

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:539.3

ЛАЗЕРНОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Чмель А. Е., Кондырев А. М.

Разрушение полимеров под действием лазерного излучения рассмотрено с позиций термофлуктуационной концепции прочности. Получены зависимости суммарного времени облучения до разрушения от температуры и напряженности электрического поля в световом пучке. Температурно-временная зависимость оптической прочности описывается уравнением типа уравнения Журкова. Лазерному пробою полимера предшествует накопление микродефектов, появление которых наблюдается на опыте. Совпадение закономерностей разрушения под механической нагрузкой и при облучении лазером свидетельствует о близости механизмов зарождения начальных дефектов.

Используемые в силовой (лазерной) оптике изделия из полимеров (просветляющиеся фильтры, светоделительные и фокусирующие элементы, защитные покрытия) [1, 2] имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными оптическими материалами. К их числу относятся простота обработки, широкие возможности введения добавок, например красителей или активаторов, низкая стоимость. Однако эти преимущества не всегда могут быть реализованы на практике из-за малой устойчивости полимеров к действию лазерного излучения. Поиск конструктивных путей повышения оптической прочности требует ясного понимания процесса разрушения полимеров в лазерном луче.

К настоящему времени предложен ряд механизмов как универсально-го характера (для всех классов прозрачных твердых тел), так и учитывающих специфические свойства ВМС. К последним следует отнести механизмы, рассматривающие эффект поглощения света на непрозрачных продуктах распада химических связей в полимерах (например, саже) [3, 4]. Предполагается наличие в материале посторонних микровключений, поглощение света которыми столь велико, что выделяемое тепло вызывает карбонизацию макромолекул вокруг включения. По мере возрастания времени облучения начальный дефект медленно увеличивается за счет образования сажи (профиль распределения тепла стационарный). В определенный момент фронт сажи отделяется от начального дефекта и с катастрофической скоростью формируется макродефект [3]. При учете поглощения не только сажи, но и продуктов ионизации молекул вблизи поверхности разогретого включения суммарное время облучения до разрушения (появления макродефекта) уменьшается.

В то же время образование продуктов карбонизации макромолекул при «допороговом»¹ облучении полимера до сих пор экспериментально не доказано. Более того, резкое увеличение оптической прочности ПММА при переходе через температуру стеклования [1] не согласуется с предположением о доминирующей роли сажи в механизме разрушения. Электронно-микроскопическое исследование [5] также не выявило частиц угеля при многократном облучении полимера импульсами с напряженностью поля $E < E_*$. Поэтому были предложены механизмы разрушения, рассматривающие либо нелинейное нагревание включения (коэффициент

¹ Напряженность электрического поля в импульсе E_* , при которой макроскопический дефект в материале появляется в результате действия одного импульса, условно принимаем за порог разрушения. При многократном облучении полимер может быть разрушен при напряженности поля $E \ll E_*$.

поглощения растет с температурой), приводящее к нестационарной задаче теплопроводности [6], либо генерацию сильно поглощающих электропо-возбужденных состояний [7] при образовании микротреции в поле термоупругих напряжений.

Во всех упомянутых моделях предполагается существование в полимере начальных центров поглощения, хотя образование микротреции в лазерном луче может носить множественный характер, до 10^4 в облучаемом объеме [8]. Такое число сильно поглощающих посторонних включений в очищенном материале маловероятно. Также представляется спорным предположение о «замороженных» возбужденных колебательных состояниях [9] с энергией ~ 100 кДж/моль, которые могли бы служить «затравочными» центрами поглощения.

Примером собственного механизма разрушения является модель [10], предполагающая наличие в полимере микрообластей локальных напряжений, т. е. исходный дефект характеризуется не повышенным поглощением света, а степенью структурной неоднородности. В областях напряжений, как считает автор работы [10], выше вероятность термофлуктуационного разрыва химических связей. Однако в отличие от модели работы [7], описывающей генерацию микротреции в областях термоупругих напряжений в соответствии с формулой Журкова [11], действие термических флюктуаций рассматривается в работе [10] в сочетании с многофотонным поглощением света.

Отвлекаясь от деталей моделей [7, 10], можно сказать, что логика построения механизма лазерного разрушения полимеров приводит к необходимости учета роли термофлуктуационного процесса. Попытка последовательного рассмотрения закономерностей оптической прочности с точки зрения их соответствия термофлуктуационному механизму зарождения и развития дефектов предпринята в настоящей работе.

