

بررسی اثر لیزرهای اکسایمر و کربن دیوکسید بر خواص سطحی پلی اتیلن ترفتالات - ۱

Evaluation of the Excimer and CO₂ Laser Effects on the Surface Properties of Polyethylene Terephthalate: (I)

ماهرخ دادستان^۱، حمید میرزاده^{۲*}، ناصر شریفی سنجابی^۳

۱- سازمان انرژی اتمی ایران، مرکز تحقیقات لیزر، ۲- دانشگاه صنعتی ابرکبیر، دانشکده مهندسی پزشکی، ۳- دانشگاه تهران، دانشکده علوم

دریافت: ۱۳۹۸/۶/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۲۹



چکیده

سطح فیلم پلی اتیلن ترفتالات در معرض نور لیزرهای اکسایمر کربن دیوکسید (Krf) و کربن دیوکسید (CO₂) قرار گرفت و تغییرات ناشی از پرتو دهی با لیزرهای پادشاه، از نظر شکل شناسی، خواص فیزیکی و شیمیایی بررسی شد. مشاهدات میکروسکوپ الکترون پویایی تغییر شکل شناسی سطح را متناسب با طول موج لیزر، سرعت تکرار ضریمان لیزر و تعداد آنها نشان داد. علاوه بر تغییر شکل شناسی سطح، تغییرات حاصل از آثار گرمایی لیزر، نظیر بی شکل شدن، به وسیله طیف سنجی زیرقرمز مشاهده شد. کاهش شدت بررسی از پوارهای جدی در طیف زیرقرمز بر نحوه گروههای عاملی در سطح فیلم پلی اتیلن ترفتالات دلالت داشت. آزمون آندوستی سطح پلیمری که در معرض نور لیزر قرار گرفته است نشان می دهد که در اثر تغییر نوکیت شیمیایی سطح و گروههای عاملی، آندوستی سطح فیلمهای عمل آوری شده تغییر یافته است. این تغییرات ناشی از آثار توام گرمایی و نورشیمیایی حاصل از پرتو لیزر است که با تغییر پارامترهای لیزر می توان به ساختارهای ویژه ای در سطح پلیمر دست یافت.

واژه های کلیدی: لیزر اکسایمر، لیزر کربن دیوکسید، خواص سطحی، پلی اتیلن ترفتالات، آندوستی

Key Words: excimer laser, CO₂ laser, surface properties, polyethylene terephthalate, hydrophilicity

مقدمه

صدماتی در توده پلیمر می شود، ضمن اینکه هزینه این روشها نیز بسیار زیاد است [۱-۳]. امروزه، نور لیزر به علت نداشتن اثر سوء بر توده پلیمر بیشتر از منابع دیگر برای پرتو دهی سطح پلیمرها بکار برده می شود [۴-۸]. تغییرات حاصل از پرتو لیزر محدود به سطح پلیمر است و خسارات احتمالی به توده پلیمر نسبت به پرتوهای گاما و الکترونی به حداقل می رسد و خواص مکانیکی پلیمرها حفظ می شود [۴-۷].

اصلاح خواص سطحی پلیمرها از نظر افزایش چسبندگی، رنگ پذیری و زیست سازگاری اهمیت دارد. از میان روشهای متفاوتی که برای بهبود خواص سطحی پلیمرها بکار می روند، روش پرتو دهی بیشتر مورد توجه بوده است. ولی، استفاده از منابع پرتو دهی برای این منظور باعث ایجاد

* مؤلف مسئول مکاتبات.

www.ijerph.ir

که از شرکت دوپان (Dupont) تهیه شده است، برای بررسی آثار لیزر استفاده شد.

دستگاهها و روشها

پرتودهی با لیزر

در این آزمایشها از لیزر ضربانی کربن دیوکسید Lumonics مدل ۲-۱۰۳ با پهنای پالس ns ۱۰۰ استفاده شد. این لیزر دارای طول موج قابل تنظیم در محدوده ۹-۱۱ μm و شار پدگی $2-4 J/cm^2$ است. لیزر اکسایمر بکار گرفته شده Instrumentation Center-RAS Physics مدل ۱۸۱۲ دارای طول موج ۲۴۸ nm و پهنای پالس ns ۱۰-۲۵ است. پرتودهی نمونه ها با قراردادن نوارهایی از فیلم پلیمری روی بک موتور گامی (step motor) مخصوص انجام شد (شکل ۱)، بطوری که سرعت موتور با سرعت تکرار ضربان لیزر قابل تنظیم بود. پس از انتخاب شرایط مناسب نظیر انرژی، سرعت تکرار و تعداد پالس، پرتودهی با لیزر انجام شد.

طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوری (ATR-FTIR)

از یک دستگاه طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوری Bomem مدل ۱۰۲-BM به صورت بازتابندگی کلی تضعیف شده (ATR) با منشور ZnSe و زاویه تابش ۴۵ درجه برای شناسایی گروههای عاملی استفاده شد.

میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM)

در این آزمایشها میکروسکوپ الکترون پویشی Philips مدل XL۳۰ (EHT=۱۰ kV) برای مطالعه شکل شناسی سطح فیلمهای PET بکار گرفته شد.

اندازه گیری زاویه تماس قطره آب

به منظور مطالعه آبدوستی نمونه ها، زاویه تماس قطره آب با سطح پلیمر با روش قطره سیبیل (Sessile drop) به کمک دستگاه کراس ۱۰ G اندازه گیری شد. همه زاویه های داده شده میانگین زاویه تماس قطره آب با ۵ نقطه مختلف سطح پلیمر است.

نتایج و بحث

بررسی شکل شناسی سطح

برای بررسی اثر لیزر، سطح فیلم پلی اتیلن ترفتالات با ضخامت ۷۰ μm در معرض نور لیزر اکسایمر K₂F با طول موج ۲۴۸nm قرار گرفت.

پرتو لیزرهای فرابنفش باعث برداشتن یا کندگی مواد از سطوح پلیمری می شود. این پدیده که به کندگی نورنجره ای (ablative photodecomposition, APD) معروف است، پس از سال ۱۹۸۰ کشف شد. لیزرهای اکسایمر می توانند شکل شناسی سطح بسیاری از الیاف و فیلمهای پلیمری را تغییر دهند، ولی این تغییرات در سطح پلیمرهای نیمه بلوری مانند پلی اتیلن ترفتالات (PET) شدیدتر است [۹]. تغییر ساختار پلی اتیلن ترفتالات نیمه بلوری و جهت یافته بعد از فرارگرفتن در معرض پرتو لیزر بطور مشخصتری در مقایسه با فیلم PET بی شکل و جهت نیافته انجام می شود. تشکیل ساختار روی سطح PET نیمه بلوری به بیشتر بودن سرعت کندگی پلیمر بی شکل در مقایسه با سرعت کندگی پلیمر بلوری نسبت داده شده است [۱۰]. علاوه بر لیزرهای فرابنفش، کندگی سطح فیلمهای PET می تواند به وسیله لیزر ضربانی کربن دیوکسید نیز بخوبی انجام گیرد. با این حال تاکنون کار زیادی در مورد لیزر کربن دیوکسید انجام نشده است، ولی روابط انرژی و کندگی بسیار مشابه نتایج مربوط به لیزرهای اکسایمر است، با این تفاوت که دقت آستانه کندگی در این لیزرها کمتر است [۱۱].

