

УДК 541(64+13):535.3

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 1997 г. Б. М. Тараканов

Государственный университет технологии и дизайна
191186 Санкт-Петербург, ул. Б. Морская, 18

Поступила в редакцию 01.04.96 г.
Принята в печать 21.11.96 г.

Показано, что при увеличении плотности потока энергии излучения CO₂-лазера, падающего на плечочный образец ПАН, доля пропущенного и отраженного потока энергии зависит от состояния молекулярной подвижности, инициируемой лазерным нагревом. При увеличении интенсивности молекулярных движений наблюдается уменьшение доли отраженного и пропущенного образцом излучения, что свидетельствует об увеличении коэффициента поглощения энергии излучения образцом. Переход от непрерывного режима облучения к импульсному при постоянной средней плотности потока снижает уровень поглощения, тем более значительный, чем меньше длительность импульса. Охлаждение зоны лазерного воздействия также уменьшает долю поглощенной энергии. Переход от непрерывного режима облучения к импульсному или охлаждение образца в процессе облучения приводит к уменьшению скорости диссипации энергии и повышению вероятности накопления энергии на химических связях, что стимулирует деструкционные процессы в облучаемом полимере.

В работе [1] показано, что с увеличением плотности потока энергии лазерного излучения, падающего на полимерный образец, происходит изменение комплекса механических свойств полимера, особенно заметное при размораживании нового типа молекулярной подвижности. При этом установлено, что коэффициент поглощения энергии лазерного излучения (с основной частотой ~943 см⁻¹) зависит от интенсивности и характера молекулярной подвижности.

Цель настоящей работы – изучение влияния условий лазерного воздействия на структуру, термические и оптические свойства ПАН. Это имеет важное значение при теоретическом рассмотрении взаимодействия излучения ИК-диапазона с полимерами, а также при разработке конкретных способов модификации структуры и свойств полимеров с применением лазерного излучения [2].

В качестве образцов использовали пленки из ПАН, сформированные из 5%-ных растворов в ДМФА. Применили технический ПАН, полученный полимеризацией в воде в присутствии инициирующей системы KMnO₄–H₂C₂O₄ с соотношением компонентов 1 : 4, характеристическая вязкость $[\eta] = 1.98$ дL/g, элементный состав: H 6.24%, C 66.97%, N 25.90%.

Образцы облучали CO₂-лазером ЛГН-701 ($\lambda \sim 10.6$ мкм) как на специальном стенде, обеспечивающем возможность перемещения образца с различной скоростью по отношению к пучку лазерного излучения, так и на рентгеновском гoniометре ГУР-5 дифрактометра ДРОН-2.0. В

этом случае измеряли плотность потоков энергии лазерного излучения, падающего на образец j_0 , отраженного от него $j_{\text{отр}}$ и пропущенного им $j_{\text{пр}}$. Потоки регистрировали одновременно измерителями мощности ИМО-4С. Использование дифрактометра давало возможность проводить и рентгеновские исследования образцов в условиях лазерного нагрева, а также контролировать температуру полимера в зоне воздействия лазерного излучения.

Образцы облучали в различных режимах. Режим 1 соответствовал непрерывному облучению при постоянном значении или при ступенчатом увеличении j_0 . Режим 2 являлся импульсным. Параметры режима варьировали при помощи модуляторов, дающих возможность изменять длительность импульса τ_i и период Π (табл. 1). Сравнение оптических характеристик, а также параметров структуры образцов при различных режимах облучения проводили в условиях постоянства средней плотности потока энергии лазерного излучения, падающего на образец, т.е. $\langle j_0 \rangle$. В непрерывном режиме $j_0 = \langle j_0 \rangle$. В импульсном режиме измеритель мощности также давал усредненные значения, что обусловлено инерционностью детектора. Одновременно определяли пиковые значения j_{0m} и рассчитывали среднее значение $\langle j_0 \rangle$, которое хорошо совпадало с экспериментальным. Обращают на себя внимание достаточно высокие пиковые значения j_{0m} , обеспечивающие тот или иной уровень $\langle j_0 \rangle$ при малых значениях τ_i . Как будет показано ниже, этот факт играет суще-

ственную роль в структурных изменениях ПАН при воздействии лазерного излучения в импульсном режиме облучения.

