

**В.Н. Серова, А.А. Васильев, М.А. Дубинский, А.К. Наумов, О.П. Шмакова, Е.Л. Корягина**

## **СТРУКТУРА И ЛАЗЕРНАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ**

Исследовалась надмолекулярная структура полиметилметакрилата и сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, модифицированных солями металлов органических и неорганических кислот, а также некоторыми элементо-органическими соединениями. Для изучения надмолекулярной структуры применялся метод электронной микроскопии. При испытаниях на лазерную прочность (ЛП) использовалось излучение второй гармоники неодимового лазера.

Показано, что эффективность модификации полимера в целях повышения его ЛП в значительной степени зависит от влияния модификатора на структуру полимера, определяющую условия для межмолекулярного взаимодействия. Установлено, что заметное увеличение ЛП достигается в тех случаях, когда в полимере образуется плотная сетка химических или физических связей, что создает наиболее благоприятные условия для передачи энергии колебательного возбуждения с макромолекул полимера на молекулы модификатора.

Широкое применение прозрачных полимеров в лазерной оптике в отличие от традиционных оптических материалов (кристаллов и стекол) существенно сдерживает их низкая стойкость к мощному световому излучению.

Исследования лазерного разрушения метакриловых полимеров выявили [1–3] значительное влияние на их лазерную прочность (ЛП) низкомолекулярных модифицирующих добавок, главным образом, из класса алифатических спиртов и эфиров. В рамках предложенной модели [1,2] увеличение ЛП полиметилметакрилата, модифицированного низкомолекулярными добавками, введенными в количестве до 37 мас. %, было связано авторами с передачей энергии колебательного возбуждения между макромолекулами и молекулами добавки (колебательной кроссрелаксацией). Вместе с тем очевидно, что введение в полимер в процессе его синтеза достаточно больших количеств добавок не может не влиять на его микро- и надмолекулярную структуру, роль которой в ЛП полимера не исследовалась. В то же время влияние на ЛП полимера его структурной неоднородности отмечено в [4]. Известно также, что от физической структуры полимера зависит микромеханика его разрушения, т.е. кинетика образования и роста очагов деструкции [5].

В настоящей статье предпринята попытка интерпретировать результаты исследования ЛП полиметилметакрилата (ПММА) и сополимера метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) с привлечением данных по изучению их надмолекулярной структуры. В качестве модификаторов данных полимеров были выбраны соли органических и неорганических кислот ряда металлов – от щелочных до редкоземельных, а также некоторые элементо-органические соединения.

Модификация осуществлялась в процессе синтеза полимеров. При этом количество используемых модификаторов не превышало 1 мас. %, поэтому последние заметно не изменяли вязкоупругих свойств полимеров. Соотношение ММА : МАК при синтезе сополимера составляло 9 : 1. Для очистки исходных мономерных композиций от посторонних включений применялись специальные мембраны, задерживающие частицы с размерами более 0,1 мкм.

Для изучения надмолекулярной структуры полимеров использовался электронный микроскоп BS-500 фирмы <Tesla>. Структурный рельеф образцов выявлялся при травлении их поверхности в плазме линейного высокочастотного безэлектродного разряда. Дальнейшее исследование осуществлялось с помощью методики угольно-серебряных реплик.

Для испытаний на ЛП использовалось излучение второй гармоники лазера на АИГ: Nd ( $\lambda=532$  нм,  $t_{\text{и}}=10$  нс, частота повторения импульсов – 125 Гц). Плотность энергии излучения варьировалась в пределах 0,25 – 1,00 Дж/см<sup>2</sup>. Оптическая схема установки приведена на рис. 1.

