

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С КОМПОЗИТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА

С. Н. Максимовский<sup>1</sup>, А. Ю. Ставцев<sup>2</sup>, В. И. Неделькин<sup>2</sup>

*Исследовано взаимодействие импульсного лазерного излучения с фольгированным поликарбонатом, содержащим дифракционные решётки. Установлено, что отражённый от дифракционных решёток лазерный луч самофокусируется в массе поликарбоната и становится затравкой для изменений структуры поликарбоната, которые приводят к стеклованию и росту упорядоченных структур с признаками симметрии, что вызывает эффект дисперсии света в композитах. Предложен вероятный механизм образования упорядоченных структур в поликарбонате при облучении.*

**Ключевые слова:** поликарбонат, кристаллизация, лазерная плазма, интерференция, дисперсия света, когерентность, дифракционная решётка.

Недавно было обнаружено, что при воздействии импульсного лазерного излучения на растворы солей металлов в бумажной матрице в зоне облучения при температуре  $\sim 3300$  °С наблюдается восстановление металлов и их кристаллизация с образованием нанокристаллов со скоростью 80–100 м/с [1]. Обнаруженное явление было названо *высокоскоростной нанокристаллизацией металлов в лазерной плазме* [1]. Явление основано на использовании открытий, сделанных в Физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН [2–4].

На основе этого явления в работе [5] впервые были синтезированы кристаллы минерала шаттукит из растворов соединений меди и двуокиси кремния под действием лазерного излучения. Попытки синтезировать этот минерал искусственно традиционными методами не привели к успеху, так как не удавалось создавать давление свыше

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «МГУТУ им. К. Г. Разумовского (ПКУ)»; e-mail: lord.of.scatter@gmail.com.

тысячи атмосфер [5]. Таким образом, процессы кристаллизации происходят при высоких температурах и сверхвысоких давлениях. При кристаллизации шаттукита имеет место самофокусировка лазерного луча с образованием движущихся фокусов [3, 4], которые являются затравкой для начала кристаллизации с последующим ростом одинаково ориентированных кристаллов.

Недавно Максимовским с сотрудниками [6] был обнаружен эффект усиления свечения изображения, созданного в материале, после взаимодействия лазерного излучения с полимерным композитным материалом, состоящим из тонкой плёнки алюминия, многослойной структуры поликарбоната и двух дифракционных решёток. Однако механизм взаимодействия лазерного излучения с полимерным композитом в патенте [6] не исследован.

Для более детального исследования этого явления в данной работе исследовано воздействие импульсного лазерного излучения на композитные полимерные подложки, содержащие в слое поликарбоната на основе 2.2-бис(4-оксифенил)пропана две дифракционные решётки. Толщины поликарбоната 0.6 мм, а расстояние между решётками 5 мкм заполнено оптически прозрачным клеем. Период дифракционных решёток 0.74 мкм. Образцы на поверхности были металлизированы слоем алюминиевой фольги (рис. 1).

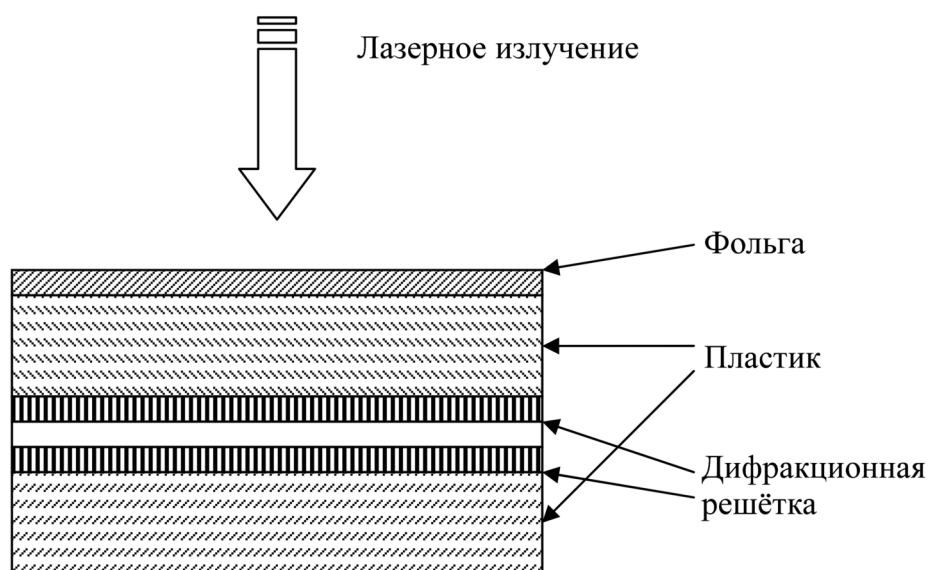


Рис. 1: Схематическое устройство образца композиционного материала.

