

УДК 541.64:543.51

© 1991 г. Л. И. Калонтаров, А. Т. Бекмухамедов

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРНОЙ  
И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Методом масс-спектрометрии проведено сравнительное исследование физико-химических превращений ПВС и ПАН при термическом и лазерном разрушении последних. Установлено, что качественный состав летучих продуктов при обоих видах воздействия практически один и тот же, в то время как относительные вклады отдельных компонент могут существенно различаться. Сделан вывод о том, что лазерное разрушение полимеров происходит в целом по термическому механизму, однако динамика лазероиндуцированных термохимических процессов отличается от динамики обыкновенной термодеструкции.

В настоящее время гермическая природа лазерного разрушения полимеров под действием непрерывного и квазинепрерывного излучения не вызывает сомнений [1–4]. Однако исследования, позволяющие на молекулярном уровне подтвердить или опровергнуть данное утверждение, до сих пор практически не проводились. С этой целью в данной работе проведен сравнительный масс-спектрометрический анализ лазерной и термической деструкции некоторых полимерных материалов. Основное внимание уделяли динамике исследуемых процессов без детализации механизма протекания химических реакций, поскольку именно в ней проявляются главные особенности лазероиндуцированных превращений химически активных сред, в том числе и полимеров [3, 5–7].

Исследовали пленки из ПВС, чистого и окрашенного активными азокрасителями: золотисто-желтым 2КХ, ярко-красным 5СХ и красно-фиолетовым, а также ПАН.

Масс-спектры термического разрушения образцов регистрировали на статическом масс-спектрометре. Температура в деструкторе изменялась в диапазоне 300–700 К с постоянной скоростью нагревания 1,5 град/мин. В случае лазерного воздействия образцы помещали в кварцевый деструктор, соединенный с анализатором времепролетного масс-спектрометра. За изменениями масс-спектра в течение облучения следили с помощью кинокамеры. Использовали непрерывное излучение лазера Nd:YAG с длиной волны 1,06 мкм. Начальное давление в деструкторе было  $5 \cdot 10^{-5}$  Па. Толщина пленок составляла 25 мкм для ПВС и 80 мкм для ПАН.

В связи с тем что цель данной работы – установление основных закономерностей лазерной деструкции полимеров на молекулярном уровне, не вдаваясь в детали конкретных химических превращений, ниже подробно проанализируем экспериментальные данные по разрушению ПВС, поскольку механизм его термодеструкции более прост и лучше изучен, в том числе и методом масс-спектрометрии [8, 9].

На рис. 1 приведена динамика изменения масс-спектра летучих продуктов термической деструкции ПВС, окрашенного золотисто-желтым 2КХ. Заметим, что наличие и тип красителя не сказывались на качественном составе масс-спектра, равно как и на динамике его изменения. Краситель оказывал влияние только на термостойкость полимера. Как видно на рис. 1 и 2, первый этап термической деструкции начинается с температуры 340 К выделением атомной массы 18, соответствующей молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , и заканчивается при 395 К. Наличие на этом этапе исключительно  $\text{H}_2\text{O}$ -компонент летучих продуктов, а также близость макси-

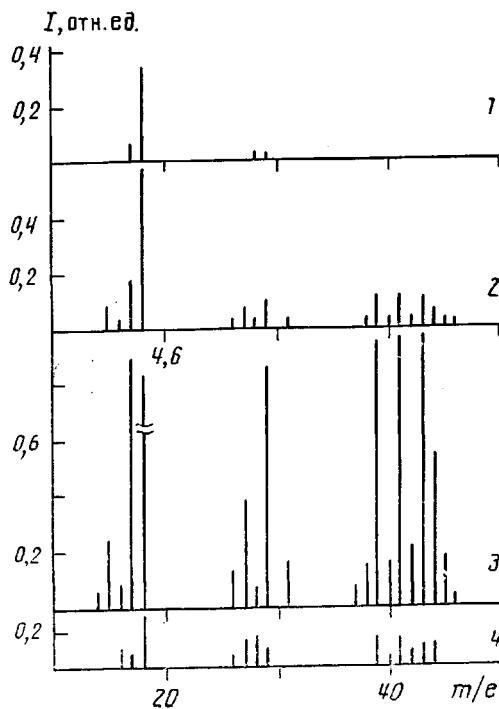


Рис. 1. Масс-спектры летучих продуктов термодеструкции ПВС, окрашенного золотисто-желтым 2КХ, при 365 (1), 480 (2), 500 (3) и 670 К (4)

