

PMMA 激光辐照融化形貌和组织特征分析

谭文胜^{1,2}, 周建忠¹, 黄舒¹, 盛杰¹, 徐家乐¹

(1. 江苏大学机械工程学院, 江苏镇江 212013;

2. 常州信息职业技术学院常州市大型塑料件智能化制造重点实验室, 江苏常州 213164)

摘要: 为了深入研究聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的 CO₂ 激光辐照融化特性, 依据热传导和能量守恒原理, 建立低功率 CO₂ 激光辐照融化理论分析模型, 解析计算 CO₂ 激光辐照融化 PMMA 的激光参数阈值, 分析激光参数与温度变化相互关系, 采用数码显微系统、SEM 扫描电镜和 XRD 分析仪, 测试分析 PMMA 试样的融化形貌和组织特征变化。结果表明, 激光功率密度 31.8~47.7 W/cm² 可以满足 PMMA 融化且不发生热分解, 实验结果与激光融化阈值理论计算基本相符, 可为 PMMA 的 CO₂ 激光融化机制及其成型工艺研究提供参考依据。

关键词: CO₂ 激光; PMMA; 融化温度; 形貌和组织

中图分类号: TN249 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.1206002

Analysis on melting morphology and tissue features of PMMA laser irradiation

Tan Wensheng^{1,2}, Zhou Jianzhong¹, Huang Shu¹, Sheng Jie¹, Xu Jiale¹

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Changzhou Key Laboratory of Large Plastic Parts Intelligence Manufacturing, Changzhou College of Information Technology, Changzhou 213164, China)

Abstract: In order to study the melting characteristics of polymethylmethacrylate (PMMA) by CO₂ laser irradiation, according to the heat conduction and energy conservation principle, the theoretical model of PMMA melting was established by low-power CO₂ laser radiation. The laser parameters threshold of PMMA melting was calculated and the relationship between sample temperature change and laser parameters was analyzed. By the use of digital microscopy systems, SEM and XRD instruments, the melt morphology and tissue features of PMMA sample were discussed. The results show that laser power density 31.8 to 47.7 W/cm² could make PMMA melt and does not occur thermal decomposition, and the experimental results is consistent with the theoretical calculations of laser melting threshold, which provides reference for CO₂ laser melting mechanism and molding technology of PMMA.

Key words: CO₂ laser; PMMA; melting temperature; morphology and organization

收稿日期: 2016-04-05; 修订日期: 2016-05-03

基金项目: 国家自然科学基金(51405204); 中国博士后科学基金(2013M540417, 2014T7047); 江苏省第四期“333 工程”资助项目; 江苏省大型工程装备检测与控制重点实验室开放课题(SKLEDC201503); 常州市高技术研究重点实验室建设项目(CM20153001)

作者简介: 谭文胜(1968-), 男, 研究员级高级工程师, 博士, 主要从事材料成型加工与激光加工技术方面的研究。

Email: tws.163@163.com

0 引言

随着激光技术在聚合物材料加工领域的广泛应用,国内外学者在利用激光进行聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的焊接、切割和表面改性等方面已开展了大量研究工作^[1-3],近年来,采用 CO₂ 激光进行 PMMA 材料的加工应用一直是研究热点。

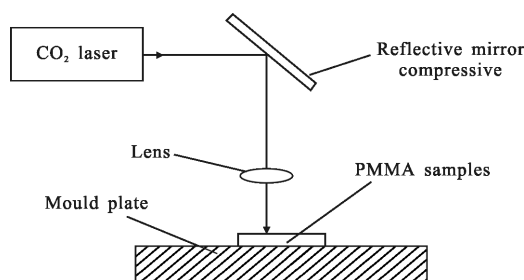
利用 CO₂ 激光光热效应, M I Mohammed 等^[4-5]实验研究了 PMMA 微流控芯片微通道的 CO₂ 激光烧蚀过程;相恒富等^[6-7]理论分析了 PMMA 微流控芯片的激光烧蚀机制,建立了三维瞬态烧蚀理论模型,数值分析了动态烧蚀界面和温度场之间的相互关系;谢小柱等^[8]研究了 PMMA 材料的 CO₂ 激光气化切割过程,分析了激光参数对切割深度和动态切割前沿的影响规律。然而, PMMA 基体材料的激光烧蚀和切割是材料的快速热分解气化过程,与相对稳定的激光辐照融化有质的区别,在 CO₂ 激光辐照融化过程中,由于 PMMA 材料的密度、热容、热传递等物理参数均较低,并且涉及激光参数、辐照方式、材料性能和外形尺寸等多种影响因素,聚合物 PMMA 形态变化和温度场分析较为困难,因而,目前针对 PMMA 的 CO₂ 激光辐照融化机制研究尚比较缺乏。