В работе использовался твердотельный неодимовый лазер с длиной волны 1.06 мкм, работающий в импульсно-периодическом режиме модулированной добротности, со средней мощностью 20 Вт, частота следования импульсов составляла 3 кГц, а длительность

импульса  $\sim 1$  мкс. Диаметр пятна составлял около 100 мкм, что можно оценить из представленной в статье фотографии в оптический микроскоп.

Мы предполагали, что лазерное облучение таких подложек может создать новую микроструктуру облучённых зон материала, что перспективно для создания текстурного рисунка лазерным лучом.

Подложки облучали фокусированным импульсным лазерным излучением твердотельного лазера Nd:YAG с длиной волны 1.064 мкм.

Полученные образцы исследовали методами оптической микроскопии и на сканирующем зондовом микроскопе (АСМ) Certus Light V фирмы “Nano Scan Tech”.

В оптическом микроскопе наблюдалось удвоение точек от лазерных выстрелов (рис. 2). Судя по картине, эти точки представляют собой упорядоченные, воспроизводимые образования в зоне облучения в виде сдвоенных каналов, каждый из которых имеет поперечные размеры 0.2–0.3 мм. Важно отметить, что каналы имеют одинаковую форму и одинаковую по размерам граничную зону между ними. В каналах образуются кристаллы продуктов разложения пластика. Для более детального исследования поверхности облучённых образцов и строения каналов они были изучены методом атомно-силовой микроскопии. Исследовался рельеф как на дне каналов точек от выстрелов, так и пространство между точками. Результаты представлены на рис. 3.

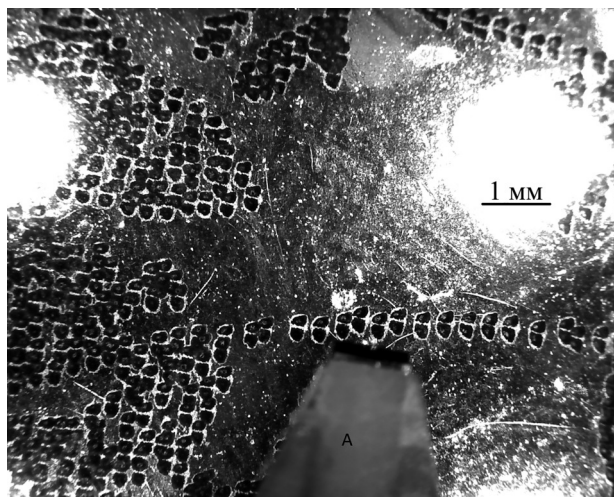


Рис. 2: Поверхность образца после лазерного облучения (оптический микроскоп). На фото виден зонд атомно-силового микроскопа (А).

Из данных атомно-силовой микроскопии (рис. 3) следует, что граничная зона “а” между кристаллами представляет собой своеобразный массив с “частоколом” пиков

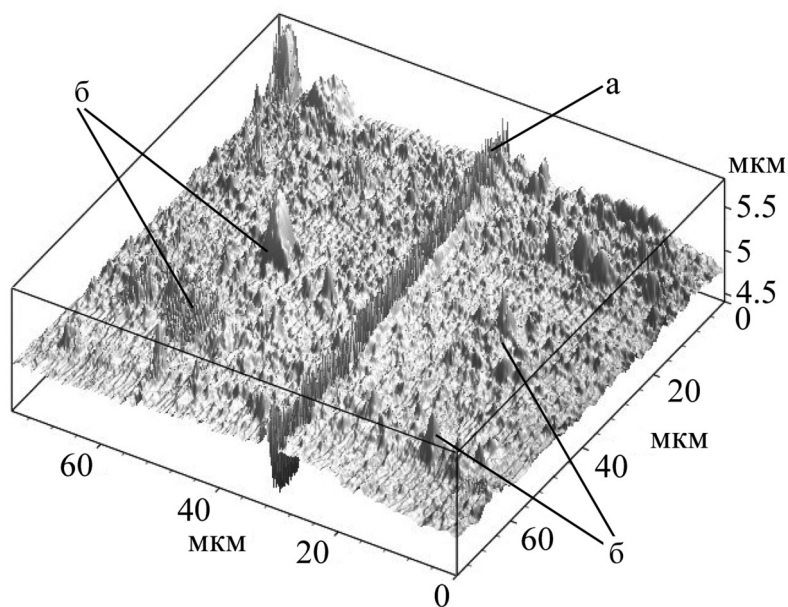


Рис. 3: Структура поверхности: “а” – частокол пиков граничной зоны; “б” – симметричная зона на поверхности (атомно-силовой микроскоп).