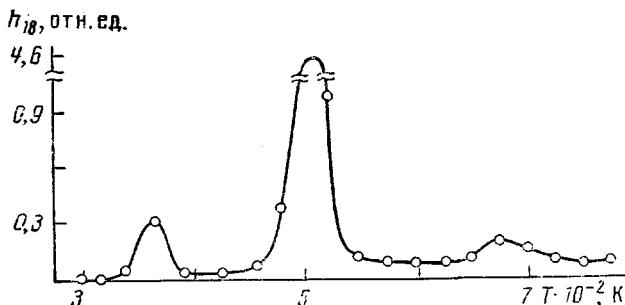


Рис. 2. Зависимость выхода  $\text{H}_2\text{O}$ -компоненты летучих продуктов термодеструкции ПВС от температуры

мума ее выделения к температуре кипения воды свидетельствуют о том, что данный процесс обусловлен десорбцией остаточных молекул воды, тем более что исследуемые пленки ПВС были получены из водного раствора полимера. Второй этап терморазложения начинается при 450 К и продолжается до 550 К (рис. 2). На этой стадии основным продуктом деструкции также является вода (рис. 1, спектры 2, 3), которая в данном случае образуется в результате хорошо известного процесса термодегидратации ПВС [10], ведущего к появлению полиеновых участков в основной и боковых цепях макромолекул. Наличие в масс-спектре других компонент ( $m/e=29, 39, 41, 43$ ) свидетельствует о том, что одновременно с дегидратацией происходят процессы разрушения полиенов, однако в этом температурном интервале они идут с существенно меньшей скоростью. Наконец, имеется третий этап термодеструкции ПВС, протекающий в диапазоне температур 645–725 К (рис. 2). Масс-спектр летучих продуктов, соответствующий этому этапу (рис. 1, спектр 4), качественно близок к спектру второго этапа, хотя интенсивность пиков значительно ниже. По всей вероятности, данная стадия связана с терморазложением непрореагировавшей в ходе второго этапа части полимера. Следует отметить, что

в этом случае интенсивность линии  $H_2O$  одного порядка с интенсивностью других пиков; следовательно, в указанном температурном интервале скорость разрушения полиенов сравнима со скоростью термодегидратации. Таким образом, масс-спектральный анализ термодеструкции ПВС показывает, что при нагревании в полимере протекают два основных конкурирующих процесса — термодегидратация, ведущая к образованию полиенов, и их разрушение. Кинетику изменения концентрации полиенов с учетом израсходования исходного полимера можно описать следующим уравнением:

$$dc/dt = (c_0 - c)v_1 \exp(-E_1/RT) - cv_2 \exp(-E_2/RT),$$

где  $c_0$  — концентрация исходного полимера;  $v_1$ ,  $E_1$  и  $v_2$ ,  $E_2$  — предэкспоненциальные множители и энергии активации процесса дегидратации и разрушения полиенов соответственно. В стационарном состоянии

$$c = c_0 \frac{v_1 \exp(-E_1/RT)}{v_1 \exp(-E_1/RT) + v_2 \exp(-E_2/RT)}$$

и поскольку эксперимент показывает, что с ростом температуры разрушение полиенов начинает превалировать, а значит, концентрация с уменьшается, то в соответствии с приведенным выше уравнением энергия активации  $E_2 > E_1$ . Отношение интенсивности линии  $H_2O$  к масс-пикам, отнесшимся к продуктам разрушения полиенов (которое пропорционально  $c$ ), можно использовать для оценки температуры.

На рис. 3 приведена динамика изменения масс-спектра летучих компонент лазерного разрушения ПВС, окрашенного золотисто-желтым 2КХ. Отметим, что, как и при термодеструкции, краситель не влиял на состав летучих, хотя и изменял лазерную стойкость полимеров.

Для дальнейшего анализа полученных экспериментальных данных необходимо сделать несколько предварительных замечаний. Известно, что температура лазерного нагревания определяется интенсивностью поглощенного излучения. Исследуемые полимеры не содержат каких-либо молекулярных групп, резонансно поглощающих излучение с  $\lambda = 1,06$  мкм, поэтому первоначальное поглощение лазерного света в них возникает за счет различных примесей и неоднородностей. Нагревание этих неоднородностей стимулирует процессы термодеструкции полимерной матрицы, ко-чные продукты которой поглощают лазерное излучение. Появление поглощающих продуктов включает механизм положительной обратной связи между разогревом образца и поглощением излучения, ведущий к развитию термохимической неустойчивости (ТХН) [2, 3, 11, 12] и пробою полимера. ТХН начинает развиваться через некоторое время после начала облучения, называемое временем активации [11], которое зависит от начальной температуры образца в поле излучения и, следовательно, от интенсивности поглощенного света.

