

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИКАПРОАМИДЕ ПРИ ЛАЗЕРНОМ НАГРЕВАНИИ

© 1993 г. Б. М. Тараканов

Санкт-Петербургский институт текстильной и легкой промышленности

191065 Санкт-Петербург, ул. Герцена, 18

Поступила в редакцию 16.05.92 г.

Изучено влияние монохроматического лазерного излучения на структуру и свойства поликапроамида. При лазерном нагревании происходит увеличение поглощения излучения полимеров в области размораживания молекулярной подвижности. Анализ зависимости межплоскостных расстояний кристаллической решетки поликапроамида от плотности потока энергии лазерного излучения выявил аномалию теплового расширения решетки, заключающуюся в приостановлении роста межплоскостных расстояний при увеличении плотности потока энергии лазерного излучения. Определена температура образца в зоне лазерного воздействия, что позволило связать наблюдавшееся явление с температурными переходами.

Применение оптических квантовых генераторов для модификации структуры и свойств полимерных материалов [1 - 3] требует изучения особенностей взаимодействия лазерного излучения с обрабатываемыми объектами. В частности, необходимо учитывать изменение поглощения падающего излучения образцом, которое может происходить из-за структурных изменений на молекулярном и надмолекулярном уровнях [3]. Например, можно ожидать, что при достаточной мощности падающего излучения, обеспечивающей размораживание молекулярной подвижности определенного масштаба, будет наблюдаться резкое увеличение поглощения падающего на образец излучения.

Цель настоящей работы – изучение процессов, происходящих в полимерах при лазерном нагревании, что важно как с точки зрения изучения механизма воздействия излучения на полимеры, так и с точки зрения подбора технологических режимов обработки материалов.

Образцы для исследований вырезали из экструдированной промышленной пленки поликапропамида марки ПК-4.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника излучения использовали CO<sub>2</sub>-лазер ЛГН-701 с длиной волны  $\lambda = 10.6 \text{ мкм}$ . Для придания более равномерного распределения интенсивности по сечению пучка производили его расфокусировку с последующим диафрагмированием более однородного по плотности потока энергии участка сечения.

Мощность падающего, прошедшего через плёнку и рассеянного излучения измеряли при помощи измерителя мощности ИМО-4 С. Образец и приемник излучения устанавливали на гониометре Г-5.

Состояние структуры при лазерном нагревании контролировали методами рентгеновского анализа на дифрактометре ДРОН-2.0. Применили схему съемки “на просвет”. Использовали CuK<sub>α</sub>-излучение, отфильтрованное никелем. Лазерное излучение падало на пленку с противоположной по отношению к рентгеновскому пучку стороны. Диаметр пятна лазерной засветки в ~4 раза превышал диаметр сечения рентгеновского коллимированного пучка, который составлял ~0.5 мм. Для нагревания образцов в равновесных условиях использовали приставку УВД-2000. Распределение интенсивности в рефлексах записывали при помощи быстродействующего комплекса РКД-1 с персональным компьютером ИСКРА-1030 и получали значения межплоскостных расстояний  $d_{002}$ , определяемые по угловому местоположению экваториального рефлекса 002 [4].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость плотности потока энергии  $j$ , прошедшего через ПА-б пленку лазерного излучения, от плотности потока  $j_0$  излучения, падающего на образец. На кривой достаточно четко определяются области значений  $j_0$ , при которых приостанавливается рост  $j$  с увеличением  $j_0$ . Так, первая аномалия наблюдается при  $j_0 \approx 1.6 - 3.2 \text{ кВт/м}^2$ , вторая область – при  $j_0 \approx 6.4 - 8.0 \text{ кВт/м}^2$ , третья – при  $j_0 \approx 12.8 - 16 \text{ кВт/м}^2$ .

Таким образом, можно заключить, что при определенных уровнях плотности потока энергии лазерного излучения поглощение увеличивается. Об этом можно судить по прекращению роста  $j$  с увеличением  $j_0$  (рис. 1). При исследовании ряда полимеров, например ПП, ПЭТФ, целлюлозы, ПВДФ, при определенных уровнях рост  $j$  не только прекращался, но и резко уменьшался с увеличением

$j_0$ . Правда, эффект уменьшения пропускания излучения пленкой в направлении первичного пучка может быть связан не только с ростом коэффициента истинного поглощения, но и с увеличением рассеяния и соответственно коэффициента экстинкции.

Повышение интенсивности рассеянного лазерного излучения при росте  $j_0$  и соответственно разогревании хорошо отожженного полимера представляется маловероятным, поскольку при нагревании и соответственно при увеличении молекулярной подвижности происходит постепенная гомогенизация структуры образца, т.е. уменьшается разница в плотностях кристаллических и аморфных областей полимера (при переходе в расплав структура становится практически гомогенной). Следовательно, при увеличении  $j_0$  следует ожидать уменьшение интенсивности рассеянного излучения и коэффициента экстинкции.