Характерной чертой термофлуктуационного механизма разрушения является существование временной зависимости прочности. В случае лазерного воздействия, а также в постоянном и слабопеременном электрическом поле [12] формула типа Журкова, устанавливающая зависимость времени облучения образца до разрушения от напряженности электрического поля, имеет вид [13]

$$\tau = \tau_0 \exp[(U_0 - \gamma_E E)/kT], \quad (1)$$

где τ_0 , U_0 , γ_E – параметры материала; τ – суммарное время облучения N импульсами длительности t_u : $\tau = t_u N$.

Справедливость соотношения (1) для полимеров проверяли с помощью лазеров на неодимовом стекле (длина волны 1,06 мкм) с длительностями импульсов 60 нс и 1 мс. Свет фокусировался в объем и на поверхность образца, приготовленного в виде пленки или монолитного блока. Измеряли количество вспышек до появления макродефекта (разрушенной зоны с линейным размером $d_0 \geq 50$ мкм) при фиксированной напряженности поля в импульсе и строили график зависимости $\lg \tau$ от E . Поскольку даже при тщательной очистке полимеров трудно исключить наличие в этих материалах посторонних поглощающих включений, при обработке результатов измерений мы отбрасывали опыты, в которых макродефект в образце возникал после действия одного импульса излучения. Такие случаи были часты даже в сериях, где среднее количество импульсов до разрушения достигало 10^3 , и, по-видимому, происходили при попадании в фокальную область посторонних примесей. Значения N усредняли по пяти измерениям (не считая отброшенных случаев $N=1$) при каждом $E=\text{const}$. Облучаемый участок наблюдали в микроскоп. Повреждения с размером d_0 возникали как с образованием плазменного факела на визуально неповрежденном образце, так и путем постепенного разрастания и слияния более мелких, плохо различимых дефектов размером ≤ 10 мкм. При усреднении результатов при данном E различия между теми и другими случаями не делали. Отметим, что вероятность бесплазменного формирования дефекта увеличивалась по мере уменьшения напряженности поля в импульсе.

На рис. 1 показаны временные зависимости прочности ПВС, полученные при различных температурах образца. В полулогарифмическом масштабе экспериментальные точки ложатся на прямые, т. е. между напряженностью E , при которой после N импульсов образовался макродефект, и логарифмом времени облучения существует линейная зависимость

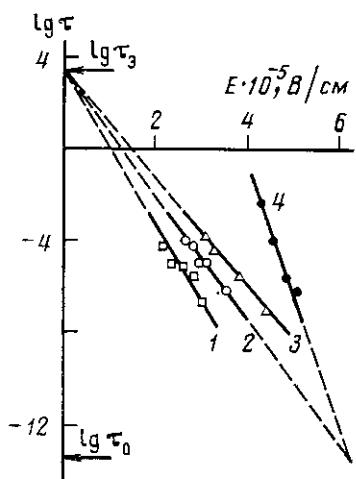


Рис. 1

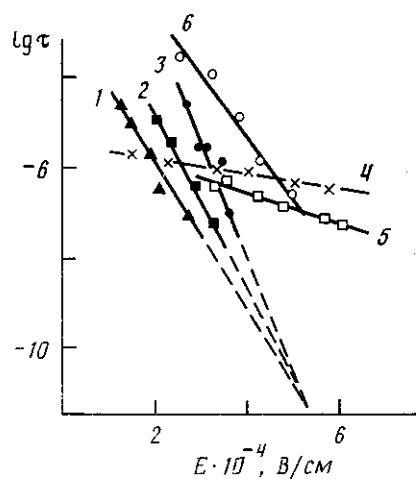


Рис. 2

Рис. 1. Временная зависимость оптической прочности ПВС с $M \cdot 10^{-4} = 3,1$ (1); 4,2 (2, 4) и 6,5 (3) при 290 (1-3) и 180 K (4). Здесь и на рис. 2, 5, 6 все зависимости получены при $t_u = 60$ нс

Рис. 2. Временная зависимость оптической прочности ПММА (1-4), ПЭВП (5) и блок-сополимера на основе полисульфона (6), полученные при 240 (1), 170 (2), 135 (3) и 290 K (4-6)

$\lg(\tau/\tau_0) = A - BE$, где, согласно формуле (1), $A = U_0/kT$, $B = \gamma_E/kT$. Экстраполяция прямых до пересечения позволяет графически определить величину параметра τ_0 , которая оказалась равной $\sim 10^{-12}$ с.

