

УДК 621.375.826

Перспективы использования лазерного излучения для создания структурных неоднородностей в полимерах

**А.Г. Григорьянц, И.Н. Шиганов,
А.И. Мисюров, А.В. Богданов,
С.И. Пырикова, М.А. Богданова**

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2011 годы)» на 2010 г.

Проанализированы физические процессы, происходящие при воздействии лазерного излучения на полиэтилен, особенности лазерной деструкции полимеров в воздушной среде. При лазерной деструкции могут генерироваться структурные неоднородности, способные избирательно поглощать электромагнитное излучение, что создает предпосылки для нанесения и считывания информации. Расчетная оценка показала, что с уменьшением длины волны и увеличением плотности мощности лазерного излучения влияние нетеплового механизма релаксации становится более существенным. Проведены эксперименты.

Ключевые слова: защита информации, полиэтилен, деструкция, поглощение, лазер, пленки, обработка лазером.

The physical processes occurring during laser radiation on polyethylene and main features of the laser degradation of polymers in air are analyzed. Because of laser destruction the structural heterogeneity can generate that can selectively absorb electromagnetic radiation. This creates prerequisites for applying and reading information. Estimation has showed that with the decreasing of wavelength and increasing of laser power density of the non-thermal effect of the relaxation mechanism becomes more significant, the experimental verification of the said above has been provided.

Keywords: information protection, polyethylene, destruction, absorption, laser, film, laser treatment.

В настоящее время весьма остро стоит проблема создания технологий защиты информации, нанесенной на материалы, от несанкционированного вмешательства, подделок, прочтения и пр. Разработка таких технологий возможна с использованием лазерного излучения, так как лазерный луч различных длин волн и интенсивностей в состоянии наносить изображения, знаки, тексты, неразличимые в видимом свете и проявляющиеся только под воздействием лазерного излучения определенной длины волны.

ГРИГОРЬЯНЦ

Александр Григорьевич
доктор технических наук,
профессор кафедры
«Лазерные технологии в
машиностроении»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

ШИГАНОВ

Игорь Николаевич
доктор технических наук,
профессор директор НИИ
конструкционных
материалов и
технологических процессов
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

МИСЮРОВ

Александр Иванович
кандидат технических
наук, доцент кафедры
«Лазерные технологии в
машиностроении»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

БОГДАНОВ

Александр Владимирович
кандидат технических
наук, доцент кафедры
«Лазерные технологии в
машиностроении»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

ПЫРИКОВА

Светлана Ивановна
кандидат технических
наук,
старший научный
сотрудник
НИИ конструкционных
материалов и
технологических процессов
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

БОГДАНОВА

Мария Александровна
аспирант кафедры
«Лазерные технологии в
машиностроении»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Цель данной работы состояла в определении возможности создания невидимой глазом информации в полиэтиленовых материалах, которая затем может быть считана путем освещения лазерным излучением определенной длины волны.

Полиэтилен является высокомолекулярным продуктом полимеризации этилена и относится к полимерам — высокомолекулярным органическим соединениям сложного химического состава. Сейчас этот вид полимерного материала применяется в мире наиболее широко.

Главной особенностью строения полимеров, которая определяет их свойства, является наличие двух типов связей: прочных химических ковалентных между атомами и звеньями и слабых электростатических между молекулами. Они состоят из одной, двух или более малых молекул (звеньев), которые связаны между собой химической связью. Свойства полиэтилена определяются в основном строением полимерной цепи. Макромолекулы полиэтилена представляют собой длинные метиленовые цепочки, в которых содержится некоторое количество групп CH_3 , находящихся на концах основной полимерной цепи, и боковых ответвлений. Основное их количество приходится на короткие боковые ответвления. Эти ответвления представляют собой этильные и бутильные группы. Их наличие нарушает упорядоченное расположение молекул и приводит к образованию наряду с кристаллическими участками и аморфных областей. Наряду с короткими ответвлениями в макромолекуле полиэтилена содержится некоторое количество длинных боковых ответвлений. Полиэтилен может включать макромолекулы различных конформаций [1]. В кристаллических участках они обычно имеют вытянутую, а в аморфных — преимущественно изогнутую форму. Молекулы полиэтилена состоят из произвольно сочетающихся звеньев с транс-, гош- и транс-гош-конфигурацией.