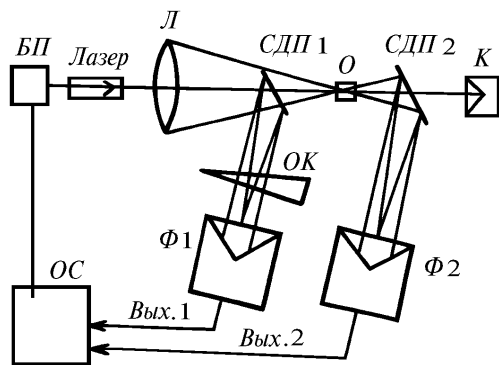


Рис. 1. Оптическая схема установки для испытаний на ЛП

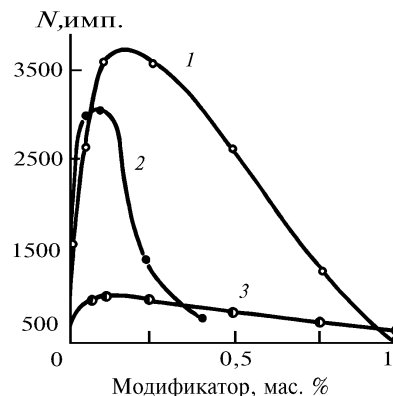


Рис. 2. Зависимость выдерживаемых сополимером MMA–МАК лазерных импульсов  $N$  при плотности энергии излучения  $0,5 \text{ Дж/см}^2$  от концентрации введенного в него модификатора: 1 –  $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3$ ; 2 – ErMAK; 3 –  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

Лазерное излучение фокусировалось линзой  $L$  на образец  $O$ , причем с помощью светоделительных пластин  $СДП1$  и  $СДП2$  часть падающего на образец излучения ответвлялась на фотоприемник  $\Phi1$ , а часть прошедшего через образец излучения – на фотоприемник  $\Phi2$ . Энергия излучения измерялась с помощью калориметра  $K$ . Сигналы с фотоприемников подавались на дифференциальные входы осциллографа  $ОС$ , развертка которого синхронизировалась импульсами из блока питания  $БП$  лазера. С помощью оптического клина  $ОК$  сигналы с фотоприемников балансировались таким образом, что в отсутствие пробоя образца на экране осциллографа они практически полностью взаимно погашались. При возникновении пробоя электрический сигнал с  $\Phi2$  резко уменьшался, что приводило к появлению импульса разбаланса на экране осциллографа. Таким образом фиксировался момент пробоя и определялось количество импульсов до разрушения образца при постоянной плотности энергии излучения, которое и было принято за критерий ЛП полимера.

При модификации сополимера MMA с МАК солями металлов заметное увеличение ЛП наблюдалось лишь в тех случаях, когда катионами солей были некоторые редкоземельные элементы. Так, на рис. 2 приведены зависимости количества выдерживаемых образцом лазерных импульсов при плотности излучения накачки  $0,5 \text{ Дж/см}^2$  от концентрации введенного модификатора: азотнокислого церия, метакрилата и карбоната эрбия. Как видно из рис. 2, на ЛП сополимера оказывает влияние не только природа, но и концентрация модификатора. Данные зависимости имеют экстремальный характер и максимальное повышение ЛП сополимера ( $\sim$  в 6–7 раз) достигнуто при 0,10–0,25 мас. % ErMAK и  $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3$ . Как показали исследования, более существенное увеличение ЛП ПММА и сополимера MMA с МАК (примерно в 30–60 раз) зафиксировано при использовании в качестве модификаторов производных бензоилтиоцианата и аминов.

Поскольку в состав всех модификаторов, заметно повышающих ЛП полимеров, входят  $\text{C} = \text{O}$ ,  $\text{NH}$  и  $\text{OH}$ -группы, колебательные спектры которых кратны спектру макромолекул полимера, то в соответствии с представлениями, развиваемыми в работах [1, 2], в наблюдаемых случаях возможен эффективный резонансный перенос энергии колебательного возбуждения с макромолекул полимера на молекулы модификатора, в результате чего подавляется механохимический процесс образования поглощающих радикалов и увеличивается ЛП полимера. Однако согласно экспериментальным данным взятые в качестве модификаторов такие соли МАК, как метакрилаты натрия, бария и некоторых других одно- и двухвалентных металлов, не повышают ЛП сополимера, тогда как колебательные спектры их молекул достаточно полно перекрываются со спектром макромолекул сополимера, содержащего звенья той же МАК. В этой связи представлялось очень важным обратиться к результатам изучения надмолекулярной организации полимеров.

