

УДК 541(64+24+14)

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ  
НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ К ДЕЙСТВИЮ ЛАЗЕРНОГО  
ИЗЛУЧЕНИЯ**

Чмель А. Е., Кондырев А. М., Смирнова З. А.

Исследовано влияние ММ полимера на лазерную прочность тонких пленок ПВС и ПС. Наиболее устойчивыми к действию лазерного излучения с длиной волны 1,06 мкм являются образцы с максимально высокой ММ и содержащие в то же время некоторое количество низкомолекулярного материала. Предположено, что более высокая лазерная прочность поверхности полимеров по сравнению с объемом объясняется наличием в поверхностном слое большой концентрации «обломков» макромолекул.

Возросший интерес к лучевой прочности твердых прозрачных полимеров обусловлен возникновением реальной перспективы использования этих материалов в качестве элементов оптических схем лазерных устройств [1, 2]. Механизм деструкции высокомолекулярных соединений под действием лазерного излучения пока не вполне понят, хотя и изучены многие закономерности разрушения. Важной задачей является установление связи между лазерной прочностью и характеристиками полимеров как высокомолекулярных соединений. В настоящей работе предпринята попытка выявить влияние ММ полимеров на их устойчивость к действию лазерного излучения.

В качестве объектов исследования использовали неориентированные пленки толщиной 20–30 мкм ПС и ПВС с различной ММ. Значение ММ определяли вискозиметрически. Измерения лучевой прочности проводили с помощью лазера на неодимовом стекле (длина волны 1,06 мкм) с длительностью импульса 60 нс и частотой следования импульсов 0,5 Гц.

При определении лучевой прочности использовалось то обстоятельство, что для полимеров, как и других прозрачных твердых тел, выполняется линейная зависимость между напряженностью электрического поля в световой волне  $E$  и логарифмом числа импульсов  $N$ , необходимых для создания макродафекта [3].

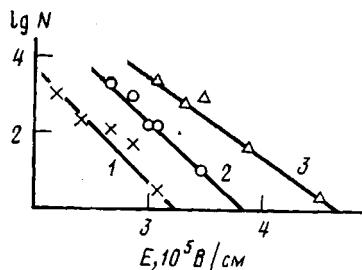
$$\lg N = aE, \quad (1)$$

где  $a$  — параметр, зависящий от условий эксперимента и свойств материала. В работе [4] показано, что это соотношение является упрощенной формой более общего кинетического уравнения, аналогичного известному уравнению Журкова для механического разрушения

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma_E E}{kT}}, \quad (2)$$

где  $\tau_0 = 10^{-13}$  с;  $U_0$  и  $\gamma_E$  — константы образца;  $T$  — температура образца;  $k$  — постоянная Больцмана.

Варьируя параметр  $E$  в лазерном импульсе, определялось число вспышек до разрушения и строился график зависимости  $\lg N - E$ . Пример таких зависимостей для ПВС показан на рисунке. За меру прочности принимали напряженность поля  $E_*$ , при которой дефект размером не менее 50 мкм возникал на пленке с одной вспышкой. Очевидно, что величина  $E_*$  определяется точкой пересечения прямой  $\lg N = aE$  с осью абсцисс (рисунок).



Зависимость числа импульсов до разрушения от напряженности поля в световом пучке для ПВС с ММ  $3,1 \cdot 10^4$  (1);  $4,2 \cdot 10^4$  (2) и  $6,5 \cdot 10^4$  (3)

Результаты измерений лазерной прочности приведены в табл. 1. Для стеклообразного ПС и для аморфно-кристаллического ПВС наблюдается повышение прочности по мере увеличения ММ материала. Такой результат можно считать естественным, поскольку рост ММ приводит к увеличению связности молекулярной сетки полимера и тем самым — улучшению его механических свойств (лазерный дефект представляет собой локализованную систему микротрешин). Однако дальнейшие измерения показали, что отмеченная тенденция не является однозначной.

Известно, что лучевая прочность поверхности полимеров всегда приблизительно вдвое выше прочности объемных областей. Исследования показали, что повышенная стойкость поверхности к действию лазерного излучения сохраняется при любом способе формирования или обработки (полирование, штамповка, прокат) поверхности [5], т. е. связана не с физико-механическими свойствами границы тела (рельеф, плотность и т. п.), а с особенностями молекулярного строения поверхностных слоев. С другой стороны, существенной особенностью поверхностного слоя полимера является очень высокая концентрация обломков макромолекул: среднечисленная ММ в приграничном слое толщиной  $\sim 1$  мкм более чем на порядок ниже, чем в объеме [6, 7]. Влияет ли присутствие низкомолекулярной фракции на лучевую прочность? Для ответа на этот вопросами была измерена прочность пленок сополимера MMA с бутилакрилатом (БА), полученных методом радикальной полимеризации в массе. При этом одни образцы в процессе приготовления переосаждались с целью удаления мономера, а другие не подвергались этой операции. Сравнение лазерной прочности тех и других пленок (табл. 2) показывает, что присутствие низкомолекулярного вещества улучшает лучевую стойкость полимера, чем можно объяснить повышенную прочность поверхности полимеров по сравнению с объемом.

