

05; 07

© 1991

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Л.И. Калонтаров, Р. Марупов,
Т.И. Шукуров

Согласно термохимической концепции, лазерное разрушение полимеров происходит через развитие светотермохимической неустойчивости (ТХН). Существующие модели ТХН [1-3] рассматривают только начальную стадию нагрева поглощающей неоднородности и посвящены оценке времени активации ТХН τ_a . Однако, как показывают эксперименты [3-4], время от начала развития ТХН до момента пробоя образца τ_b сравнимо с τ_2 и, следовательно, неучет стадии ТХН в общем процессе разрушения может привести к неправильному прогнозированию лазерной стойкости полимерного материала.

Рассмотрим в этой связи динамику простейшей мономолекулярной реакции деструкции термически тонкой полимерной пленки, продукты которой поглощают лазерное излучение, приводя к нагреву системы. Такой процесс будет описываться системой уравнений химической кинетики и теплового баланса, которая в безразмерных переменных имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\theta} &= (x_m - x) \exp(-1/y), & x|_{\theta=0} &= x_0, \\ \omega \frac{dy}{d\theta} &= I(1 - \exp(-x)) - (y - y_e), & y|_{\theta=0} &= y_0, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\theta = \sigma t$, $x = \varepsilon d c$, $y = (R/E)T$, $I = (R/hSE)P$,
 $x_m = \varepsilon d c_m$, $y_e = (R/E)T_e$. Здесь σ - предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для скорости термодеструкции, t - время, ε - коэффициент молекулярной экстинкции, d - толщина пленки, c и c_m - концентрации поглощающих продуктов и полимера соответственно, T - температура, E - энергия активации процесса термодеструкции, P - мощность падающего лазерного излучения, h - константа теплообмена, S - облучаемая площадь, T_e - температура окружающей среды. Параметр $\omega = \tau_y / \tau_x$, где $\tau_y = \rho d c_p / h$ - время температурной релаксации (ρ, c_p - плотность и удельная теплоемкость полимерной пленки соответственно), $\tau_x = 1/\sigma$. Система уравнений (1) была качественно исследована методами теории нелинейных колебаний. На рис. 1, а приведены нуль-изоклины системы (1) $\frac{dx}{d\theta} = 0$ и

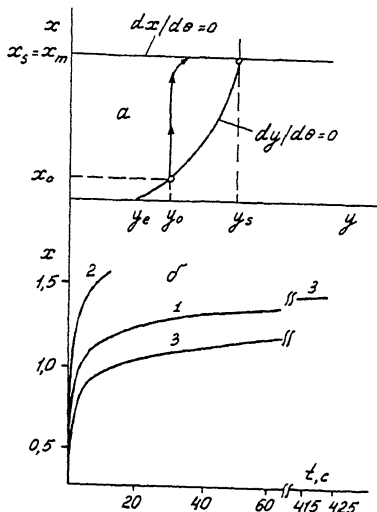


Рис. 1. Нуль-изоклины системы уравнений (1) (а) и кинетические кривые накопления поглощающих продуктов лазерного разрушения ПМ вплоть до пробоя пленки (б).

$P = 0.175$ (1), 0.170 (2), 0.130 (3) Вт; $T_e = 293$ (1), 503 (2), 373 (3) К; $T^x = T_0 = 1135$ (1), 1320 (2), 990 (3) К.

$\frac{dy}{d\theta} = 0$, показывающие, что в ней имеется единственное стационарное состояние, к которому и должна стремиться реакция лазерной деструкции полимеров. Легко показать, что это состояние устойчиво и соответствует полной конверсии полимера в продукты разрушения, а также температуре $y_s = I(1 - \exp(-x_m)) + y_e$. Динамика движения к нему зависит от параметра ω . При $\omega \gg 1$ температура является медленной, а концентрация быстрой переменной, поэтому система из начального состояния практически при постоянной температуре быстро движется к горизонтальной нуль-изоклине, возле которой замедляется и начинает медленно скользить по ней к положению равновесия. В случае $\omega \ll 1$ наблюдается противоположная картина. В типичных условиях эксперимента $\tau_y = 10^{-1}$ с, а $\tau_x = 10^{-6} - 10^{-12}$ с, т.е. $\omega \gg 1$. В частном случае непрерывного лазерного облучения время активации ТХН $\tau_a \gg \tau_y$, поэтому в начальный момент времени система находится вблизи нуль-изоклины с температурой $y_0 = I(1 - \exp(-x_0)) + y_e$, а затем движется, как показано стрелкой на рис. 1, а.