Наклон прямых зависит не только от температуры, но и от величины структурно-чувствительного коэффициента γ_E . На рис. 1 приведены найденные при $T = \text{const}$ временные зависимости оптической прочности пленок ПВС с различной ММ. Прямые имеют неодинаковый наклон, но пересекаются в одной точке, лежащей на оси времени при $\lg \tau_0 = 3,5$. Последнее означает, что энергия активации разрушения не зависит от ММ и, согласно формуле (1), при $E=0$ составляет $U_0 = kT \ln(\tau_0/\tau_0)$, т. е. для ПВС $U_0 = -92$ кДж/моль.

На рис. 2 показаны примеры для полимеров с различным типом строения химической цепи: соотношение (1) хорошо выполняется на опыте для ПММА, ТАЦ, ПЭ, ПА-12, а также блок-сополимера на основе полисульфона. Лишь при измерении на образцах ПММА обнаружилось, что при $T > 250$ K веер прямых, соответствующих различным температурам, расходится, не образуя полюса. Более подробное изучение температурной зависимости оптической прочности ПММА показало, что при $T < 250$ K зависимость E от T описывается следующим из формулы (1) соотношением

$$E = \frac{U_0}{\gamma_E} - \frac{kT}{\gamma_E} \ln \left(\frac{t_u N}{\tau_0} \right), \quad (2)$$

а при больших температурах формула (2) не выполняется (рис. 3). Аномалия поведения ПММА при $T > 250$ K, на наш взгляд, связана с индивидуальными особенностями этого полимера.

В то же время наблюдались и более общие случаи отступления от формул (1) и (2). Использование этих формул при импульсном облучении предполагает, что действие световых импульсов на полимер определяется лишь суммарным временем облучения. Однако при изменении длительности импульса на несколько порядков величины действие «коротких» (60 нс) и «длинных» (1 мс) импульсов оказывается неэквивалентным. При сравнении результатов испытаний одного и того же образца, проведенных при $t_u = 1$ мс и 60 нс, для ряда полимеров было получено разли-

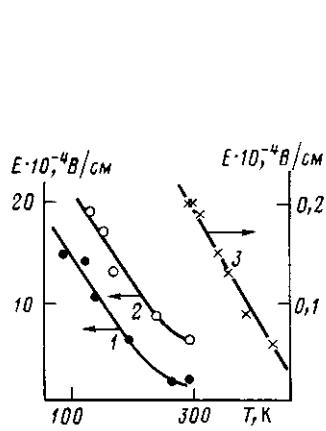


Рис. 3

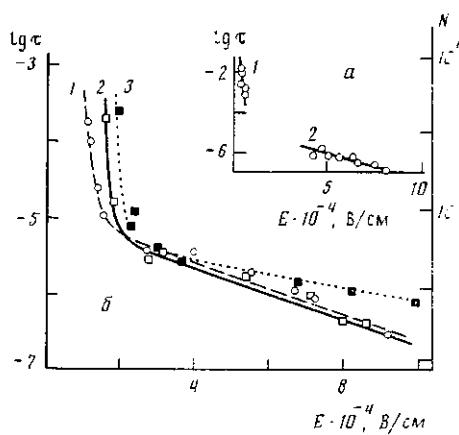


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости оптической прочности объема (1) и поверхности (2) блока ПММА и пленки ПА-12 (3); $t_u=60$ нс (1, 2) и 1 мс (3)

Рис. 4. Временные зависимости оптической прочности: а - пленка ПА-12 при $t_u=-1$ мс (1) и 60 нс (2); б - объем (1, 2) и поверхность блока ПММА (3) при частотах следования импульсов света 10 (1) и 0,5 Гц (2, 3) при $t_u=60$ нс

чие в наклоне «прямых долговечности» (рис. 4, а)². Кроме того, для всех исследованных полимеров отмечено нарушение хода временной зависимости в области малых значений напряженности поля (рис. 4, б). Как известно, подобный «загиб» на графиках временной зависимости ранее наблюдали при изучении механической прочности полимеров [14]. В наших опытах обнаружено, что на величину E_0 , при которой происходит излом временной зависимости, влияет частота следования импульсов: при увеличении частоты, т. е. при приближении режима облучения к квазинепрерывному, значение E_0 уменьшается.

Указанные примеры отступления от выполнения соотношения (1) показывают, что аддитивность действия отдельных импульсов в определенной степени зависит от релаксационных свойств материала, способности к «залечиванию» возникающих зародышевых дефектов.