Судя по данным электронно-микроскопических снимков (рис. 3) для ПММА характерна классическая глобулярная надмолекулярная структура с достаточно однородными по разме-

ру глобулами. Надмолекулярная структура сополимера ММА с МАК отличается двухфазностью, а именно: на фоне глобулярной матрицы статистически расположены более крупные и плотноупакованные структурные элементы с размерами в сотни ангстрем, что обусловлено наличием в сополимере сетки отсутствующих в ПММА карбоксил-карбоксильных водородных связей. Как было установлено, ЛП сополимера выше ЛП ПММА. Модификация сополимера, например, введением в его состав небольших количеств полярных солевых групп метакрилата эрбия, приводит к агрегации крупных структурных элементов, размеры которых достигают тысяч ангстрем – уменьшается количество областей с наименьшей упорядоченностью (<микрореакторов> [5]), являющихся очагами деструкции сополимера при внешних воздействиях.

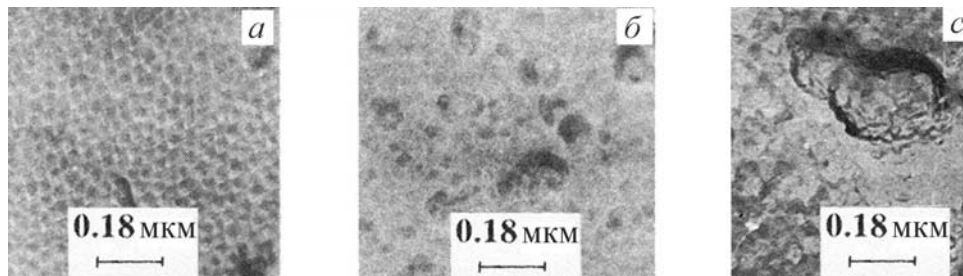


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки надмолекулярной структуры полимеров: *a* – ПММА; *б* – сополимер ММА–МАК; *в* – сополимер ММА–МАК–ErMAK (1 см рисунка соответствует 0,18 мкм)

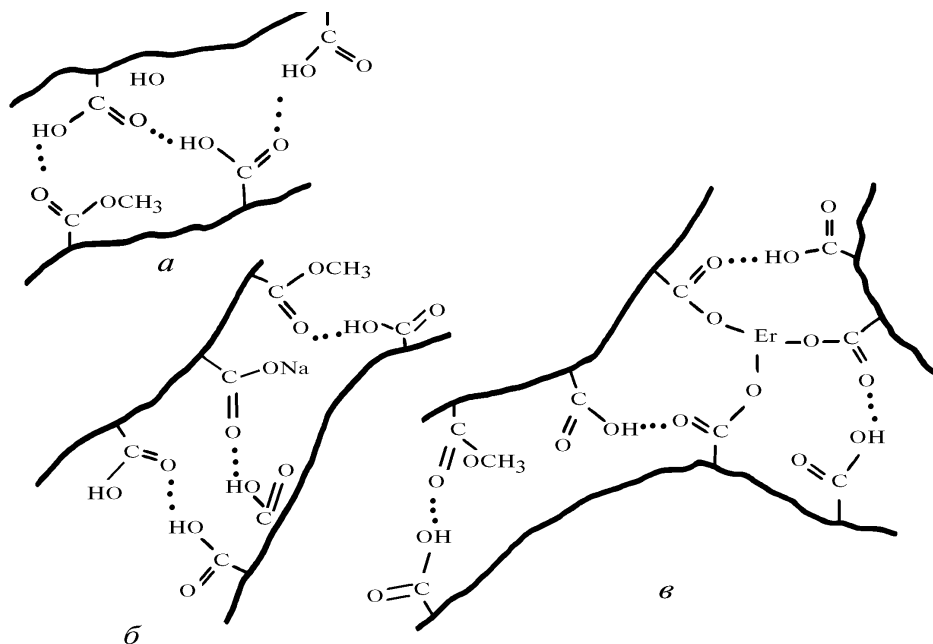


Рис. 4. Межмолекулярное взаимодействие в сополимерах: *a* – ММА–МАК; *б* – ММА–МАК–NaMAK; *в* – ММА–МАК–ErMAK