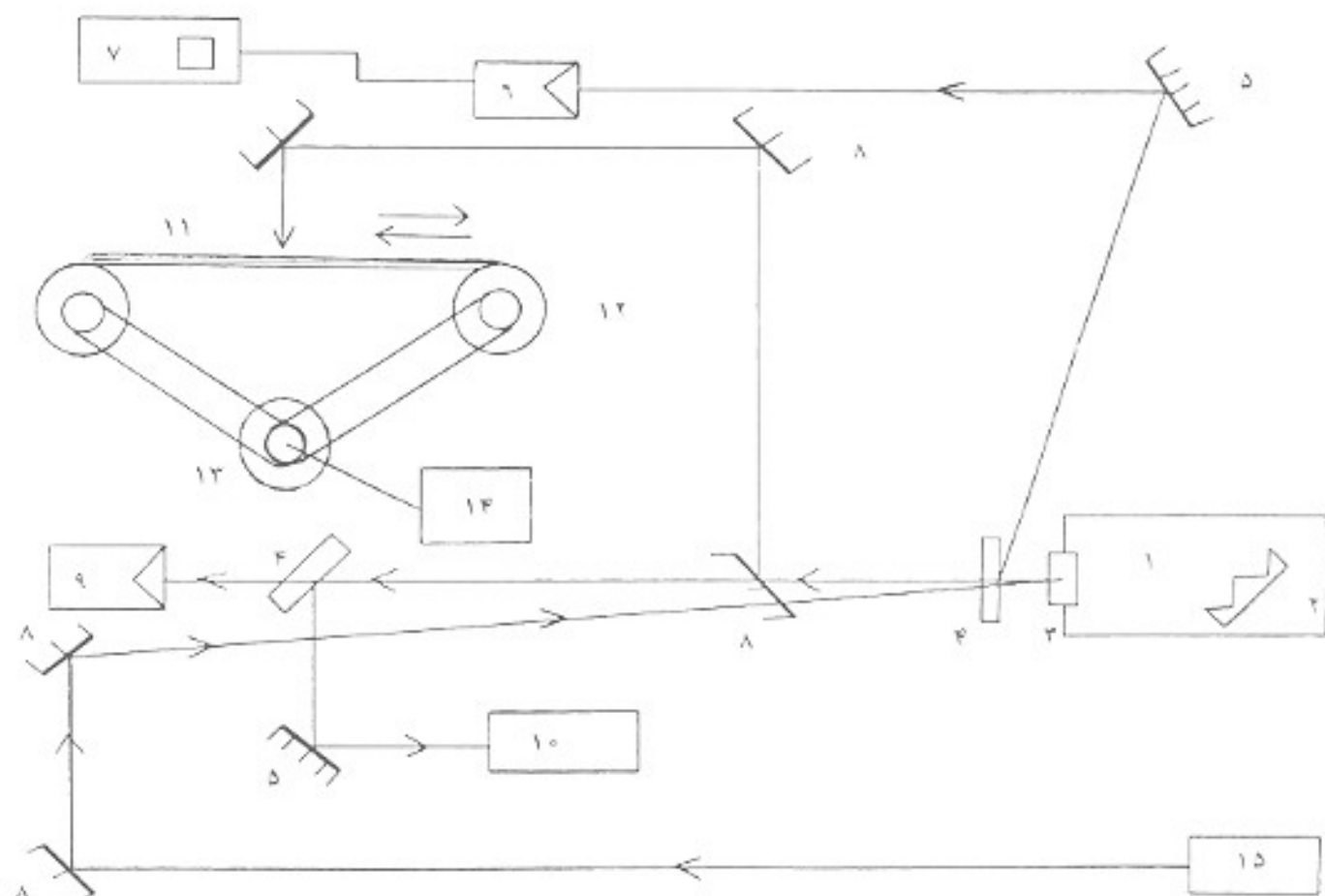
با توجه به تحقیقات بعمل آمده در زمینه کندگی فیلمهای پلیمری با لیزرهای IR و UV مشخص شده است که کندگی با تغییرات شیمیایی و فیزیکی سطح همراه است [۱۲] و ساختار منظمی که در نواحی تابش دیده ایجاد می گردد، باعث اصلاح خواص فیزیکی سطح پلیمر می شود. مطالعات اخیر نشان می دهند که سلولهای حیاتی نسبت به خواص شیمیایی و فیزیکی حساسند و شکل شناسی سطح پلیمر و گروههای عاملی روی آن در حساسیت، رشد و جهت گیری سلولهای حیاتی بسیار مهم اند و می توانند باعث تغییر زیست سازگاری پلیمرها شوند [۱۳]. محدود بودن ساختارهای حاصل از پرتو لیزر به یک لایه میکرونی نازک در سطح منظم بودن و یکنواختی شکل هندسی آنها در کل نواحی تابش دیده از ویژگیهای این روش بشمار می رود که بر اهمیت آن به عنوان وسیله ای برای اصلاح خواص سطحی پلیمرهای زیست سازگار می افزاید [۱۴].

در این مقاله، اثر لیزرهای کربن دیوکسید و اکسایمر بر سطح پلی اتیلن ترفتالات بررسی می شود و تغییرات حاصل از اثر پرتو این لیزر بر شکل شناسی، خواص شیمیایی و فیزیکی سطح پلیمر مورد مطالعه قرار می گیرد. در این پژوهش، اثر تغییر پارامترهای لیزر شامل طول موج، سرعت تکرار ضربان و تعداد آنها نیز مورد بحث قرار خواهد گرفت.

تجربی

مواد

از فیلم پلی اتیلن ترفتالات با نام تجاری میلار (Mylar) با ضخامت ۷۰ μm

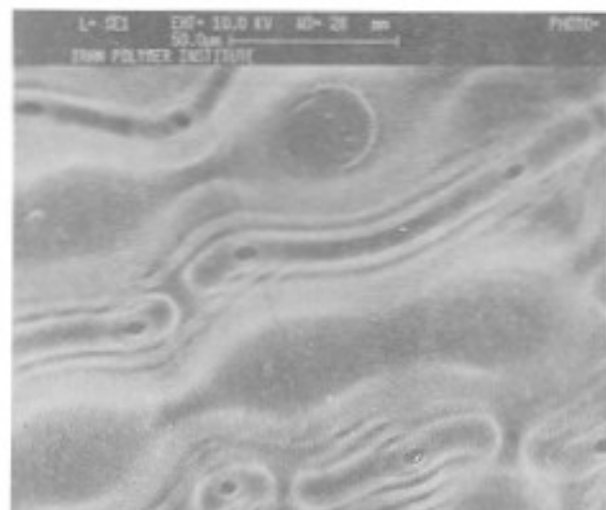


شکل ۱ - طرح کلی دستگاه پرتو لیزری: (۱) لیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید، (۲) توری 150 L/mm ، (۳) آینه زرمانیم، (۴) بلور NaCl، (۵) آینه انعکاس کامل (شعاع 20 cm)، (۶) آشکارساز فوتون، (۷) نوسان نمای 500 MHz ، (۸) آینه انعکاس کامل، (۹) قدرت سنج، (۱۰) آنالیزور طیف CO_2 ، (۱۱) فیلم پلیمری، (۱۲) فرقه دوار، (۱۳) جعبه تنظیم سرعت موتور، (۱۴) موتور گامی، (۱۵) لیزر هلیوم-نون.

