



**ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА:
*Физика процесса, свойства продуктов и их применение***

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



ИММС НАН Беларуси - Ведущий научный центр Беларуси в области полимерных материалов и трения

*Директор Института д.т.н., проф.
член-корреспондент НАН Беларуси
Григорьев Андрей Яковлевич*



- 5 научных отделов
- Редакция научных журналов:
 - «Трение и износ» и его английская версия «Journal of friction and Wear» (изд. в США фирмой «Allerton Press, Inc.»), импакт-фактор РИНЦ в 2021 составил 0,909, в Scopus в 2022 – 0,38, Q3.
 - «Полимерные материалы и технологии» (импакт-фактор за 2021 г. – 0,179)
- Совет по защите докторских и кандидатских диссертаций по специальностям:
 - Физика конденсированного состояния;
 - Материаловедение (машиностроение);
 - Трение и износ в машинах.



Содержание

- 1. Мотивация к использованию лазерной абляции (ЛА) в ИММС АН БССР (1979 г)**
- 2. Оборудование, аппаратура**
- 3. Аномальный процесс ЛА политетрафторэтилена (ПТФЭ), сравнение с пиролитической абляцией**
- 4. Модель лазерной деструкции ПТФЭ, особенности его терморазложения ИК лазерным излучением**
- 5. Продукты абляции ПТФЭ излучением СО₂ лазера (ТФЭ, волокна, фетр,**
- 6. Некоторые свойства продуктов абляции ПТФЭ**
- 7. Факторы влияния на процесс ЛА ПТФЭ**
- 8. Применение продуктов ЛА ПТФЭ**



Краткая история исследований.

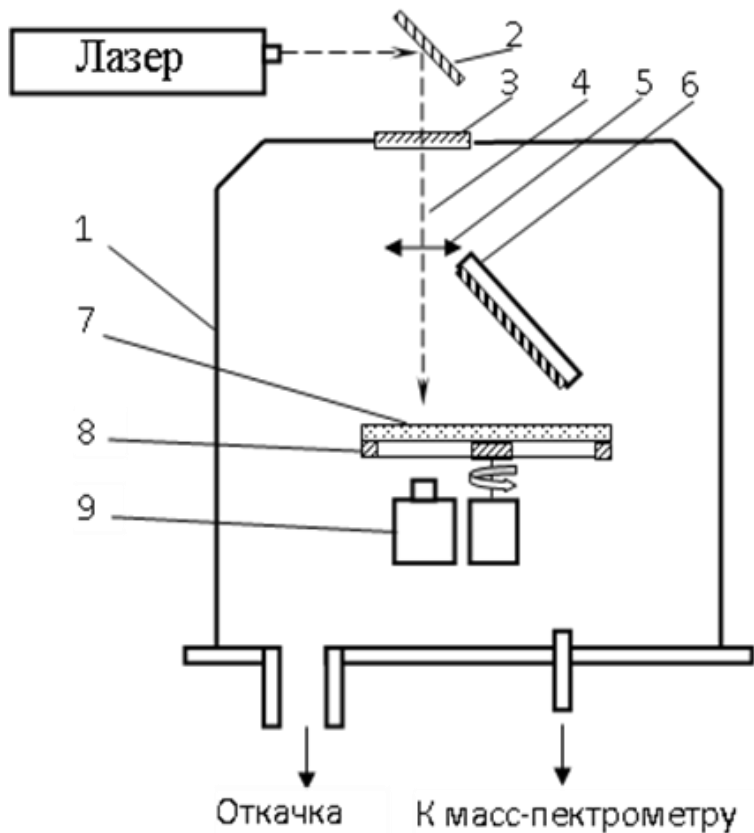
Мотивация к использованию лазерного излучения для абляции полимеров

- 1. До 1978 г. – работы по получению полимерных покрытий в вакууме абляцией из нагреваемого тигля;***
- 2. 1978 – 1982 – работы по получению полимерных покрытий в вакууме абляцией электронным лучом;***
- 3. С 1979 г. – работы по абляции полимеров непрерывным излучением CO₂ лазера (10,6 мкм) в вакууме.***



Оборудование

ВУП-4



- 1 – вакуумная камера, 2 – зеркало,
3 – окно ввода излучения в камеру,
5 – фокусирующая оптическая система,
6 – держатель покрываемого объекта,
7 – мишень, 8 – держатель мишени,
9 – датчик измерителя мощности
лазерного излучения ТИ-3

Лазер	Длина волны излучения, мкм	Мощность излучения, Вт	Диаметр луча, мм
ЛГ-22	10,6	35...42	7...8
ЛГ-25, ЛГН-703	10,6	37...49	8...10
ЛТН-101	1,06	0...70	5...6



Аномальная абляция ПТФЭ лазерным излучением

- 1. Высокая скорость абляции при относительно низкой температуре, в сравнении с пиролизической;***
- 2. Образование только газообразной фракции (ТФЭ 97...80 %, остальное C_3F_8). Вторичное покрытие не образуется ни при каких интенсивностях ЛИ !!!;***
- 3. Образование волокон в кратере абляции, количество которых зависит от партии полимера;***
- 4. При повторной ЛА собранных волокон образуется тонкое покрытие на подложке, ИК спектр которого идентичен исходному ПТФЭ.***



Видео абляции ПТФЭ лазерным излучением





Условия образования волокон

- 1. Достаточная глубина проникновения лазерного излучения в полимер***
- 2. Локализация процесса деструкции / газообразования в отдельных центрах в объёме расплава полимера***
- 3. Оптимальное соотношение интенсивности газообразования и поверхностных, реологических характеристик расплава***

$$l = \frac{3\eta}{2\sigma} vd$$

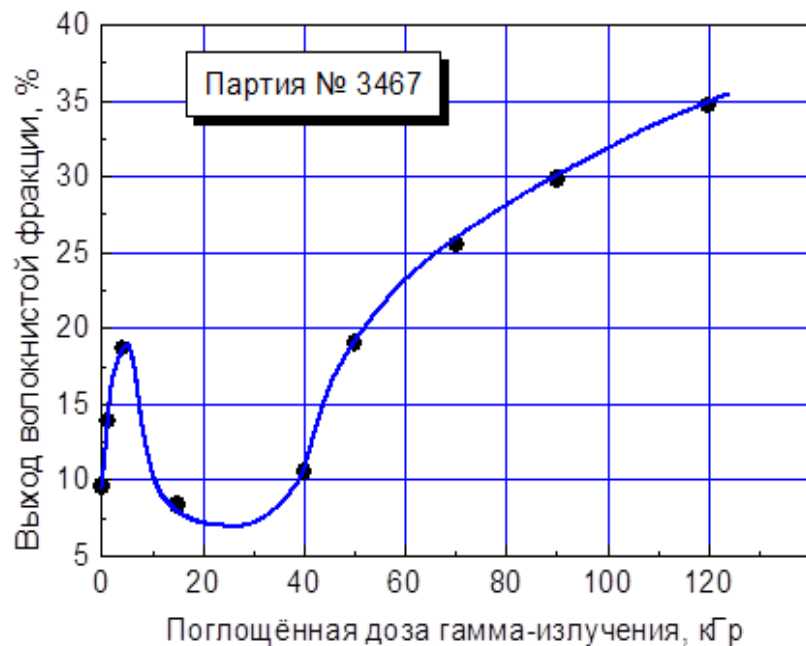
l - длина волокна, ***η*** - вязкость расплава, ***σ*** - поверхностное натяжение расплава.

ПТФЭ – идеальный волокнообразующий полимер!