Термические характеристики ПАН определяли на дериватографе Паулик–Паулик–Эрдей. Образцы нагревали в воздушной среде со скоростью 2.5 град/мин.

На рис. 1 приведены зависимости $j_{\text{пр}}(j_0)$ и $j_{\text{отр}}(j_0)$, полученные при ступенчатом изменении j_0 в режиме 1. Кривые 1 соответствуют сканированию исходных пленок в условиях увеличения j_0 , а кривые 2 – измерению при уменьшении j_0 . Сравнивая графики, можно заметить, что для исходных пленок практически вплоть до $j_0 \sim 1.1 \text{ Вт}/\text{см}^2$ характерно сильное поглощение, а “тонкая” структура зависимостей $j_{\text{пр}}(j_0)$ и $j_{\text{отр}}(j_0)$ проявляется очень слабо. При $j_0 \sim 1.2 \text{ Вт}/\text{см}^2$ наступает некоторое “просветление” образца – $j_{\text{пр}}$ резко возрастает, что может быть связано с окончанием перестройки исходной структуры ПАН, о которой шла речь в работе [3]. Действительно, процесс упорядочения структуры включает как локальные, так и крупномасштабные перемещения сегментов цепей полимера, что требует значительных энергетических затрат, которые могут быть компенсированы только за счет энергии падающего на образец лазерного излучения. Кроме того, энергия лазерного излучения при нагреве исходных пленок может расходоваться и на выход низкомолекулярных компонентов пленки (молекул растворителя, воды и т.д.).

Вывод о частичной перестройке исходной структуры ПАН при увеличении j_0 подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований. Эти результаты (рис. 2) свидетельствуют о необратимом уменьшении интегральной ширины β_{100} основного дифракционного максимума при $2\theta \sim 17^\circ$ (условно обозначенного индексом (100), так как дублетная структура рефлекса на пленках в отличие от волокон [3] не проявлялась). Обратимая составляющая β_{100} связана, по-видимому, с переходом в мезоморфное состояние [3].

Как при первом, так и при последующих циклах сканирования при $j_0 > 2.3 \text{ Вт}/\text{см}^2$ поглощение возрастает, что приводит при дальнейшем подъеме j_0 к деструкционным изменениям в пленке, которые носят необратимый характер. В то же время уменьшение $j_{\text{пр}}$ и $j_{\text{отр}}$ при $j_0 > 2.3 \text{ Вт}/\text{см}^2$ практически обратимо, если процессы деструкции еще не столь заметны и не идут по объему кристаллов.

Кривые 2 на рис. 1, полученные при уменьшении j_0 , носят обратимый характер, т.е. при повторном увеличении j_0 точки ложатся практически на эти же зависимости. Помимо зоны поглощения при $j_0 > 2.3 \text{ Вт}/\text{см}^2$ можно обнаружить еще три зоны с верхними границами при $j_0 \sim 0.40$, ~ 0.80 и $\sim 1.35 \text{ Вт}/\text{см}^2$.

Таблица 1. Параметры режимов лазерного облучения

| Режим | $\tau_{\text{н}}, \text{с}$ | $\Pi, \text{с}$ | $\tau_{\text{н}}/\Pi$ | j_{0m} |
|-------|-----------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------|
| 1 | – | – | 1 | $\langle j_0 \rangle$ |
| 2–1 | 0.0042 | 0.0125 | 0.33 | $3\langle j_0 \rangle$ |
| 2–2 | 0.0013 | 0.0125 | 0.10 | $10\langle j_0 \rangle$ |
| 2–3 | 0.0008 | 0.0250 | 0.033 | $30\langle j_0 \rangle$ |

Для выявления взаимосвязи зон поглощения на рис. 1 с состоянием молекулярной подвижности определяли температуру пленки при повторном сканировании по значениям j_0 (т.е. после предварительного лазерного отжига) с использованием зависимости межплоскостных расстояний d_{100} от j_0 (рис. 2) и температуры T (рис. 3).

