



Doctoral Thesis

Design and characterization of energetic polymers applied in laser space propulsion

Author(s):

Urech, Lukas

Publication Date:

2007

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005415214> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS.ETH NO. 17068

Design and Characterization of Energetic Polymers applied in Laser Space Propulsion

A dissertation submitted to
ETH Zürich

For the degree of
Doctor of Sciences

Presented by
Lukas Urech
Dipl. Werkstoff-Ing. ETH
born 23.09.1976
citizen of Brunegg, Aargau

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A Wokaun, examiner
Prof. Dr. D. Günther, co-examiner
PD Dr. Th. Lippert, co-examiner

2007

Abstract

The Materials Group of the General Energy Department at the Paul Scherrer Institut is since many years involved in the field of laser ablation of polymers. In this work different commercially available and designed polymers have been studied to investigate the ablation mechanism and the influence of the material and laser properties. With this knowledge, polymers can be selected or designed to fit the specific demands of different applications. In the second part, designed and commercially available polymers have been selected and tested as fuel for a laser propulsion system for small satellites.

Part I

Influence of the polymer structure on the ablation properties of designed polymers

The ablation behavior of new designed polymers based on triazene units for laser ablation has been studied to obtain the structure-ablation properties relationship. The triazene groups have been incorporated into the polymer backbone (Bistriazene Polyurethanes) and side chains (Triazene polyacrylates).

For all investigated polymers, no debris were detected in or around the ablation crater. For the triazene polyacrylates, thermal effects were visible in the form of molten edges and less defined crater walls.

The resolution is, as expected, in the micrometer or even submicrometer domain. The bistriazene polyurethanes reveal an enhanced quality of the ablation characteristics compared to the triazene polyacrylates. This confirms that polymers with photolabile groups in the main-chain show a better quality than those with the same groups in the side chains.

Influence of the laser pulse length on the ablation threshold fluence of designed doped polymers

The influence of the pulse duration on the laser-induced damage in undoped or infrared-absorbing-dye doped thin triazenepolymer films on glass substrates has been investigated for single, near-infrared (800 nm) Ti:sapphire laser pulses with durations ranging from 130 fs up

to 540 fs and complementarily for infrared (1064 nm) Nd:YAG ns-laser single-pulse irradiation. The triazenepolymer material has been developed for high resolution ablation with an irradiation wavelength of 308 nm. Post-irradiation optical microscopy observations have been used to determine quantitatively the threshold fluence for permanent laser damage. A significant dependence of the damage threshold on the pulse duration is found in the sub-picosecond regime with values ranging from $\sim 500 \text{ mJ cm}^{-2}$ (130 fs) up to $\sim 1500 \text{ mJ cm}^{-2}$ (540 fs). Higher threshold values have been observed for the thinner films, indicating that the thermal conductivity of the substrate plays an important role.

The results for fs- and ns-laser pulse irradiation are compared and analyzed in terms of existing ablation models.

Influence of the pulse length on the ablation behaviour of doped PMMA

The influence of different laser pulse lengths on the removal of a polymer layer from metal substrates was investigated. As model systems, doped Poly(methylmetacrylate) (PMMA) on titanium and tungsten substrates were selected.

The ablation threshold and irradiation spot morphology of titanium and tungsten were compared for femto- and nanosecond laser irradiation and different pulse numbers. Nanosecond laser treatment resulted in a non-homogeneous surface morphology for both titanium and tungsten substrates. Femtosecond irradiation of tungsten revealed a homogeneous ablation spot with little changes in the surface morphology. For titanium, the formation of columnar structures within the irradiation spot was observed.

Two different dopant concentrations were used for PMMA to achieve an equal linear absorption coefficient for the femto- and nanosecond laser wavelengths of 790 nm and 1064 nm. The best results were achieved for the removal of doped PMMA by femtosecond laser irradiation, where only a slight modification of the metal surface was detected. In the case of nanosecond laser exposure, a pronounced change of the structure was observed, suggesting that damage-free cleaning of the selected metal may only be possible using femtosecond laser pulses. Different experimental parameters, such as laser fluence, pulse repetition rate, and sample speed were also investigated to optimize the cleaning quality of doped PMMA from tungsten substrates with femtosecond laser pulses.