Проведенный в работе анализ рассеянного лазерного излучения не выявил увеличения интенсивности в указанных выше интервалах изменений  $j_0$ . Наоборот, при значениях  $j_0$ , соответствующих третьему аномальному участку, на графике  $j(j_0)$  обнаружено даже некоторое уменьшение интенсивности рассеянного излучения, что указывает на уменьшение неоднородности структуры образца в зоне лазерного разогревания.

На основании этих данных можно заключить, что особенности зависимости  $j(j_0)$  связаны с увеличением коэффициента истинного поглощения при определенных уровнях мощности лазерного излучения. Это может быть связано с изменением состояния полимера при таких же условиях.

Анализ структуры образцов при лазерном нагревании показал, что при значениях  $j_0$ , соответствующих увеличению поглощения излучения полимером, в образцах наблюдаются те или иные структурные изменения. Например, при первом цикле лазерного нагревания увеличение поглощения излучения сопровождается рекристаллизационными процессами, которые хорошо фиксируются, в частности, по увеличению интенсивности рентгеновских дифракционных рефлексов 200 и 002. Если при этом уменьшить мощность падающего на пленку излучения, то рекристаллизационные процессы приостанавливаются, а пропускание резко увеличивается.

На рис. 1 (кривая 2) приведена зависимость  $d_{002}(j_0)$ . Видно, что при определенных значениях  $j_0$  наблюдается прекращение роста  $d_{002}$  с увеличением  $j_0$ . Сравнение этих значений с аномальными значениями  $j_0$  на рис. 1 показывает их хорошее совпадение.

Для объяснения особенностей графиков  $j(j_0)$  и  $d_{002}(j_0)$  определяли температуру образца в зоне лазерного воздействия. Для этого использовали зависимость  $d_{002}$  от температуры (рис. 2), которую получали при нагревании пленки с использованием дифрактометрической приставки УВД-2000.

Температуру в зоне лазерного воздействия при данных значениях  $j_0$  находили, сопоставляя значения  $d_{002}$  на графике  $d_{002}(j_0)$  и  $d_{002}(T)$  (рис. 1 и 2). Зависимость  $T(j_0)$  представлена на рис. 3. Видно, что при определенных значениях  $j_0$  рост  $T$  приостанавливается. Сравнивая графики  $T(j_0)$  и  $j(j_0)$ , можно заключить, что рост  $T$  прекращается при тех же зна-

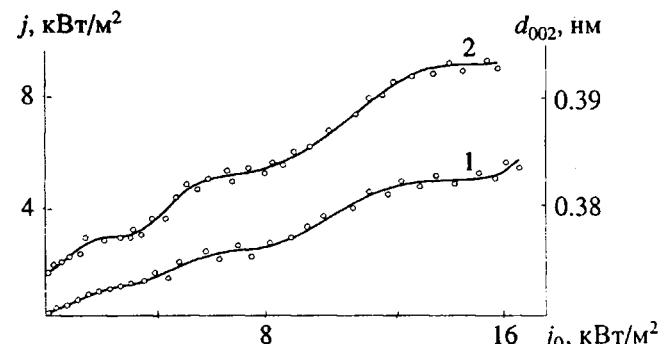


Рис. 1. Зависимости плотности потока энергии  $j$  лазерного излучения, прошедшего через пленку (1), и межплоскостных расстояний  $d_{002}$  (2) от плотности потока энергии  $j_0$  излучения, падающего на пленку.

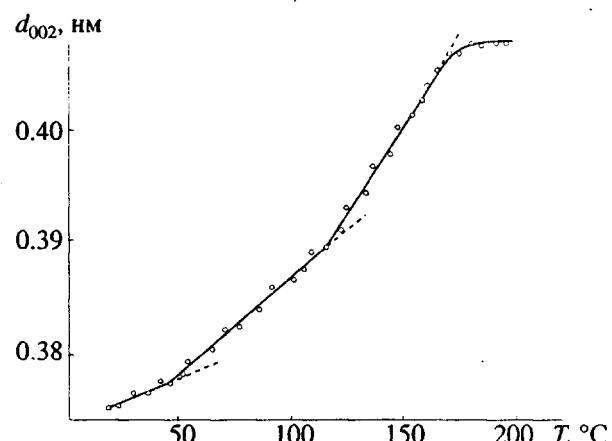


Рис. 2. Температурная зависимость  $d_{002}$ .

