

УДК 678 : 539.26; 535 : 621.375.8

## ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРНОГО РАЗРУШЕНИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

М. В. Бондар, О. В. Пржонская, Е. А. Тихонов

Измерены пороговые значения интенсивности накачки, приводящие к необратимому разрушению окрашенных лазерных элементов на основе эластичных полимеров. Определен механизм разрушения окрашенных эластомеров, связанный с неконтролируемыми поглощающими микровключениями, но не зависящий от величины молекулярного поглощения. Показано, что разрушение эластомеров носит ярко выраженный пороговый характер в отличие от эффекта накопления микроразрушений в стеклообразных полимерах. Порог разрушения для эластомеров в 1.5 раза выше, что связано с отсутствием в образцах микронапряжений, характерных для органических стекол. Сделаны практические предложения по оптимальному режиму эксплуатации полимерных лазерных элементов на основе эластомеров.

Создание полимерных лазерных элементов, активированных красителями, требует решения следующих основных проблем: повышения ресурса фотохимической стойкости красителей, снижения уровня наведенных тепловых искажений в среде и повышения лучевой прочности полимерной матрицы. Под лучевой прочностью понимают способность матрицы противостоять необратимому разрушению при действии света накачки.

Целью настоящей работы является изучение количественных параметров, характеризующих лучевую прочность эластичных полимерных сред на основе полиуретана, активированного лазерными красителями.

Явлению оптического пробоя в прозрачных средах посвящена обширная литература. Наиболее полно и последовательно механизмы разрушения изучены в работах Маненкова с соавторами [1, 2], в которых показано, что в средах с коэффициентом поглощения  $\alpha \geq 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  основной причиной разрушения является тепловой нагрев на инородных включениях и неконтролируемых примесях. Анализ литературных данных применительно к полимерным средам свидетельствует о том, что порог одноимпульсного разрушения  $I_1$  [2] зависит от концентрации примесей и наличия в образце микрообластей локальных напряжений [3, 4]. Порог многоимпульсного разрушения  $I_N$  существенно зависит от температуры и наличия низкомолекулярных добавок, т. е. от вязкоупругих свойств среды. Было показано, что для широко используемого в оптике полиметилметакрилата (ПММА) введение 20—30 % пластификатора снижает температуру стеклования до комнатных температур, т. е. до перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние [2, 5]. При этом порог  $I_N$  резко возрастает вплоть до величины  $I_1$ .

В данной работе измерены пороги разрушения эластичных полимерных сред и проведено их сравнение с порогами разрушения стеклообразных полимеров. Высокоэластическое (каучукоподобное) состояние вещества свойственно только высокомолекулярным соединениям и характеризуется большой величиной упругих деформаций (до 1000 %). Под действием тепловых или механических нагрузок длинные гибкие цепи полимера переходят из одной среднестатистической конформации в другую (более выпрямленную), а после снятия нагрузки релаксируют (за времена  $\approx 10^{-6}$  с) в исходное равновесное состояние [6].

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Образцы для исследования представляли собой «триплексы» из стекла К-8 и полиуретанакрилата (ПУА) с толщиной полимерного слоя 750—800 мкм, чистого и активированного красителями родамином Р6Ж (Р6Ж) и 6-аминофеноленом, изготовленные по методике, описанной в [7]. Для сравнения использовался образец из стеклообразного ПММА, активированного Р6Ж.

Определение порогов  $I_1$  проводилось по методике, представленной на рис. 1. Нарботка оптических неоднородностей осуществлялась второй гармоникой (ВГ) лазера  $Nd^{3+}$ : АИГ (532 нм), а зондирование наведенных микродефектов проводилось после окончания действия возбуждающего импульса излучением основной частоты того же лазера (1064 нм), попадающего в полосу прозрачности материала и многократно ослабленного до не критических интенсивностей. Определялась зависимость пропускания образцом зондирующего луча  $T = E/E_0$  от

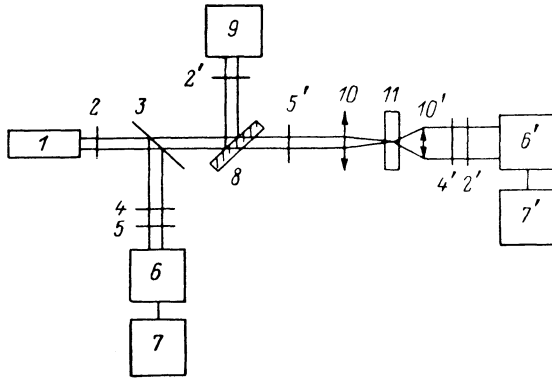


Рис. 1. Схема экспериментальной методики.

