

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МОЩНЫХ СВЕТОВЫХ ИМПУЛЬСОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Н. Н. Всеволодов, Н. П. Новиков, Ю. И. Юдин

(Москва)

Воздействие мощных световых импульсов на прозрачные полимерные материалы вызывает разрушения, расположенные внутри них. При объяснении причин разрушения сложились практически две точки зрения: согласно одной, считается, что основную роль в разрушении играет тепловое воздействие лазера (например [1-3]); согласно другой — взаимодействие гиперзвуковых волн (например [4-6]). Меняя условия, при которых происходит разрушение образцов, можно определить, какая из указанных причин является решающей в разрушении образцов из данного материала.

В настоящей работе исследуются особенности разрушения под воздействием лазерного излучения в полиметилметакрилате, полистироле и поликарбонате.

1. Методика эксперимента. Эксперименты проводились с образцами цилиндрической формы из полистирола (ПС) марки ВПП, полиметилметакрилата (ПММ) марки ПА и поликарбоната (ПК). Диаметр образцов 15 мм, длина 60 мм. Эксперименты проводились с образцами, нагретыми до различных температур. Температура определялась при помощи хромель-алюмелевых термопар, рабочие концы которых заделывались сбоку и в торце на глубине 10—15 мм. Такое расположение термопар позволяло более тщательно контролировать равномерность прогрева. В описываемых опытах температура в центре и на боковой поверхности была одинаковой, погрешность в определении температур не превышала $\pm 4\%$.

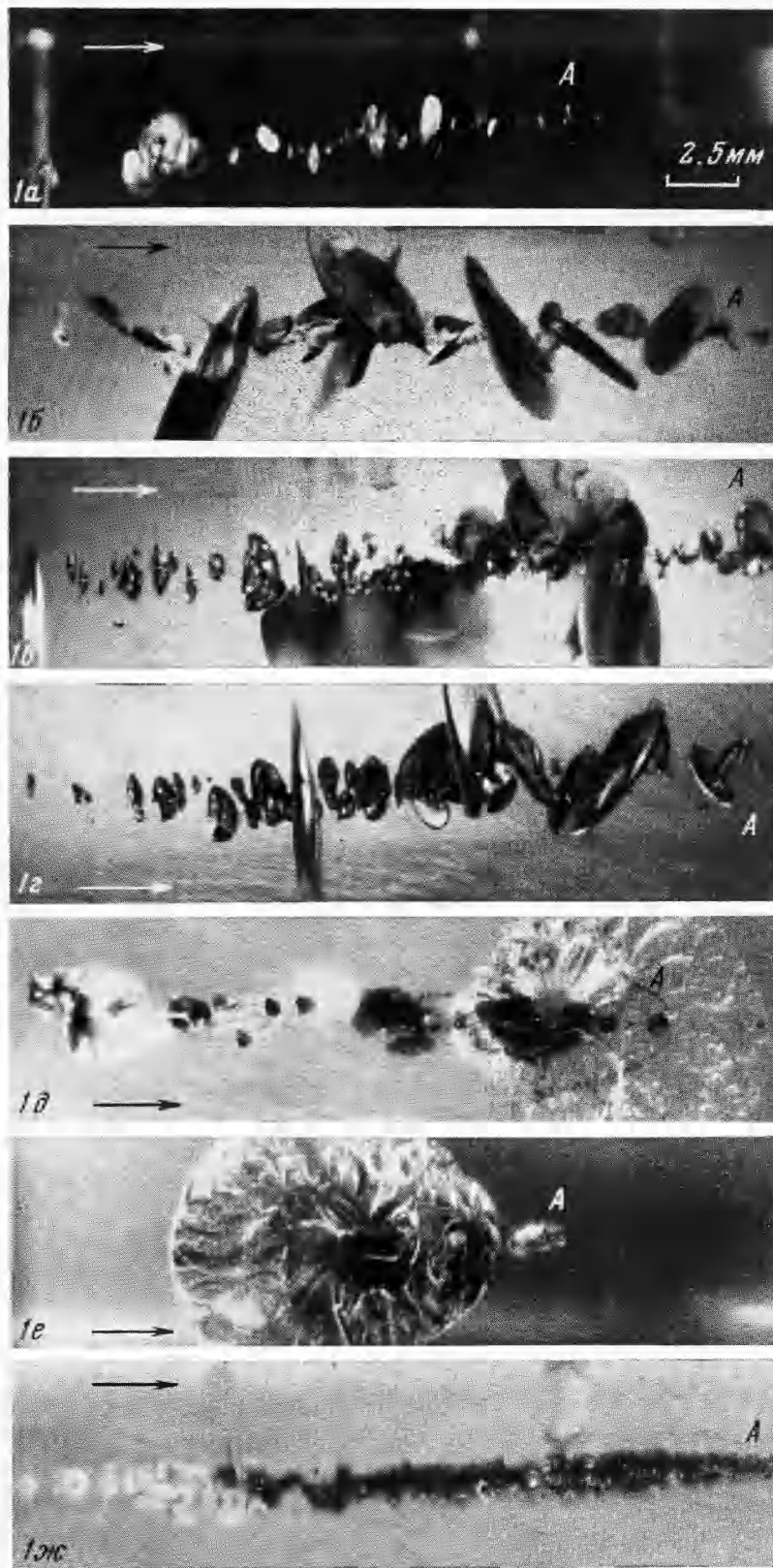
Облучение образцов проводилось на лазерной установке, работающей на рубиновом стержне с диаметром 12 мм и длиной 120 мм. Длина световой волны импульса составляла 6943 Å. Длительность световых импульсов в экспериментах равнялась 10^{-3} (без модуляции) и $2 \cdot 10^{-8}$ сек (с модуляцией). В первом случае энергия светового импульса составляла 1.0—1.5 дж, во втором — около 0.5 дж. Образцы при облучении располагались так, что торцевая поверхность их была перпендикулярна оптической оси лазера. Фокусное расстояние линзы, фокусирующей световой пучок лазера в середину образца, равнялось 4 мм. Для определения особенностей разрушения образцов боковая поверхность их срезалась, полировалась и проводились фотографирование и измерение области разрушения.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение. Температура облучаемых образцов изменялась от -150 до 250°C , что позволяло рассмотреть особенности разрушения полимеров в существенно различных условиях. Результаты экспериментов при воздействии импульса длительностью 10^{-3} сек показаны на фиг. 1 (ПММ: а — -150°C , б) — 20°C , в — 80°C , г — 90°C , д — 160°C , е — 230°C , ПС: ж — 100°C). На всех фотографиях буквой А обозначена область фокуса светового импульса и стрелкой указано направление распространения лазерного пучка. Из приведенных фотографий видно, что разрушение у обоих полимеров имеет сходный характер. При температурах ниже температур стеклования (105°C — ПММ, 100°C — ПС [7]) разрушение хрупкое и определяется образованием специфических дискообразных трещин. При температурах выше температуры размягчения (120°C — ПММ, 116°C — ПС) — пластическое, с небольшими зонами сгоревшего материала вблизи фокуса.