высотой около 0.5–1 мкм с наноразмерными острями. Наиболее крупные образования достигают размеров 3 мкм.

Возможно, что этот “частокол” характеризует сохранившуюся кристаллическую структуру поверхности поликарбоната после воздействия лазерного импульса. Интересно отметить, что не только размер и форма каналов от лазерных выстрелов симметричны относительно зоны граничного частокла, но и массив пиков на поверхности кристаллов расположен не хаотично, а имеет заметную симметрию относительно граничного частокла (напр., зоны “б” на рис. 3), образуя зеркальную картину.

Для объяснения образования симметричной структуры на поверхности поликарбоната мы предположили, что сфокусированный лазерный луч, достигший двух дифракционных решёток, отражается от них в виде двух лучей с оптической разностью хода между ними, при этом уничтожая саму решётку в зоне луча, вызывает плавление материала с последующим стеклованием расплава поликарбоната в двух симметричных упорядоченных каналах.

Образование кристаллов может объясняться следующим образом. Фотоны лазерного излучения, достигшие фольги композитного материала, разрушают кристаллическую решётку алюминия (рис. 4(а)) и внедряют в поликарбонат свободные электроны и атомы алюминия (рис. 4(б)) [7]. Это вызывает мгновенное плавление поликарбоната

в каналах облучения (рис. 4(в)–(е)). Температура плавления кристаллического поликарбоната 223–225 °С [7, 9].