1 — лазер накачки  $Nd^{3+}$ : АИГ (ВГ) и источник зондирующего сигнала (основная частота); 2, 2', 4, 4', 5, 5' — светофильтры; 3 — светоделительная пластинка; 6, 6' — фотодиоды; 7, 7' — цифровые вольтметры; 8 — полупрозрачное зеркало; 9 — измеритель мощности; 10, 10' — линзы; 11 — образец.

числа импульсов  $N$  при различных интенсивностях  $I$  ВГ лазера, где  $E_0$  и  $E$  — энергии зондирующего сигнала до и после образца. Апертура коллимирующей линзы  $10$  подбиралась таким образом, чтобы 10 %-ное уменьшение пропускания соответствовало образованию оптического дефекта  $\approx 100$  мкм, регистрируемого с помощью микроскопа МБС-9 и приводящего к светорассеянию зондирующего пучка. Изменение интенсивности ВГ проводилось с помощью нейтральных светофильтров. Для определения величины порогов  $I_1$  наиболее корректным является использование лазера, работающего в режиме одночастотной генерации. Параметры излучения используемого лазера:  $E$  (ВГ) =  $0.45 \pm 0.05$  мДж,  $\tau = 10 \pm 1$  нс,  $d = 100 \pm 10$  мкм, где  $\tau$ ,  $d$  — длительность импульса накачки и диаметр пучка в области взаимодействия, измеренные на полувысоте. Погрешность в определении абсолютной величины порогов  $I_1$  составляет 35—40 %.

Экспериментальные результаты представлены в таблице и на рис. 2, 3. На рис. 2, а, б приведены некоторые из полученных зависимостей  $T = f(N)$  при разных значениях интенсивности накачки. Для определения порога  $I_1$  из полученных зависимостей строятся графики  $T_N(I)$ , где  $T_N$  — пропускание полимерного элемента после  $N$  импульсов. На рис. 3, а приведена зависимость для  $N=5$ , характеризующаяся 25—30 % разбросом точек, что показывает статисти-

С, моль/л $I_1$ , МВт/см <sup>2</sup>	Краситель, среда								
	ПУА	Р6Ж в ПУА	Р6Ж в ПММА	6-аминофеноленон в ПУА					
				5.8 · 10 <sup>-5</sup>	1.5 · 10 <sup>-4</sup>	1.1 · 10 <sup>-3</sup>	1.3 · 10 <sup>-3</sup>	2.6 · 10 <sup>-3</sup>	8 · 10 <sup>-3</sup>
	0	5 · 10 <sup>-5</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>	370 ± 50	350 ± 50	420 ± 50	360 ± 50	340 ± 50	400 ± 50
	540 ± 60	350 ± 50	220 ± 30						

ческий характер разрушения для разных участков полимерной среды. Относительно узкий диапазон пороговых интенсивностей:  $(350 \pm 50) < I_1 < (400 \pm 50)$  МВт/см<sup>2</sup> свидетельствует об отсутствии в эластомере явно выраженного эффекта накопления в допороговой области, т. е. при  $I < I_1$ . Для сравнения представлены аналогичные зависимости окрашенного стеклообразного ПММА. На рис. 3, б приведены зависимости  $T=f(N)$  для ПУА и ПММА при одинаковых концентрациях Р6Ж и интенсивности накачки. Эффект накопления микроразрушений в стеклообразном ПММА ярко выражен, что хорошо согласуется с известными экспериментальными результатами [2]. При диаметре фокального пятна  $d > 70 \div 80$  мкм порог  $I_1$  для матрицы на основе ПУА практически не зависит от  $d$ . Как известно, для ПММА при  $d \geq 100$  мкм порог лазерного разрушения также мало меняется с увеличением  $d$  [8]. Поэтому можно провести сравнительный анализ лучевых характеристик ПММА и ПУА.