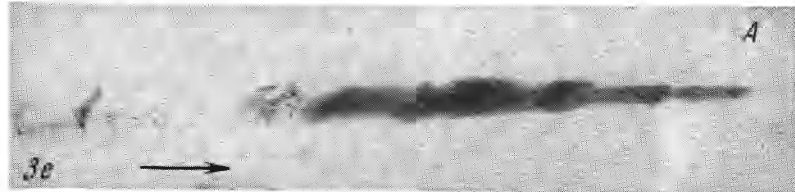
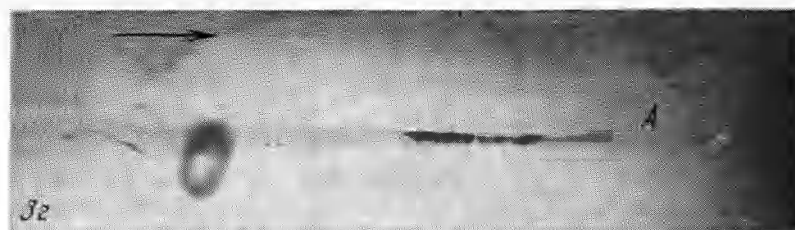
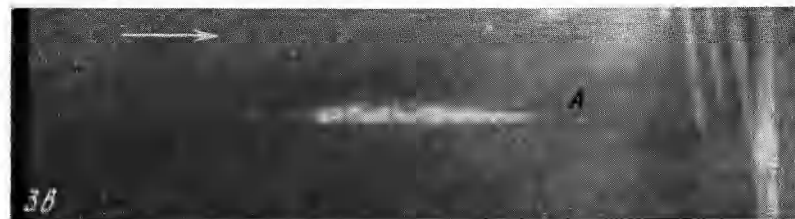
Рассмотрим более подробно характерные черты разрушения. Как видно из фотографий фиг. 1 (разрушение ПС носит аналогичный характер), наибольшее разрушение происходит вблизи оси. Это, вероятно, связано с неравномерным распределением энергии светового пучка вдоль радиуса. В небольшом районе, вдоль оси облученной области, разрушение определяется большим числом мелких трещин (микротрещин). Средние размеры микротрещин составляют около 1 мм, у ПС микротрещины внутри покрыты сажей (вероятно, результат выгорания полимера).