Part II

The *micro laser plasma thruster* (μ -LPT) is a micro propulsion device, designed for the steering and propelling of small satellites (1 to 10 kg). A laser is focused on to a polymer layer on a substrate to form a plasma. The thrust produced by this plasma is used to control the satellite motion.

To understand the influence of the specific properties of the polymers, three different “high”- and “low”-energetic polymers were tested: poly(vinyl chloride) (PVC) as a low-energetic reference polymer that showed the best properties among commercial polymers, a glycidyl azide polymer (GAP), and poly(vinyl nitrate) (PVN) as high-energetic polymers. It was necessary to dope the polymers with carbon nanoparticles (+C) or an IR-dye (+IR) to achieve absorption at the irradiation wavelength in the near IR.

GAP and PVN are energetic polymers with a high decomposition enthalpy of -3829 J/g (PVN+C) and -2053 J/g (GAP+C). PVC+C was used as a less energetic (the decomposition enthalpy of -418 J/g is much lower than for the other two polymers) commercially available reference.

The best overall performance was observed for GAP. In the ms thrust measurements a efficiency of 370% was obtained for GAP+C, which means that the chemically stored energy was transferred into thrust. In the fs measurements, higher thrust values were obtained for GAP+IR than for GAP+C. This is also in good correlation with the fs plasma emission measurements, where the propagation velocity of selected species was also higher for GAP+IR. In experiments performed at lower fluences, i.e. shadowgraphy measurements, the IR-dye leads to a higher fragmentation. Other co-dopants, such as metal- and metal-oxide-nanoparticles had do not increase the expansion velocity of the plasma and the shockwave of GAP+IR. In the ns mass spectrometry measurements, GAP revealed the highest fragmentation and the fastest C⁺ ions.

The highest energetic polymer PVN, showed the worst performance in all experiments at high fluences, and only an efficiency of 21% was obtained in the thrust measurements. In the mass spectrometry measurements, strong signals could be assigned to the solvent, which was used to produce the PVN film. Also strong thermal effects, like the formation of fibers and melting were observed, which make it difficult to determine the amount of ablated material. In the

shadowgraphy measurements, which were performed in air and at low fluences, the fastest shockwave was observed for PVN+IR. Additional doping with CuO slowed down the shockwave, but also reduced the thermal features.

For PVC an efficiency of 50% was determined in the thrust measurements. At high laser fluences, PVC performed worse than GAP, but better than PVN. PVC is also a thermoplast, but the thermal effects were less pronounced than for PVN. The highest expansion velocity of the plasma plume for ns irradiation was measured for PVC+C.

Zusammenfassung

Die Materialien Gruppe der Abteilung für allgemeine Energieforschung am Paul Scherrer Institut beschäftigt sich seit einigen Jahren mit der Laserbearbeitung von Polymeren. Verschiedene kommerziell erhältliche und speziell für die Laserbearbeitung entwickelte Polymere wurden im Rahmen dieser Arbeit bezüglich des Einflusses von Material- und Laserparametern sowie der zugrundeliegenden Abtragsmechanismen untersucht. Im zweiten Teil wurden diese Polymere auf ihre Eignung als Brennstoff für einen neuartigen Antrieb für kleine Satelliten untersucht.

Teil I

Einfluss der Polymerstruktur auf das Abtragsverhalten von speziell entwickelten Polymeren

Das Abtragsverhalten von neu entwickelten Triazenpolymeren wurde mit der Absicht untersucht, mehr über den Einfluss der chemischen Struktur auf das Abtragsverhalten zu erfahren. Die Triazengruppen wurden entweder direkt in das Polymerrückgrat (Bis-triazene Polyurethane) oder in die Seitenketten (Triazenaakrylate) eingebaut.

Bei keinem der untersuchten Polymere wurde nach der Laserbearbeitung eine Kontamination der Polymeroberfläche oder der erzeugten Struktur festgestellt. Starke thermische Einflüsse, in Form von geschmolzenen Kanten und schlecht definierten Kraterwänden manifestierten sich im Fall der Triazenaakrylate.