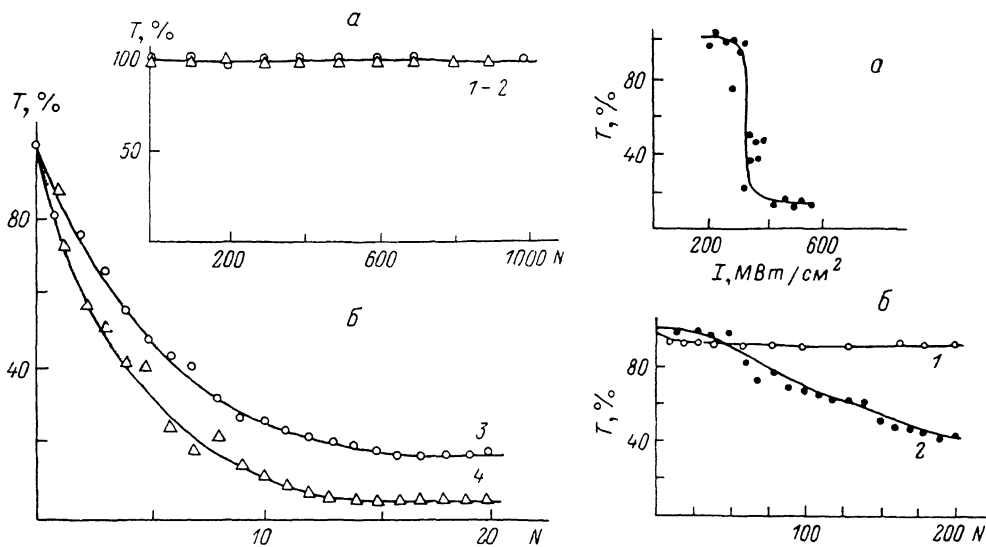


Рис. 2. Зависимость пропускания от числа импульсов возбуждения для ПУА, активированного 6-аминофеналеном (оптическая плотность  $d(\lambda_{\text{л}}) = 0.8$ ) при  $I = 200$  (1), 270 (2), 350 (3) и 500 МВт/см<sup>2</sup> (4).

Рис. 3. Зависимости пропускания от интенсивности возбуждения (а) для  $N = 5$  и от числа импульсов возбуждения (б) при  $I = 240$  МВт/см<sup>2</sup> для Р6Ж в ПУА (1) и Р6Ж в ПММА (2).

В таблице систематизированы экспериментальные значения порогов  $I_1$  для ПУА с разной концентрацией молекул красителя ( $C = 0 \div 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и окрашенного ПММА ( $C = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л). При сравнении порогов  $I_1$  учитывалось влияние неселективного поглощения и рассеяния примесей и дефектов структуры. Соответствующие измерения были проведены в полосе прозрачности на спектрофотометре VSU-2P:  $\alpha$  (ПММА)  $= 0.015 \pm 0.005$  см<sup>-1</sup>,  $\alpha$  (ПУА)  $= 0.08 \div 0.15$  см<sup>-1</sup>, где  $\alpha = 0.08 \pm 0.005$  см<sup>-1</sup> относится к образцу без красителя. Из таблицы следует, что порог  $I_1$  не зависит от концентрации красителя, так как определяется в основном развитием тепловой неустойчивости на примесях и инородных включениях размером больше 0.1 мкм [9]. Оценки показывают, что удельное тепловыделение на частице примеси размером  $\geq 1$  мкм в  $10^3$  раз превышает удельное тепловыделение в объеме, примерно равном объему, занимаемому молекулой красителя. Поэтому локальные напряжения, вызываемые нагревом поглощающих частиц примесей микронного размера, значительно превышают напряжения, инициируемые молекулами красителей. Некоторое снижение порога при использовании окрашенных образцов связано, по-видимому, с увеличением концентрации неконтролируемых примесей, связанных с введением красителя. Из таблицы также следует, что, несмотря на существенно большее значение  $\alpha$  (ПУА) по сравнению с  $\alpha$  (ПММА) в полосе прозрачности, величина  $I_1$

в ПУА остается в 1.5 раза выше. Это связано, вероятно, с отсутствием в образце микронапряжений, характерных для органических стекол. Таким образом, очистка композиций на основе олигоуретанакрилата перед полимеризацией является существенным резервом для повышения лучевой прочности полимерных образцов на их основе. Преимуществом эластомеров является также отсутствие в них микротрещин в допороговой области. Известно, что повышение порога многоимпульсного разрушения в стеклообразных материалах достигается при введении в матрицу пластификаторов. При использовании эластомеров эта проблема снимается.