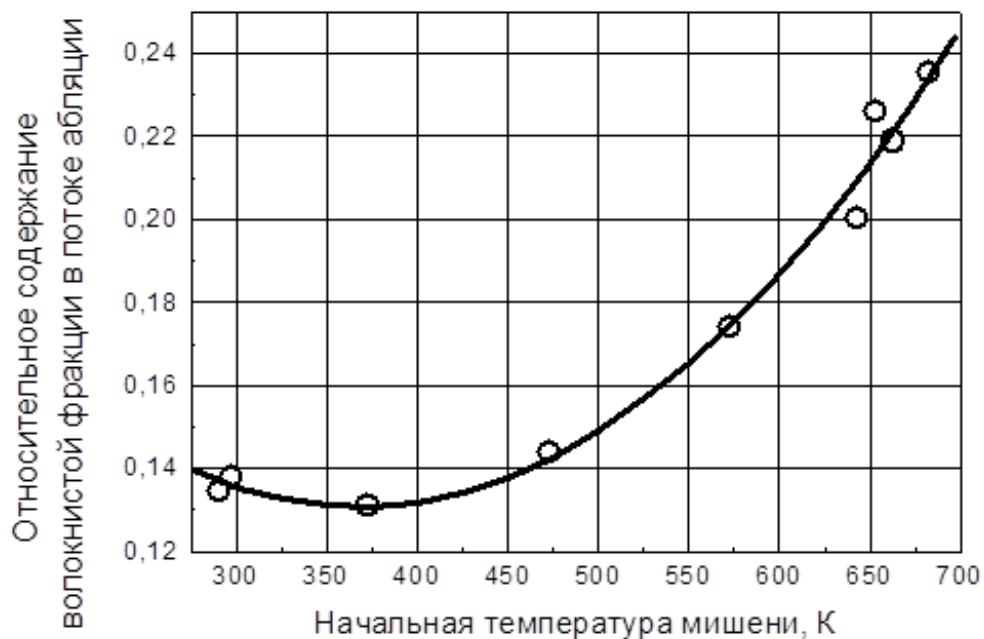
Факторы влияния на выход волокон

Доза ионизирующей радиации



Зависимость выхода микроволокнистой фракции продуктов абляции ПТФЭ от дозы предварительного гамма-облучения

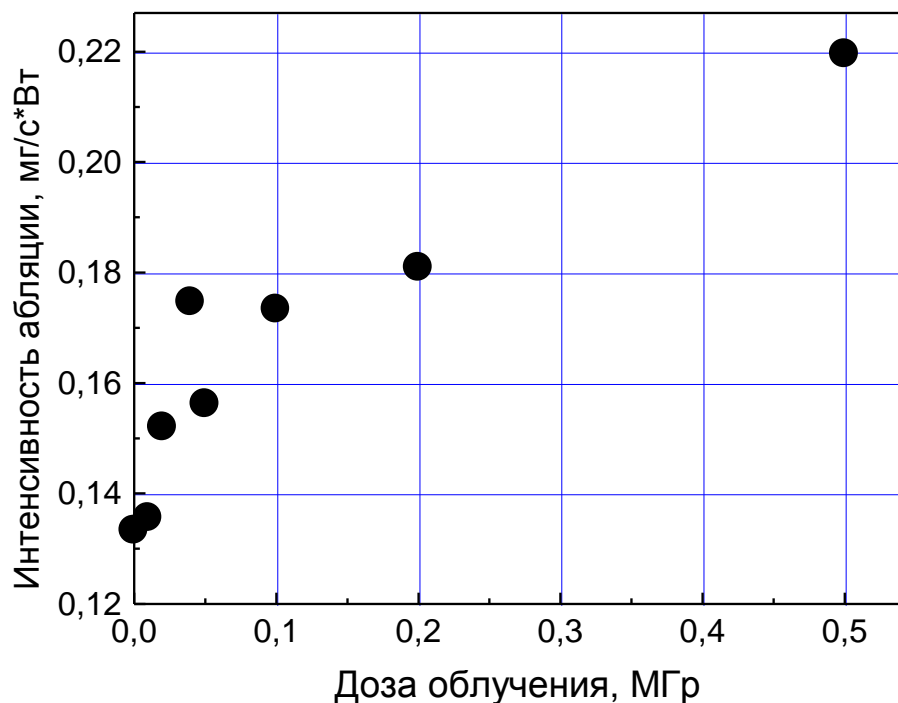
Начальная температура мишени



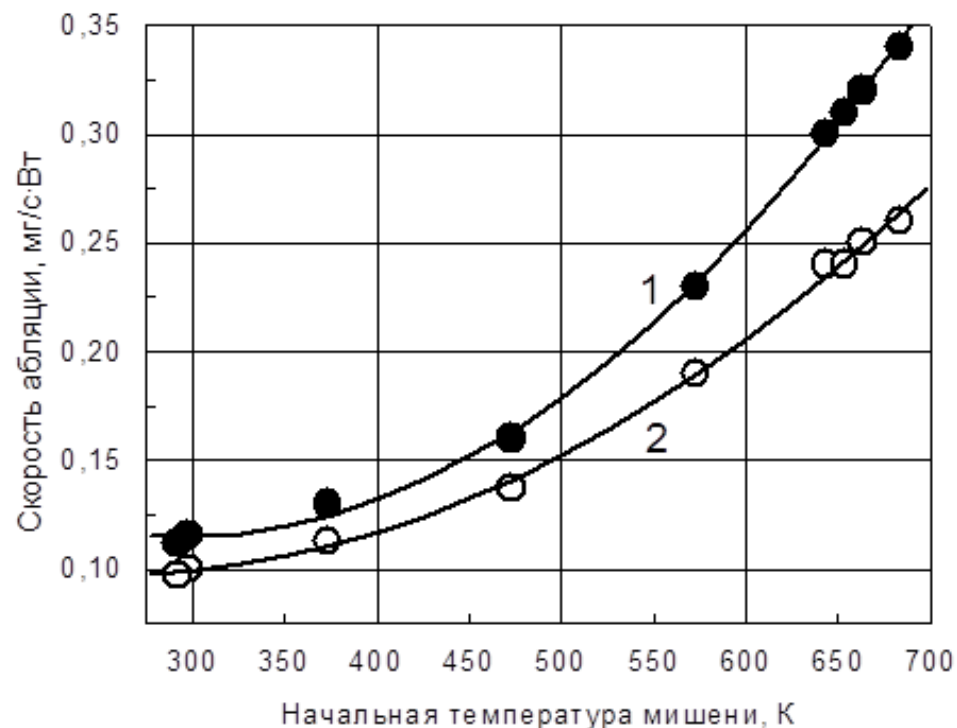


Факторы влияния на скорость абляции

Доза ионизирующей радиации

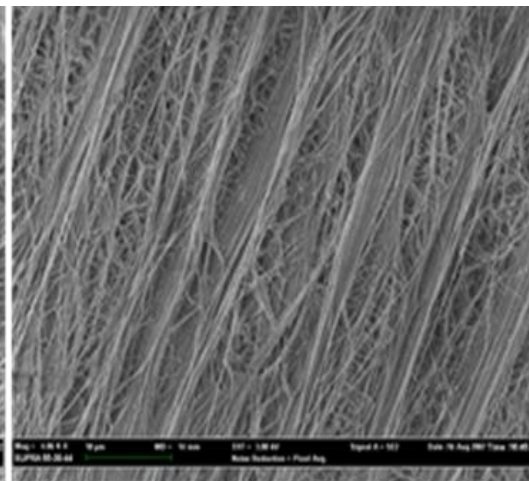
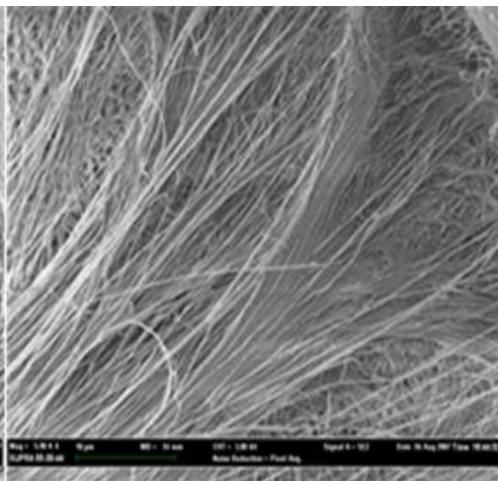


Начальная температура мишени

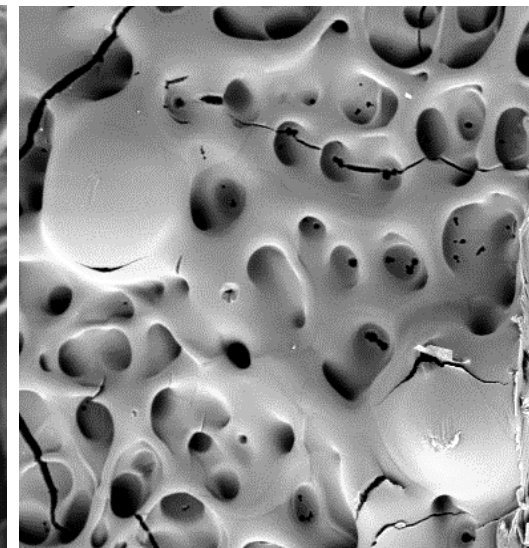
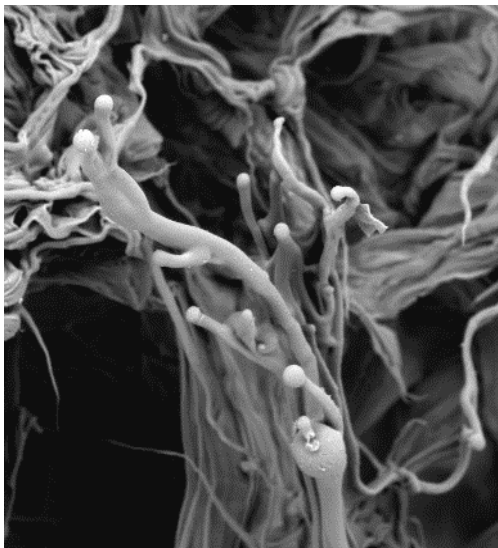
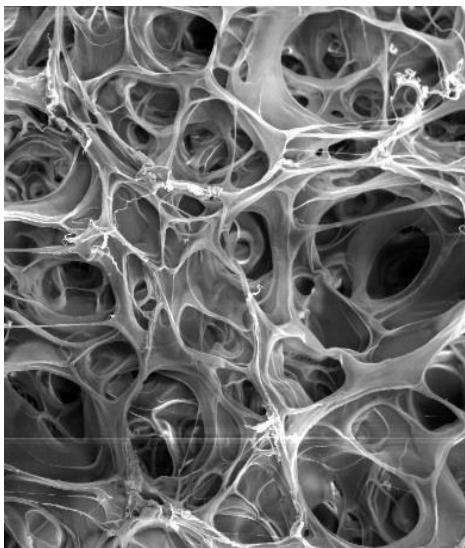