Существование временной зависимости оптической прочности указывает на необратимый характер изменений, происходящих в полимерах при «допороговом» воздействии. Результаты исследований, проведенных различными методами, показывают, что в основе механизма памяти образца о предшествующем облучении лежит накопление микроскопических дефектов. Так, в работе [15] при облучении ПММА с напряженностью поля в импульсе $E \geq E_*$ методом масс-спектрометрии наблюдали образование продуктов высокотемпературного распада полимера. При $E < E_*$ признаков термодеструкции не отмечалось. Однако при последующем нагревании образцов, облученных в режиме $E < E_*$, при 340–440 К регистрировали выход мономера, что свидетельствует о распаде макромолекул при «допороговом» воздействии. Интенсивность «допороговой» деструкции зависит от условий облучения: величин E , t_u , присутствия воздуха. Оценка числа радикалов, образовавшихся при облучении в режиме $E=0,7E_*$, показала, что импульс длительностью 0,8 мс генерирует в облучаемом объеме образца 10^6 – 10^7 разрывов цепи.

Стабильные продукты разрывов химических связей регистрируются методами ИК-спектроскопии. На рис. 5 показаны ИК-спектры ПЭ в области характеристических полос поглощения структурных групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$,

² Следует принять во внимание, что импульсы столь различной (более чем на четыре порядка величины) длительности значительно не совпадают по форме и составу продольных и поперечных мод; получить идентичные импульсы невозможно, так как генерация импульсов в различных диапазонах длительности t_u использует различные физические принципы. Влияние параметров импульсов на оптическую прочность полимеров не изучено.

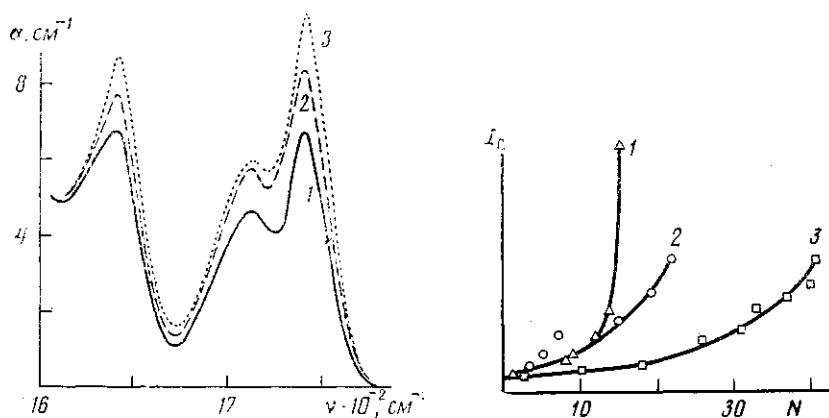


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. ИК-спектр поглощения α ПЭ до (1) и после облучения лазером при напряженности поля в импульсе $E=0,7$ (2) и $0,8 E$. (3). Спектры пропускания записаны на спектрофотометре DS-403G

Рис. 6. Амплитуда акустического сигнала I_a в зависимости от номера лазерного импульса при облучении блока ПММА в режиме $E=0,61$ (1); $0,33$ (2) и $0,27 E$. (3)

-C(=O)OH и -C(=O)O-, образующихся при распаде макромолекул ПЭ. После

облучения интенсивность полос (и, следовательно, концентрация перечисленных групп) возрастает, причем увеличение концентрации зависит от напряженности поля в импульсе.

Накопление необратимых первичных дефектов (микротрещин) приводит к постепенному увеличению поглощения света образцом [7] и в конечном счете к пробою диэлектрика. Устойчивость материала к действию излучения характеризуется временем, необходимым для создания «опасной» концентрации дефектов. Признаком окончания накопительного процесса служит проявление более крупных трещин, что наблюдалось методом акустической эмиссии.

Пьезоэлектрический датчик помещали на облучаемый образец ПММА, приготовленный в виде параллелепипеда с полированными гранями. Серия лазерных импульсов продолжалась до появления макродефекта, и после каждого импульса регистрировалась амплитуда сигнала акустической эмиссии I_a . На рис. 6 приведены полученные зависимости I_a от времени облучения (количества импульсов). Графически зависимости представляют собой возрастающие кривые. Протяженность участка роста амплитуды и скорость нарастания сигнала зависят от напряженности поля в импульсе.

Ускорение роста I_a свидетельствует об образовании более крупных трещин. Укрупнение дефектов, по-видимому, является результатом взаимодействия множества первичных микротрещин при достижении «опасной» концентрации последних. Это — завершающая стадия скрытого разрушения, после которой происходит быстрый рост макроповреждения, т. е. собственно лазерный пробой.