笔者的课题组之前提出了聚合物微结构的 CO₂ 激光融化成型方法,对 PMMA 激光融化成型过程进行了初步的理论和实验研究^[9-10],在此基础上,文中建立低功率 CO₂ 激光辐照融化 PMMA 理论分析模型,计算推导融化温度和激光参数关系表达式,并采用数码显微系统、扫描电镜和 XRD 分析仪,测试分析 PMMA 基体材料激光辐照融化后的形貌和组织特征。

1 理论分析

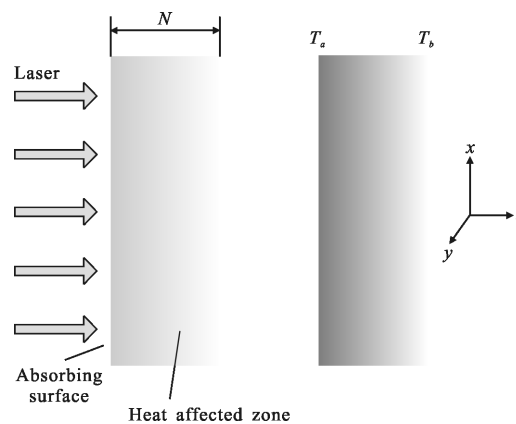
1.1 物理模型

CO₂ 激光为中红外激光,对聚合物 PMMA 的光热效应显著,CO₂ 激光辐照时激光能量可以看作是面热源^[5]。文中采用如图 1 所示的光热作用模型,其中, N 为试样厚度, T_a 、 T_b 分别为试样上下表面温度,在连续低功率 CO₂ 激光定位辐照 PMMA 时, PMMA 表面吸收激光能量并转化为热量,热量向材料内部传递形成温差带,随着激光辐照时间增加,聚合物材料整体温度不断上升直至融化。



(a) 激光辐照示意图

(a) Figure of laser irradiation



(b) 试样融化过程

(b) Sample melting process

图 1 激光融化试样原理图

Fig.1 Schematic diagram of laser melting samples

依据能量守恒定律,在激光辐照过程中的任意时间段内,材料吸收的激光能量等于该材料热量的增量、材料表面对外的热对流散失和热辐射散失的热能,能量平衡方程为^[11]:

$$k \frac{\partial T}{\partial n} + h(T_a - T_b) + \sigma \varepsilon (T_a^4 - T_b^4) = a \cdot \phi(r, t) \quad (1)$$

$$z = 2 \sqrt{\frac{kt}{\rho c}} \quad (2)$$

式中: k 为导热系数; $\frac{\partial T}{\partial n}$ 为材料表面外法线方向温度偏导数; h 为空气自然对流换热系数: $h = 5 \sim 25 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$, σ 为玻耳兹曼常量: $\sigma = 5.67 \times 10^{-12} \text{ W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4)$; ε 为材料表面热辐射系数; $\phi(r, t)$ 为激光能量流密度; a 为激光吸收系数; z 为热影响深度; ρ 为密度; t 为激光辐照时间; c 为热容。

因而,在激光辐照过程中,聚合物材料吸收的激光能量满足方程:

$$Q = \sigma \varepsilon A (T_a^4 - T_b^4) + hA(T_a - T_b) + kA \frac{(T_a - T_b)t}{z} \quad (3)$$

$$Q = aPt \quad (4)$$

$$E = P/\pi r^2 \quad (5)$$

式中： Q 为激光器输出的激光能量； P 为激光功率； A 为光斑作用区域面积； $A = \pi r^2$ ； r 为光斑半径；当 $N = z$ 时，由公式(2)、(3)和(4)可得激光功率密度、激光辐照时间与材料温度变化的关系式：

$$E \cdot t = \frac{1}{a} \left[\sigma \varepsilon (T_a^4 - T_b^4) + h(T_a - T_b) + k \frac{(T_a - T_b)t}{z} \right] = \frac{1}{a} [\sigma \varepsilon (T_a^4 - T_b^4) + h(T_a - T_b) + \sqrt{k\rho c t} (T_a - T_b)] \quad (6)$$