Поверхность кратера абляции



*Начальная
стадия*

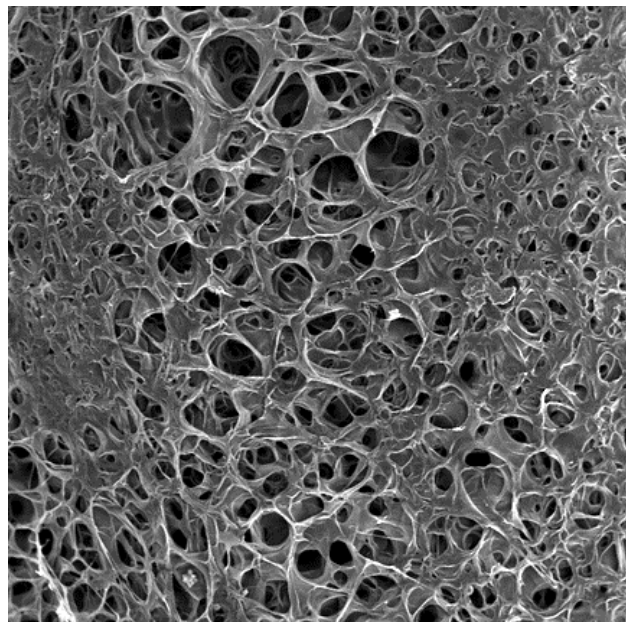


*Стадия
развитой
абляции*

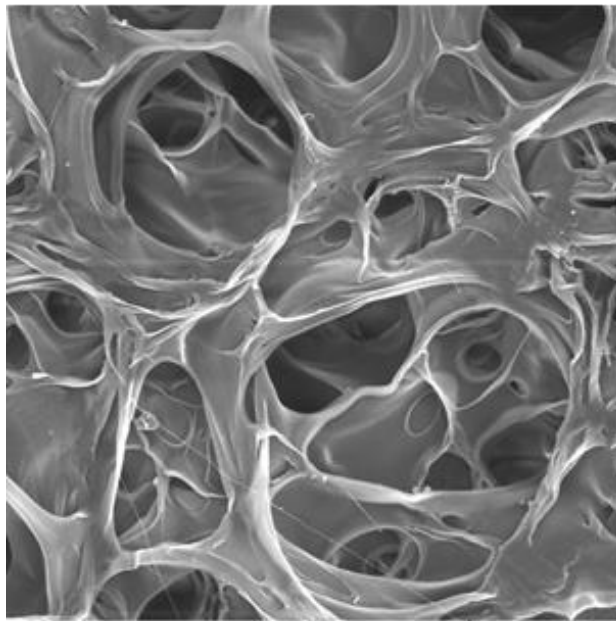


Поверхность кратера абляции

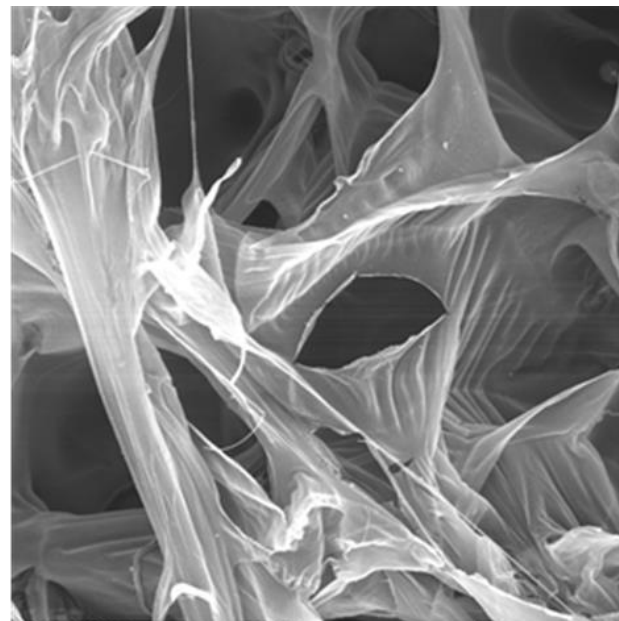
Стадия развитой абляции



SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 06/15/11
View field: 1.98 mm Det: SE Detector
Date(m/d/y): 06/15/11 Name: 1.tif
500 μ m VEGA\ TESCAN
Digital Microscopy Imaging



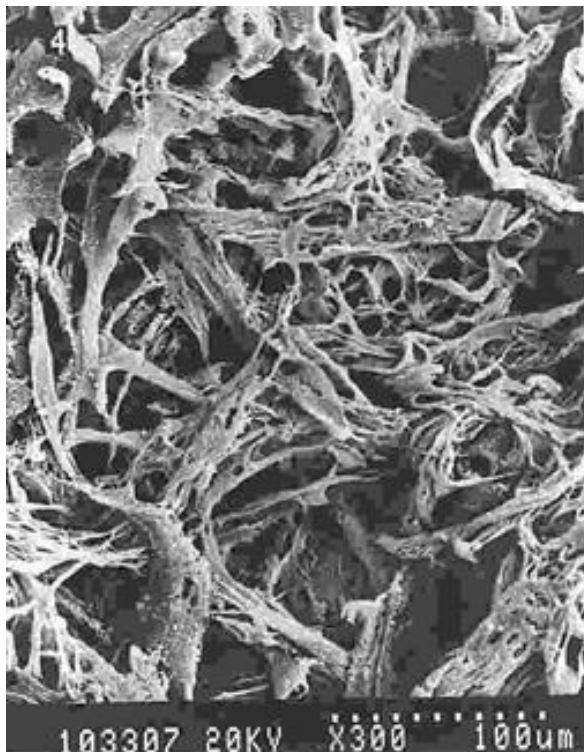
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 06/15/11
View field: 396.80 μ m Det: SE Detector
Date(m/d/y): 06/15/11 Name: 2.tif
100 μ m VEGA\ TESCAN
Digital Microscopy Imaging



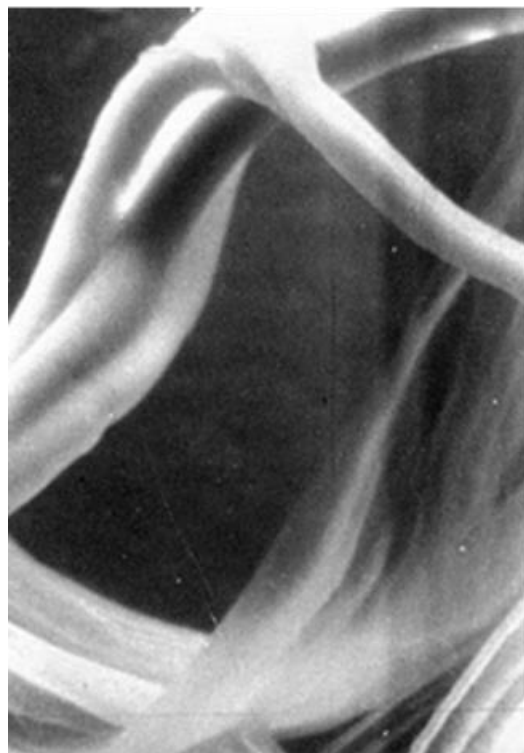
SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 06/15/11
View field: 396.80 μ m Det: SE Detector
Date(m/d/y): 06/15/11 Name: 2.tif
100 μ m VEGA\ TESCAN
Digital Microscopy Imaging