Приведенный выше экспериментальный материал устанавливает существование температурно-временной зависимости оптической прочности полимеров в форме уравнения (1) и показывает, что в основе этой зависимости лежит процесс необратимого накопления макродефектов при лазерном облучении. Тем самым подтверждается обоснованность использования в работах [7, 9] элементов термофлуктуационной модели разрушения при построении теории лазерного пробоя полимеров. В то же время конкретный механизм воздействия интенсивного светового излучения на термофлуктуационный процесс зарождения и развития дефектов (треш-

шин) остается неясным. Решение этого вопроса требует надежного измерения и анализа величин всех параметров, входящих в формулу для долговечности (1). Эта работа в настоящее время не закончена, поэтому мы ограничимся общим утверждением, что величины U_0 и t_0 оказываются близкими к значениям идентичных параметров, определяемых из опытов по механическому разрушению. Последнее обстоятельство, на наш взгляд, указывает направление поиска адекватной модели лазерного разрушения: механизм должен учитывать, что в основе зарождения элементарных дефектов в световом (электрическом) поле и под действием механического напряжения лежит один и тот же физический процесс.

В работе [16] рассмотрена эволюция крупномасштабной термической флуктуации плотности, рост которой в световом поле при выполнении определенных условий может привести к образованию в прозрачном диэлектрике зародышевого дефекта размером в десятки ангстрем. Рост флуктуации обусловлен линейным поглощением тепловых фононов (при поглощении увеличивается пространственный размер, что еще более увеличивает поглощение и т. д.). Энергия в облучаемый объем поступает за счет рассеяния лазерного луча на тепловых флуктуациях плотности с генерацией акустических фононов (эффект вынужденного рассеяния Мандельштамма — Бриллюэна). Подобный подход нам представляется наиболее перспективным при построении конкретной модели разрушения полимеров при лазерном облучении.

Проведение исследований по лазерному разрушению полимеров предложено С. Н. Журковым. Авторы благодарят С. Н. Журкова за внимание к работе, а также В. И. Веттергrena и В. В. Жиженкова за консультации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюмаев К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П., Матюшин Г. А., Нечитайло В. С., Прохоров А. М. // Квантовая электроника. 1983, Т. 10. № 4. С. 810.
2. O'Connell R. M., Deaton T. F., Saito T. T. // Appl. Optics. 1984. V. 23. № 5. P. 682.
3. Либерман М. А., Трибельский М. И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1978. Т. 74. № 1. С. 194.
4. Бугенин А. В., Коган Б. Я. // Квантовая электроника. 1976. Т. 5. № 6. С. 1136.
5. Чмель А. Е., Лексовская Н. П., Кондырев А. М. // Поверхность. 1987. № 1. С. 69.
6. Ковалев А. А., Макшанцев Б. И., Пилипецкий Н. Ф., Сидорин Ю. В., Стоник О. Г. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. № 6. С. 332.
7. Маненков А. А., Нечитайло В. С., Цаприлов А. С. // Квантовая электроника. 1981. Т. 8. № 4. С. 838.
8. Агранат М. Б., Красюк И. К., Новиков Н. П., Перминов В. П., Юдин Ю. И., Янпольский П. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1971. Т. 60. № 5. С. 1748.
9. Нечитайло В. С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 40. № 5. С. 1194.
10. Новиков Н. П. // Структурные свойства полимерных материалов. Рига, 1979.
11. Гезалов М. А., Куксенко В. С., Слуцкер А. И. // Физика твердого тела. 1972. Т. 14. № 12. С. 413.
12. Багиров М. А., Абасов С. А., Рагимов Я. Г., Аббасов Т. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1109.
13. Журков С. Н., Ероинко С. Б., Чмель А. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 3.
14. Регель В. Р., Лексовский А. М., Болибеков У., Исапов У. Н. // Механика полимеров. 1972. № 3. С. 483.
15. Кондырев А. М., Поздняков О. Ф., Чмель А. Е., Юдин В. С. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 5. С. 710.
16. Журков С. Н., Петров В. А., Чмель А. Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 4. С. 745.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
16.VI.1987

LASER FRACTURE OF TRANSPARENT POLYMERS

Chmel' A. Ye., Kondyrev A. M.

Summary

The fracture of polymers under the action of laser irradiation is described from the view-point of thermofluctuation concept of the strength. The dependences of total irradiation time before fracture on temperature and electric field intensity in the light beam are obtained. The temperature-time dependence of the optical strength is described by the equation of the Zhurkov's type. The accumulation of microdefects experimentally observed precedes the laser break-down of a polymer. The coincidence of regularities of fracture under mechanical load and laser irradiation points out the resemblance of mechanisms of arising of initial defects.