Полученные результаты показывают, что устойчивость полимеров к действию лазерного излучения в определенной степени связана с их молекулярно-массовыми характеристиками. Можно ожидать, что наибольшей лазерной прочностью будут обладать образцы с максимально высокой ММ и одновременно содержащие некоторое количество низкомолекулярного материала. Стоит отметить, что аналогичное заключение

Таблица 1  
Зависимость лучевой прочности полимеров от их ММ

Полимер	$ММ \cdot 10^{-5}$	Лучевая прочность $E$ , отн. ед.	Полимер	$ММ \cdot 10^{-5}$	Лучевая прочность $E$ , отн. ед.
ПВС	0,30	1,00			
	0,38	1,14			
	0,42	1,21			
	0,65	1,45			
	2,00	1,28	ПС		
				1 * 140 ** 280 **	0,47 0,58 0,87

\* Образец получен методом анионной полимеризации.

\*\* Образец получен методом  $\gamma$ -стимулированной эмульсионной постполимеризации в НИФХИ им. Л. Я. Карпова (предоставлен С. Л. Добрецовым).

Таблица 2

## Лучевая прочность сополимера метилметакрилата с БА

[БА], мол. %	Разрушающая напряженность электрического поля в импульсе, отн. ед.		$\frac{E_{\text{НП}}}{E_{\text{П}}}$
	непероосажденный образец, $E_{\text{НП}}$	переосажденный образец, $E_{\text{П}}$	
0	1,0	—	—
1,9	1,1	0,8	1,4
8,3	1,2	1,1	1,1

ранее было сделано по результатам изучения механических свойств полимеров [8–10]: наиболее высокую механическую прочность имеют образцы с оптимальным соотношением высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций, причем этот вывод справедлив как для аморфно-кристаллических [9, 10], так и для аморфных полимеров [8].

Существование общей закономерности влияния молекулярных характеристик на лазерную и механическую прочность полимеров позволяет предполагать, что интенсивность деструкции этих материалов в электрическом (световом) или механическом силовых полях в конечном счете определяется одними и теми же фундаментальными свойствами ВМС.

## ЛИТЕРАТУРА

- Громов Д. А., Дюмаев К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П., Матюшин Г. А., Нечитайло В. С., Прохоров А. М. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, № 10, с. 1959.
- Дюмаев К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П., Матюшин Г. А., Нечитайло В. С., Прохоров А. М. Квантовая электрон., 1983, т. 10, № 4, с. 810.
- Bass M., Barret H. J. Quant. Electr., 1972, v. 8, № 3, p. 318.
- Журков С. Н., Ероњко С. Б., Чмель А. Физика твердого тела, 1982, т. 24, № 3, с. 733.
- Бебичук А. С., Громов Д. А., Нечитайло В. С. Квантовая электрон., 1976, т. 3, № 8, с. 1814.
- Чмель А. Е., Веттергрень В. И., Золотарев В. М. J. Macromolec. Sci. B, 1982, v. 21, № 2, p. 243.
- Веттергрень В. И., Новак И. И., Чмель А. Высокомолек. соед. Б., 1975, т. 17, № 9, с. 665.
- Ломоносова Н. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М., 1981.
- Гани Л. А., Пономарева Е. Л., Мясникова Л. П. В кн.: Влияние молекулярной массы на свойства ориентированных пленок полистирила. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1982, с. 69.
- Гани Л. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л., 1983.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию  
24.V.1984

INFLUENCE OF MOLECULAR MASS OF POLYMERS ON THEIR  
STABILITY TOWARDS THE LASER IRRADIATION

Chmel' A. E., Kondyrev A. M., Smirnova Z. A.

## Summary

The dependence of the laser strength of polystyrene and polyvinyl alcohol films on MM of samples has been determined. The highest stability towards the action of laser irradiation of the 1.06 μm wave length was observed for the samples with high MM containing some amount of the low-molecular material. Such composition for example is characteristic for the surface layer of a polymer having high MM.