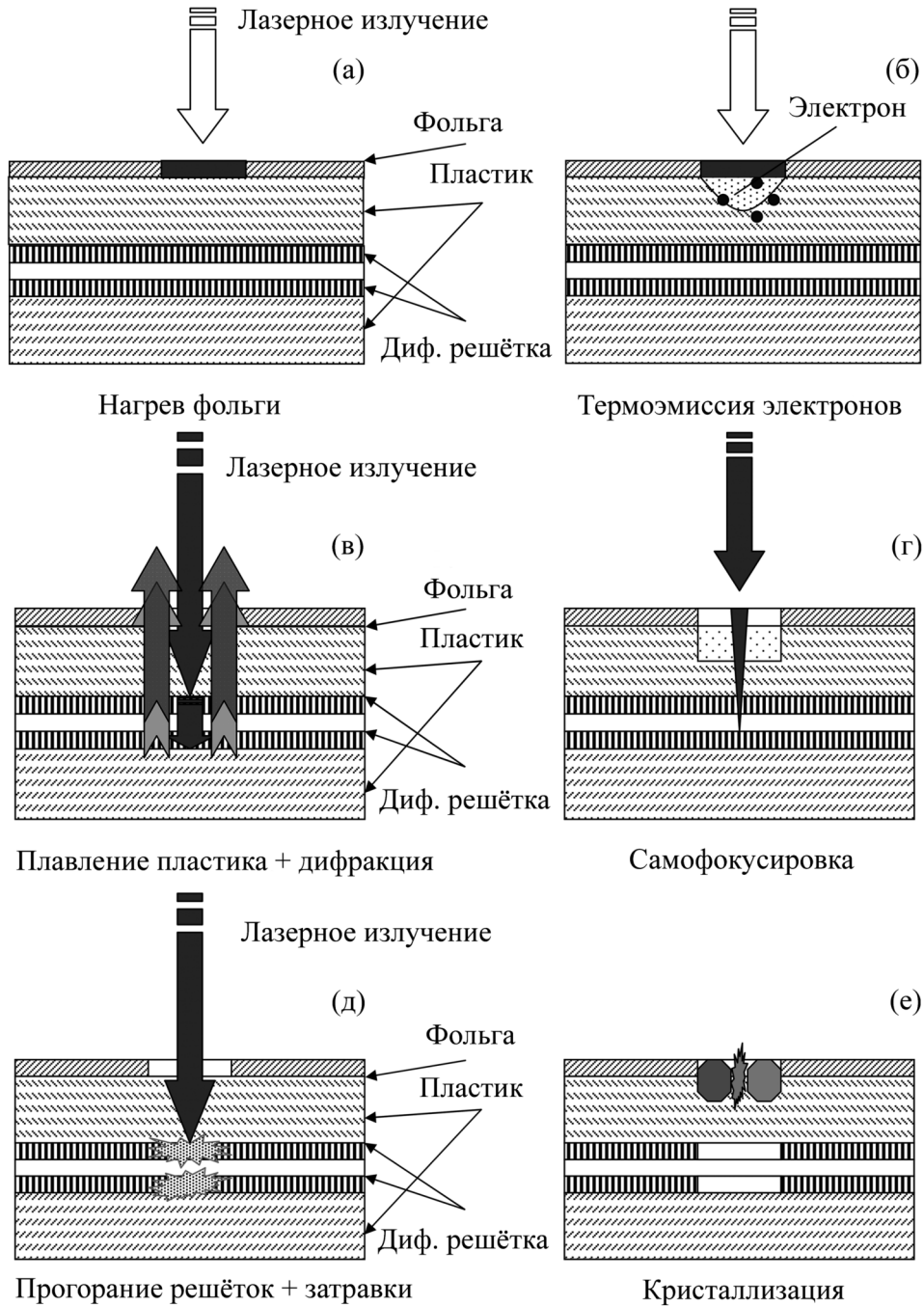


Рис. 4: Схема процессов, протекающих в исследуемых композициях на основе поликарбоната при импульсном лазерном облучении.

Для оценки распределения тепла в полимерном материале было использовано известное уравнение теплопроводности. В одномерном случае данная задача решается в области  $0 < x < l$  и  $0 < t < T$ , (где  $x$  – координата по глубине образца,  $l$  – толщина образца,  $T$  – длительность лазерного импульса),  $a^2$  – положительная константа (коэффициент температуропроводности),  $u$  – температура,  $t$  – время:

$$\frac{\partial u}{\partial t} - a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0.$$

Граничные условия уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(0, t)}{\partial x} &= \frac{q_0}{k}, \\ u(l, t) &= u_0. \end{aligned}$$

Излучение преобразуется в тепло при  $x = 0$  и создает поток тепла  $q_0$  (граничное условие второго рода);  $k$  – коэффициент теплопроводности. С другой стороны поддерживается температура окружающей среды  $u_0$  (граничное условие первого рода). За время действия лазерного импульса границу  $x = l$  можно считать термостатом (изотермической). В эксперименте образец прижимается к массивному металлическому столику из алюминия, то есть материала с высокой теплопроводностью. Начальная температура образца перед лазерным облучением равна температуре окружающей среды  $u_0$ :  $u(x, 0) = u_0$ .

Поставленная таким образом задача Штурма–Лиувилля решалась методом Фурье, получено следующее решение:

$$u(x, t) = u_0 + \frac{q_0}{k}(l - x) - \frac{8q_0 l}{\pi^2 k} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n + 1)^2} \cos \left[ \left( \frac{\pi}{2l} + \frac{\pi n}{l} \right) x \right] \exp \left\{ -a^2 \left( \frac{\pi}{2l} + \frac{\pi n}{l} \right)^2 t \right\},$$

где  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Расчёт на основе приведённого решения показал, что за время действия лазерного импульса теплота по механизму теплопроводности проникает в поликарбонат на глубину не более чем на 2 микрона. В решение уравнения теплопроводности подставлялось время длительности импульса и параметры поликарбоната, плотность потока энергии, считая импульс прямоугольной ступенькой. В данном случае металлическая фольга была источником тепла, поскольку поликарбонат для длины волны лазера прозрачен. Таким образом, энергия лазерного импульса распределяется в приповерхностном слое материала. Дальнейшая диссипация тепла в глубь образца осуществляется до 40–50 мкм также по механизму теплопроводности, поскольку конвективные потоки в расплаве поликарбоната не успеют образовываться ввиду высокой вязкости расплава [7–10].