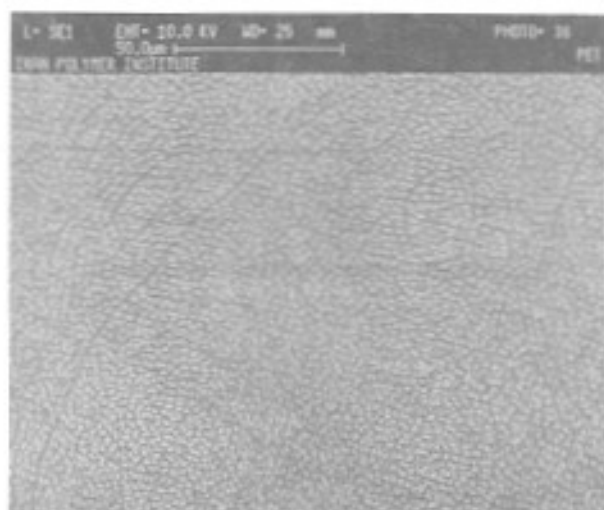
تنظیم لیزر در طول موج $9/25 \mu\text{m}$ که مربوط به یک جذب نسبتاً قوی در PET است، کندگی خوبی انجام شد و آثار گرمایی کمتر بود. تغییرات شکل‌شناسی در اثر پرتو دهی با طول موجهای مختلف لیزر کربن دیوکسید در تصاویر میکروسکوپ الکترونی شکل ۲ تا ۴ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، شکل‌شناسی سطح پلیمر در طول موجهای مختلف دو لیزر با یکدیگر متفاوت است و اندازه ساختار ایجاد شده متناسب با طول موج لیزر است. تشکیل ریز ساختارهای ایجاد شده روی سطح PET به آزاد شدن تنش در یک لایه سطحی فیلم مذاب نسبت داده شده است [۱۵]. شرط لازم برای ایجاد ساختارهای گوناگون روی سطح پلیمر ضریب جذب زیاد در طول موج بکار برده شده است. هر چه ضریب جذب پلیمر بیشتر باشد، عمق کندگی کمتر است و نور لیزر کمتر در توده پلیمر نفوذ می‌کند [۱۵]. بر طبق مطالعات اندرو و همکارانش رابطه بین عمق کندگی او ضریب جذب " به صورت معادله ۱ است [۱۶].

عکسهای میکروسکوپ الکترونی (شکل ۲ الف) نشان می‌دهد که در سطح پلیمر تغییرات زیادی در اثر قرار گرفتن در معرض نور لیزر ایجاد شده است. همان طور که از این تصویر پیداست، در سطح پلیمر تپه‌ها و دره‌هایی ظاهر شده است که با مشاهدات لازار و سرینواسان مطابقت دارد [۱۲].

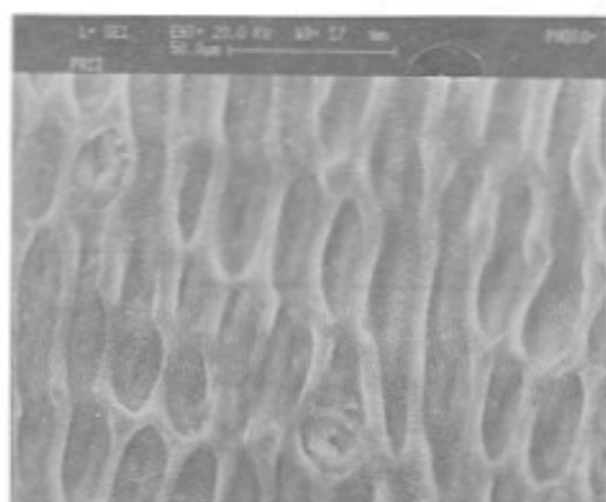
با اینکه بیشتر پلیمرها جذب قوی در ناحیه فرابنفش دارند و کندگی با لیزرهای اکسایمر خوبی انجام می‌شود، ولی اگر فرکانس لیزر کربن دیوکسید روی یک نوار جذبی قوی تنظیم گردد، کندگی در ناحیه زیر قرمز هم به دقت لیزرهای فرابنفش، ولی با انرژی کمی بیشتر، انجام خواهد شد [۱۱]. بنابراین، پرتو دهی روی فیلم مشابه با لیزر کربن دیوکسید در طول موجهای $9/25$ ، $9/58$ و $10/28 \mu\text{m}$ انجام شد. در طول موجهای $9/58 \mu\text{m}$ و $10/28 \mu\text{m}$ که جذب پلی‌اتیلن ترفتالات در این نواحی نسبتاً ضعیف است، کندگی به سختی انجام شد و صدمات گرمایی مانند ذوب شدگی در آنها مشاهده گردید. ولی، با



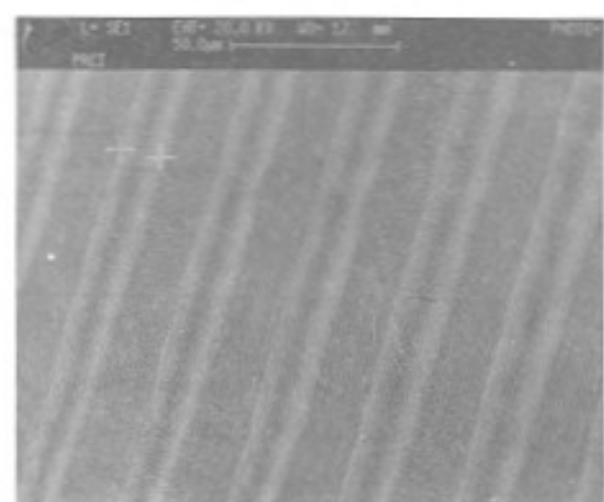
(ب)



(الف)



(د)

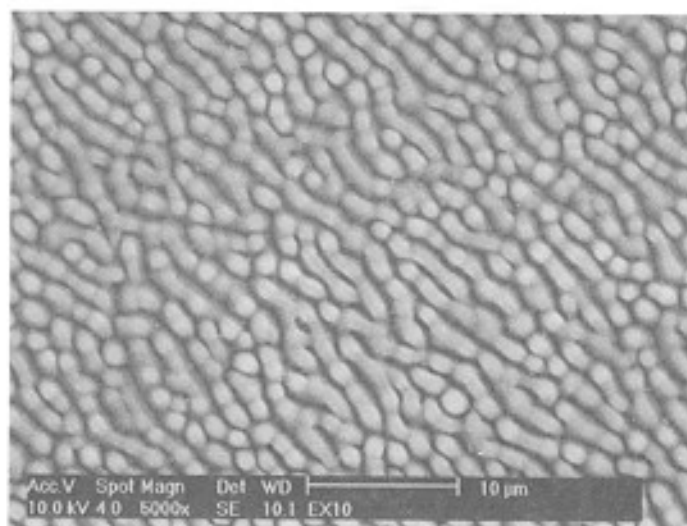


(ج)