Основные свойства полиэтилена имеют термофлуктуационную природу и поэтому существенно зависят от времени и температуры. Например, химические реакции связаны с преодолением энергетического (потенциального) барьера. Они могут быть инициированы элект-

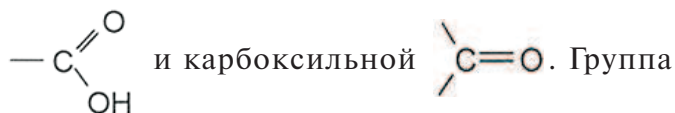
ромагнитным воздействием лазерного излучения. При прохождении электромагнитной волны через вещество энергия возбужденных колебаний частично может переходить во внутреннюю энергию вещества или в энергию вторичного излучения, что приводит к поглощению световой волны.

Процесс поглощения лазерного излучения полиэтиленом имеет некоторые особенности. При идеальной структуре и отсутствии примесей происходит собственное, фундаментальное светопоглощение, а именно синглет-триплетное, двухквантовое электронное, а также поглощение обертонов высокочастотных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$. Поглощение электромагнитных волн в ультрафиолетовом или видимом диапазоне вызывает возбуждение электронных оболочек молекул. Этот процесс сопровождается переходом молекулы из состояния с меньшей в состояние с большей энергией. Энергия возбуждения электронной оболочки молекулы на порядки превосходит энергию возбуждения ее колебаний. Такой переход всегда приводит к изменению колебательно-вращательного состояния молекулы. Это вызывает появление широких полос в спектре поглощения. Положение каждой полосы определяется разностью энергий электронных уровней молекулы. Для насыщенных соединений энергия возбуждения электронных оболочек велика, что приводит к поглощению в далекой, так называемой вакуумной, неоптической области ультрафиолетового диапазона длин волн (менее 200 нм). В этом случае полосы поглощения расположены так часто, что поглощение становится сплошным. В оптической области ультрафиолетовой и видимой части электромагнитного спектра насыщенные соединения прозрачны.

В полиэтилене могут содержаться инородные группы органических соединений. Важное место занимают хромофоры — соединения, содержащие ненасыщенные связи. Они избирательно поглощают электромагнитное излучение в ультрафиолетовой и видимой части электромагнитного спектра, что связано с наличием в ненасыщенных связях легко возбуждаемых p -электронов. К ним относятся

этиленовая $\text{C}=\text{C}$ и ацетиленовая $-\text{C}\equiv\text{C}-$

группы. Наличие кислорода, попадающего в полиэтилен из кислородсодержащих ингредиентов, обуславливает появление кислородсодержащих групп — карбонильной



Группа OH , присутствующая в полиэтилене, относится к ауксохромам. Она, находясь вблизи хромофорных групп, увеличивает интенсивность поглощения и длину волны полосы поглощения.

Способность избирательно поглощать электромагнитное излучение различными группами органических соединений, которые присутствуют в полиэтилене, создает предпосылки для нанесения информации путем создания локальных структурных неоднородностей.

При взаимодействии полимерных молекул со световыми потоками происходит поглощение фотонов, что провоцирует развитие фотохимических превращений. Фото- и фотохимическая деструкция полимеров протекает по механизму, близкому к хорошо изученному радикальному механизму окисления углеводов. При поглощении квантов света хромофорными группами образуются «первичные» радикалы, отрывающие атомы водорода от макромолекул. Образующиеся «срединные» макрорадикалы ответственны за сшивку и разрыв макромолекул. Карбонильные группы при воздействии ультрафиолетового излучения также легко переходят в возбужденное состояние, инициируя возникновение радикалов. Свободные радикалы, образующиеся в реакциях, вызывают в полиэтилене дальнейшие реакции, которые приводят к окислению. В этом случае могут накапливаться гидропероксидные группы. Лазерное излучение способствует распаду этих групп, инициируя автокаталитический цепной процесс окисления.

Таким образом, лазерная деструкция полимерных материалов является сложным многостадийным процессом, имеющим преимущественно термохимическую природу [2]. Причем лазерное взаимодействие с полиэтиленом в воздушной среде усложнено присутствием кислорода воздуха, играющего роль внешнего окислителя. На *первой стадии* происходит нагрев ве-

щества в конденсированной фазе. При этом практически отсутствуют химические реакции. Температурные границы этой стадии находятся между исходной температурой и температурой начала интенсивного протекания деструкции. *Вторая стадия* характеризует кинетическую область протекания процесса. Ей свойственны химические реакции в конденсированной фазе. Скорость химических реакций в ней быстро возрастает с ростом температуры. Температурный интервал этой стадии расположен от начала интенсивного протекания деструкции до температур распада полимера.