1.2 解析计算

PMMA 为典型的非结晶聚合物，PMMA 的主要物理性能参数为：导热系数 $0.19 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、热容 $1420 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ，密度 $1190 \text{ kg}/\text{m}^3$ ，玻璃态软化温度 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ，流体温度 $140 \sim 270 \text{ }^\circ\text{C}$ ， CO_2 激光吸收系数为 $0.92^{[6]}$ 。在室温 $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ，材料温度分别上升至 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，将上述材料参数及系数代入公式(6)，即可得到材料达到玻璃态转变温度、流体温度和热分解温度时，功率密度和辐照时间满足关系表达式：

$$\begin{cases} E_1 = \frac{0.014}{t} + \frac{4.9}{\sqrt{t}} \\ E_2 = \frac{0.022}{t} + \frac{7.4}{\sqrt{t}} \\ E_3 = \frac{0.046}{t} + \frac{14.9}{\sqrt{t}} \end{cases} \quad (7)$$

式中： E_1 、 E_3 和 E_2 分别表示满足融化过程各阶段温度的激光功率密度，激光功率密度单位为 W/cm^2 ，辐照时间单位为 s 。

2 实验

2.1 实验方法

实验设备为 CO_2 激光加工机床(北京镭神系列)，配置工业普及型 CO_2 激光器，主要技术参数与性能为：输出连续型高斯激光，激光波长 $10.64 \mu\text{m}$ ，激光功率 $0 \sim 30 \text{ W}$ ，激光器输出功率在 $1 \sim 25 \text{ W}$ 范围内，激光功率不稳定性小于 $\pm 5\%$ ，激光器工作方式采用定位辐照。 CO_2 激光器输出光束的 95% 以上能量通过光斑测试区域，在文中实验中，设定光敏纸测试后的光斑为有效光斑。

实验试样是 PMMA 板料，料厚 1 mm ，采用光学显微镜(上海 ToTA)、电子扫描显微镜德国 IESS (EVO-MA10) 和日本基恩士超景深三维显微仪 (VHX-1000) 观察试样形貌特征，采用德国 BRUKER 公司 X 射线-衍射仪(XRD)测试试样组织。

2.2 融化形貌特征分析

选择激光参数：光斑半径 $r(z) = 1 \text{ mm}$ 、功率 $P_0 = 1.0 \text{ W}$ 、激光辐照时间 $t = 10 \text{ s}$ ，与关系公式(7)进行比较，得到不等式：

$$E_2 < E = \frac{P_0}{\pi r^2(z)\sqrt{t}} \approx 10.1 < E_3 \quad (8)$$

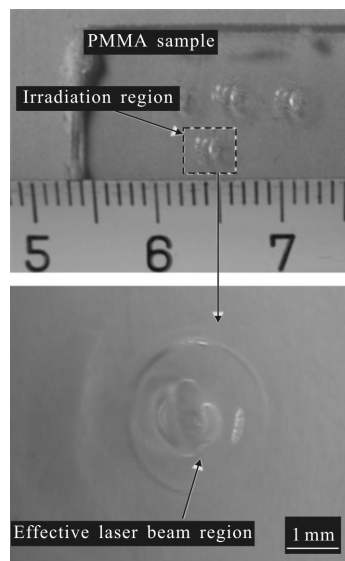
由公式(8)可知光斑区域的激光功率满足试样融化阈值条件，试样温度在流体和热分解温度之间，试样达到融化状态。

同样，将光斑半径 $r(z) = 1 \text{ mm}$ 、功率 $P_0 = 1.5 \text{ W}$ 、激光辐照时间 $t = 10 \text{ s}$ 与关系式(7)进行比较，得到不等式：

$$E_3 < E = \frac{P_0}{\pi r^2(z)\sqrt{t}} \approx 15.1 \quad (9)$$

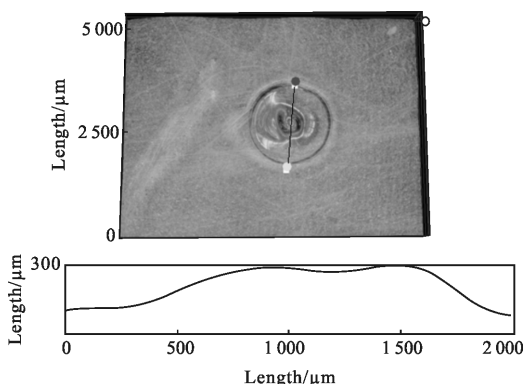
由公式(9)可知光斑区域的激光功率密度超出了融化阈值范围，光斑区域温度将达到热分解状态。

激光定位辐照时，在激光功率 1.0 W 、光斑直径 2 mm ，激光辐照 10 s 条件下，光斑辐照区域的试样出现了融化变形，光斑中心有明显的熔体，而在有效光斑区域外的试样形态基本没有变化，试样的光学显微形貌如图 2(a)所示；当输出激光功率 1.5 W ，激