В течение активационного периода температура образца остается практически постоянной, более того, анализ динамической системы уравнений для кинетики накопления поглощающих продуктов деструкции и теплового баланса показал [13], что в данной системе температура является «медленной» переменной, а концентрация поглощающих продуктов — «быстрой». Поэтому в процессе развития ТХН при неизменной температуре происходит интенсивное накопление поглощающих элементов практически до максимального значения, равного концентрации исходного полимера, после чего рост поглощения замедляется, а температура начинает достаточно быстро увеличиваться.

Продукты дегидратации ПВС — полиены не поглощают излучение с  $\lambda = 1,06$  мкм (красная граница спектра лежит в области 640 нм), следовательно, их накопление не влияет на температуру лазерного нагревания, а саму реакцию термодегидратации можно использовать для диагностики протекающих в течение активационного периода и периода ТХН процессов. На рис. 4 приведена кинетика выделения воды при лазерном разрушении ПВС. Развитие ТХН и последующее образование отверстия в плен-

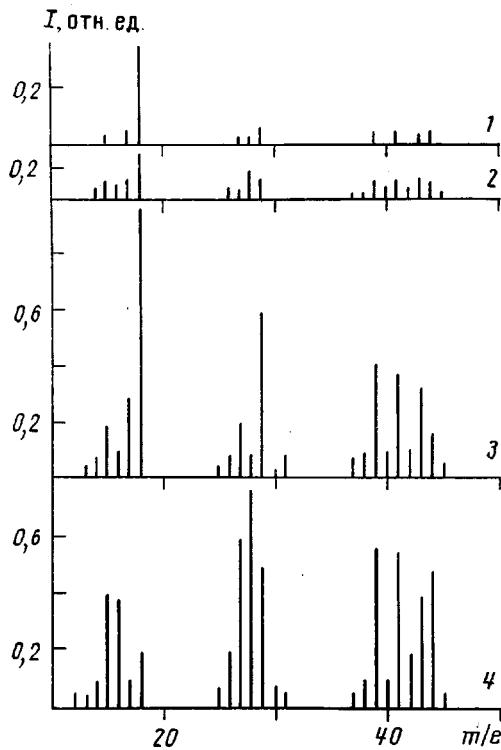


Рис. 3. Масс-спектры летучих продуктов лазерного разрушения ПВС, окрашенного золотисто-желтым 2КХ, на различных стадиях воздействия при мощности падающего излучения 10 Вт: 10 (1), 300 (2), 490 (3) и 600 с (4)

же возникает на 480-й секунде после начала облучения, когда наблюдается резкий выброс летучих продуктов. Дальнейший выход летучих продуктов происходит после пробоя в результате реакций, протекающих по краям расширяющегося отверстия. Динамика этих выбросов представляет самостоятельный интерес и является предметом отдельного исследования. Две стадии выделения  $\text{H}_2\text{O}$ -компоненты, предшествующие ТХН (рис. 4), происходят в течение активационного периода. При сопоставлении кинетической кривой с соответствующими этим стадиям масс-спектрами (рис. 3, спектры 1, 2) можно сделать вывод о том, что первая из них связана с десорбцией остаточных молекул воды, а вторая с частичной дегидратацией полимера. Сравнивая масс-спектр, относящийся к этой второй стадии (рис. 3, спектр 2), с масс-спектрами термодеструкции ПВС (рис. 1, спектры 1–4), нетрудно заметить их большое сходство (учитывая разницу в способах регистрации).

Таким образом, в активационной фазе ТХН в полимере происходят процессы, характерные для обычного нагревания. Соотношение интенсивностей линий  $\text{H}_2\text{O}$  к масс-пикам продуктов разрушения полиенов примерно такое же, как в случае третьего этапа термодеструкции ПВС (рис. 1, спектр 4), и, следовательно, можно предположить, что температура образца в поле излучения  $T_0$  при данной интенсивности равна примерно 670 К. Более точно определить эту температуру можно следующим образом. Поскольку выход воды на втором этапе лазерного разрушения обусловлен дегидратацией полимера вследствие нагревания последнего до температуры  $T_0$ , то скорость ее выхода на начальном участке будет характерной для температуры  $T_0$ . Зная параметры уравнения Аррениуса для процесса термодегидратации и подставив в него найденную на рис. 4 величину скорости ( $k \approx 0.08 \text{ с}^{-1}$ ), нетрудно найти соответствующую ей температуру.