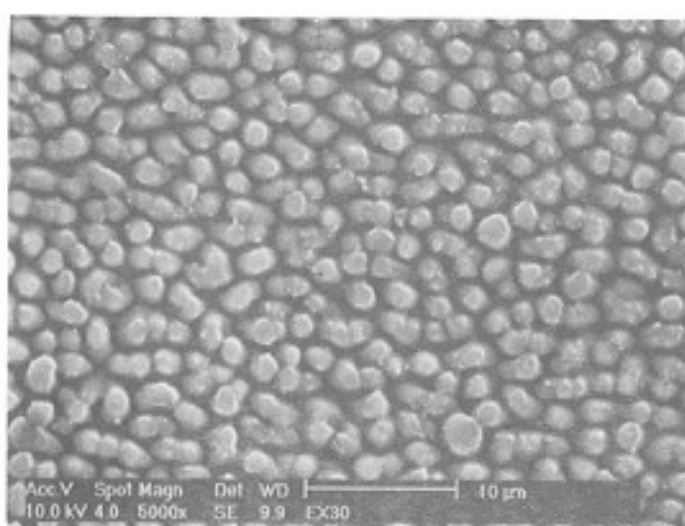


(هـ)

شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی PET برتود دیده با لیزر (الف) اکسایمر K₂F در طول موج ۲۴۸ nm، (ب) کربن دیوکسید در طول موج ۹/۲۵ μm، (ج) کربن دیوکسید در طول موج ۱۰/۲۸ μm، (د) کربن دیوکسید در طول موج ۹/۵۸ μm و (هـ) PET عمل آوری نشده.



(ب)



(الف)

شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی PET پرتو دیده با لیزر اکسایمر KrF در طول موج ۲۴۸ nm با سرعتهای تکرار یکسان و تعداد ضربه‌های مختلف: (الف) ۵۰ ضربه و (ب) ۱۰ ضربه.

$$\langle D \rangle = K_1 \log N_p + K_2 \quad (2)$$

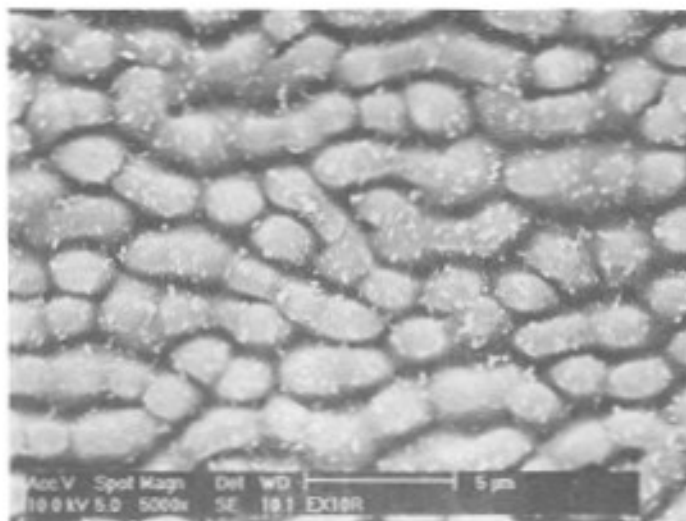
N_p تعداد ضربه‌های لیزر و K_1 و K_2 اعداد ثابت‌اند. K_1 به انرژی لیزر بستگی زیادی ندارد، ولی نسبت به خصوصیات پلیمر مانند بلورینگی، میدان کشش داخلی، نسبت کشش (draw ratio) و میزان جذب حساس است و K_2 عدد ثابتی است که ابعاد شکل‌شناختی فیلم را بعد از اولین ضربه لیزر نشان می‌دهد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۴ الف و ب اثر تغییر سرعت تکرار ضربه‌های لیزر را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصاویر دیده می‌شود، با افزایش سرعت تکرار ضربه‌های لیزر و در اثر انباشتگی انرژی، فرایند گرمایی افزایش می‌یابد و علائمی ذوب شدن و انجماد مجدد در کف مجراها مشاهده می‌شود. عامل دیگر در تغییر ساختار سطحی پلیمر مقیاس زمانی در پهنای ضربه‌های لیزر (FWHM) است. در لیزرهای اکسایمر KrF پهنای ضربه‌ها 10^{-9} تا 10^{-8} s است و در لیزر کربن دی‌اکسید این زمان به 10^{-9} تا 10^{-10} s می‌رسد و با توجه به اینکه سرعت آمایش برای تغییر یک حالت الکترونی به حالت ارتعاشی گرمایی تقریباً 10^{-11} s است [۱۷]، در اثر این تغییر حالت فقط سطح پلیمر گرم خواهد شد. ولی، برای نفوذ گرما در توده پلیمر در حدود 10^{-7} تا 10^{-5} s زمان لازم است که این زمان بمراتب کمتر از پهنای ضربه‌ها در لیزر اکسایمر است. از این رو، در این نوع لیزر نفوذ گرما به داخل پلیمر کمتر صورت می‌گیرد و تغییرات در سطح پلیمر باقی می‌ماند، در حالی که در لیزرهای کربن دی‌اکسید نفوذ گرمایی بیشتری

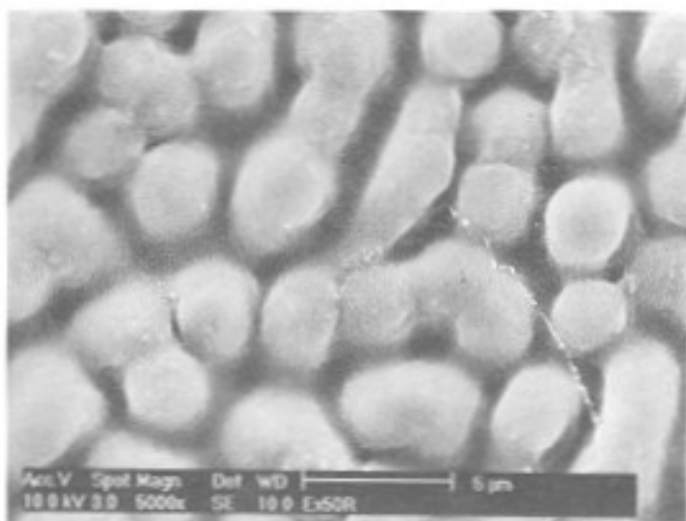
$$I = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{I_0}{I_x} \quad (1)$$

که ϕ_x شار پدگی لیزر و $\phi_x = (H + \rho C T_D) / k(1-R)$ شار آستانه کندگی است. در این معادله H گرمای ذوب، ρ چگالی، C گرمای ویژه و R درصد انعکاس نور از سطح فیلم پلیمری است. T_D دمای بحرانی است که در آن دما، تخریب گرمایی پلیمر به تشکیل اجزای فرار منجر می‌شود. بنابراین، وقتی که انرژی لیزر بیشتر از آستانه کندگی است، علاوه بر کنده شدن یک لایه از سطح پلیمر لایه دیگری در سطح آن بنام لایه ذوب ایجاد می‌شود که دارای دمای بالاتر از دمای ذوب PET، یعنی 320°C است. در نتیجه، پلیمر ذوب می‌شود و تنشهای داخلی که مربوط به کشش فیلم جهت بافته است، آزاد می‌شوند و جامد شدن مجدد باعث پدیدار شدن ساختاری خاص در سطح فیلم می‌شود.