Волокнисто-пористые материалы – продукты ЛА



Фетр



*Отдельное
волокно ваты*



Вата на мишени



Верхний слой кратера абляции



Стадия развитой ЛА

Поперечный срез кратера

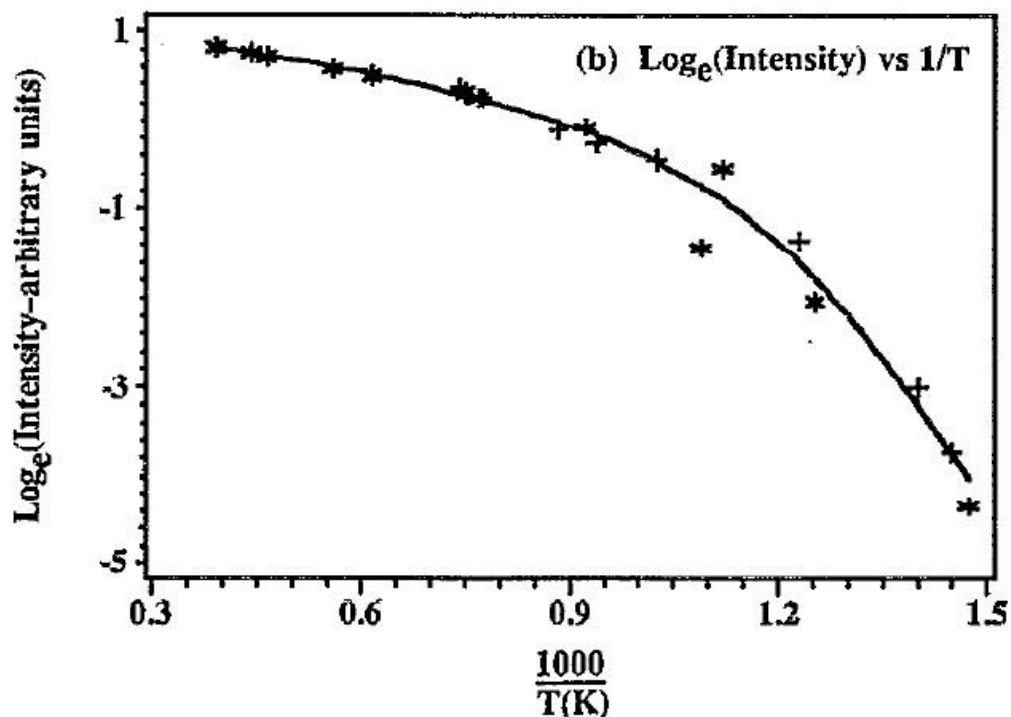
*Толщина вспененного слоя
> 600 мкм*



Модель ЛА ПТФЭ

J.T. Dickinson et al./ J.Appl.Phys. 74 (7), 1993

Импульсный лазер с длиной волны излучения 248 нм



Времяпролётный МС, 100 а.е.м

$E_a \neq \text{const} \neq 80,5$ ккал/моль

E_a vary $\approx 0,9$ эВ (low T), $\approx 0,2$ эВ (high T)