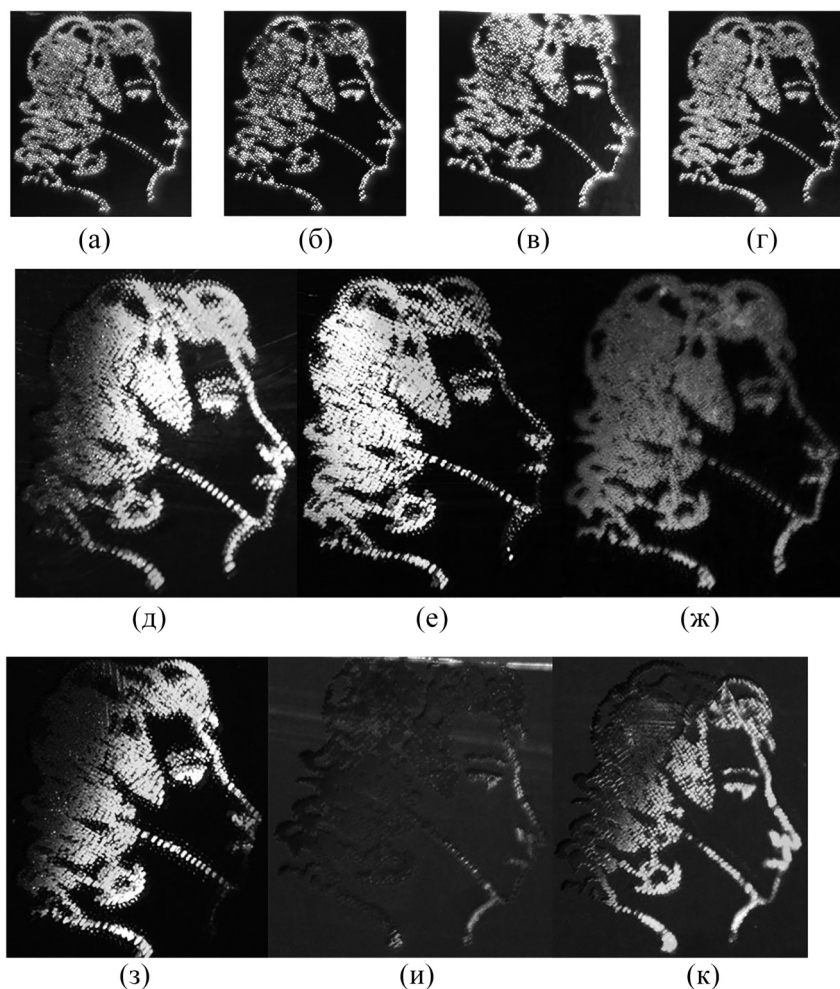


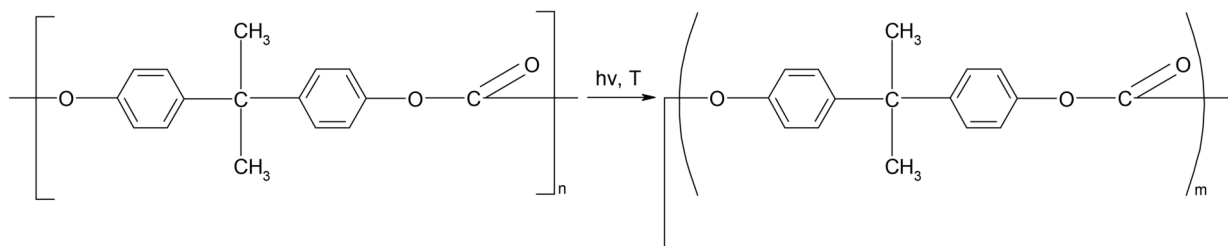
Рис. 5: Видимые оптические свойства получаемых изображений (а)–(г) – прозрачные в проходящем свете; (д)–(к) – цветное изображение в отражённом свете при различных углах падения освещения. Тёмные части изображения соответствуют синему, светлые – красному цветам.

После стеклования расплава поликарбоната на поверхности образцов наблюдаются симметричные упорядоченные структуры в зонах облучения (рис. 2, 3). Эти структуры при сканировании поверхности лазерным лучом создают оригинальное изображение: на просвет эти структуры прозрачны для видимого света, а в отражённом свете обладают выраженной дисперсией при изменении угла освещения белым светом (рис. 5).