(a) 功率 1.0 W 的显微照片

(a) Micrograph of power 1.0 W



(b) 功率 1.5 W 的三维显微测试图

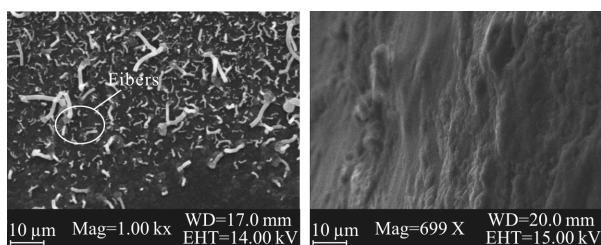
(b) Three-dimensional micrograph of power 1.5 W

图 2 PMMA 激光光斑定位辐照形貌

Fig.2 Morphology of PMMA by laser beam positioning irradiation

光辐照 10 s 时试样不仅出现明显的熔体,而且,光斑中心区域因热分解气化形成了凹坑,光斑辐照区域的三维显微形貌如图 2(b)所示,图中测试线所示的横截面轮廓近似为高斯形。分析认为,在有效光斑辐照区域内,激光能量分布为高斯形特征,材料热膨胀变形与光斑能量分布基本一致;光斑中心区域温度较高,光斑中心区域材料热分解气化使得横截面高度降低。由此可见,PMMA 激光辐照融化实验结果与理论计算相符合。

光斑半径 $r(z)=1\text{ mm}$ 、功率 $P_0=1.0\text{ W}$ 、激光辐照时间 $t=10\text{ s}$, PMMA 试样激光辐照融化前后的表面微观形貌如图 3 所示,从图 3(a)和(b)可以看出,激光辐照融化后试样表面光滑,没有出现烧蚀的孔或凹坑等特征。分析认为,PMMA 试样板料在挤压模具挤压过程中,粗糙的挤压模具表面对 PMMA 板料表面形成如图 3 (a) 所显示的大量纤维状形态,当 PMMA 板料表面及其挤压形成的纤维态在吸收激光能量达到融化范围时,板料表面及其纤维态融化为



(a) 辐照前

(b) 辐照后

(a) Before irradiation

(b) After irradiation

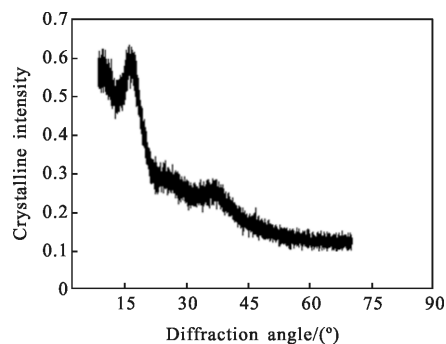
图 3 PMMA 试样表面的 SEM 微观形貌

Fig.3 SEM micro morphology of PMMA samples surface

一体,因而在图 3(b)中却无纤维态存在。由此可见,由于 PMMA 材料融化温度范围较宽,在低功率激光辐照过程中熔体较为稳定,不易产生热分解气化现象。

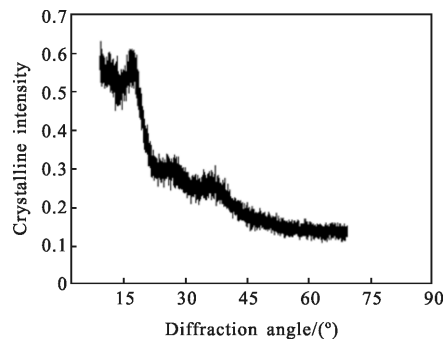
2.3 组织特征分析

XRD 广泛用于分析聚合物结晶度、链构象、螺旋链构象以及分子运动等,通过观察衍射角和峰值,可以分析聚合物聚集态微观组织结构变化,文中通过 XRD 测试 PMMA 试样在激光辐照融化前后的衍射角和峰值,分析激光辐照对聚合物微观组织结构变化的影响程度。在激光功率 1.0 W、光斑直径 2 mm、激光辐照 10 s 条件下,图 4 是 PMMA 试样激光辐照前后的 XRD 分析图,激光辐照前的结晶体衍射积分强度:衍射角 $\theta=10.2996^\circ$ 、峰值 626,如图 4(a)所示,图 4(b)是激光辐照后的结晶体衍射积分强度:衍射角 $\theta=10.1535^\circ$ 、峰值 622。可见,由于 PMMA 为无定形聚合物,PMMA 激光辐照前后高分子形态仅显示