$$I(T) = A \cdot \ln(1 + B \cdot T \cdot \exp(-E_t / kT))$$

Взаимосвязь температуры и скорости абляции

J.T. Dickinson et al./ J.Appl.Phys. 74 (7), 1993



Волокнистые продукты ЛА



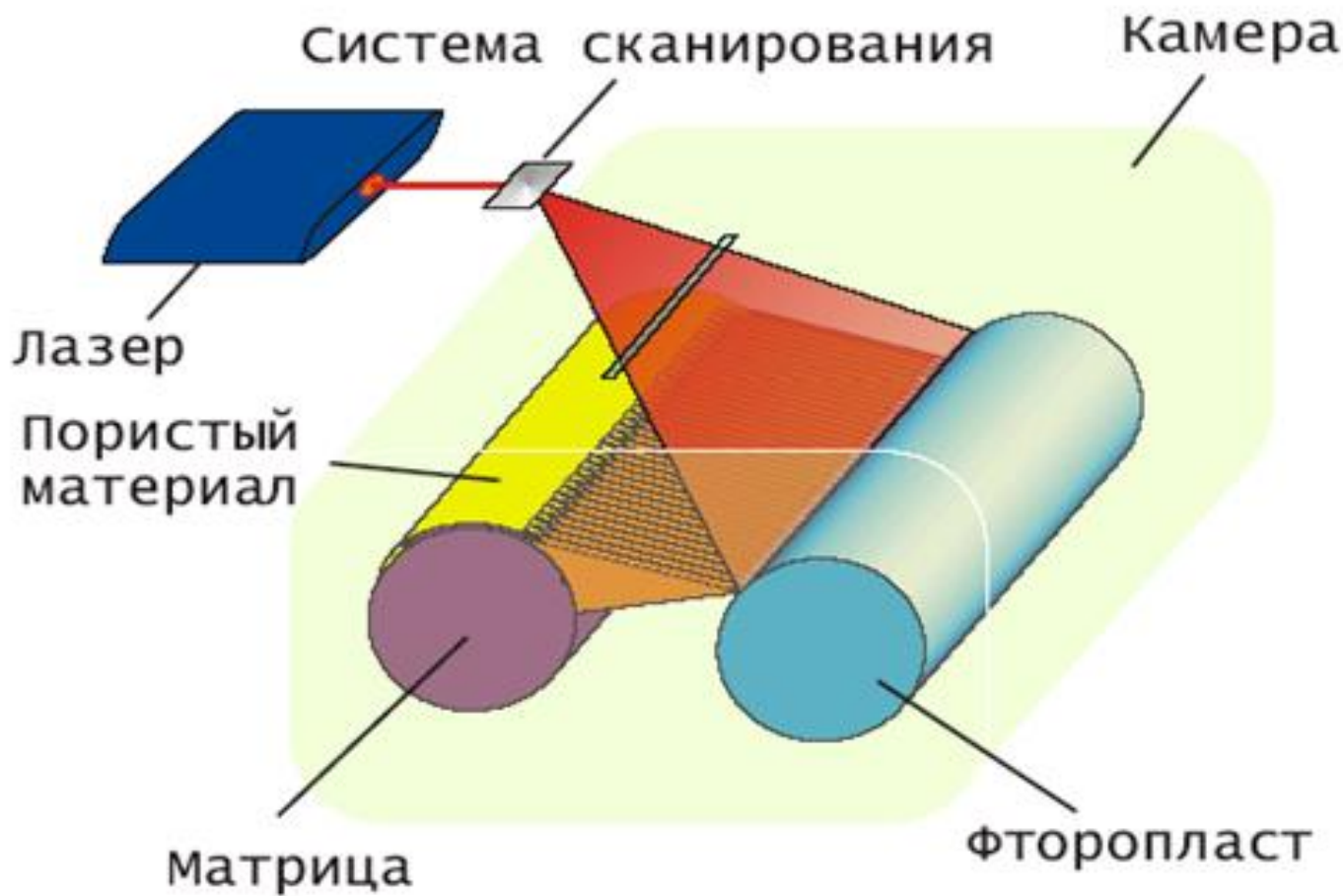
Вата, перфорированная лента



Фетр



Схема получения волокнистых продуктов ЛА ПТФЭ

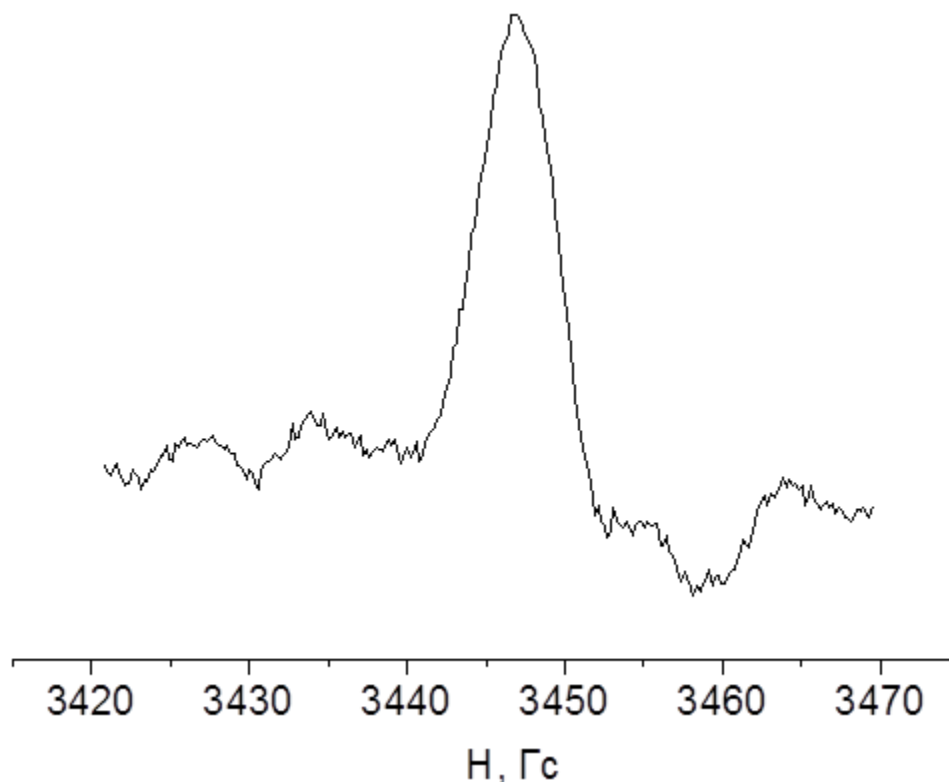
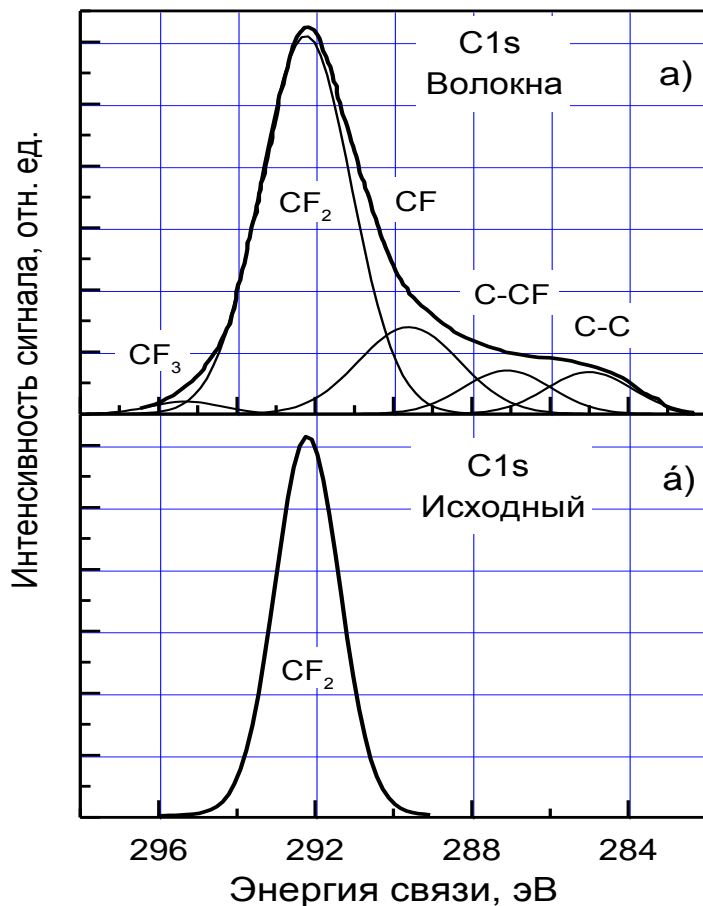




Некоторые свойства волокнистых продуктов ЛА ПТФЭ

По ИКС материал волокон полностью идентичен исходному ПТФЭ; Небольшие отличия по термическим свойствам;

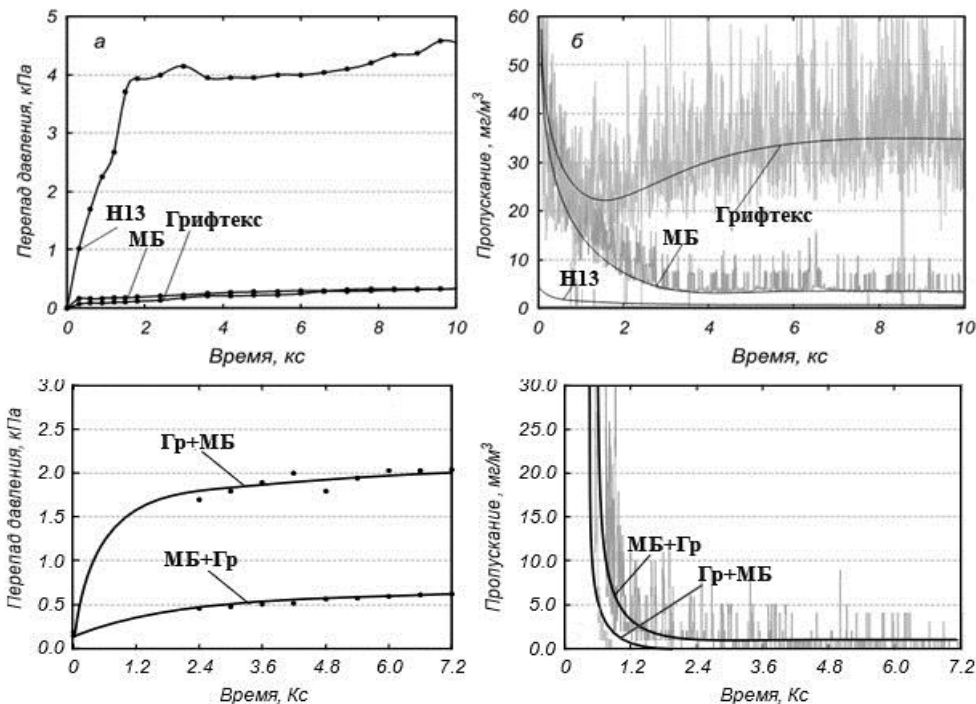
НО: При повторной абляции образуется конденсированное покрытие !!!



Спектр перекисного радикала



Фильтрационные характеристики разработанных ВПМ



Эффективность фильтрации

$$E = \left(1 - \frac{m_{\text{ВЫХ}}}{m_{\text{ВХ}}}\right) \cdot 100\%$$

$m_{\text{ВХ}}/m_{\text{ВЫХ}}$, мг/м³ – массовая концентрация фракции частиц на входе/выходе исследуемого образца

Массовая концентрация частиц

$$m = \sum N_i \cdot \pi/6 \cdot d_i^3 \cdot \rho_{\text{Ж}}$$

N_i – численная концентрация частиц
 d_i , см – средний размер частиц
 $\rho_{\text{Ж}}$, мг/см³ – плотность жидкости

Коэффициент качества

$$QF = \frac{-\ln(m_{\text{ВЫХ}}/m_{\text{ВХ}})}{\Delta P}$$

ΔP , кПа – перепад давления

Образец	Концентрация жидкости на выходе, мг/м ³	ΔP , кПа	E , %	QF	КУС, °
Стеклобумага Н13	0,55	4,5	99,89	1,51	127,7
МБ	6,40	0,4	98,72	12,63	113,6
Гр	35,50	0,5	94,40	7,2	141,5
Гр+МБ	0,49	2,2	99,90	3,15	-
МБ+Гр	0,95	1,1	99,81	5,69	-