افزایش تعداد ضربه‌های لیزر برای پرتو دهی سطح پلیمر عامل دیگری است که باعث افزایش عمق کندگی می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ الف و ب دیده می‌شود، فاصله بین تپه‌ها و دره‌ها با افزایش تعداد ضربه‌های لیزر زیادتر می‌شود و سطح زبرتری بدست می‌آید. افزایش عمق ناحیه مذاب سرانجام به گسستگی و سوراخ شدن فیلم منجر می‌شود. عمق متوسط این دره‌ها و فاصله بین تپه‌ها متناسب با تعداد ضربه‌های لیزر است. مطابق با روابطی که قبلاً توسط نیبل و همکارانش گزارش شده است، فاصله متوسط بین تپه‌ها $\langle D \rangle$ تابعی از لگاریتم تعداد ضربه‌ها است [۱۵]:



(ب)



(الف)

شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی PET پرتو دیده با لیزر اکسایمر KrF در طول موج ۲۴۸ nm و سرعتهای تکرار مختلف: (الف) ۵۰ Hz و (ب) ۱۰ Hz.

و دیگری ناشی از فرایند گرمایی است، باید منظور شود.

$$k_1 = k_{ps} + k_{th} = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{D_0}{D_c} + A_1 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

$$A_1 = 1/14 \cdot 10^{12} s^{-1}$$

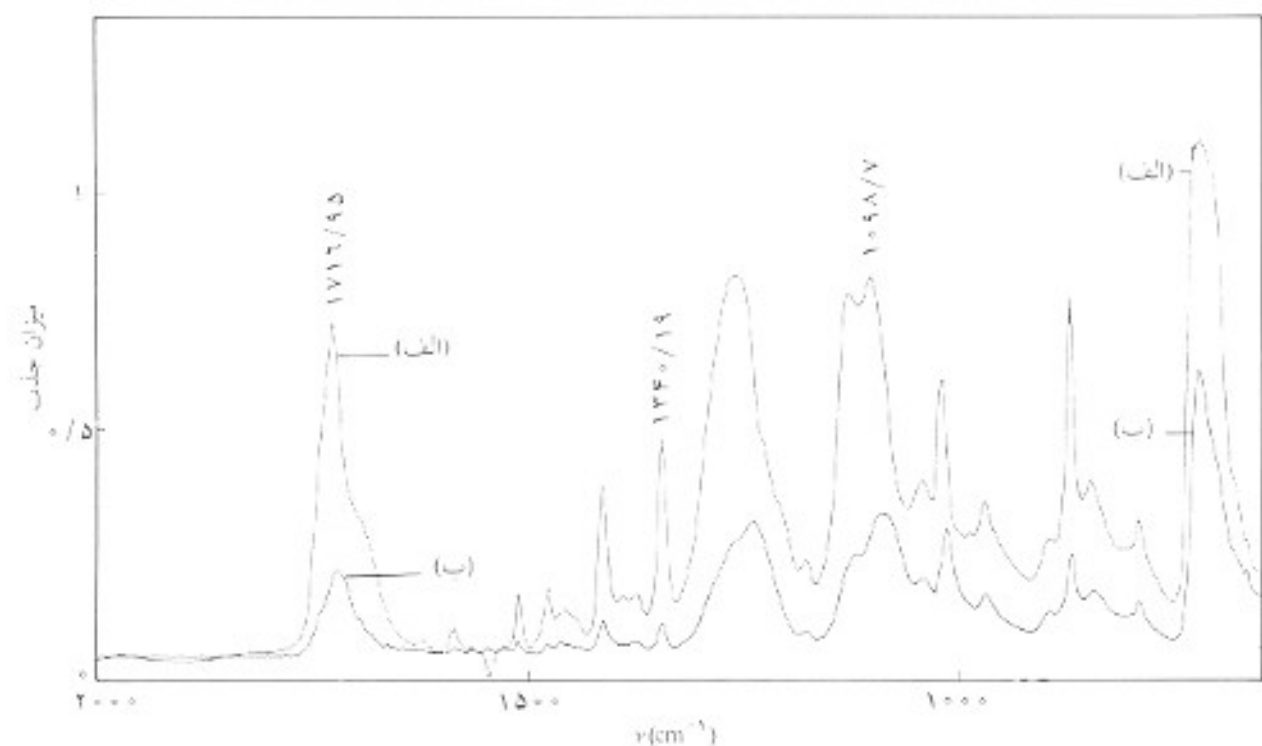
که در آن E_a انرژی فعالسازی، T دما و R ثابت گازهاست. مطالعات گرماسنجی نیز ثابت کرده است که هر دو پدیده گرمایی و نور شیمیایی در کندگی نقش دارند [۲۰]. بنابراین، پیشتر می‌رسد با افزایش تعداد ضربه‌ها یا با کاهش فاصله آنها پدیده گرمایی نیز به همراه فرایند نور شیمیایی اتفاق می‌افتد که با افزایش ضخامت لایه مذاب منجر به درشت‌تر شدن اندازه تپ‌ها شده است. بنابراین، با تنظیم پارامترهای لیزر مانند سرعت تکرار، تعداد ضربه‌ها و طول موج لیزر می‌توان به شکل‌شناسی خاصی دسترس پیدا کرد و شکل‌شناسی سطح پلیمرها به علت تأثیر بر زیست‌سازگاری آنها دارای اهمیت است.

