

04; 07; 12

(C) 1990

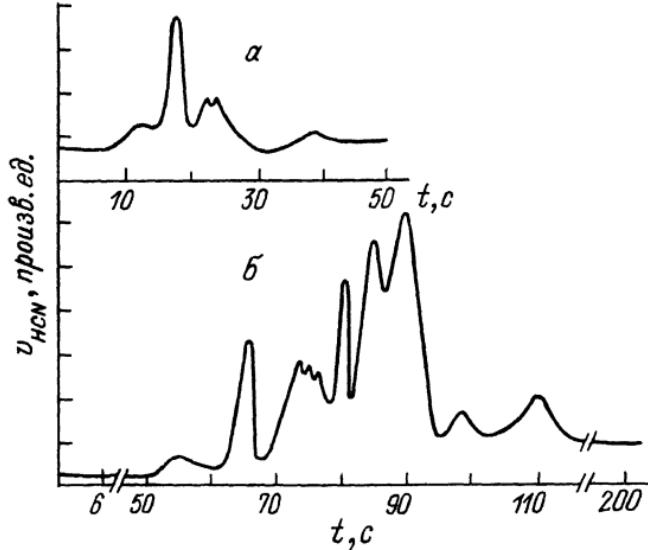
ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ПОЛИМЕРАХ

Л.И. Калонтаров, Р.Марупов,
Т.М. Муинов, А.И. Назрullaев

Явление оптического разряда, сопровождаемого интенсивной световой вспышкой и возникающее при воздействии мощного лазерного излучения на конденсированные среды достаточно хорошо известно [1]. Установлено [1], что инициирующую роль в оптическом разряде играют остаточные газовые пузырьки или растворенные в материале газы. Особенностью полимерных систем является возможность появления низкомолекулярных газообразных веществ в ходе лазерного воздействия вследствие индуцированных последним термохимических реакций макромолекул. Таким образом, оптический разряд в полимерах должен в определенной степени зависеть от динамики лазерохимических превращений.

В данном сообщении обсуждаются результаты исследования воздействия непрерывного лазерного излучения с $\lambda=1.06$ мкм на тонкие пленки полиакрилонитрила (ПАН). Для контроля за газовыделением в процессе лазерного облучения использовали метод время-пролетной масс-спектрометрии. Образцы полимера в виде пленок толщиной 80 мкм помещали в кварцевый деструктор, соединенный с анализатором масс-спектрометра МСХ-6. Начальное давление в деструкторе было $5 \cdot 10^{-5}$ Па. За появлением и изменениями масс-спектра в течение лазерного воздействия следили с помощью кинокамеры. Кроме того, кинетику изменения отдельных молекулярных масс фиксировали на самописце. В основном следили за выделением 27 молекулярной массы, соответствующей молекуле цианистого водорода HCN , который является одним из основных продуктов термического разложения ПАН [2]. Воздействовали излучением различной мощности и степени фокусирования на образец.

Визуально лазерное облучение ПАН как на воздухе, так и в вакууме ведет к появлению ярких световых вспышек на поверхности образца, наблюдаемых сразу с началом разрушения полимера и продолжающихся после появления отверстия в пленке. В случае облучения в воздушной атмосфере наблюдаются 1–3 вспышки, тогда как в вакууме процесс продолжается значительно дольше, образец, об разно говоря, „искрит” в течение одной и более минут. При этом яркие вспышки чередуются с менее яркими. Существенно, что процесс возникновения искр локализуется по краям отверстия, образованного лазерным лучом. Никогда не наблюдалось двух или более пространственно разделенных вспышек одновременно. Обычно искра, возникнув в одной точке края отверстия, повторялась два или три раза, после чего следующая искра появлялась уже в другом месте.



Зависимость скорости выделения HCN (в произвольных единицах) от времени лазерного облучения при $P=18.5$ Вт в случае острой фокусировки излучения (а) и несфокусированного пучка (б).

Какой-либо четкой закономерности в возникновении и движении вспышки по краям отверстия обнаружено не было. Характерный размер искрящейся области составлял от 0.5 до 1.5 мм. Продолжительность такого хаотического поведения разряда при одной и той же мощности излучения зависела от площади облучаемой поверхности, увеличиваясь с ростом последней. Вслед за хаотической динамикой процесс выходил на стационарный режим, характеризующийся незначительным свечением.

Различия в длительности протекания и интенсивности оптического разряда при облучении на воздухе и в вакууме дают основания предположить, что световые вспышки на газообразных продуктах, выделяющихся в ходе лазерохимических превращений полимера. Естественно, что в вакууме при постоянной откачке процесс выделения происходит более интенсивно. Масс-спектрометрический анализ динамики взаимодействия лазерного излучения с ПАН показывает (см. рисунок), что выделение летучих продуктов, свидетельствующее о процессе разрушения полимера, начинается через некоторое время после начала облучения, которое зависит от интенсивности лазерного света. Образование отверстия в пленке происходит после первого значительного выброса летучих продуктов. Дальнейшая динамика газовыделения зависит от степени фокусировки излучения на образец. При острой фокусировке (см. рисунок, а) наблюдается два, в некоторых случаях три-четыре выброса, после которых процесс выходит на стационарный режим. В случае воздействия несфокусированным пучком (см. рисунок, б), вслед за активацационным участком начинается период хаотического газовыделения.

(при больших мощностях излучения его продолжительность составляет 2-3 минуты), также завершающегося выходом на стационарный режим, характеризующимся слабым газовыделением. Визуальное сопоставление в процессе эксперимента появления световых вспышек и выбросов летучих продуктов показало, что эти два эффекта происходят одновременно. При этом чем интенсивнее выброс, тем ярче световая вспышка. Таким образом данные эксперимента достаточно определенно указывают на инициирующую роль газообразных продуктов лазерохимических превращений ПАН в возникновении оптического разряда. Свечение выделяющихся газов, как и в случае стекол [1], имеет скорее всего тепловую природу. Фактически световые вспышки являются своеобразными индикаторами местоположения выбросов летучих продуктов. Нужно отметить, что характерные диффузионные длины для низкомолекулярных веществ в полимерах [3] $\zeta = \sqrt{D\tau}$ (D – коэффициент диффузии, зависящий от температуры, τ – характерное время процесса, например, в нашем случае время между двумя выбросами) при $T \approx 1000$ К составляют ≈ 1 мм, что достаточно близко к размеру святущейся области.

Особый интерес представляет хаотический режим лазерной десорбции газообразных продуктов деструкции полимера и связанного с ней оптического разряда. Из эксперимента очевидно, что такая динамика процессов определяется пространственной неоднородностью, которая изначально заложена в лазерном нагреве в связи с конечными размерами пучка и существованием распределения интенсивностей по его сечению. Подробный анализ указанного явления выходит за рамки данной статьи. Отметим только, что мы имеем дело с неравновесной пространственно-распределенной системой, в которой происходят лазероиндуцированные термические реакции образования летучих продуктов и их десорбции. А как теоретически показано в [4], в похожих системах возможен переход к диффузионному хаосу. Есть основания предполагать, что мы наблюдаем его экспериментально.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] К а с к Н.Е., К о р н и е н к о Л.С. // Изв. АН СССР. Сер. 1982. Т. 46. С. 1010-1017.
- [2] М а д о р с к и й С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
- [3] Г и л л е т Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. 435 с.
- [4] А х р о м е е в а Т.С., Б у н к и н Ф.В., К и р и ч е н к о Н.А., К у р д ю м о в С.П., М а л и н е ц к и й Г.Г., С а м а р с к и й А.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. С. 1154-1161.