Наиболее существенной формой разрушения облученного ПММ и ПС при температурах ниже температуры стеклования является образование в ряде точек вдоль оси больших дискообразных трещин, плоскости которых расположены по отношению к оси под углом, близким к 45° . Средний размер этих «дисков» у ПММ составляет 5 мм, у ПС — 8 мм. Размеры дискообразных трещин и их число уменьшаются с уменьшением температуры; так, при -150°C у ПММ диаметры «дисков» составляют ~ 1 мм. У ПС при этой температуре резко уменьшается лишь число больших трещин, а размер их изменяется незначительно. Максимальная толщина дискообразных трещин при указанных температурах составляет около 0.001 мм. Дискообразные трещины образуются в области перед фокусом, и вблизи него они располагаются наиболее часто, здесь же, как правило, диаметр «дисков» больше.

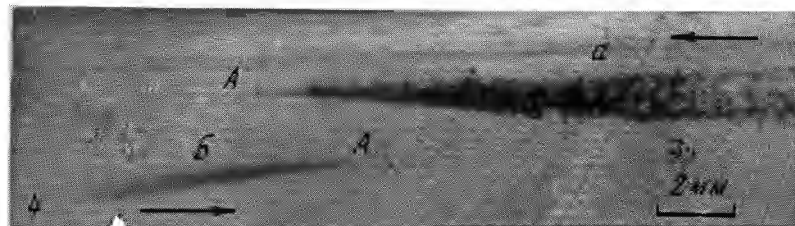
Описываемые дискообразные трещины связаны с хрупким разрушением и имеют сложную структуру. На фиг. 2 показана фотография внутренней поверхности диско-



Фиг. 1а,б,в,г,д,е,ж



Фиг. 3



Фиг. 4

образной трещины в ПС, на которой видно, что в центре ее расположена небольшая темная область *A* (по-видимому, след сгоревшего материала) с диаметром, равным примерно 1 мм. Затем — зеркально гладкая область *B* с диаметром около 2 мм. Указанные размеры примерно одинаковы у всех крупных «дисков» ПММ и ПС, расположенных вдоль оси данного образца, и мало отличаются по размерам у образцов с различной температурой. Вслед за гладкой областью идет область *B*, состоящая из почти концентрических сглаженных уступов, возвышающихся к периферии. Вся эта область покрыта тонким слоем сажи (у ПС сажи больше, чем у ПММ). Наконец, на самом краю диска имеется сравнительно узкая область «доразрушения», которая на фотографии фиг. 2 видна неочетливо. В этой области следов сажи не наблюдается.

С ростом температуры область вблизи оси, где образуются микротрещины, становится более заметной, хотя характер разрушения при высоких температурах меняется. При температурах, близких к температуре стеклования, микротрещины превращаются в прозрачные пузырьки с радиусом около 0.5 мм — наблюдается заметное пластическое разрушение. Когда температура выше температуры размягчения, дискообразные трещины отсутствуют, разрушение определяется образованием областей сгоревшего материала, покрытых внутри слоем сажи. Области сгоревшего полимера концентрируются вблизи фокуса, и линейные размеры их составляют около 1.5—2 мм. Вокруг этих областей сгоревшего полимера (особенно при высоких температурах — фиг. 1, *д*, *е*) наблюдается образование пустот (пузырей), на поверхностях которых, как правило, присутствует сажа. Это, вероятно, следствие расширения продуктов сгорания полимера. Образовавшиеся пустоты несколько сплюснуты таким образом, что их наибольшие размеры расположены вдоль оси лазерного пучка. При очень высоких температурах, превышающих температуру хрупкости, в области облучения образуется большое число мелких прозрачных пузырей (образцы из ПС), что связано с резким изменением свойств материала.