طیف سنجی زیوفون

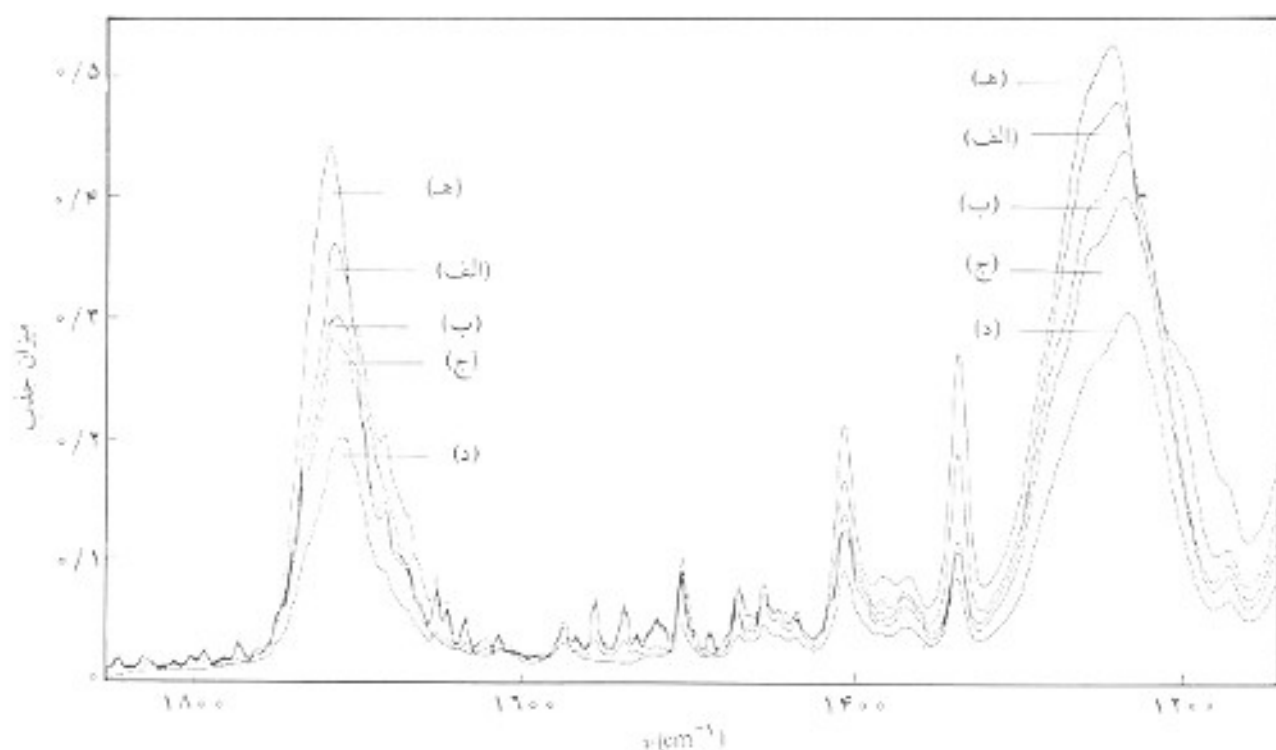
با توجه به اینکه ارتعاشهای مولکولی نسبت به قدرت پیوند و یکرندی آنها حساس‌اند، طیف سنجی زیر قرمز روش مناسبی برای تشخیص اصلاح خواص سطحی پلیمرها با لیزر است و تغییر شکل‌شناسی ساختار حاصل از نور تجزیه را بخوبی نشان می‌دهد.

شکل ۵ طیف ATR-FTIR فیلم پلی اتیلن ترفالات را که در معرض نور لیزر کربن دی‌اکسید قرار گرفته است در مقایسه با طیف PET

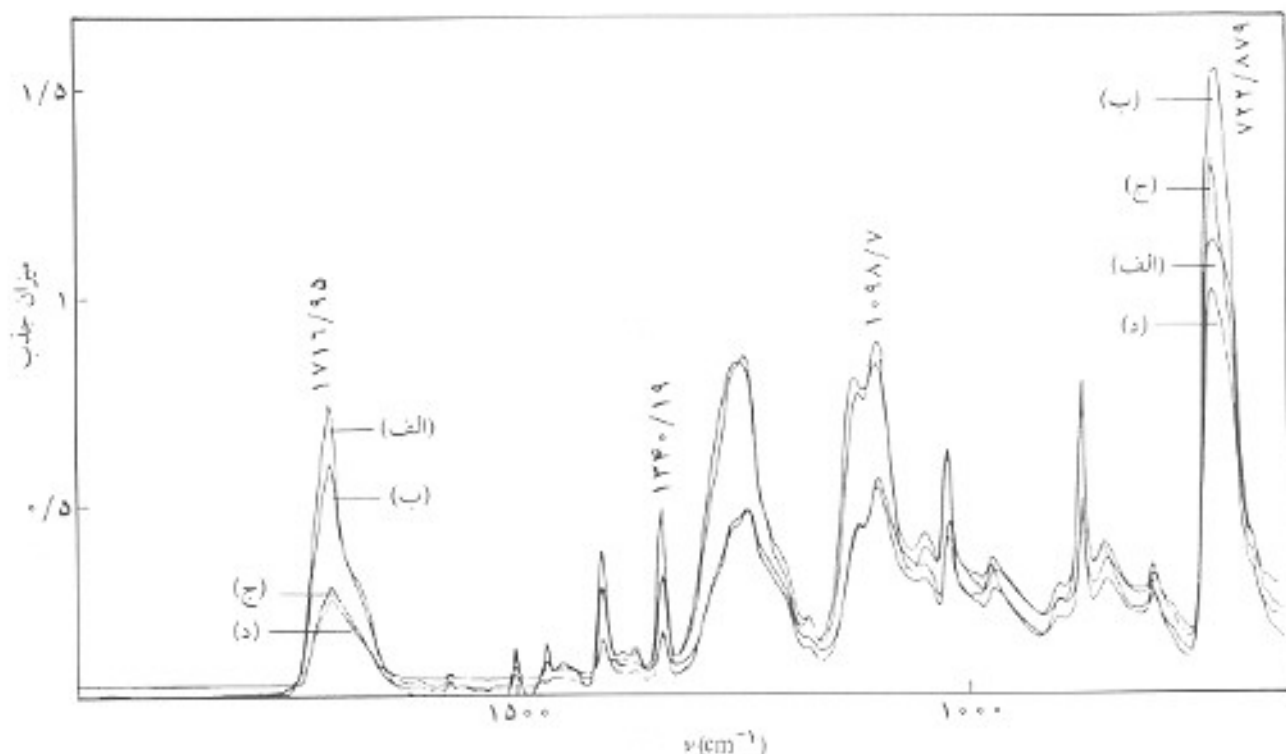
صورت می‌گیرد و تغییر شکل‌شناسی در عمق بیشتری بوجود می‌آید. ساختارهایی مشابه با نتایج مطالعات قبلی روی سطح فیلمهای PET که توسط لیزر KrF عمل‌آوری شده بودند، مشاهده شد. هوپ و دیگران گزارش کرده‌اند که تنش ناشی از فرایند ساخت PET با نیروی خارجی اعمال شده روی لایه‌ها در اثر عمل‌آوری لیزری به دلیل فرایند ذوب رها می‌شود، بنابراین سرعتهای کشش زیاد در نواحی مذاب سطح PET منجر به تغییرات چگالی در سطح آن می‌شود. گرادپان چگالی همراه با تغییرات شرایط گرمایی در سطح پلیمر به تعادل می‌رسد و همین امر منشاء تغییرات عمده در سطح پلیمر خواهد شد [۱۸]. ممکن است لایه اول سطح پلیمر که شار فوتونهای لیزر را بیش از سایر لایه‌های زیرین جذب می‌کند از سطح کنده شود، در حالی که با رسیدن فوتونهای با شار کمتر به لایه زیرین و بیشتر بودن انرژی یاد شده از دمای ذوب آن، ذوب می‌شود. به عبارت دیگر بسته به عمق، لایه‌ها دماهای متفاوتی در زمان معینی پیدا خواهند کرد. اگر گرادپان دما در لایه‌ها توسعه یابد لایه‌ها شروع به حرکت می‌کنند و با جریان یافتن مواد در لایه‌های مذاب ساختارهای ویژه ایجاد خواهد شد که با منجمد شدن ساختارهای مذکور اشکال ویژه مشاهده خواهد شد [۱۸]. بنابراین، تفاوت موجود در ساختار حاصل از پرتودهی با لیزرهای اکسایمر KrF و کربن دی‌اکسید می‌تواند به این عامل نسبت داده شود. البته، بر اساس نظریه سربینسان و دیگران [۱۹] مکانیسمهای گرمایی و نور شیمیایی هر دو در پدیده کندگی فیلمهای پلیمری با لیزرها مؤثر شناخته شده‌اند و به همین دلیل در محاسبه عمق کندگی به ازای هر ضربه لیزر (مجموع دو عبارت، که یکی ناشی از کندگی نور شیمیایی