Из сопоставления зависимостей $d_{100}(j_0)$ и $d_{100}(T)$ установлено, что температура образца в зоне лазерного воздействия при $j_0 \sim 0.35 \text{ Вт}/\text{см}^2$ равна $\sim 310 \text{ К}$, что соответствует температуре перехода, связанного с активацией движения групп СН. При $j_0 \sim 0.6 \text{ Вт}/\text{см}^2$ температура становится $\sim 340 \text{ К}$, что соответствует температуре расстекловывания аморфных областей полимера, т.е. вторая зона поглощения на графиках $j_{\text{пр}}(j_0)$ и $j_{\text{отр}}(j_0)$ связывается с размораживанием сегментальной подвижности. При $j_0 \sim 1.25 \text{ Вт}/\text{см}^2 T \sim 370 \text{ К}$; это позволяет связать третью зону поглощения с разморажи-

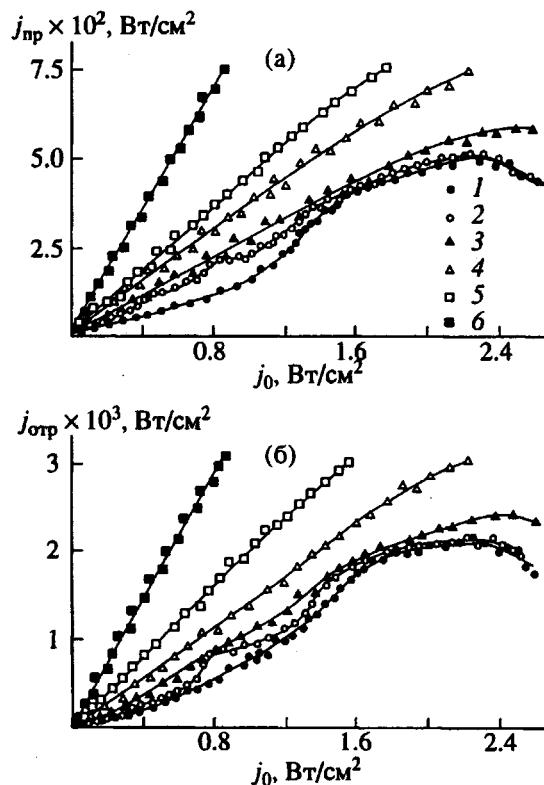


Рис. 1. Зависимости $j_{\text{пр}}$ (а) и $j_{\text{отр}}$ (б) от j_0 при режимах лазерного воздействия: 1 (1, 2), 2–1 (3), 2–2 (4), 2–3 (5); 6 – режим с обдувом воздухом.

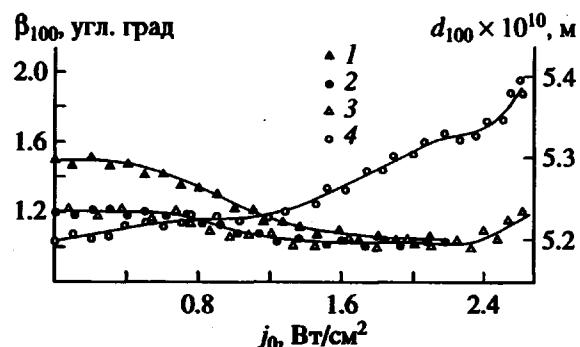


Рис. 2. Зависимости β_{100} (1–3) и d_{100} (4) от j_0 , полученные при лазерном воздействии в режиме 1 при первом цикле увеличения j_0 (1), при последующем уменьшении j_0 (2) и при повторном цикле увеличения j_0 (3, 4).

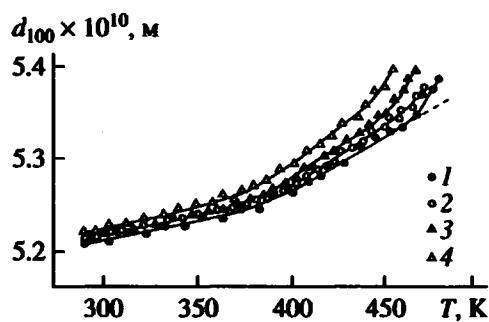


Рис. 3. Влияние условий лазерной обработки на зависимости d_{100} от температуры в режимах 1 (1), 2–1 (2), 2–2 (3) и 2–3 (4).

ванием торсионных колебаний в цепи полимера и переходом в мезоморфное состояние [3]. Увеличение поглощения энергии лазерного излучения в области $j_0 > 2.3 \text{ Вт/см}^2$ нетрудно связать с описанным в работе [3] высокотемпературным α_c -переходом в кристаллитах и его аналогом в менее упорядоченных областях полимера. Действительно, температура образца при $j_0 \sim 2.3 \text{ Вт/см}^2$ становится $\sim 445 \text{ К}$, т.е. соответствует α_c -переходу. При этом на графике $d_{100}(T)$ виден характерный излом (рис. 3), связанный с резким ростом линейного коэффициента термического расширения решетки в поперечном направлении.