Экспериментально исследовано лазерное разрушение полиимидной пленки ПМ-1 под действием непрерывного лазерного излучения с $\lambda = 514.5$ нм. Выбор ПМ обусловлен тем, что для него $\tau_a \ll \tau_b$ [4], в то же время оценки показывают выполнимость

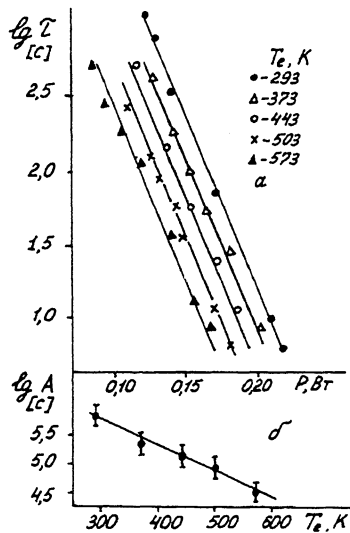


Рис. 2. Кривые лазерной долговечности ПМ-пленки (а) и температурная зависимость коэффициента $A(T_e)$ (б).

условия $\tau_a \geq \tau_y$, что наиболее соответствует рассмотренной модели. Методика эксперимента такая же, как в [3]. На рис. 2, а приведены кривые лазерной долговечности ПМ-пленок (в данном случае $\tau = \tau_B$) при различных температурах окружающей среды T_e , исходя из которых можно написать следующее эмпирическое выражение для τ :

$$\tau = A(T_e) \exp(-\alpha(T_e)P), \quad (2)$$

где P — мощность излучения, $A(T_e)$, $\alpha(T_e)$ — коэффициенты. Обработка прямых методом наименьших квадратов показывает, что $\alpha(T_e) = \text{const} = (50 \pm 5) \text{ Вт}^{-1}$, а как следует из рис 2, б

$$A(T_e) = \tau_0 \exp(-\beta T_e), \quad (3)$$

где $\tau_0 = 10^7 \text{ с}$, $\beta = (10.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Комбинируя (2), (3), получим

$$\tau = \tau_0 \exp(-\beta T^*), \quad (4)$$

где $T^* = \mu P + T_e$, $\mu = \alpha / \beta = (4.8 \pm 0.6) \cdot 10^3 \text{ К/Вт}$. Из приведенных данных следует аддитивность действия P и T_e на процесс лазерного разрушения полимеров, что естественно вытекает из выше рассмотренной модели, так как y_0 и y_s описываются аналогично T^* .

Если сопоставить кинетические кривые лазерной деструкции ПМ (рис. 1, б) с движением изображающей точки по фазовой плоскости (рис. 1, а), то стадия быстрого перехода последней к горизонтальной нуль-изоклине соответствует развитию ТХН. Замедление процесса разрушения и последующий пробой пленки происходит при подходе системы к горизонтальной нуль-изоклине, но не достигая ее. Поскольку скорости накопления поглощающих продуктов после ТХН мало отличаются у пленок, обладающих различными значениями τ (рис. 1, б), то очевидно, что лазерная долговечность определяется начальной стадией разрушения, то есть скоростью развития ТХН. По существу эту зависимость и отражает формула (4). Так как в процессе развития ТХН температура остается практически неизменной и равной начальному значению T_0 , то можно утверждать, что $T^X = T_0$.

Наибольший интерес вызывает вид температурной зависимости τ , поскольку он резко отличается от обычной активационной аррениусовской формы. Ранее подобная зависимость наблюдалась только для низкотемпературных туннельных химических реакций [5]. В настоящее время мы не имеем удовлетворительного объяснения перехода к безактивационной кинетике в совершенно противоположных условиях высокотемпературного лазерного нагрева. Можно только предполагать, что это вызвано отрывом от стационарной траектории химической реакции, обусловленным макроскопической неравновесностью индуцированных лазером термохимических превращений.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Л и б е р м а н М.А., Т р и б е л ь с к и й М.И. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1978. Т. 74, № 1. С. 194-202.
- [2] Б и т ю р и н Н.М. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 9. С. 1934-1936.
- [3] К а л о н т а р о в Л.И., М а р у п о в Р., А б д у л л о е в Н.С. // Химическая физика. 1987. Т. 6. № 10. С. 1380-1386.
- [4] К а л о н т а р о в Л.И., М а р у п о в Р., Щ у к у р о в Т. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. Т. 31. № 1. С. 33-35.
- [5] К л о ч и х и н В.Л., П ш е ж е ц к и й С.Я., Т р а х т е н б е р г Л.Н. // ДАН СССР. 1978. Т. 239. С. 879-883.

Физико-технический институт
им. С.У. Умарова АН ТаджССР
Душанбе

Поступило в редакцию
28 мая 1991 г.