شکل ۵- طیف ATR-FTIR نمونه PET عمل آوری نشده و (ب) پرتو دیده با لیزر کربن دیوکسید در طول موج ۹/۲۵ μm



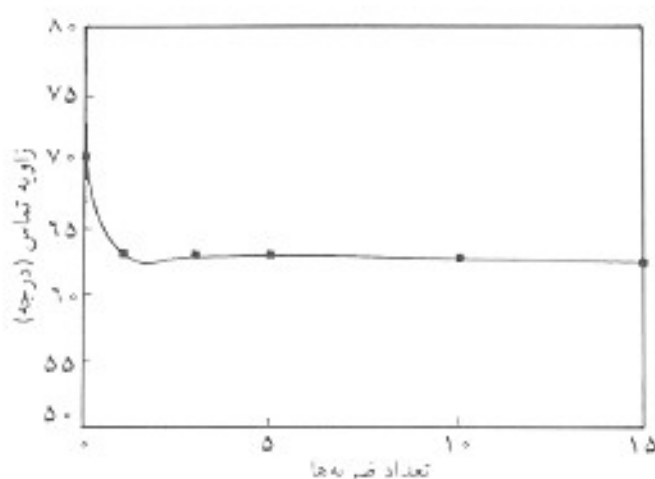
شکل ۶- طیف ATR-FTIR نمونه PET عمل آوری نشده و پرتو دیده با لیزر کربن دیوکسید در طول موج ۱۰/۲۸ μm با تعداد ضربه‌های مختلف: (الف) ۱ ضربه، (ب) ۵ ضربه، (ج) ۱۰ ضربه، (د) ۲۰ ضربه و (هـ) عمل آوری نشده.



شکل ۷- طیف ATR-FTIR نمونه PET عمل آوری نشده و پرتو دیده با لیزر اکسایمر KrF با تعداد ضربه‌های مختلف: (الف) عمل آوری نشده، (ب) ۱۰ ضربه، (ج) ۲۰ ضربه و (د) ۳۰ ضربه.

تغییرات زاویه تماس

شکل ۸ زاویه تماس قطره آب با سطح فیلم پلی اتیلن ترفتالانی را نشان می‌دهد که در معرض نور لیزر کربن دی‌اکسید با طول موج ۹/۲۵μm



شکل ۸- تغییر زاویه تماس قطره آب با سطح PET پرتو دیده با لیزر کربن دی‌اکسید در طول موج ۹/۲۵μm بر حسب تغییر تعداد ضربه‌های لیزر.

اصلاح نشده نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، شدت نوارهای جذبی در ۱۱۲۵ و ۱۳۴۰ cm^{-1} که شاخص نواحی بلوری در سطح PET است [۱۳] کاهش یافته، ولی شدت نوار جذبی در ۱۱۰۰ cm^{-1} مربوط به نواحی بی‌شکل با تابش نور لیزر کربن دی‌اکسید افزایش می‌یابد. براساس این مشاهدات، در اثر تابش نور لیزر کربن دی‌اکسید بلورینگی در سطح پلی اتیلن ترفتالاتی نیمه بلوری کاهش یافته است. از شکل ۶ پیداست که شدت نوارهای جذبی فیلم پلی اتیلن ترفتالاتی عمل آوری شده با افزایش تعداد ضربه‌های لیزر کاهش می‌یابد و کاهش شدت نوارهای جذبی در این شکل می‌تواند مربوط به نور تجزیه گروه‌های عاملی و تغییر شکل‌شناسی سطح پلیمر باشد. در شکل ۷ طیف IR پلیمری، که با تعداد ضربه‌های مختلف لیزر اکسایمر پرتو دیده، مشاهده می‌شود. در این طیف نیز تغییر بلورینگی و افزایش نواحی بی‌شکل در سطح پلیمر مشهود است. به علاوه، در این طیف دیده می‌شود که شدت نوار جذبی در ۷۲۲ cm^{-1} که مربوط به ارتعاشهای خمشی حلقه آروماتیک است در اثر پرتو دهی با ده ضربه لیزر اکسایمر افزایش یافته است. افزایش شدت این نوار جذبی به شکسته شدن پیوند کربونیل و حلقه بنزن و خارج شدن کربن مونوکسید از سطح نسبت داده شده است [۲۱].

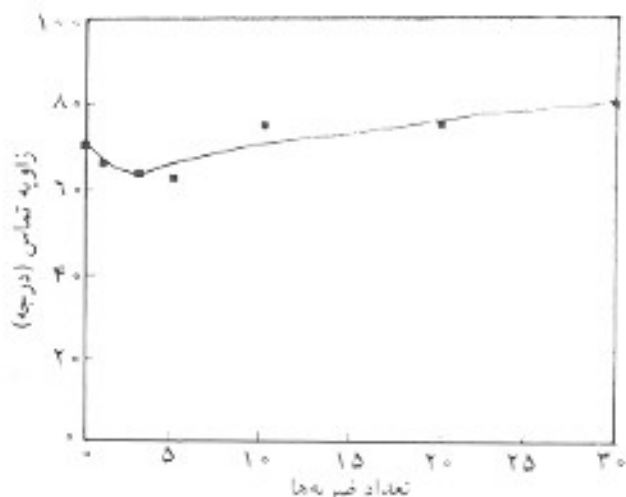
گروههای عاملی کربونیل دار نیز در سطح پلیمر ایجاد می‌شوند که این گروهها می‌توانند باعث افزایش قطبیت سطح و آبدوستی آن شوند. کاهش شیب منحنی در اثر ادامه ضربان لیزر به تجزیه پروکسیدهای ایجاد شده روی سطح و ایجاد تخلخل بیشتر در آن و مشارکت هوا در ساختار سطح نسبت داده می‌شود. نتایج اندازه‌گیری پروکسید و رابطه آن با زاویه تماس را قبلاً مولفان گزارش کرده‌اند [۲۲].