Подтверждением предложенной интерпретации четвертой зоны поглощения на графиках $j_{\text{пр}}(j_0)$ и $j_{\text{отр}}(j_0)$ является начало процессов химической трансформации исходной структуры ПАН при $j_0 > 2.3 \text{ Вт/см}^2$. Эти процессы фиксируются по необратимому изменению исходной структуры пленок (необратимо увеличивается β_{100} и уменьшается интегральная интенсивность рефлекса (100), изменяется цвет пленки).

Итак, мы видим, что особенности пропускания и отражения лазерного излучения пленкой из

ПАН, обусловленные увеличением поглощения лазерного излучения, могут быть объяснены с позиций влияния молекулярной подвижности на характер поглощения лазерного излучения.

Формирование $j_{\text{пр}}$ и $j_{\text{отр}}$ связано с радиационной или излучательной составляющей релаксации энергии лазерного излучения [4]. Нагрев полимера обусловлен поглощением энергии лазерного излучения за счет безызлучательной релаксации энергии возбужденных состояний. Из зависимостей, приведенных на рис. 1, и связи зон поглощения с размораживанием того или иного типа молекулярной подвижности можно сделать вывод об изменении вклада излучательной и безызлучательной (диссипативной) составляющих (в пользу последней) при размораживании нового вида молекулярной подвижности. И хотя затем происходит частичное восстановление вклада радиационной составляющей релаксации, после уменьшения $dj_{\text{пр}}/dj_0$ и $dj_{\text{отр}}/dj_0$ скорость роста $j_{\text{пр}}$ и $j_{\text{отр}}$ повышается с увеличением j_0 (рис. 1), в общем наблюдается увеличение безызлучательной составляющей релаксации энергии лазерного излучения.

Этот вывод подтверждается экспериментами, в которых было предпринято "замораживание" молекулярной подвижности за счет обдува пленки, облучаемой лазерным излучением, потоком охлажденного до $\sim 273 \text{ К}$ воздуха. Обдув способствует отводу тепла и предотвращает разогрев полимера, т.е. уменьшает интенсивность молекулярного движения, соответствующего данному уровню j_0 без обдува. Графики $j_{\text{пр}}(j_0)$ и $j_{\text{отр}}(j_0)$ для этого случая также представлены на рис. 1. Видно, что обдув приводит к уменьшению поглощения лазерного излучения пленкой, т.е. к увеличению значений $j_{\text{пр}}$ и $j_{\text{отр}}$. Этот факт свидетельствует о повышении вклада радиационной составляющей и соответственно об уменьшении вклада безызлучательной составляющей релаксации энергии лазерного излучения.

Таким образом, подтверждается тесная связь молекулярной подвижности с оптическими свойствами полимеров по отношению к излучению CO₂-лазера, длина волны которого лежит в ИК-диапазоне.

Подобное влияние молекулярной подвижности на диссипацию энергии лазерного излучения может быть объяснено из общих соображений, учитывающих роль подвижности в процессах переноса энергии. Действительно, чем выше интенсивность молекулярного движения, тем выше вероятность релаксации энергии возбужденных связей за счет внутри- и межмолекулярного обмена, тем с большей скоростью происходит перенос энергии, приводящий в конечном итоге к разогреву полимера. При этом, естественно, уменьшится вклад радиационной составляющей релак-

сации энергии, обеспечивающий формирование $j_{\text{пр}}$ и $j_{\text{отр}}$.

При уменьшении интенсивности молекулярного движения частично перекрываются каналы диссипации энергии и уменьшается скорость обменных процессов переноса энергии, что автоматически приводит к увеличению вероятности радиационных процессов релаксации. Одновременно следует ожидать возрастания вероятности накопления энергии на химических связях, что таит в себе опасность их последующего разрыва. Этот аспект взаимодействия лазерного излучения с полимерами имеет важное значение при использовании лазеров для модификации их структуры и свойств. Следует, по-видимому, предположить, что в условиях ограниченной молекулярной подвижности и соответственно при малых скоростях переноса энергии с возбужденных связей вероятность перегрева высока не только для резонансно поглощающих, но и для близлежащих химических связей. Иначе говоря, возникают локальные очаги с высокими температурами, что в конечном итоге может привести к деструкции полимера.