На *третьей стадии* происходит выделение большей части тепла, которое идет на нагрев продуктов термоокислительной деструкции. Для всех нетермостойких материалов, включая полиэтилен, процесс термоокислительной деструкции заканчивается во второй стадии.

Из вышесказанного видно, что процессы деструкции в полиэтилене под воздействием высококонцентрированного лазерного излучения являются энергетическим порогом, после которого происходят необратимые изменения в виде полного разрыва молекулярных связей полимера. Первая стадия является основной при изучении физической сущности технологических процессов лазерной обработки, проводимых без разрушения материала. В диапазоне энергетического воздействия, прилегающего к этому порогу, возможна перестройка или частичный разрыв молекулярных связей. Это создает предпосылки для нанесения информации, которая не будет видна глазом.

Скорость деструкционного процесса обратным образом связана со скоростью релаксации поглощенной энергии, которая определяется количеством «вращательно-свободных» групп и связей в элементарном звене макромолекулы. По методике, предложенной в работе [3], была проведена расчетная оценка времени, необходимого для разрыва связей в элементарном звене (время возбуждения), т. е. времени от начала воздействия до появления разрушения при лазерной деструкции полиэтилена. На основе сравнения рассчитанного времени с характерным временем релаксационных процессов, из условия того, что скорость поглощения

фотона должна конкурировать со скоростью релаксации, дана оценка преобладающего механизма реакции. Установлено, что с уменьшением длины волны и увеличением плотности мощности лазерного излучения влияние нетеплового механизма релаксации становится более существенным.

Для получения локальных структурных неоднородностей в полиэтилене был создан экспериментальный стенд. Его основными частями являются: лазерный излучатель; устройство измерения мощности, включающее измерительный блок и измерительную головку; фокусирующая система; устройство перемещения образца (полиэтиленовой пленки).

При проведении экспериментов на стенде использовали несколько типов лазеров, генерирующих излучение различных длин волн: лазер на парах меди Cu^+ с длиной волны $\lambda = 510,6$ нм; азотный лазер с $\lambda = 337,1$ нм; АИГ: Nd лазер на длине волны $\lambda = 1,064$ мкм, оснащенный преобразователями гармоник для возможности получения длин волн $\lambda = 266$ нм и $\lambda = 213$ нм. Контроль изменений оптических характеристик полиэтилена, обработанного лазерным излучением, проводили на спектрофотометре.

В качестве критерия эффективности лазерного воздействия принят коэффициент изменения оптической плотности:

$$K_{\text{эфф}} = \frac{D_{\text{обл}}}{D_{\text{необл}}},$$

где $D_{\text{обл}}$ — оптическая плотность экспонированного образца; $D_{\text{необл}}$ — оптическая плотность необлученного образца.

В экспериментах использовали полиэтиленовую пленку толщиной 50 мкм, 100 мкм, 160 мкм, изготовленную по ГОСТ 16337—77. Для повышения точности предварительно была проведена оценка разброса толщин исследуемого материала.

При проведении экспериментов производили лазерное воздействие на локальную область полиэтиленовой пленки. Затем исследовали спектр поглощения облученного участка и сравнивали со спектром поглощения необработанной пленки. На рис. 1 показаны спектры поглощения необработанного и обработанного образцов. Из приведенных данных следует, что для обработанных образцов в интервале длин волн от 210 до 300 нм наблюдается возрастание коэффициента изменения оптической плотности. Это отчетливо видно на рис. 2, где показан разностный спектр поглощения.