На фотографиях фиг. 3 (ПММ: *a* — 0°C, *б* — 20°C, *в* — 230°C; ПС: *г* — 150°C, *д* — 60°C, *е* — 100°C) показано разрушение полимеров при воздействии импульса с длительностью $2 \cdot 10^{-8}$ сек в том же диапазоне температур, что и при воздействии импульса с длительностью 10^{-3} сек. Как видно из фотографий, характер разрушения у ПММ при длительности импульса $2 \cdot 10^{-8}$ сек такой же, что и при импульсе 10^{-3} сек.

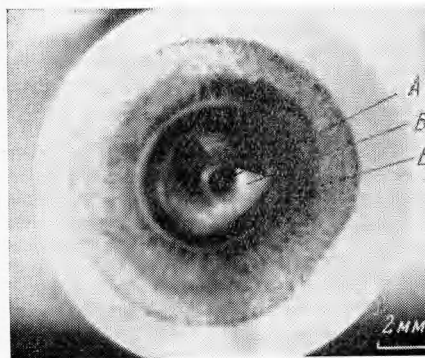
Небольшое отличие состоит в том, что в этом случае поверхность дискообразных трещин зачастую имеет радиальные изгибы (фиг. 3, *a*, *б*).

У ПС специфика разрушения иная. У него при температурах ниже температуры стеклования нет больших дискообразных трещин. Разрушение сосредоточено в районе конуса сходящегося лазерного пучка и в основном определяется образовавшимися мелкими трещинами (микротрещинами), покрытыми внутри сажей. На фотографиях фиг. 3, *д* видно, что вокруг этих микротрещин присутствует белый ореол — трещины «доразвития», и наиболее крупные из них имеют дискообразный характер. Средние

размеры описываемых микротрещин составляют примерно 0.5 мм. Кроме того, в области разрушения присутствует большое число трещин «серебра». При температурах выше температуры размягчения микротрещин не наблюдается: область конуса лазерного пучка имеет равномерную окраску серого цвета, определяющуюся изменением оптических свойств ПС, связанных с нагреванием. При температурах, превышающих температуру хрупкости, характер разрушения у ПММ и ПС одинаков и сходен с разрушением при этих же температурах в случае воздействия импульса 10^{-3} сек.

Опыты с ПК проводились лишь при температуре, равной 20°C. Эксперименты показали, что разрушение ПК, когда проводилось облучение импульсом с длительностью 10^{-3} сек (фиг. 4, *a*), резко отличается от разрушений ПММ и ПС, вызванных тем же импульсом. В этом материале дискообразных трещин не возникает, разрушение в основном определяется мелкими трещинами (микротрещинами), покрытыми внутри сажей и расположенными в области конуса сходящегося светового пучка. Разрушение ПК при облучении импульсом $2 \cdot 10^{-8}$ сек носит такой же характер, что и разрушение при длительности импульса 10^{-3} сек (фиг. 4, *б*), отличаясь лишь меньшими размерами микротрещин. Разрушение ПК в обоих случаях очень сходно с разрушением ПС после облучения импульсом $2 \cdot 10^{-8}$ сек.

Наконец, была проведена серия экспериментов, в которой образцы ПММ, ПС и ПК облучались импульсами с различной энергией. Величина энергии в опытах изме-



Фиг. 2

нялась в два и четыре раза (как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения) по сравнению с величиной энергии импульсов, воздействующих на образцы в описанных выше экспериментах. Опыты показали, что характер разрушения в этом случае не зависит от энергии импульса — изменяются лишь размеры разрушения.

Результаты экспериментов, описанных в данной работе, отличаются от результатов [4], где образование дискообразных трещин объясняется взаимодействием гиперзвуковых волн, а тепловое воздействие считается незначительным. Экспериментальные факты, описываемые в данной работе, не укладываются полностью в схему процессов, предложенную этими авторами. Из механизмов разрушения, указанных в [4], в данном случае, вероятно, ведущим является не гиперзвуковое разрушение. Степень влияния светового давления и электрического пробоя в описываемых опытах, так же как и в [4], по-видимому, незначительна, и их можно не учитывать в определении основной причины разрушения. Рассмотрим более подробно тепловое воздействие лазерного излучения с учетом особенностей строения аморфных полимеров.