Становится очевидным, что для увеличения эффективности использования лазера как источника тепла надо ускорить процесс диссипации энергии за счет повышения тем или иным способом интенсивности молекулярного движения. При этом одновременно уменьшится вероятность накопления энергии на связях и соответственно вероятность их разрушения. И, наоборот, для усиления деструкционных процессов при взаимодействии лазерного излучения с полимерами надо либо охлаждать образец, либо воздействовать на него в импульсном режиме при достаточно высоких пиковых значениях j_{0m} (табл. 1).

В этой связи интересно сравнить влияние на оптические свойства и на результат модификации структуры пленки ПАН различных режимов лазерного облучения. Графики $j_{\text{пр}}(j_0)$, $j_{\text{отр}}(j_0)$ при облучении пленок в режиме 2, как и в режиме 1, представлены на рис. 1.

Сравнивая $j_{\text{пр}}$ и $j_{\text{отр}}$ при одинаках и тех же значениях $\langle j_0 \rangle$, можно заметить, что они имеют большие значения в случае импульсного воздействия. Это указывает на уменьшение поглощения излучения в таком режиме облучения. Кроме того, видно, что поглощение лазерного излучения уменьшается при сокращении длительности импульса.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при одинаках и тех же значениях $\langle j_0 \rangle$ в условиях импульсного воздействия полимер разогревается меньше, чем в случае непрерывного облучения.

Действительно, при $\langle j_0 \rangle = 2.0 \text{ Вт}/\text{см}^2$ температура образца в зоне лазерного воздействия составляла $\sim 433 \text{ К}$ при облучении в режиме 1 и ~ 420 ,

~ 410 и $\sim 395 \text{ К}$ при облучении соответственно в режиме 2–1, 2–2 и 2–3 (табл. 1). Подобная ситуация, по-видимому, связана с тем, что длительность импульса τ_i в наших экспериментах была меньше характерного времени τ_p релаксации энергии за счет внутри- и межмолекулярного обмена, которое и определяет долю энергии лазерного излучения, передаваемую полимеру по каналам диссипации. В итоге увеличивается доля энергии лазерного излучения, релаксирующая радиационным путем, т.е. дающая вклад в формирование $j_{\text{пр}}$ и $j_{\text{отр}}$. Естественно, что в этих условиях значительно возрастает вероятность локализации энергии на связях, приводящая в конечном итоге к деструкции полимера.

Сравним теперь структуру и термические характеристики пленок ПАН, обработанных лазерным излучением в различных режимах. Пленки облучали при их медленном перемещении под пучком лазерного излучения со скоростью $\sim 1.2 \times 10^{-5} \text{ м}/\text{с}$, добиваясь равномерной обработки всей рабочей части, имевшей площадь $10 \times 20 \text{ мм}^2$. Значение $\langle j_0 \rangle$ при обработке составляло $\sim 2.0 \text{ Вт}/\text{см}^2$.

Зависимости $d_{100}(T)$, полученные на пленках с различными режимами облучения, приведены на рис. 3. На графиках можно обнаружить некоторые отличия. Во-первых, для пленок, обработанных в непрерывном режиме, характерно самое низкое значение d_{100} , измеренное при комнатной температуре, что свидетельствует о наиболее упорядоченной структуре подобных образцов. Это связано, по-видимому, с большим разогревом полимера при данном $\langle j_0 \rangle$ в случае непрерывного режима облучения по сравнению с импульсными. Во-вторых, зависимости $d_{100}(T)$ имеют несколько больший наклон на втором участке при $T > 390 \text{ К}$ для пленок, обработанных в режиме 2. В-третьих, для пленок, обработанных в режиме 2, характерно смещение температуры α_c -перехода [3] в сторону низких температур. Подобное смещение T_{α_c} наблюдалось при γ -облучении ПАН-волокон [5] и было связано с фрагментацией цепей. Вероятно, и в случае "жесткого", т.е. импульсного воздействия лазерного излучения, смещение T_{α_c} к низким температурам можно объяснить фрагментацией цепей, причина которой обсуждалась выше и кроется в особенностях взаимодействия лазерного излучения с полимерами.