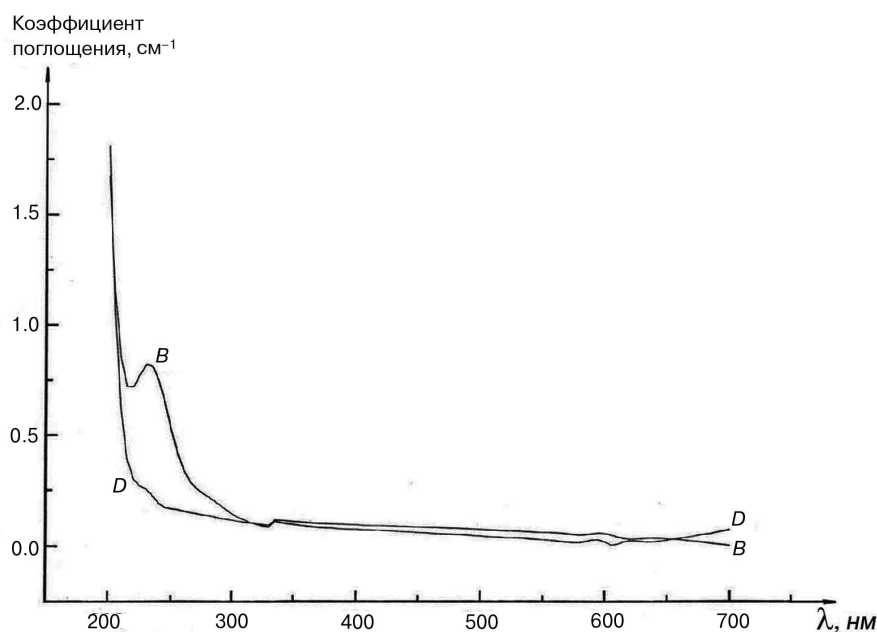


Рис. 1. Спектр поглощения в УФ и видимом свете полиэтиленовой пленки толщиной 100 мкм: D — необработанный образец; B — обработанный образец

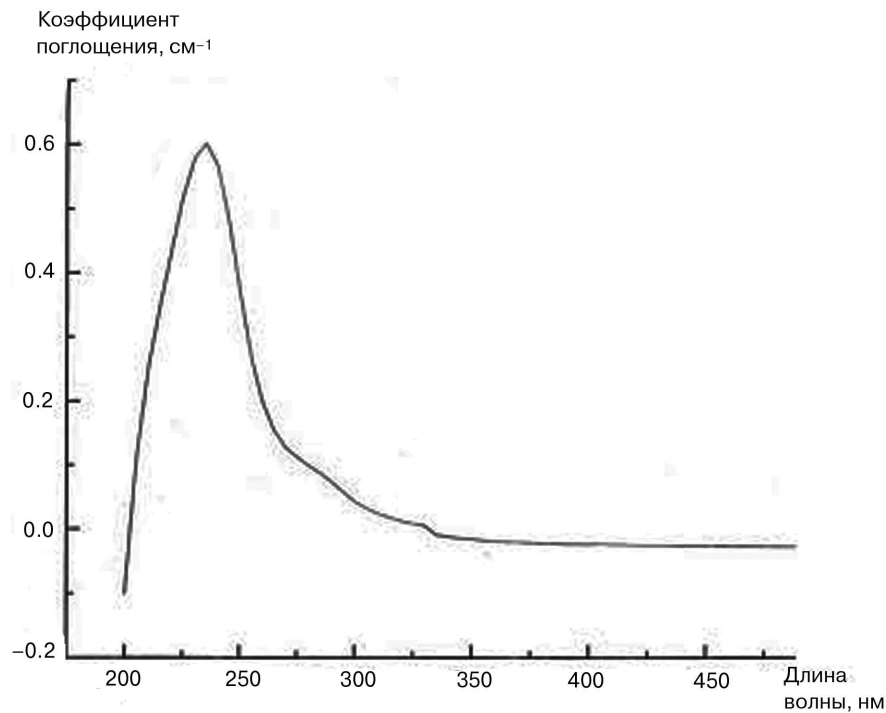


Рис. 2. Разностный спектр поглощения

Было исследовано изменение характера поглощения и оптической плотности полиэтиленовой пленки, обработанной лазерным излучением. На основе сравнения спектральных характеристик исходных и обработанных лазером пленок было определено влияние технологических параметров на эффективность воздействия излучения различных длин волн на полиэтилен с целью создания структурных неоднородностей. Варьировались толщина пленки,

время экспозиции, скорость перемещения лазерного луча, плотность мощности излучения, время выдержки после обработки.

Исследование влияния толщины полиэтиленовой пленки на характер поглощения лазерного излучения показало, что с увеличением толщины пленки увеличивается поглощаемая мощность (рис. 3). Аналогичный результат наблюдается при увеличении плотности мощности излучения (рис. 4), что подтверждает вывод