Erwartungsgemäss konnte eine Auflösung im Mikro- oder sogar Sub-Mikrometer- Bereich erreicht werden. Die fabrizierten Strukturen in Bis-triazene Polyurethane zeichneten sich im Allgemeinen durch eine im Vergleich zu den Polyacrylaten höhere Qualität aus. Diese Resultate bestätigen, dass Polymere mit der photoinstabilen Gruppe im Polymer-rückgrat besser zur Strukturierung geeignet sind.

Einfluss der Laserpulslänge auf den Abtragungsschwellenwert der Laserenergiedichte

Der Einfluss der Pulslänge auf die Abtragungsschwelle von undotierten und mit IR-Farbstoff dotierten dünnen Triazenpolymerfilmen wurde für Einzelpulseexperimente untersucht. Ein

Ti:Saphir Laser mit Pulslängen zwischen 130 und 540 fs und einer Wellenlänge von 800 nm sowie ein Nd:YAG Laser mit 6 ns Pulslänge bei einer Wellenlänge von 1064 nm fanden Anwendung, obwohl das untersuchte Triazenpolymer ursprünglich für die Bearbeitung mit Licht der Wellenlänge von 308 nm entwickelt wurde. Nach der Bestrahlung wurden die Polymerfilme mittels optischer Mikroskopie untersucht, um die Zerstörungsschwelle quantitativ zu erfassen.

Im Sub-Picosekunden-Bereich konnte eine bedeutsame Abhängigkeit der Zerstörungsschwelle von der Pulslänge beobachtet werden, die von $\sim 500 \text{ mJ cm}^{-2}$ bei 130 fs bis zu $\sim 1500 \text{ mJ cm}^{-2}$ bei 540 fs reichte. Eine höhere Zerstörungsschwelle wurde für die dünneren Filme festgestellt, was zeigt, dass der thermischen Leitfähigkeit des Probenträgers eine wichtige Rolle zugeschrieben werden kann.

Die Zerstörungsschwellen für fs und ns Pulslängen wurden verglichen und anhand existierender Modelle analysiert.

Einfluss der Pulslänge auf das Abtragsverhalten von dotiertem PMMA

Der Einfluss verschiedener Laserpulslängen in Bezug auf das Entfernen von Polymerschichten auf Metallen wurde untersucht. Als Modellsysteme dienten dotiertes Poly(Methylmethacrylat) (PMMA) auf Titan bzw. Wolfram.

Die Abtragsschwelle und das Erscheinungsbild der bestrahlten Fläche von Titan und Wolfram wurden für unterschiedliche Anzahl von Femto- und Nanosekunden Laserpulse studiert. Mit Nanosekunden Laserpulsen konnten in beiden Metallen nur ungleichmässige Abtragskrater produziert werden. Unter Verwendung von fs Laserpulsen resultierten hingegen für Wolfram gleichmässige Abtragskrater und nur geringe Oberflächenmodifikationen. In Titan wurden säulenartige Strukturen innerhalb der bestrahlten Fläche beobachtet.

Zwei unterschiedliche IR-Farbstoffkonzentrationen für PMMA waren notwendig, um bei beiden Wellenlängen (790 nm bei fs und 1064 nm bei ns) die gleiche lineare Absorption zu erhalten. Die besten Resultate hinsichtlich der Entfernung von Polymerfilmen von Metalloberflächen wurden für dotiertes PMMA mit Femtosekunden Bestrahlung erreicht. Hier liess sich nur eine geringfügige Veränderung der Metalloberfläche feststellen.

Eine zerstörungsfreie Entfernung des PMMA von Metallen mit Nanosekunden Laserpulsen ist anscheinend nicht möglich ist, da eine starke Veränderung der Metalloberfläche nach der

Bestrahlung beobachtet wird.

Zur Optimierung des Prozesses der Entfernung von dotiertem PMMA von Wolframoberflächen wurden schliesslich verschiedene experimentelle Parameter wie die Laserenergiedichte, die Pulsrepetitionsrate und die Vorschubgeschwindigkeit der Probe systematisch variiert.