Нематериальный продукт ЛА – реактивный импульс

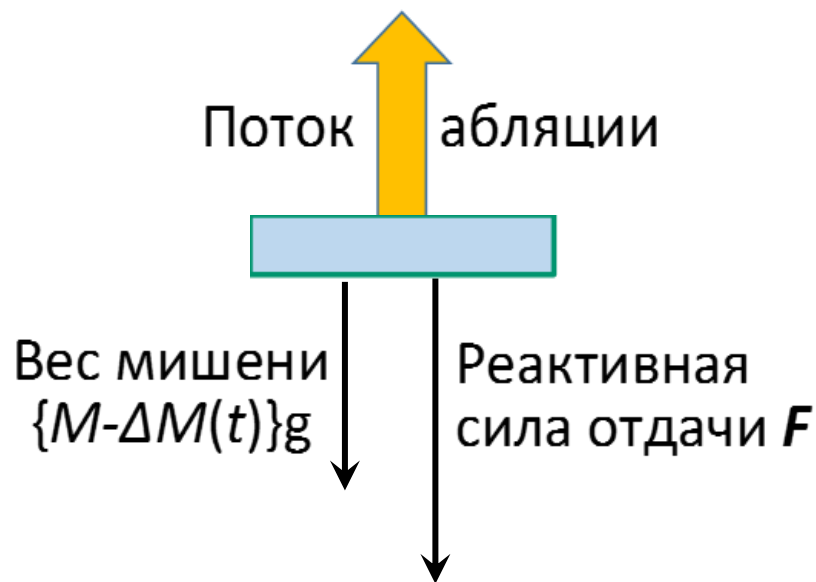
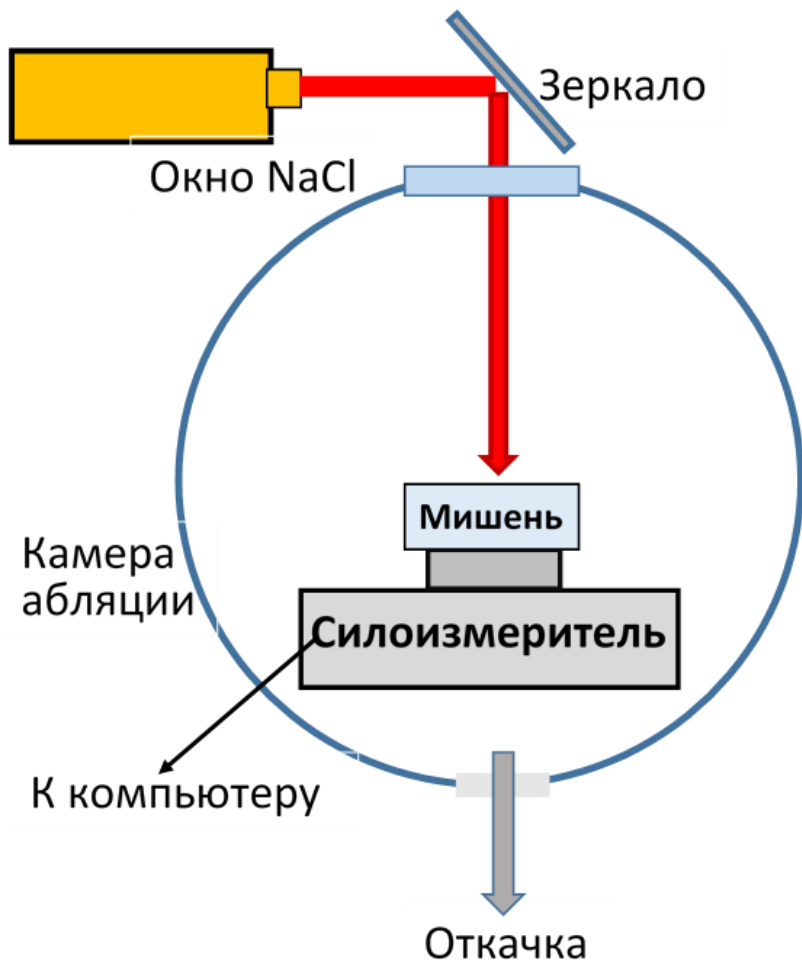
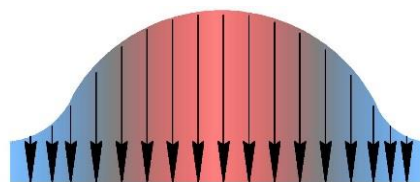
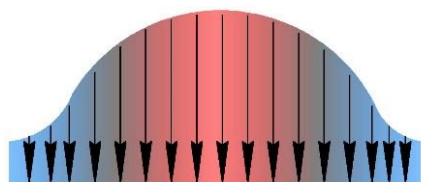


Схема измерений скорости ЛА и импульса



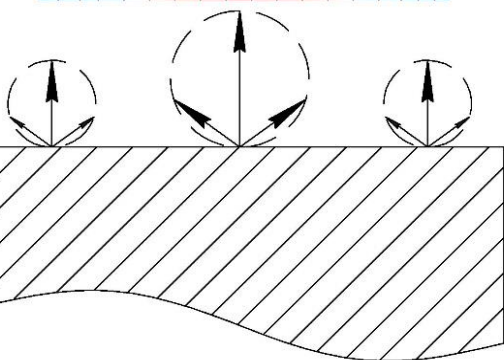
Исходные данные для построения модели

$$I(\theta) = |I_{\theta}| = |I_0| \cos^n \theta = I_0 \cos^n \theta$$

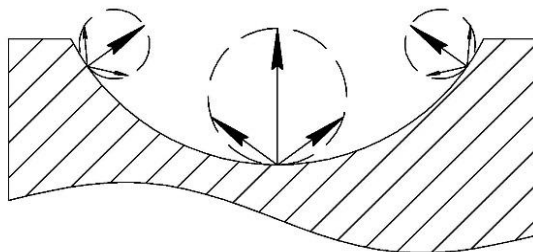


Низкоинтенсивная абляция
с плоской поверхности $n=1$

$$I(\theta) = |I_{\theta}| = I_0 \cos(\theta)$$



1

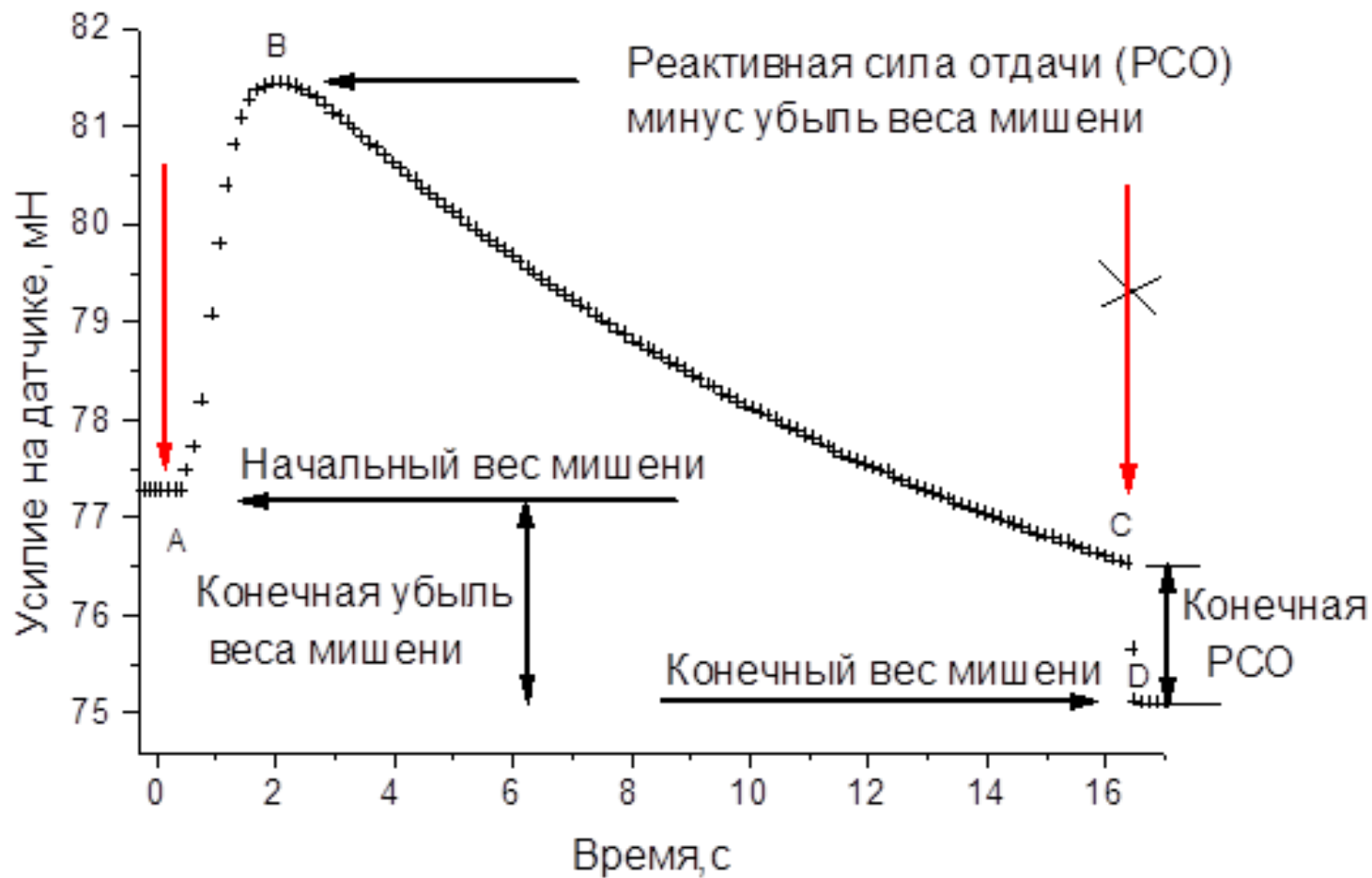


2

Условиям модели в наибольшей степени удовлетворяет начальная стадия абляции, по данным которой подобрана аппроксимирующая функция.