(a) 激光辐照前

(a) Before laser irradiation



(b) 激光辐照后

(b) After laser irradiation

图 4 PMMA (XRD)分析图

Fig.4 XRD analysis chart of PMMA

了相似的分子立构规整性,表明了 PMMA 试样熔体组织结构基本没有变化。

3 结 论

文中通过建立低功率 CO₂ 激光辐照融化 PMMA 理论分析模型,解析计算和分析了融化温度和激光参数相互关系,并通过 CO₂ 激光辐照融化实验,测试分析了 PMMA 材料激光辐照融化前后的形貌和组织特征,进行了激光辐照融化机制研究。研究结果表明:(1) 在满足不发生热分解的融化区间条件,即激光功率密度为 31.8~47.7 W/cm²,PMMA 可以融化且不发生热分解;(2) XRD 测试分析表明,激光辐照融化对聚合物微观组织结构没有影响;(3) 理论计算与实验结果相符合,表明了激光功率密度、激光辐照时间与材料温度变化的关系表达式是合理和有效的,关系表达式可为激光辐照融化的激光参数选择提供参考依据;(4) 采用 CO₂ 激光辐照方法,可以进行快速高效的 PMMA 融化成型加工。

参 考 文 献:

- [1] Bartnik A, Fiedorowicz H, Jarocki R, et al. Ablation and surface modifications of PMMA using a laser-plasma EUV source[J]. *Appl Phys B*, 2009, 96(9): 727-730.
- [2] Serafetinides M A, Makropoulou E F. Ultrashort laser ablation of PMMA and intraocular lenses [J]. *Appl Phys A*, 2008, 93(11): 111-116.
- [3] Lei Jianbo, Wang Zhen, Wang Yunshan, et al. Experiment Study of Laser Transmission Welding of Polymethacrylate [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(1): 0103006. (in Chinese)
雷剑波, 王镇, 王云山, 等. 激光透射焊接聚甲基丙烯酸甲酯试验研究[J]. 中国激光, 2013, 40(1): 0103006.
- [4] Mohammed M I, Abraham E, Desmulliez M P Y, et al. Rapid laser prototyping of valves for microfluidic autonomous systems [J]. *J Micromech Microeng*, 2013, 23(6): 035034.
- [5] Yuan Dajun, Da Suman. Experimental and theoretical analysis of direct-write laser micromachining of polymethyl methacrylate by CO₂ laser ablation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(9): 024901.
- [6] Xiang Hengfu, Fu Jianzhong, Chen Zichen. Dynamic interface for three-dimensional transient laser ablation polymer microchannels[J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2007, 41(11): 1908-1912. (in Chinese)
相恒富, 傅建中, 陈子辰. 三维瞬态激光烧蚀聚合物微流道动态界面研究 [J]. 浙江大学学报 (工学版), 2007, 41(11): 1908-1912.
- [7] Shen Xuefei, Chen Tao. Improvement of processing technique of CO₂ laser direct writing on PMMA microchannels [J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(6): 0603030. (in Chinese)
申雪飞, 陈涛. CO₂ 激光直写 PMMA 微通道工艺改进的实验研究[J]. 中国激光, 2011, 38(6): 0603030.
- [8] Xie Xiaozhu, Li Lijun, Wei Xin, et al. Evaporative front of laser cutting PMMA [J]. *Chinese J Lasers*, 2008, 35(6): 925-930. (in Chinese)
谢小柱, 李力钧, 魏昕, 等. 有机玻璃激光气化切割前沿 [J]. 中国激光, 2008, 35(6): 925-930.
- [9] Tan Wensheng, Zhou Jianzhong, Huang Shu, et al. Experiment of laser melting-forming for PMMA microstructure parts [J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(7): 0703009. (in Chinese)
谭文胜, 周建忠, 黄舒, 等. PMMA 微结构件激光融化成型实验 [J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0703009.
- [10] Tan Wensheng, Zhou Jianzhong, Zhu Weili, et al. Simulation and experiment of laser melting-forming for polymer micro component (PMC) [J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(1): 0103004. (in Chinese)
谭文胜, 周建忠, 朱炜立, 等. 微型塑料件激光融化成型数值模拟和实验 [J]. 中国激光, 2015, 42(1): 0103004.
- [11] Li Junchang. The Calculation of Laser Diffraction and Thermal Acting [M]. Beijing: Science Press, 2008: 344-345. (in Chinese)
李俊昌. 激光的衍射及热作用计算 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 344-345.