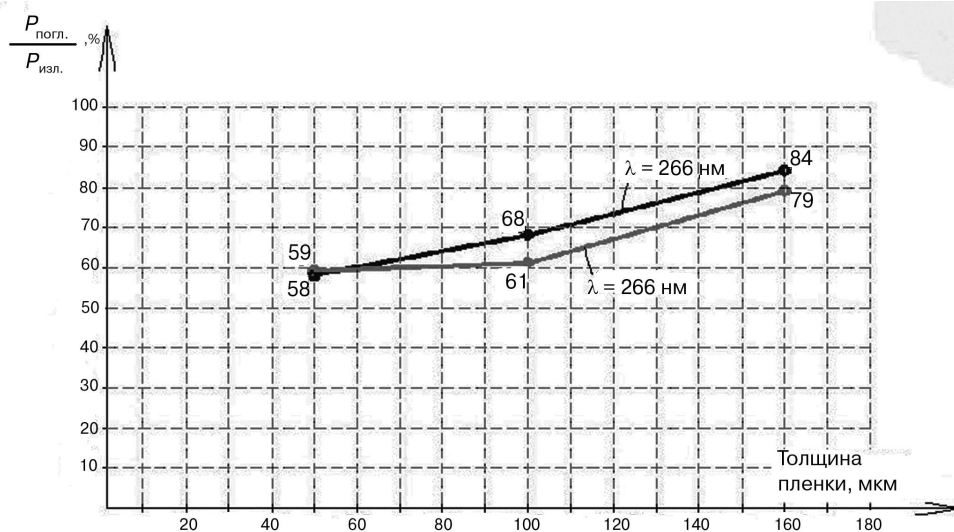


Рис. 3. Влияние толщины полиэтиленовой пленки на поглощенную мощность лазерного излучения

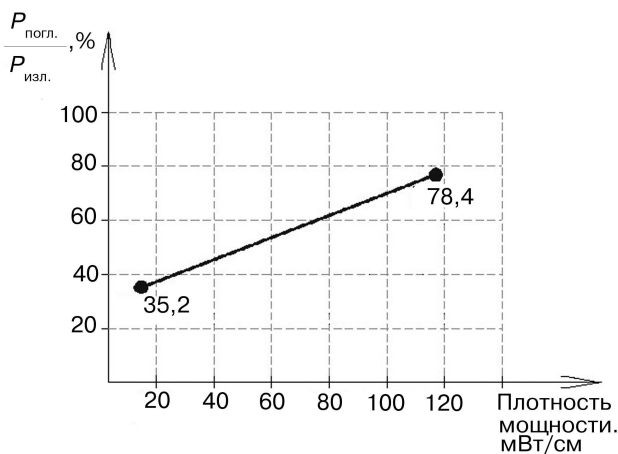


Рис. 4. Влияние фокусировки лазерного излучения на поглощенную мощность (толщина полиэтиленовой пленки 160 мкм)

о возрастании влияния нетеплового механизма деструкции с увеличением плотности мощности. Изменяется также коэффициент оптической плотности (рис. 5). На коэффициент изменения оптической плотности влияют также время экспозиции и скорость перемещения лазерного луча. Увеличение времени экспозиции и уменьшение скорости перемещения лазерного луча приводят к возрастанию коэффициента изменения оптической плотности участков полиэтиленовой пленки, обработанных лазерным излучением (рис. 6, рис. 7).

Исследование влияния старения обработанных лазерным излучением пленок на эффективность лазерного воздействия показало, что по прошествии пяти месяцев оптическая плотность образцов несколько снижается, однако эффект лазерной обработки остается (рис. 8).

Длина волны лазерного излучения на эффективность воздействия влияет неоднозначно. Это связано с избирательным поглощением лазерного излучения структурными составляющими полиэтиленовой пленки. Экспериментально установлено, что в диапазоне длин волн от 180 до 460 нм при лазерном воздействии возможно получение локальных структурных неоднородностей, что создает предпосылки для нанесения скрытой информации.