Логично ожидать, что в образцах с пониженными значениями T_{α_c} иными будут и другие термические характеристики. Результаты ДТА и ТГА, проведенных на облученных пленках, представлены в табл. 2. Видно, что режим облучения в значительной степени влияет и на термические характеристики пленок ПАН, определяемые в

Таблица 2. Термические параметры пленок ПАН

| Режим облучения | $T_{\alpha_c}^*$, К | T_n , К | T_m , К | ΔQ , Дж/г | ΔG_m , % |
|-----------------|----------------------|-----------|-----------|-------------------|------------------|
| 1 | 460 | 465 | 535 | 1735 | 16 |
| 2-1 | 455 | 462 | 528 | 1675 | 14 |
| 2-2 | 445 | 450 | 530 | 1520 | 10 |
| 2-3 | 438 | 442 | 522 | 1370 | 6 |

* Из графика $d_{100}(T)$, ΔG_m – потеря массы в области T_m .

процессе их пиролиза. С уменьшением длительности лазерного излучения и соответственно с увеличением j_{0m} происходит снижение температур, отвечающих началу и максимуму экзопика, T_n и T_m уменьшается энерговыделение ΔQ в области экзопика [6], а также уменьшаются потери массы в области T_m . Таким образом, можно заключить, что при облучении ПАН в импульсном режиме лазерного воздействия тенденция изменения термических параметров такая же, как и при γ -облучении [5].

Результаты структурных и термических исследований обработанных пленок ПАН несложно объяснить, если предположить, что при импульсном воздействии лазерного излучения в условиях больших значений j_{0m} и малых τ_n велика вероятность накопления энергии на связях и соответственно вероятность их разрыва. В частности, можно ожидать и разрушения связей С–С [7], что приведет к фрагментации цепей и, в конечном итоге, к увеличению молекулярной подвижности. О повышении уровня молекулярной подвижности в пленках, облученных в режиме 2, свидетельствует изменение графиков $d_{100}(T)$: увеличение скорости роста d_{100} с температурой при уменьшении τ_n и увеличении j_{0m} , а также обсуждавшееся выше сниже-

ние T_{α_c} . Понижение температуры начала циклизации (именно с этим процессом связан экзопик [6]), также может быть обусловлено фрагментацией и сопутствующими конформационными и химическими превращениями в цепях ПАН [8].

Таким образом, полученные в работе результаты подтверждают правильность рассмотренных выше представлений о влиянии молекулярной подвижности на скорость диссипации энергии лазерного излучения и, следовательно, на оптические свойства полимеров. Изменение оптических свойств изменяет характер результатов воздействия лазерного излучения на полимерные объекты: при одном и том же значении j_0 можно варьировать температуру образца в зоне воздействия, а также стимулировать или замедлять деструкционные процессы в цепи полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тараканов Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 44.
2. Платонова Н.В., 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.
3. Тараканов Б.М., Андреева О.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2405.
4. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М.: Наука, 1991.
5. Тараканов Б.М., Сыркина М.Л. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Химические волокна: ассортимент, качество, переработка". Калинин, 1989. С. 218.
6. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.
7. Андреева О.А., Буркова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 172.
8. Платонова Н.В., Клименко И.Б., Майбуров С.П., Тараканов Б.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 65.

The Effect of Laser Radiation on the Structure, Thermal, and Optical Properties of Poly(acrylonitrile)

B. M. Tarakanov

State University of Technology and Design,
ul. Bol'shaya Morskaya 18, St. Petersburg, 191186 Russia

Abstract—The transmitted and reflected fractions of the radiant energy density of a beam of the CO₂ laser, incident onto a PAN film sample, depends on the state of molecular mobility initiated by the laser beam. As the intensity of the molecular motion increases, both the transmitted and reflected fractions tend to decrease, which is indicative of an increase in the coefficient of absorption of the radiant energy in the polymer sample. The transition from continuous to pulsed irradiation regime, provided a constant average energy flux density, decreases the level of absorption. The shorter the pulse length, the greater is the reduction effect. Cooling the zone of laser action is also a factor decreasing the fraction of the radiant energy absorbed. Both the transition from continuous to pulsed irradiation and the sample cooling during the exposure decrease the rate of energy dissipation and increase the probability of the energy accumulation on chemical bonds, thus stimulating degradation processes in laser-irradiated PAN samples.