Экспериментальные результаты абляции ПММА





Математическое описание модели абляции

Скорость абляции

$$\Phi = 2\pi^2 \int_0^R I_0 e^{-\left(\frac{r}{R}\right)^2} r dr = 2\pi^2 I_0 \int_0^R e^{-\left(\frac{r}{R}\right)^2} r dr = \pi^2 R^2 I_0 (1 - e^{-1}) \left[\frac{\text{МГ}}{\text{с}} \right]$$

Реактивная сила отдачи на мишень

$$|F| = 2\pi \int_0^R (n, F_e) r dr = 2\pi v \int_0^{\pi/2} I_0 e^{-\cos^2 \theta} \sin \theta d\theta = \frac{2}{3} (\pi R)^2 v I_0 (1 - e^{-1})$$



**Средняя скорость вылета молекулярных частиц с поверхности
мишени**

$$v = \frac{3 |F|}{2 \Phi}$$

Температура продуктов абляции

$$T = \frac{mv^2}{3k} = \frac{3m}{4k} \left\{ \frac{|F|}{\Phi} \right\}^2$$

**По результатам данного эксперимента абляции ПММА и
модели**

$$T = 907 \text{ К} = 634 \text{ °С}$$



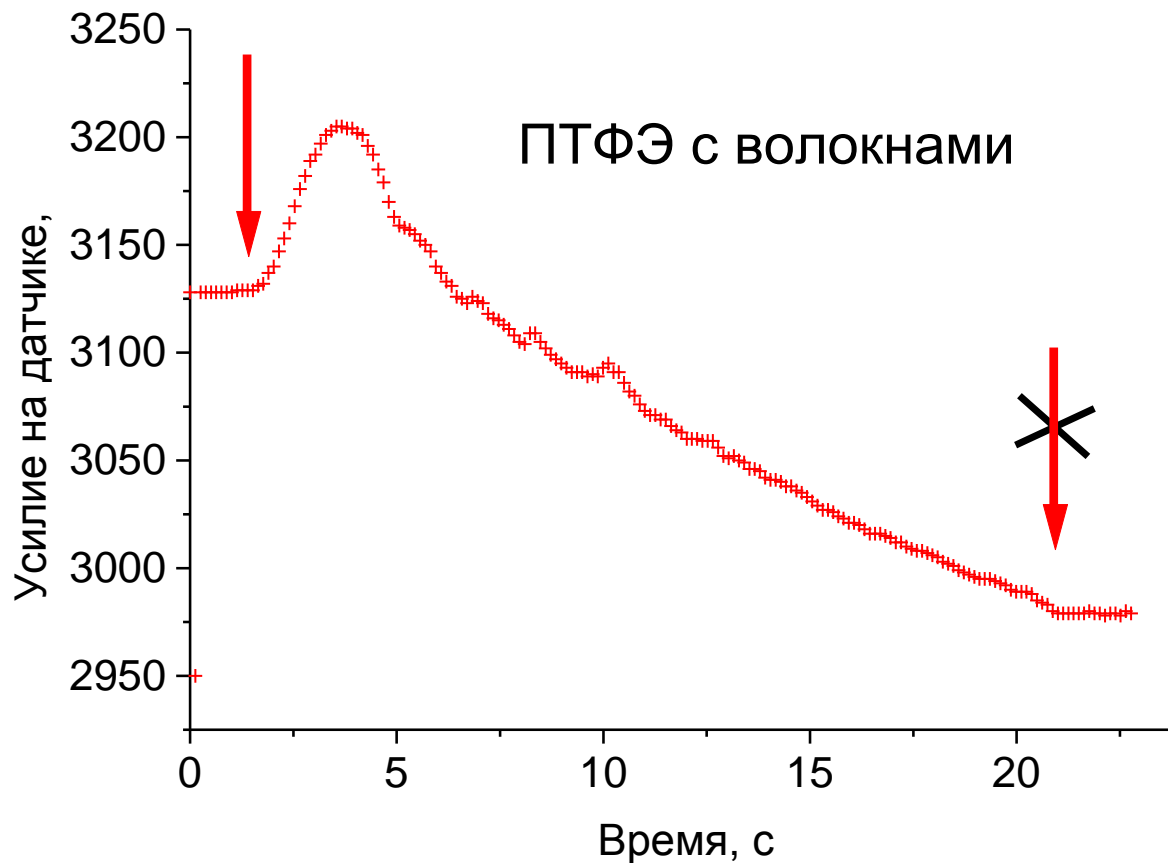
Причины снижения скорости абляции со временем

1. Рост давления абляционных газов в камере абляции вследствие ограниченной производительности откачки;
2. Образование кратера с поверхностью вогнутой формы;
3. Удлинение цилиндрической части кратера;
4. Изменение характера испарения продуктов разложения мишени с **поверхностного на приповерхностный**, образование микрократеров и связанных микроволокон в кратере.

Все причины подтверждены в экспериментах с созданием искусственных условий



Абляционная зависимость для ПТФЭ





Газодинамика частиц ПТФЭ

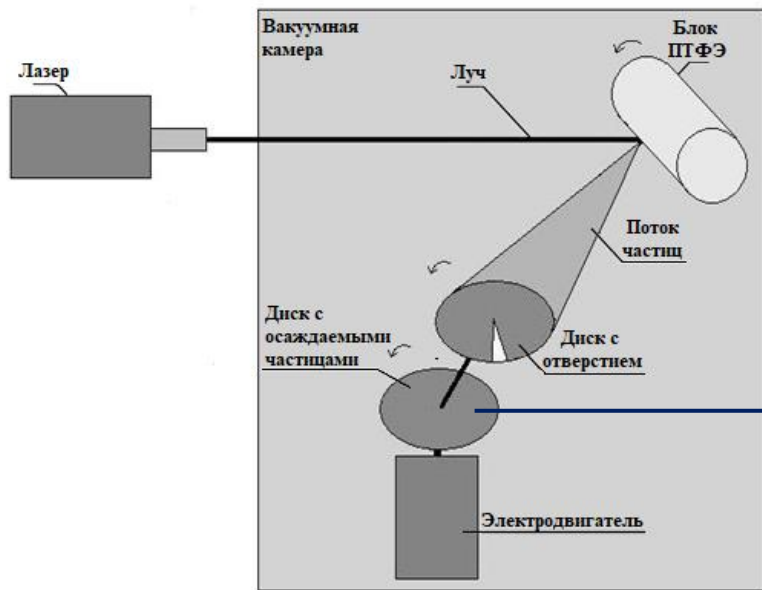
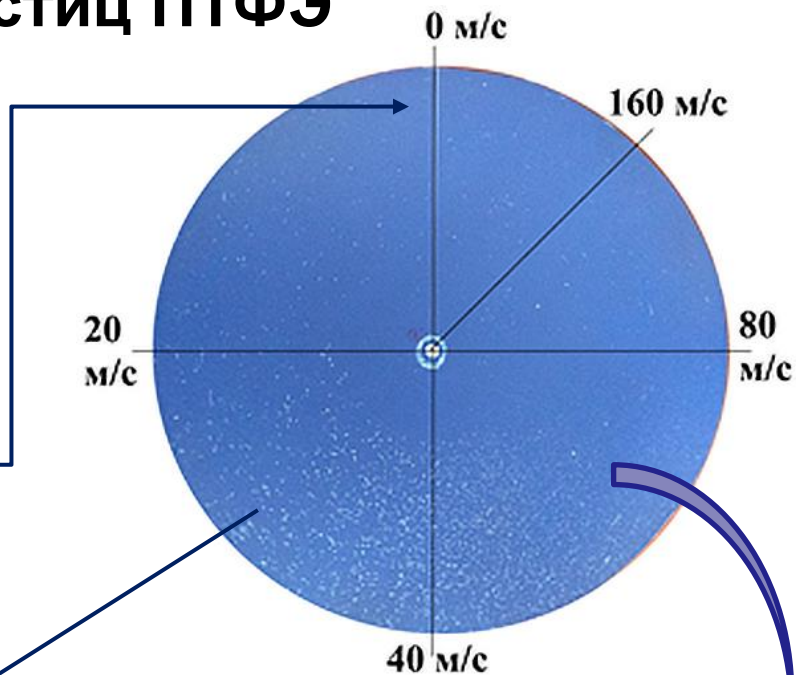
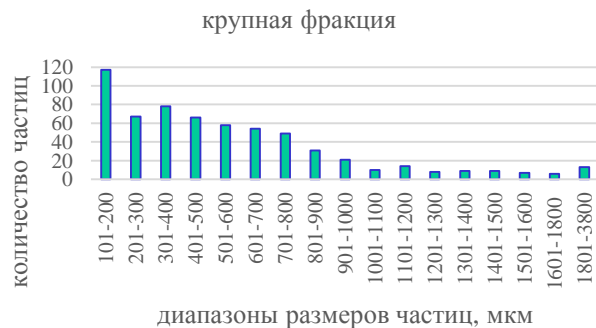