В работе определялось также время образования необратимого дефекта в полимерной среде под действием света пороговой интенсивности. Тепловая деформация полимера, возбуждаемого излучением наносекундной длительности, развивается со скоростью, близкой к скорости звука в данной среде [10]. Разрыв в матрице наступает в момент времени  $t$ , когда мгновенное напряжение  $\sigma \geq \sigma_p$ , где  $\sigma_p$  — величина разрывного напряжения, зависящая от вязкоупругих свойств полимера и скорости деформации [11]. Теоретический расчет  $t$  на основании уравнений долговечности для стеклообразных сред (уравнения Журкова) и эластомеров [11] затруднителен, так как предполагает знание конкретных параметров материала. Поэтому время разрыва было определено экспериментально по методике, использованной нами в работе [12] для определения времени формирования тепловой линзы в окрашенных полимерных средах. Измерения проводились на образцах из ПУА без красителя (для уменьшения влияния обратимых термооптических эффектов) при воздействии  $I \approx I_1$  и диаметре области взаимодействия  $\approx 400$  мкм:  $t = 0.5 \pm 0.2$  мкс.

Таким образом, в данном материале разрыв наступает на гребне волны расширения, распространяющейся со звуковой скоростью.

Следует отметить, что полимерные лазерные элементы разрабатываются для генерации при накачке серийными многомодовыми лазерами, поэтому закономерен вопрос о влиянии режима генерации на величину  $I_1$ . Измерения порога  $I_1$  при возбуждении многомодовым лазером  $\text{Nd}^{3+}$ : АИГ (ВГ) с параметрами:  $E = 8.0 \pm 0.5$  мДж,  $\tau = 10 \pm 1$  нс,  $d = 350 \pm 30$  мкм, где  $\tau$  и  $d$  определялись по огибающим соответствующих микрофотограмм, показали, что пороговая интенсивность  $I_1$  совпадает с величиной, определенной из одномодового режима, в пределах 30 % погрешности эксперимента. По-видимому, это можно связать со следующими обстоятельствами. Возникновение в среде микродефекта размером 100 мкм является интегральным откликом среды на распределение поля в образце. В случае неоднородного поперечного распределения энергии в лазерном пучке для используемого образца граната радиус поперечного сечения отдельных «нитей» генерации в области перетяжки составляет 6–7 мкм с расстоянием между отдельными неоднородностями 15–20 мкм. Интенсивность в «нитях» в 2–2.5 раза превышает усредненный уровень интенсивности, что компенсируется повышением порога  $I_1$  за счет размерного эффекта (при толщине полимерного слоя ПУА 750–800 мкм размерный эффект начинает проявляться при  $d < 70$  мкм). Поэтому величина  $I_1$  в большей степени определяется не локальным, а интегральным воздействием лазерного поля. Об этом также свидетельствует тот факт, что образование в полимере дефекта  $\approx 100$  мкм соответствует времени интегрального теплового расширения области взаимодействия.

Рассмотрим результаты, относящиеся к допороговым изменениям в окрашенных эластомерах на основе ПУА. Основным типом остаточных оптических не-

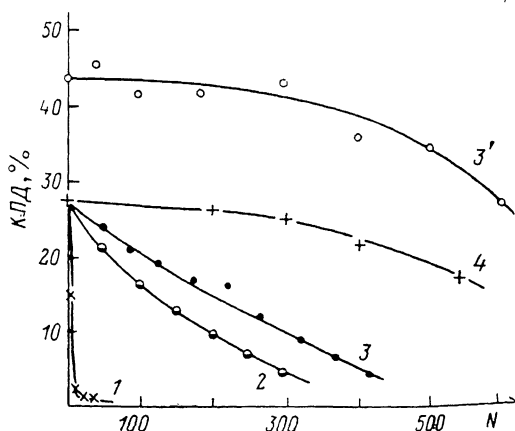


Рис. 4. Ресурсные характеристики 6-аминофеналена в ПУА при  $I=400$  (1), 200 (2), 130 (3), 50 МВт/см<sup>2</sup> (4) и в этаноле при  $I=130$  МВт/см<sup>2</sup> (3').