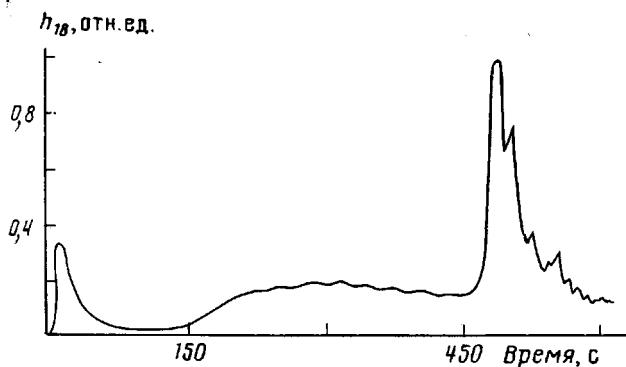


Рис. 4. Кинетика выхода  $\text{H}_2\text{O}$ -компоненты летучих продуктов лазерного разрушения ПВС при падающей мощности 10 Вт

Для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции термодегидратации ПВС были проведены специальные опыты. Измеряли скорость накопления полиенов (по спектрам в видимой области) при различных температурах. Для ПВС, окрашенного золотисто-желтым 2КХ, было найдено, что  $E=62 \text{ кДж/моль}$ , а  $k_0=3,2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ , откуда легко найти искомую температуру  $T_0=700 \text{ К}$ , значение которой достаточно близко к полученному выше, определенному из простого соотношения масс-пиков.

При развитии ТХН общий выход летучих продуктов сильно увеличивается (рис. 3, спектр 3), однако соотношение интенсивностей отдельных линий масс-спектра остается практически таким же, как и на предшествующем этапе термодегидратации. Данное обстоятельство указывает на неизменность температуры в процессе развития ТХН и тем самым подтверждает выводы, вытекающие из модели [13]. Структура спектров последующих выбросов (рис. 3, спектр 4) отличается заметно меньшим относительным выходом  $\text{H}_2\text{O}$ -компоненты и возникновением дополнительных линий, что свидетельствует, с одной стороны, о резком увеличении температуры нагревания и смещении равновесия в сторону распада продуктов дегидратации, а с другой — о появлении новых каналов выделения летучих, связанных с поглощающими продуктами. При облучении ПВС более мощным лазерным излучением резко сокращалась активационная фаза ТХН, так что масс-спектрометр не успевал фиксировать протекающие при этом процессы, однако масс-спектры продуктов, возникающих в период развития ТХН и последующих выбросов, были качественно такими же, как и на рис. 3.

Что касается ПАН, то вследствие большого разнообразия его термохимических превращений [14] лазероиндцированные в полимере процессы имеют более сложный характер. Ранее это было обнаружено под действием видимого лазерного излучения [3] и излучения  $\text{CO}_2$ -лазера [15–17]. На рис. 5 представлены масс-спектры термической и лазерной деструкции ПАН, соответствующие максимальному выходу летучих продуктов. Из рисунка видно, что качественный состав летучих продуктов в обоих случаях практически одинаков, в то время как относительные вклады отдельных составляющих сильно различаются. Это говорит о том, что оба вида разрушения характеризуются одинаковым комплексом молекулярных превращений, протекающих, однако, с существенно различными скоростями; т. е. в условиях макроскопической неравновесности, создаваемой постоянным притоком энергии лазерного света, а также разделения химических и температурных степеней свободы на «быстрые» и «медленные» в комплексе термических превращений начинают доминировать такие реакции, которые при обычном направлении практически не проявлялись. Подробное изучение этих реакций будет проведено в дальнейшем.