Teil II

Die Mikro Laser Plasma Schubdüse (*Laser Plasma Thruster (μ -LPT)*) ist ein Antriebssystem welches zur Steuerung und Bewegung kleiner Satelliten (1 bis 10 kg) entwickelt wurde. Ein Laser wird dabei auf ein Polymer fokussiert, welches auf einem Substrat aufgebracht, zugeführt wird. Der Rückstoss des dabei entstehenden Plasmas wird genutzt, um die Bewegungen des Satelliten zu kontrollieren.

Um den Einfluss der Materialeigenschaften unterschiedlicher Polymer auf ihre Eignung hinsichtlich eines Einsatzes in der Mikro Laser Plasma Schubdüse zu untersuchen, wurden drei hoch- bzw. niederenergetische Polymere untersucht. Poly(vinylchlorid) (PVC) wurde als nieder-energetische Referenz ausgewählt, da damit im Vergleich zu anderen kommerziell erhältlichen Polymeren die besten Resultate erzielt werden konnten. Die hoch-energetischen Polymere bestanden aus einem Glyzidyl Azid Polymer (GAP) sowie Poly(vinylnitrat) (PVN). Da diese drei Polymere im nahen Infrarotbereich nicht absorbieren, war es notwendig den Polymeren einen Absorber (Kohlenstoff-nanopartikel (+C) oder einen IR-Farbstoff(+IR)) beizumischen. GAP und PVN sind energetische Polymere mit einer hohen Zersetzungsenthalpie von -3829 J/g (PVN+C) bzw. -2053 J/g (GAP+C). PVC+C als kommerziell erhältliches Vergleichspolymer weist eine Zersetzungsenthalpie von -418 J/g auf.

GAP zeigte zusammenfassend für eine mögliche Verwendung in LSP's die besten experimentellen Eigenschaften. Eine Effizienz von 370 % konnte aus ms Schubmessungen für GAP+C ermittelt werden; gleichbedeutend einer Umwandlung chemischer Energie in Schub. In Versuchen mit fs Laserpulsen wurden in guter Übereinstimmung mit fs plasmaemissionsspektroskopischen Experimenten, die für GAP+IR höchste Ausdehnungsgeschwindigkeiten zeigten, für GAP+IR höhere Schubwerte als für GAP+C

gemessen. Der IR-Farbstoff bedingte eine höhere Fragmentierung in Schlierenfotografie Experimenten, die bei niedrigen Laserenergiedichten durchgeführt wurden. Eine zusätzliche Dotierung mit Metall- oder Metalloxid-Nanopartikeln führt jedoch nicht zu einer Beschleunigung der Druckwelle oder der Plasmaausbreitung. In massenspektrometrischen Experimenten konnte für GAP die höchste Fragmentierung sowie die höchste Geschwindigkeit der

C⁺ Ionen gemessen werden.

PVN, das Polymer mit der höchsten Zersetzungsenthalpie, schnitt hingegen in allen Experimenten bei hohen Laserenergiedichten am schlechtesten ab. Aus den Schubmessungen wurde eine Effizienz von nur 21 % Prozent ermittelt. In den massenspektrometrischen Messungen beobachtete man starke, dem Lösungsmittel, das benutzt wurde um die PVN Filme herzustellen, zuzuschreibende Signale. Zusätzlich liessen sich signifikante thermische Einflüsse, wie die Bildung von Fäden oder das Aufschmelzen des Abtragskraters beobachten. Die schnellsten Druckwellen in den Schlierenfotografie Experimenten wurde jedoch für PVN+IR gemessen. Ein zusätzliches Dotieren mit Kupferoxid-nanopartikeln bremste die Druckwelle, reduzierte aber auch die thermischen Einflüsse.

PVC+C ergab in den Schubmessungen eine Effizienz von 50%. Die bei höheren Laserenergiedichten mit PVC erzielten Resultate sind unter dem Blickwinkel dieser Untersuchung durchweg schlechter als im Fall von GAP, jedoch besser als für PVN zu bewerten. PVC verhält sich wie PVN thermoplastisch, jedoch mit weniger ausgeprägten thermischen Effekten. In plasmaemissionsspektroskopischen Messungen mit ns Laserpulsen wurde für PVC+C die höchste Ausbreitungsgeschwindigkeit gemessen.