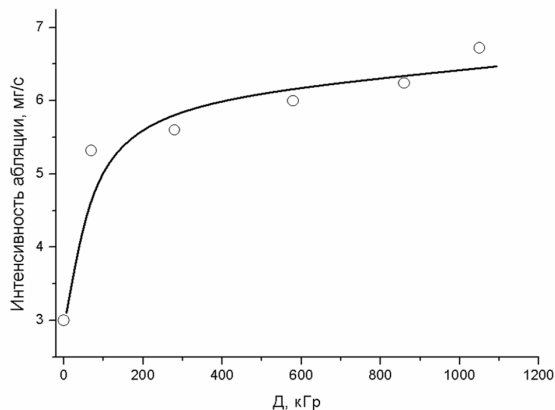


Рис. 3. Зависимость средней (за 25 сек.) интенсивности абляции ПОК вызванной излучением лазера от дозы предварительного  $\gamma$  - облучения

При образовании покрытия псевдосетчатая структура аморфного блока ПОК претерпевает заметные изменения: почти в 5 раз уменьшается количественное содержание межузловых цепей ее составляющих и во столько раз снижается их молекулярная масса. Снижается подвижность и растет жесткость цепи. Хотя молекулярное течение покрытия наступает, как и в случае исходного ПОК, после завершения плавления кристаллической фракции, однако, оно сильно снижается после облучения лазером. Молекулярная масса покрытия ниже, чем у ПОК, что свидетельствует о заметной деструкции ПОК под действием лазера при образовании покрытия.

### Заключение

При воздействии лазерного луча на чередующийся сополимер СО, этилена и монооксида углерода, разогрев поверхности

пластины сополимера сопровождается ее расплавлением и формированием кратера, в абляционном факеле которого вместе с газовым потоком уносятся продукты, оседающие вне зоны лазерного излучения в виде слоя покрытия, химический состав которого аналогичен составу исходного сополимера. Материал покрытия, с одной стороны, обладает большей кристалличностью, температурой стеклования и свободным объемом, чем исходный ПОК, что свидетельствует о жесткости его цепи, с другой стороны, температура плавления его кристаллической модификации, его молекулярное течение и молекулярная масса намного ниже, чем у исходного ПОК, что свидетельствует о деструкции цепи ПОК.

Уникальным явлением процесса лазерной абляции ПОК является массовое образование полых каплей расплава. Создается впечатление, что большинство капель диаметром более 100 мкм полые. При этом толщина стенки, по крайней мере, для отдельных сфер, может составлять всего несколько микрометров, по крайней мере, не более до 10% диаметра. Массовое образование таких полых сфер не наблюдается на других полимерах и в других подобных процессах и требует специального объяснения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №12-00-265), программы №8 ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиозэкологической безопасности».

### Список литературы

1. Ольхов Ю.А., Аллаярлов С.Р., Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Калинин Л.А., Добровольский Ю.А., Диксон Д.А. // Химия высоких энергий. - 2010. - 44. - С. 65.
2. Ольхов Ю.А., Аллаярлов С.Р., Белов Г.П. // Химия высоких энергий. - 2012. - 46. - С. 192.

## THE EFFECT OF GAMMA - IRRADIATION ON LASER ABLATION OF POLYKETONE

O. Golodkov<sup>1</sup>, Yu. Ol'khov<sup>1</sup>, S. Allayarov<sup>1</sup>, P. Grakovich<sup>2</sup>,  
G. Belov<sup>1</sup>, L. Ivanov<sup>2</sup>, L. Kalinin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia, E-mail: sadush@icp.ac.ru

<sup>2</sup>Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems, National Academy of Sciences of Belarus  
ul. Kirova 32a, Gomel, 246050 Belarus, e-mail: grapn@rambler.ru

Results of a pioneering study of the effect of laser radiation in vacuum on the surface of a polyketone (alternating terpolymer of ethylene, propylene, and carbon monoxide, POK) plate are presented. The preliminary irradiation of POK to a dose of 100 kGy enhances its laser ablation rate. It has been found that laser beam irradiation leads to the surface heating of the plate, its melting, and the formation of a characteristic surface microrelief, an ablation crater, from which the gas flow of the ablation plume carries away products that are deposited on surfaces outside the laser beam area to form a coating with a chemical composition close to that of the substrate POK. A rim grows from molten POK around the crater. The melting point of the crystalline modification (377 K), the molecular flow temperature (427 K), and the molecular weight of the coating (25 560) are much lower than those of the initial POK (464 K, 477 K, and 159200, respectively), thereby indicating laser - induced chain degradation of POK.