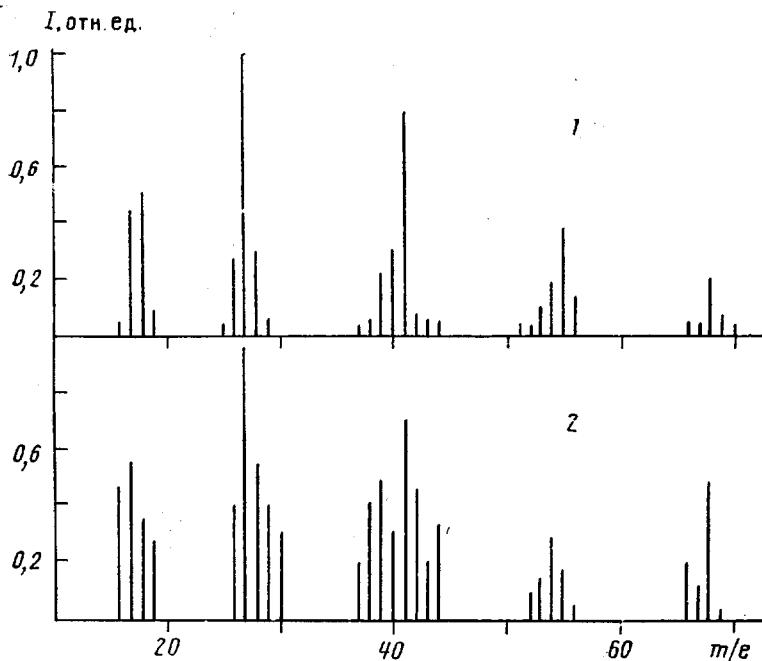


Рис. 5. Масс-спектры термической (1) и лазерной (2) деструкции ПАН, соответствующие максимальному выходу летучих продуктов: 725 К (1),  $P=18$  Вт (2)

Таким образом, проведенный масс-спектральный анализ термической и лазерной деструкции ПВС и ПАН не только подтвердил на молекулярном уровне термохимическую природу лазерного разрушения полимеров под действием непрерывного излучения, но и позволил проследить основные отличия динамики лазерохимических превращений, проявляющиеся, в частности, в отрыве химических изменений от температурных в процессе развития светотермохимической неустойчивости.

Авторы благодарят Р. Марупова, Т. М. Муинова и А. И. Назруллоева за помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутенин А. В., Коган Б. Я. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. № 10. С. 2149.
2. Калонтаров Л. И., Марупов Р., Абдуллоев Н. С. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 10. С. 1380.
3. Калонтаров Л. И., Марупов Р. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 310.
4. Zyung T., Kim H., Postlewaite J. C., Dlott D. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 12. P. 4548.
5. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. // Успехи физ. наук. 1982. Т. 138. № 1. С. 44.
6. Zimmermann E. C., Ross J. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 720.
7. Калонтаров Л. И., Марупов Р. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 2. С. 192.
8. Мадорский С. // Термическое разложение органических полимеров. М., 1967.
9. Кабилов З. А., Мавлянов А. М., Муинов Т. М. // Докл. АН ТаджССР. 1972. Т. 15. № 3. С. 19.
10. Смирнов Л. В., Платонов Н. В., Попов К. Р. // Журн. прикл. спектроскопии. 1967. Т. 7. № 1. С. 94.
11. Либерман М. А., Трибельский М. И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1978. Т. 74. № 1. С. 194.
12. Битюрин Н. М., Генкин В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 4. С. 738.
13. Kalontarov L. I., Marupov R. // Abstracts Intern. Conf. on Laser Induced Chemistry. Bechyné (Czechoslovakia), 1989.
14. Конкин А. А. // Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М., 1974.
15. Клименко И. Б., Платонова Н. В., Грачев В. И., Виноградов Б. А., Арбузов В. Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 982.
16. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Виноградов Б. А., Майбуров С. П., Бояркин К. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 567.

17. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Тараканов Б. М., Бояркин Е. К., Сыркина М. Л.,  
Биноградов Б. А., Майбуров С. П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1.  
С. 143.

Физико-технический институт  
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию  
23.10.90

**L. I. Kalontarov, A. T. Bekmukhamedov**

**COMPARATIVE STUDY OF THERMAL  
AND LASER-INDUCED POLYMER DEGRADATION  
BY MASS-SPECTROMETRY METHOD**

**S u m m a r y**

Physicochemical transformations of PVA and PAN in the course of their thermal and laser-induced degradation have been comparatively studied using the mass-spectrometry method. The qualitative composition of volatile products is shown to be the same in both cases, while the relative contributions of particular components can be essentially different. The laser-induced degradation of polymers is concluded to proceed following the thermal mechanism, but the dynamics of such processes differs from that of usual thermal degradation.