однородностей в исследуемом эластомере при  $I < I_1$  является область измененного показателя преломления ( $\Delta n \sim 0.005$ ) без нарушения целостности полимера. Морфология этих образований требует дальнейших исследований, однако их происхождение однозначно связано с величиной тепловыделений в единице объема, а следовательно, с интенсивностью возбуждающего света, концентрацией красителя и условиями теплоотвода. В частности, увеличение теплоотвода из облученной области, достигаемое при уменьшении толщины полимерного слоя до 20—40 мкм [12], увеличивает интенсивность накачки, при которой в среде возникают области измененного показателя преломления. Появление этих областей приводит к возрастанию потерь на рассеяние и уменьшает КПД генерации лазерного элемента (рис. 4). Из этого рисунка видно, что ресурс работы и КПД полимерного элемента зависят от интенсивности накачки. Ресурс работы меняется от нескольких импульсов при интенсивностях, близких к  $I_1$ , до 600 импульсов при  $I = 50$  МВт/см<sup>2</sup>. Такой ход зависимости может быть объяснен: а) фотообесцвечиванием красителя; б) наработкой фотохимических продуктов, поглощающих свет на длине волны генерации; в) образованием оптических неоднородностей необратимого типа. Сопоставление полученных зависимостей с данными для этанольного раствора той же плотности (облучался и генерировал весь объем жидкости, что моделировало отсутствие диффузии в полимерной среде) позволяет сделать вывод, что для  $I > 50$  МВт/см<sup>2</sup> основной вклад в падение КПД генерации на начальном этапе вносят оптические неоднородности в матрице; при  $I \leq 50$  МВт/см<sup>2</sup> ход кривой полностью определяется фотообесцвечиванием красителя. Таким образом, безопасная интенсивность для ПУА, т. е. интенсивность, при которой в матрице не возникают области с измененным показателем преломления,  $I_0 \approx 50$  МВт/см<sup>2</sup>. Аналогичные зависимости для ПММА дают величину  $I_0 \approx 10$  МВт/см<sup>2</sup>.

### Выводы

При работе полимерных элементов в лазерах с большой частотой повторения тепловыделения в единице объема определяются не только импульсной интенсивностью, но и средней плотностью мощности. Поэтому наработка оптических дефектов может происходить и при  $I < I_0$ . В таком режиме в активной зоне элемента возникает некоторый уровень нагрева, на который накладываются периодические температурные колебания, связанные с импульсным характером накачки. Аналогично ведут себя и возникающие при этом в полимере термонапряжения. Долговечность среды в таком режиме будет определяться главным образом уровнем статической деформации. Так как в статическом режиме деформации  $\sigma_p$  для эластомеров на 1.5—2 порядка меньше, чем для стеклообразных сред [11], то долговечность эластомеров оказывается меньшей. Эти же выводы справедливы и для непрерывного режима работы, когда в полимерном элементе устанавливается постоянный градиент температуры и соответствующая ему величина статического напряжения.

Таким образом, реализация преимуществ полимерной среды в высокоэластическом состоянии проявляется в полной мере при моноимпульсном возбуждении или в импульсно-периодических режимах, обеспечивающих полную эквивалентность характера наведенных тепловых напряжений моноимпульсному случаю. Например, использование сканирования по площади полимерной активной среды в резонаторе с оптимальной скоростью эквивалентно моноимпульсному возбуждению [13].

### Литература

- [1] Маненков А. А., Прохоров А. М. УФН, 1986, т. 148, № 1, с. 179—211.
- [2] Дюмаев К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П. и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1985, т. 49, № 6, с. 1084—1095.
- [3] Захарова М. В., Новиков Н. П. ЖТФ, 1979, т. 49, № 11, с. 2379—2382.
- [4] Асаенко Н. А., Васильев Н. Н., Гореленко А. Я., Шкадаревич А. П. Тез. III Всес. конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение» (Ужгород, сент. 1980 г.). Минск, 1980, с. 188—190.
- [5] Генкин В. Н., Извозчикова В. А., Китай М. С., Мильников М. Ю. Квант. электр., 1985, т. 12, № 11, с. 2282—2289.

- [6] *Триглер Л.* Введение в науку о полимерах. М.: Мир, 1973. 238 с.
- [7] *Безродный В. И., Пржонская О. В., Тихонов Е. А.* и др. Квант. электр., 1982, т. 9, № 12, с. 2455—2464.
- [8] *Алдошин М. И., Маненков А. А., Нечитайло В. С., Погонин В. И.* ЖТФ, 1979, т. 49, № 11, с. 2498—2499.
- [9] *Маненков А. А.* Тр. ФИАН, 1978, т. 101, с. 3—8.
- [10] *Захаров С. И., Логов Ю. Н., Фивейский Ю. Д.* ДАН СССР, 1974, т. 219, № 1, с. 74—76.
- [11] *Бартенев Г. М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 279 с.
- [12] *Бондар М. В., Пржонская О. В., Тихонов Е. А., Федоткина Н. М.* ЖТФ, 1986, т. 56, № 5, с. 878—883.
- [13] *Бондар М. В., Пржонская О. В., Тихонов Е. А.* и др. Квант. электр., 1985, т. 12, № 12, с. 2465—2467.

Институт физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
1 сентября 1986 г.  
В окончательной редакции  
16 февраля 1987 г.