Согласно [7-11], аморфные полимеры можно считать, как твердые тела, состоящими из хаотически переплетенных больших макромолекул. Полимеры с регулярным строением молекул или обладающие большими молекулярными силами обменного взаимодействия, склонны к кристаллизации. В [9] показано, что аморфные полимеры можно рассматривать как полимеры с упорядоченным строением.

Общей характерной особенностью всех полимеров является то, что различные области в полимерном образце имеют отличающиеся друг от друга теплофизические параметры (например [10]). Размеры этих областей могут составлять от сотен Å до нескольких мк. Полимеры с молекулами, имеющими различную подвижность, отличаются временем релаксации процесса плавления, который идет обычно в несколько этапов и определяется подвижностью отдельных частей и молекулы в целом [7].

В описанных выше экспериментах подвижность молекул была наибольшей у ПММ и наименьшей — у ПК (время релаксации — соответственно наименьшим у ПММ). Наконец, отметим еще одну особенность, на которую следует обратить внимание. При формовке образцов на воздухе внутри них обычно присутствует воздух, поэтому при нагревании полимеров возможно выгорание полимера внутри образца.

При облучении в полимере в области, ограниченной сходящимся конусом мощного светового пучка, происходит поглощение световой энергии и за счет этого — разогрев полимера. Плотность энергии в световом пучке неодинакова: она возрастает вдоль радиуса к оси и увеличивается вдоль направления луча к точке фокуса, достигая здесь максимума. Соответственно этому распределению энергии, прогрев полимера будет неодинаков. Учитывая неоднородность теплофизических параметров в различных микрообластях облучаемого полимера, можно полагать, что, наряду с неравномерным прогревом полимера за счет распределения плотности энергии в лазерном пучке, появится неравномерность прогрева, определяющаяся неоднородностью самого полимера. Образуются микрообласти с существенно отличной температурой по сравнению с температурой всей облученной области.

Учитывая зависимость времени релаксации и теплоемкости от температуры [11] и принимая во внимание присутствие воздуха внутри полимерных образцов, можно полагать, что в этих микрообластях полимер может нагреться до высоких температур, деградировать и испариться (подобное разрушение с образованием высокотемпературной плазмы наблюдалось в [1, 2]) или после нагрева — сгореть. Рассматривая эти процессы, необходимо учитывать явление теплопроводности, которое может существенным образом изменить размеры микрообласти, и принимать во внимание длительность светового импульса по сравнению со временем релаксации процессов плавления¹.

Рассмотрим разрушение при воздействии импульса с длительностью 10^{-3} сек. У ПММ и ПС разрушение носит одинаковый характер и определяется образованием на оси большого числа микротрещин и нескольких больших дискообразных трещин. Считая, что в этом случае у ПММ и ПС время релаксации меньше длительности импульса, можно предполагать квазиравновесный характер разрушения. При этом разрушение начнется с более быстрого нагревания и плавления микрообластей с флуктуационными свойствами, размеры которых за счет теплопроводности могут возрасти в несколько раз. Отдельные микрообласти в процессе развития, возможно, объединяются, вызывая здесь значительно большие по размеру разрушения. Естественно, что наибольшая вероятность — встретить подобные области разрушения на оси (в месте наибольшей плотности энергии). Под воздействием испарившегося (или сгоревшего) полимера в области с флуктуационными параметрами давление резко возрастает и происходит разрушение образца с образованием дискообразных трещин. После того, как дискообразные трещины развились, в них все еще присутствует газ под большим давлением, так что противоположные берега трещины находятся под напряжением. Это приводит к псевдостатическому «доразвитию» трещин — образование прозрачных трещин вокруг дисков.

¹ При проведении оценок, вероятно, необходимо учитывать возможную зависимость коэффициента поглощения от мощности падающего света.

Присутствие газа в трещинах, находящегося под большим давлением, подтверждают следующие опыты. Образцы из ПММ и ПС облучались импульсом с длительностью 10^{-3} сек при 20°C , затем они прогревались до 200°C , что приводило к уменьшению прочностных свойств материала. Во время такого прогрева толщина дискообразных трещин значительно возрастала (от 0.001 до 0.05 — 0.1 мм), и поверхность образцов напротив дискообразных трещин вспучивалась. В [12] присутствие газа в трещинах было подтверждено прямыми наблюдениями — кадрированием процесса выхода трещины на боковую поверхность образца, когда видна струя газа, вырвавшегося из трещины. Таким образом, можно считать, что образование трещин связано с давлением газа, находящегося внутри них.