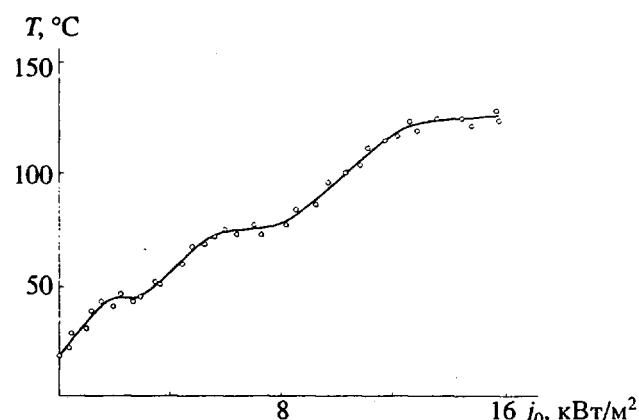


Рис. 3. Зависимость температуры образца в зоне воздействия лазерного излучения от плотности потока энергии  $j_0$ .

чениях  $j_0$ , что и рост  $j$ , т.е. в той области значений  $j_0$ , где наблюдается увеличение поглощения лазерного излучения.

Попытаемся объяснить обнаруженные в работе закономерности  $j(j_0)$ ,  $d_{002}(j_0)$  и  $T(j_0)$ . Длина волн лазерного излучения соответствует волновому числу  $\nu \approx 943 \text{ см}^{-1}$ , что практически совпадает с частотами плоскостных скелетных колебаний фрагмента CONH (Амид IV) [5], поэтому резонансное поглощение лазерного излучения в ПКА обусловлено возбуждением колебаний именно этого фрагмента. Естественно, при увеличении  $j_0$  возрастает амплитуда колебаний и, соответственно, локальная температура, а в силу как внутримолекулярного (вдоль цепи), так и межмолекулярного взаимодействий наблюдается увеличение температуры, которое можно зафиксировать, например, по росту  $d_{002}$ .

Как известно [6], при определенных температурах в полимерах присходит размораживание молекулярной подвижности того или иного типа и, соответственно, изменяются их физико-механические свойства. О наличии переходов и их температурном положении в ПА-б свидетельствуют результаты как настоящей работы, так и ряда других работ [7 - 11]. В частности, о переходах в исследованных образцах ПКА можно судить по резкому изменению хода зависимости  $d_{002}(T)$  (рис. 2). Согласно этим данным, в кристаллитах наблюдается переход при  $\sim 45$  и  $\sim 110^\circ\text{C}$ . Кроме того, анализ механических потерь позволяет выявить  $\alpha$ -переход при  $\sim 70^\circ\text{C}$  [10], обусловленный размораживанием сегментальной подвижности в аморфных областях полимера.

Сопоставляя температуры переходов, обнаруженных в ПА-б, с особенностями графика  $T(j_0)$ , можно сделать вывод о взаимосвязи размораживания молекулярной подвижности с увеличением поглощения лазерного излучения и приостановления роста  $T$  в области некоторых значений  $j_0$ .

Действительно, активация того или иного типа молекулярной подвижности требует определенных энергетических затрат. Так как в случае лазерного

нагревания энергетические затраты могут компенсироваться только энергией лазерного излучения, естественно, при активации подвижности поглощение увеличится, т.е. произойдет перекачка части энергии излучения в энергию колебаний размораживаемых фрагментов и групп. Появление нового канала диссипации энергии отразится на состоянии резонансно поглощающего фрагмента CONH, а именно, в процессе размораживания амплитуда колебаний и соответственно температура не будут увеличиваться при возрастании  $j_0$ . Это и наблюдалось экспериментально.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володько Л.В., Минько А.А., Комяк А.И., Матусевич П.А., Татаринов Б.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 26. № 4. С. 691.
2. Клименко И.Б., Платонова Н.В., Грачев В.И., Виноградов Б.А., Арбузов В.Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 982.
3. Платонова Н.М., Клименко И.Б., Тараканов Б.М., Бояркин К.Е., Сыркина М.Л., Виноградов Б.А., Майбуров С.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 143.
4. Holmes D.R., Bunn C.W., Smith S.J. // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. N. 83. P. 159.
5. Ultrarot Spectroskopische Untersuchungen an Polymeren / Ed. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Berlin: Akademie-Verlag, 1972. S. 374.
6. Boyer R. // Polymer. 1976. V. 17. N. 11. P. 996.
7. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
8. Weber G. // Angew. Macromol. Chem. 1978. B. 74. N. 2. S. 187.
9. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977.
10. Бартенев Г.М., Кобляков А.И., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2076.
11. Тараканов Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 196.

## Structural Changes in Laser-Heated Polycaproamide

B. M. Tarakanov

Institute of Textile Industry, Ul. Gertsena 18, St. Petersburg, 191065 Russia

**Abstract –** The influence of monochromatic laser radiation on the structure and properties of polycaproamide is studied. Laser heating increases the absorption of radiation by polymers in the region in which the molecular mobility becomes unfrozen. The analysis of the dependence of the polycaproamide interplanar distance on the energy-flux density of laser radiation reveals an anomaly in the thermal expansion of the lattice; that is, the interplanar distances cease growing with an increase in the energy-flux density of laser radiation. The temperature in the laser treatment zone was measured which allows one to relate the observed phenomenon with thermal transitions.