В модифицированном сополимере в сравнении с контрольным (см. рис. 4) в межмолекулярных контактах за счет сетки химических связей, существующей наряду с более плотной сеткой водородных связей, участвует гораздо большее число макроцепей (на рисунке показано только 3 – химически связанные с модификатором), если учесть способность катиона солевой группы к донорно-акцепторному взаимодействию с карбонильным кислородом кислотных и эфирных групп сополимера. Кроме того, данный катион удерживает несколько (~4) комплексно-связанных с ним молекул воды, также способных к взаимодействию с активными группами сополимера. Поэтому в данном случае межмолекулярное взаимодействие более сильное, чем в сополимере, содержащем метакрилаты одно- и двухвалентных метал-

лов, так что условия для передачи энергии колебательного возбуждения с макромолекул сополимера на молекулы модификатора будут наиболее оптимальны [6].

Таким образом, эффективность модификации полимера в целях повышения его ЛП в значительной степени зависит от влияния модификатора на структуру полимера, определяющую условия для межмолекулярного взаимодействия.

Судя по полученным аналогичным электронно-микроскопическим снимкам, такая же картина, по-видимому, наблюдается и при модификации сополимера химически несвязанным с ним карбонатом эрбия, а также элементоорганическими соединениями, содержащими не менее 3-х активных групп. При этом вместо сетки химических связей в сополимере будут существовать лишь легкоподвижные физические связи. Именно подвижной сеткой физических связей объясняется, как известно [7], повышенная ЛП полиуретанов. Плотная сетка физических связей образуется, очевидно, и при введении в ПММА большого количества низкомолекулярных добавок (спиртов и эфиров), значительно повышающих его ЛП, что обнаружено в известных работах [1–3]. Вместе с тем такие добавки, оказывая пластифицирующее действие, как бы <залечивают> дефекты надмолекулярной структуры ПММА, заполняя его наиболее уязвимые для деструкции межструктурные области – трещины, микропоры, превращая, однако, тем самым стеклообразный полимер в эластичный, что, наряду с увеличением гигроскопичности полимера, создает существенные трудности при его эксплуатации.

Несмотря на меньший стабилизирующий эффект, ПММА и сополимер ММА с МАК, модифицированные небольшими количествами солей металлов и элементоорганическими соединениями, не имеют перечисленных выше недостатков: они являются органическими стеклами и не обладают повышенной гигроскопичностью. Более того, использование химически связанных с полимером модификаторов исключает их миграцию и выпотевание, обеспечивая полимеру возможность длительной работы в жестких эксплуатационных условиях, в том числе и в условиях глубокого вакуума, когда скорость выпотевания добавок исключительно высока.

1. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1987. Т. 5. N 8. С. 1387–1398.
2. Дюмаев К.М., Маслюков А.П., Матюшин Г.А. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 314. N 5. С. 1154–1157.
3. Колдунов М.Ф., Маненков А.А., Хапланова Н.Е. и др. // Квантовая электроника. 1989. Т. 16. N 12. С. 2526–2529.
4. Чмель А.Е., Кондырев А.М. // Высокомолекулярные соединения. 1988. Т. 30. N 11. С. 2391–2396.
5. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
6. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.
7. Безродный В.И., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. и др. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. N 12. С. 2455–2464.

Казанский химико-технологический институт

Поступила в редакцию  
21 декабря 1992 г.

V.N. Serova, A.A. Vasil'ev, M.A. Dubinskii, A.K. Naumov, O.P. Shmakova, E.L. Koryagina. **Structure and Laser Damage Strength of Polymers.**

A hypermolecular structure of a polymethylmethacrylate and of copolymers of the methylmethacrylate with methacrylic acid, modified by metal salts of organic and inorganic acids, as well as by some elementoorganic compounds and their laser damage strength has been studied. The hypermolecular structures were studied using the electron microscopy technique. The studies of the laser damage strength had used the second harmonic of a Nd: YAG-laser radiation.

It is shown in the paper that the efficiency of a polymer modification aimed at improving its laser damage strength strongly depends on the influence of the modifiers impose on the polymer structure that determines conditions for intermolecular interactions. As was revealed in this study, a noticeable increase of the laser damage strength of a polymer can be reached in the cases when a dense grid of chemical and physical bonds is formed in a polymer what makes favourable conditions for the transfer of energy from the vibrationally excited macromolecules of a polymer to molecules of a modifier.