Если время релаксации превышает длительность импульса, то процессы в облучаемой области происходят в неравновесных условиях. Теплового равновесия между соседними участками полимера не устанавливается, плавление и последующие превращения происходят в микрообластях независимо друг от друга. У ПК время релаксации, вероятно, больше 10^{-3} сек, поэтому разрушение носит иной характер (фиг. 4,а) — во всей облученной области на участках с флуктуационными параметрами происходит нагрев и сгорание полимера. Время релаксации уменьшается вследствие его температурной зависимости, поэтому в микрообластях с более высокой температурой возможны плавление и сгорание полимера. Происходит разрушение полимера, подобно описанному выше, но размеры образующихся трещин намного меньше. В облученной области возникает большое число микротрещин. При длительности импульса $2 \cdot 10^{-8}$ сек это соотношение времени релаксации и импульса у ПК сохраняется. Сохраняется и специфика разрушения.

У ПММ при длительности импульса $2 \cdot 10^{-8}$ сек время релаксации, вероятно, по-прежнему меньше длительности импульса, поэтому характер разрушения тот же, что и при облучении импульсом 10^{-3} сек. У ПС в этом случае соотношение изменяется, и разрушение при облучении импульсом $2 \cdot 10^{-8}$ сек сходно с разрушением ПК. С развиваемой точки зрения тепловой природы разрушения становится понятным изменение характера разрушения с возрастанием температуры образцов. С ростом температуры полимер становится пластичным, и разрушение определяется выгоранием полимера в области фокуса (наибольшая плотность энергии) с последующим увеличением ее размеров за счет расширения продуктов сгорания.

Авторы благодарят Г. И. Баренблатта, Ю. П. Райзера и Э. З. Файнберга за интерес, проявленный к работе и ценные обсуждения, В. Н. Котлерёва — за любезно предоставленные образцы из ПК.

Поступила 7 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Harper D. H. Laser damage in glasses. Brit. J. Appl. Phys., 1965, vol. 16, No. 5, p. 751.
2. Archbold E., Harper D. W., Hughes T. P. Time resolved spectroscopy of laser generated microplasmas. Brit. Appl. Phys., 1964, vol. 15, No. 11, p. 1321.
3. Анисимов С. И., Бонч-Бруевич А. М., Ельяшевич М. А., Илмас Я. А., Павленко Н. А., Романов Г. С. Действие мощных световых потоков на металлы. Ж. техн. физ., 1966, т. 36, № 7, стр. 1273.
4. Ашкинадзе Б. М., Владимиров В. И., Лихачев В. А., Рывкин С. И., Салманов В. М., Ярошецкий И. Д. Разрушение прозрачных диэлектриков под действием мощного лазерного излучения. Ж. эксперим. и теор. физ., 1966, т. 5, № 5, стр. 1187.
5. Givliano S. R. Appl. Phys. Letters, 1964, vol. 5, p. 137.
6. Беликова Т. П., Свириденко Э. А. Действие сфокусированного пучка рубинового ОКГ на рубин. Письма ЖЭТФ, 1965, т. 1, № 6, стр. 37.
7. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Изд. «Химия», 1965.
8. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. Моск. ун-та, 1960.
9. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф., Вергин Х. О возникновении геометрически упорядоченных структур в аморфных полимерах. Докл. АН СССР, 1958, т. 122, № 1, стр. 97.
10. Лысенко Е. Е. Изучение полимеров. Ж. техн. физ., 1940, т. 10, № 20, стр. 1651.
11. Тр. II и III конференций по высокомолекулярным соединениям (под ред. Иоффе А. И.), Изд-во АН СССР, 1945.
12. Баренблатт Г. И., Райзер Ю. П., Всеволодов Н. Н., Пилипецкий Н. Ф., Миркин Л. И. О разрушении прозрачных материалов под действием лазерного излучения. Возникновение газовых пузырьков и раскрытие трещин газовым давлением. Письма ЖЭТФ, 1967, т. 5, № 3, стр. 85.