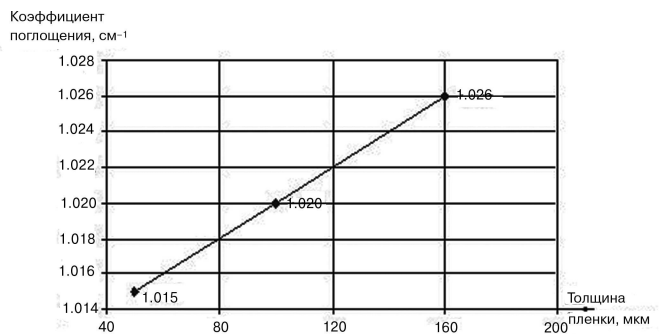


Рис. 5. Влияние толщины пленки на изменение коэффициента оптической плотности

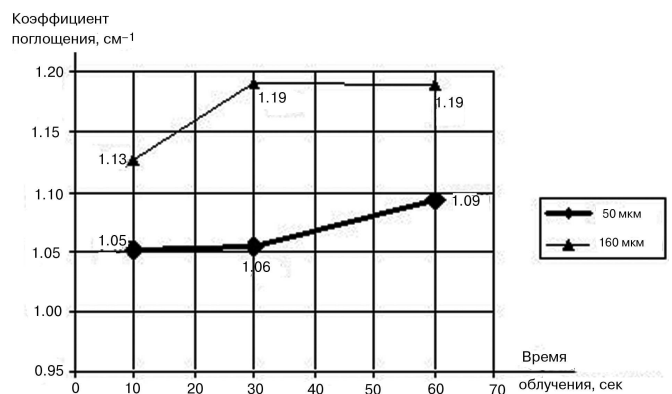


Рис. 6. Влияние времени экспозиции на эффективность лазерного воздействия для различных толщин полиэтиленовых пленок

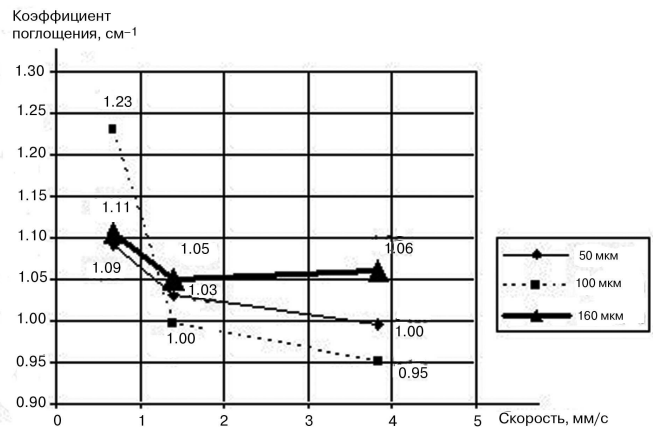


Рис. 7. Влияние скорости перемещения пленки на эффективность лазерного воздействия

Выводы

1. В процессе деструкции под воздействием высококонцентрированного лазерного излучения в полиэтилене могут генерироваться структурные неоднородности, способные избирательно поглощать электромагнитное излучение.

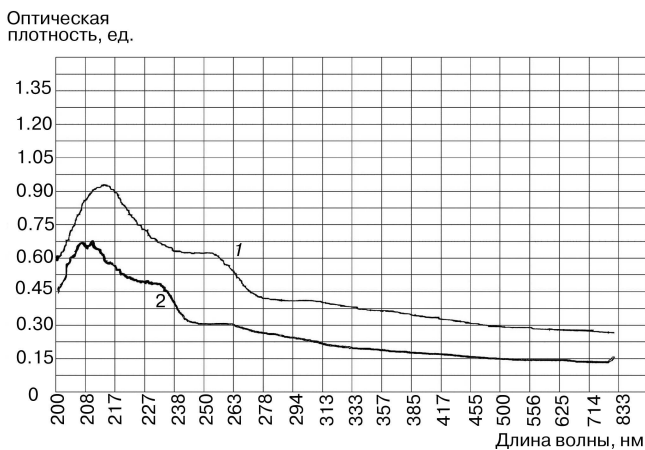


Рис. 8. Влияние старения на эффективность лазерного воздействия:

1 — спектр поглощения сразу после облучения; 2 — спектр поглощения по прошествии пяти месяцев

2. Экспериментально установлено, что при воздействии лазерного излучения меняются характер поглощения и оптическая плотность обработанных участков полиэтиленовой пленки.

3. Получены зависимости эффективности лазерного воздействия от режимов обработки.

Список литературы

1. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. 240 с.
2. Виноградов В.А., Перепелкин К.Е., Мещерякова Г.П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы: В 2 кн. СПб.: Химия, 2009.
3. Виноградов Б.А. Лазерная деструкция полимеров. Благовещенск: Дальнаука, 1995. 202 с.

Статья поступила в редакцию 16.12.2010 г.

**Премия Правительства Российской Федерации
в области образования за научно-практическую и методическую разработку
«Создание инновационной научно-образовательной системы подготовки
кадров высшей квалификации в области лазерной технологии обработки
материалов» присуждена авторам нашего журнала:**

Григорьянцу Александру Григорьевичу, доктору технических наук, профессору, заведующему кафедрой «Лазерные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана;

Шиганову Игорю Николаевичу, доктору технических наук, профессору, директору НИИ КМ и ТП МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Сердечно поздравляем награждённых с высокой оценкой их труда и желаем крепкого здоровья, большого счастья и новых творческих успехов!

Редакционная коллегия и редакция журнала