نتیجه‌گیری

پرتودهی سطح فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات با لیزر اکسایمر KrF و کربن دیوکسید باعث بوجود آمدن شکل‌شناسی متفاوتی روی سطح پلیمر می‌شود. ساختارهای ایجاد شده روی سطح پلیمر در اثر پرتودهی با لیزر کربن دیوکسید و لیزر اکسایمر با یکدیگر متفاوتند. آثار گرمایی و نورشیمیایی حاصل از پرتو لیزر باعث آزاد شدن تنشهای ناشی از فرایند ساخت PET یا نیروی خارجی اعمال شده روی لایه‌ها می‌شود. به عبارت دیگر، بعد از کنده شدن بک لایه از سطح پلیمر لایه زیرین، که به حالت مذاب درآمده است، سرد می‌شود و ساختار ویژه‌ای را روی سطح ایجاد می‌کند. هر چه ضخامت این لایه بیشتر باشد، اندازه ساختار حاصل بزرگتر می‌شود. بنابراین، با تنظیم پارامترهای لیزر مانند طول موج، تعداد ضربان و سرعت تکرار آن می‌توان به ساختار ویژه‌ای دست یافت. طیف زیرقرمز نشان می‌دهد که بلورینگی سطح پلیمر در اثر قرار گرفتن در معرض نور لیزر اکسایمر و کربن دیوکسید کاهش یافته و نواحی بی‌شکل در اثر پرتودهی افزایش می‌یابد که این نتایج موید تغییرات ساختار در اثر پدیده گرمایی است. کاهش شدت نوارهای جذبی در طیف IR به تجزیه گروههای عاملی و تغییر شکل‌شناسی نسبت داده می‌شود. زاویه تماس قطره آب با سطح پلیمر در اثر پرتو لیزر کربن دیوکسید و اکسایمر و با افزایش ضربان لیزر کاهش می‌یابد که نشان دهنده افزایش آبدوستی سطح در اثر ایجاد گروههای قطبی و تغییر ساختار شیمیایی آن است. با افزایش تعداد ضربان لیزر به دلیل تجزیه پروکسیدهای روی سطح، ایجاد تخلخل و مشارکت هوا آبدوستی سطح کاهش می‌یابد.

تشکر و قدردانی

از همکاران آزمایشگاه لیزر پلیمر مرکز تحقیقات لیزر، آقایان ابراهیم جعفرقلی و محمد شجاعی، آقایان علی اصغر پرافچی و شاپور لاهوتی از سازمان انرژی اتمی ایران و خانم پروین شکرانلی و آقای نوید عباس‌زاده از پژوهشگاه پلیمر ایران به دلیل همکاریهای فنی تشکر و قدردانی می‌شود.



شکل ۹- تغییر زاویه تماس قطره آب با سطح PET پرتو دیده با لیزر اکسایمر KrF بر حسب تغییر تعداد ضربه‌های لیزر.

قرار گرفته است. همان طور که از این نمودار پیداست، زاویه تماس قطره آب با افزایش تعداد پالس شدت کاهش می‌یابد و با ادامه تابش دهی این تغییرات بسیار کم می‌شود. در شکل ۹ منحنی زاویه تماس قطره آب با سطح فیلمی که در معرض تابش لیزر اکسایمر قرار گرفته است، نسبت به تغییر تعداد ضربان لیزر رسم شده است. کاهش زاویه تماس شبیه تابش دهی با لیزر کربن دیوکسید است، ولی با افزایش تعداد ضربان، زاویه تماس بتدریج کم می‌شود و با رسیدن به ده ضربه بر مقدار آن افزوده می‌شود. به عبارت دیگر، آبدوستی سطح فیلم ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. جالب توجه اینکه با پرتو دهی لیزری در طول موج فرایشت در شرایط متفاوت می‌توان به دو حد آبدوستی و آبگریزی روی فیلمهای عمل‌آوری شده نسبت به فیلم شاهد رسید که این خود نوعی مزیت پرتو دهی با لیزر در مقایسه با منابع نوری دیگر است. در ضمن، نتیجه مشابهی را واتانابه گزارش کرده است [۱۳].

نور اکسایش سطح PET در اثر تابش نور لیزر باعث تشکیل گروههای قطبی و هیدروپروکسید می‌شود که به کاهش زاویه تماس قطره آب منجر می‌گردد. مکانیسم نور اکسایش پلی‌اتیلن ترفتالات به صورت زیر گزارش شده است [۲۲]:



P: پلیمر

R·: رادیکال پلیمر

در اثر اکسایش سطح پلیمر، علاوه بر تشکیل گروههای پروکسید،

13. Watanabe H., Takata T. and Tsugu M.; *Polym. Inter.*; **31**, 247, 1993.
14. Wan H., Williams P.J., Doherty P.J. and Williams D.F; *J. Mater. Sci., Mater. Med.*; **45**, 1997.
15. Knittel D., Kesting W. and Schollmeyer E.; *Polym. Int.*; **43**, 231, 1997.
16. Andrew J. E., Dyer P.E., Forster D., and Key P.H.; *Appl. Phys. Lett.*; **43**, 717, 1983.
17. Knittel D., Kesting W. and Schollmeyer E.; *Polym. Int.*; **43**, 240, 1997.
18. Hopp B. et al.; *Appl. Sur. Sci.*; **96-98**, 611-16, 1996.
19. Srinivasan V., Smrtic M.A. and Babu S.V.; *J. Appl. Phys.*; **69**, 3861, 1986.
20. Gorodetsky G., Kazyaka T.G., Melcher R.L. and Srinivasan R.; *Appl. Phys. Lett.*; **46**, 829, 1985.
21. Kokai F., Saito H. and Fujioka T.; *Macromolecules*; **23**, 674, 1990.
22. Day M. and Wiles D.M., *J. Appl. Polym. Sci.*; **41**, 191, 1972.
23. Dadsetan M., Mirzadeh H. and Sharifi N.; *Radiat. Phys. Chem.*; in press.
1. Chapiro A.; *Radiat. Phys. Chem.*; **9**, 55, 1977.
2. Chapiro A.; *Radiat. Phys. Chem.*; **19**, 859, 1983.
3. Clough R. L. and Gillen K.T.; *Radiat. Phys. Chem.*; **18**, 661, 1981.
4. Mirzadeh H., Katbab A.A. and Burford R.P.; *Radiat. Phys. Chem.*; **41**, 507, 1993.
5. Mirzadeh H., Katbab A.A. and Burford R.P.; *Radiat. Phys. Chem.*; **42**, 53, 1993.
6. Mirzadeh H., Katbab A.A. and Burford R.P.; *Radiat. Phys. Chem.*; **46**, 859, 1995.
7. Khorasani M.T., Mirzadeh H. and Sammes P.G.; *Radiat. Phys. Chem.*; **47**, 881, 1996.
8. Hunt J.A., Williams R.L., Tavakoli S.M. and Riches S.T.; *J. Mater. Sci., Mater. Med.*; **8**, 813, 1995.
9. Srinivasan R. and Mayane-banton V.; *Appl. Phys. Lett.*; **41**, 6, 1982.
10. Novis Y. et al.; *J. Chem. Phys. Lett.*; **178**, 192, 1988.
11. Dyer P.E., Oldershaw G.A. and Sidhu J.; *Appl. Phys. B*; **48**, 489, 1989.
12. Lazare S. and Srinivasan R.; *J. Phys. Chem.*; **90**, 2124, 1986.