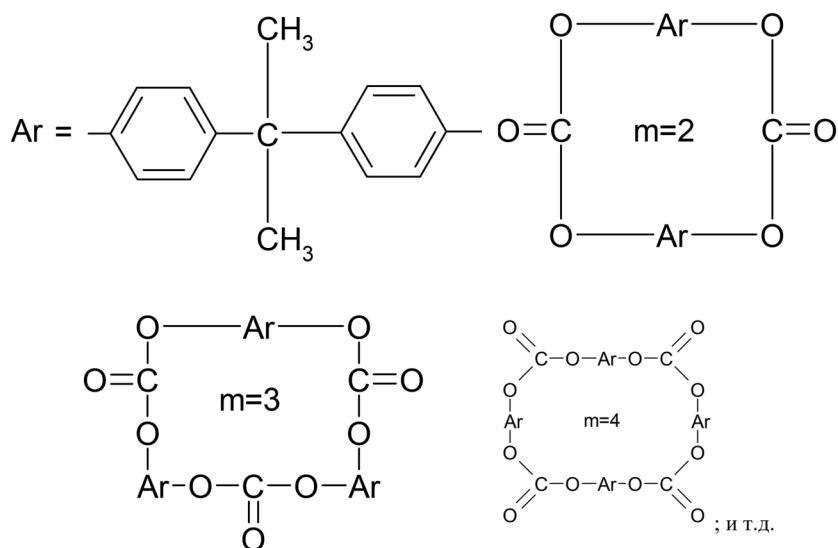
Поскольку кристаллизация поликарбоната из расплава протекает довольно медленно [7–10] из-за большого времени релаксации полимерных цепей, мы предположили, что образующиеся при импульсном лазерном облучении поликарбоната упорядоченные

структуры в зонах облучения могут принадлежать не самому полимеру, а продуктам его деструкции, например макроциклам.

Образование макроциклов, как термодинамически более устойчивых систем по сравнению с линейными макромолекулами, характерно при деструкции ароматических полимеров [11–13]. В случае поликарбоната, образование макроциклов при лазерном облучении может протекать по следующей схеме:



где  $m = 2, 3, 4, \dots$ , например:



При этом наиболее вероятно образование макроциклов с чётным числом повторяющихся звеньев, так как они обладают большей симметрией и потому более устойчивы.

Именно быстрое образование подобных вторичных структур при облучении образцов ПК может быть ответственно за наблюдаемую упорядоченность в зоне облучения. Исходный поликарбонат с дифракционными решётками внутри сам по себе обладает дисперсионными свойствами, но в зоне облучения дисперсия света намного ярче выражена, что позволяет формировать яркие изображения в зоне облучения.



Обнаруженное возникновение усиления дисперсии света в образцах поликарбоната (рис. 5) представляет интерес для нанесения защитных изображений, изменяющих цвет в зависимости от угла освещения.

Работа выполнена в рамках Госзадания на выполнение НИР 16.9298.2017/5.1 по теме “Изучение процессов кристаллизации пластмасс и композитов под воздействием мощного лазерного излучения” Министерства образования и науки РФ.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] К. А. Богонос, С. Н. Максимовский, Доклады академии наук **439**(5), 605 (2011).
- [2] Г. А. Аскаръян, Успехи физических наук **11**(2), 249 (1973).
- [3] Г. А. Аскаръян, М. А. Мухамаджанов, Письма в ЖЭТФ **33**(1), 48 (1981).
- [4] В. Н. Луговой, А. М. Прохоров, Успехи физических наук **111**(2), 203 (1973).
- [5] S. Maximovskii, A. Turynskiy, K. Bogonosov, et al., Technol. Metal. Mater. Miner, San Paulo. **13**(3), 248 (2016). jul./set. URL: <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.0988>.
- [6] С. Н. Максимовский, Г. А. Радущкий, Патент РФ № 2537837. Бюллетень изобретений № 1, (2015).
- [7] А. П. Менушенков, В. Н. Неволин, В. Н. Петровский, *Физические основы лазерной технологии* (М., НИЯУ “МИФИ”, 2010).
- [8] О. В. Смирнова, С. Б. Ерофеева, *Поликарбонаты* (М., Химия, 1975).
- [9] *Энциклопедия полимеров* (М., Советская Энциклопедия, 1974), Т. 2, стр. 846.
- [10] Г. Шнелл, *Химия и физика поликарбонатов* (М., Химия, 1967), стр. 146.
- [11] В. И. Неделькин, А. В. Астанков, В. А. Сергеев, Доклады Академии наук. Физическая химия **326**(2), 291 (1992).
- [12] V. I. Nedelkin, Phosphorus, Sulfur and Silicon **120-121**, 409 (1997).
- [13] В. А. Zachernyuk, E. D. Savin, and V. I. Nedelkin, Polymer Science **C44**(2), 168 (2002).

Поступила в редакцию 13 июня 2017 г.