Схема эксперимента



Полученное распределение частиц по скоростям и размерам



Распределение по размерам

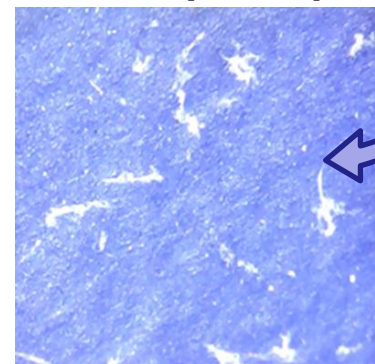
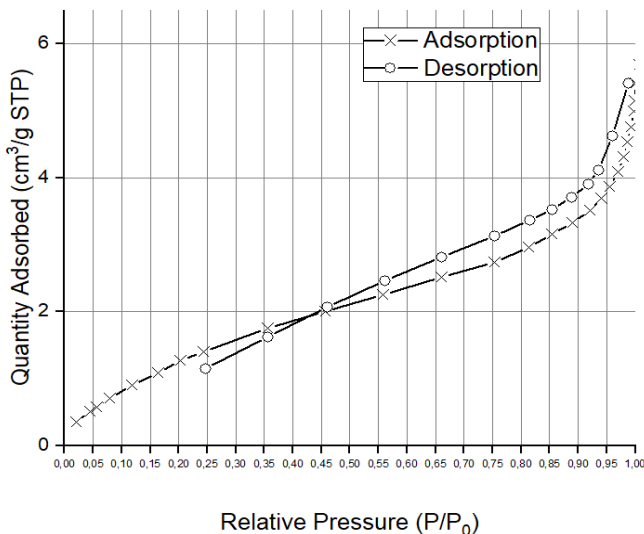


Фото осажденных частиц (3x3 мм)



Адсорбционные характеристики ПТФЭ



Удельная мощность лазерного излучения, наличие плазмы (ВЧР), предварительная обработка γ -излучением, введение Ф-4МБ	Уд. поверхн. (single point) $A_{sp}, \text{м}^2/\text{г}$	Уд. поверхн. (БЭТ) $A_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	Уд. поверхн. (Ленгмюр) $A_L, \text{м}^2/\text{г}$
50 Вт/см ²	4,4	6,8	14,0
500 Вт/см ²	2,7	3,4	5,5
500 Вт/см ² + ВЧР	2,6	3,1	4,8
500 Вт/см ² + γ	3,2	4,1	6,6
500 Вт/см ² + γ + ВЧР	3,4	4,2	6,5
500 Вт/см ² + Ф-4МБ	3,4	4,4	7,2
500 Вт/см ² + Ф-4МБ + ВЧР	3,1	4,5	8,6

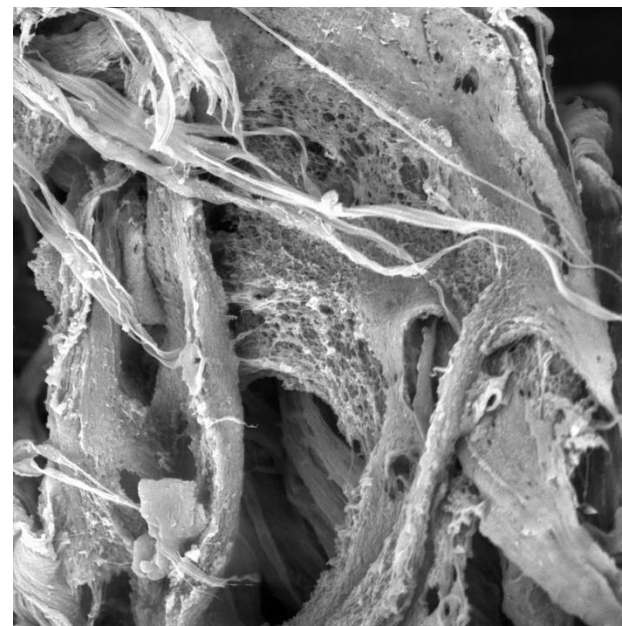
Пример полученной изотермы сорбции азота для одного из образцов

Таблица с полученными результатами изменения удельной поверхности образцов модифицированного ПТФЭ



Материал «Грифтекс»

	войлок	вата
Плотность кг/м ³	250...400	20...60
Пористость, %	82...88	98...99
Средний размер пор, мкм	10...20	100...300
Средняя длина волокон, мм	0,2...2	До 15
Средний диаметр волокон, мкм	10...30	10...30
Коэф. извилистости пор	2...3	-
Разрушающее напряжение, МПа	0,15...0,45	-
Отн. удлинение при разрыве, %	10...15	-
Поверхность волокон, м ² /г	4...6	
Электретный заряд, мкКл/м ²	до 6,5	
Тангенс угла диэлектрических потерь	1...2*10 ⁻⁵	
Диэлектрическая проницаемость	1,05...1,1	1,01-1,02



SEM HV: 20.00 kV WD: 10.2760 mm
View field: 88.18 μm Det: BSE Detector 20 μm
Name: 9.tif
VEGAM TESCAN
Digital Microscopy Imaging



КУС – 141 °



Внедрение фильтрующих элементов



Установки «Гриф-алмаз», «Гриф-бриллиант», «Гриф-Голд» для обработки драгоценных камней и металлов кипящих кислот

(«Кристалл», Смоленск, Гомель)



Фильтры «Гриф» для очистки сжатого воздуха, топливного газа, синтез-газа на НПЗ в Мозыре, Баку, Киришах, ТЭЦ с ГТД, АГНСК, многих заводах
Результат: повышение качества очистки газа

ГРИФ-Р ПО «БЕЛОРУСНЕФТЬ»

Очистка попутного газа от аэрозоля воды и газового конденсата

$\sqrt{Q}_{p.y.} = 6000 \text{ м}^3/\text{час}$
 $\sqrt{P} = 0,23 \text{ МПа}$;
 $\sqrt{T} = \text{до } 28 \text{ }^\circ\text{C}$



За слоем *Грифтекс* чисто

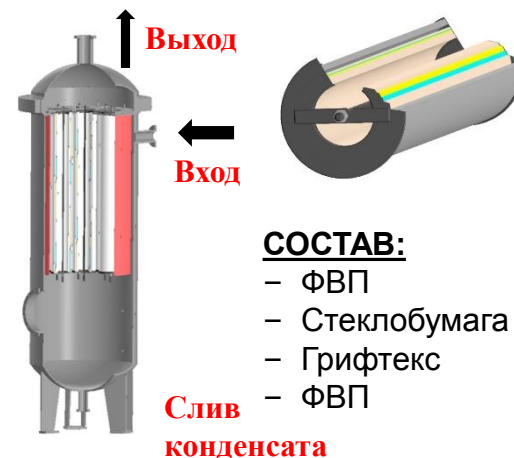
Результат: высокое качество очистки, в 3-4 раза больший технологический ресурс.

Весь добываемый в Беларуси газ очищается на наших фильтрах

ГРИФ-К ОАО «Гродно Азот»

Очистка CO_2 от аэрозоля масла и кислотного конденсата

$\sqrt{Q}_{p.y.} = 5500 \text{ м}^3/\text{час}$
 $\sqrt{P} = 3 \text{ МПа}$;
 $\sqrt{T} = \text{до } 40 \text{ }^\circ\text{C}$



Результат: снижение в 2 раза масла в растворе карбамида, отделение кислотного водно-масляного конденсата.

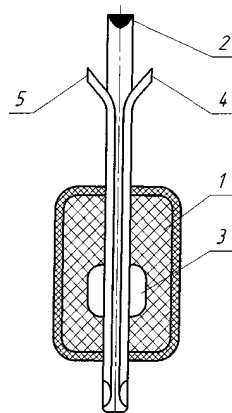
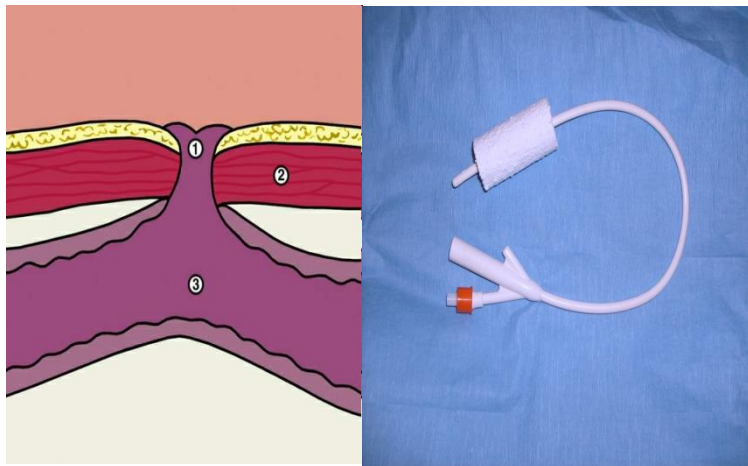


«ГРИФТЕКС» в медицине

- Гидрофобность
- Пористость
- Биоинертность
- Малая прочность сцепления волокон
- Низкое трение



- Противогрыжевые прокладки
- Материал для пластики мягких тканей
- Обтюраторы для лечения свищей в полых органах
- Сорбционно-дренажные устройства для гнойных ран и полостей
- Кровоостанавливающий материал для резекции печени



Слабое сцепление коротких биоинертных волокон минимизирует травматизм при извлечении устройства.

По применению «Грифтекса» в медицине защитилось 5 кандидатов мед. наук



Работа коллектива авторов отдела
№2 ИММС НАН Беларуси в 2016
г вошла в ТОП-10 лучших
научных работ НАН Беларуси



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!