

**СТРУКТУРА НА ОБРАБОТЕНИ С ИМПУЛСНО ЛАЗЕРНО
ВЪЗДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРНИ СИСТЕМИ НПЕС/БСК И НПЕС/УПС****MORPHOLOGY OF TREATED WITH PULSED LASER IRRADIATION
UP/SBR AND UP/HIPS POLYMER SYSTEMS****Милена Колева****Димитрина Демирева****Христо Христов***Технически университет – Габрово***Abstract**

The influence of laser irradiation on the surface structure of UP/SBR polymer systems has been investigated. A pulsed Nd:YAG laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) has been applied to the samples and surface changes in polymer systems Unsaturated polyester(UP)/ Styrene-Butadiene Rubber (SBR) and UP/High Impact Polystyrene (HIPS) through optical microscopy have been studied. The effect of irradiation parameters on the intensity and type of surface structure changes has been discussed.

Keywords: polymer system, laser irradiation, surface structure.

ВЪВЕДЕНИЕ

Лазерната обработка е широко използван в съвременните технологии метод за обработка на материалите (метали, сплави, полупроводници, пластмаси) [1]. Поради добрата си обработваемост и полезните си качества полимерите намират широко приложение в практиката. Голямата част от тях обаче са изградени от дълги неполярни молекули, поради което притежават ниска свободна повърхностна енергия. Това определя хидрофобни свойства и лоша умокряемост на повърхността от течности, а от там и лоши адхезионни свойства особено към багрила и органични покрития.

Модифицирането на повърхността на полимерите с различни методи се прилага от много години с цел промяна на структурата и от там придаването на специфични физикохимични свойства като например повишена адхезия към други повърхности [2].

Напоследък редица изследвания са насочени към модификацията на полимерната повърхност с UV- лазери, UV-светлина и поток от електрони [3-5], или наночастици [6].

Установено е също, че обработката с ексимерен лазер не само почиства полимерната повърхност от замърсители, но и съществува промяна, като създава върху нея микроскопични структури с неправилна форма, които подобряват адхезионните и фрикционни свойства. Такава обработка при определени условия променя и полярността на полимерната повърхност, което значително подобрява хидрофилността и [7-10].

Настоящото изследване има за цел да установи измененията, настъпили в структурата на повърхността на полимерни системи, включващи ненаситена полиестерна смола (НПЕС) и полимерни добавки, след обработването им с Nd:YAG лазер, и влиянието на параметрите на лазерното въздействие върху характера на тези изменения.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ**1. Характеристика на полимерната система**

Изследваните полимерни системи съдържат като основен компонент ненаситена полиестерна смола “Виналкид 550 ПЕ” (“Оргакхим”

АД – Русе).Тя представлява продукт от поликондензацията на пропилен-гликола и малеиновия анхидрид. За целите на експеримента е използван търговският продукт под формата на 65%-ен разтвор на полиестера в стирен.

Втвърдяването на смолата се извършва при съполимеризация на ненаситения полиестер със стирена, в присъствие на следната катализиращо-инициираща система:

- инициатор: циклохексанон пероксид (“С-50”), под формата на 50%-ен разтвор в дибутилфталат; активиращата енергия на разпадане 121.4 kJ/mol и съдържание на активен кислород - 9.1%.

- ускорител: кобалтов нафтенат под формата на 10 %- ен разтвор в стирен.

Количествата на инициатора и ускорителя са по 2 т. % спрямо теглото на смолата, съгласно предписанието на производителя.

Като втори компонент на полимерните системи са използвани:

- бутадиен-стиренов каучук “Булекс 1500” (Лукойл-Нефтохим, Бургас) (БСК) - ниско-температурен съполимер на бутадиена и стирена (съдържание на стирен около 43%). Ненаситеността му е около 85 % от теоретичната, а средно-вискозитетната молекулна маса 150000 – 400000. Неполърен, аморфен, некристализиращ каучук. За целите на експеримента е използван под формата на 20 %-ен разтвор в стирен, в количество 10 т. % от масата на смолата;

- удароустойчив полистирен (УПС) “Бустрен 793”, производство на “Лукойл-Нефтохим” АД - Бургас. Той представлява съполимер на бутадиена и стирена с кинематичен вискозитет при 25°C - $17 \cdot 10^{-6}$ m²/s, якост на удар по Изод - 70 J/m, топлоустойчивост по Вика - 93°C , якост на огъване - 41 Мра и относително удължение при скъсване - 25%. За целите на експеримента УПС е използван под формата на 30 %-ен разтвор в стирен в количество 10 т. % от теглото на смолата.

2. Експериментални образци

При експерименталните изследвания са използвани образци във вид на паралелепипед с размери 10x10x15 mm, изготвени по следната технология: смолата и полимерната добавка се смесват с помощта на

електрическа бъркалка (скорост на ротора 700 rpm) в продължение на 10 min. Последователно се добавят предварително определените количества ускорител и инициатор, като след всеки от тях системата се хомогенизира добре в продължение на 1 min. Образците се отливат в открити форми от полипропилен. Втвърдяването се провежда при стайна температура, за 24 часа с последваща термична обработка за 2 часа при 80°C. След втвърдяването, получените опитни образци се подлагат на допълнителна механична обработка с Cr₂O₃ (полиране) до получаване на гладка повърхност.

3. Експериментални методи

3.1. Лазерна обработка. Лазерната обработка е извършена с импулсен Nd:YAG лазер, тип DPL Magic Marker с дължина на вълната 1064 nm, работещ в режим на сканиране. Използваното лазерно лъчение е със следните параметри:

- скорост на сканиране – 60 mm/s;
- честота на следване на импулсите f – от 30 до 90 kHz;
- ширина на импулса: от 6,11 до 15μs.
- мощност на лазера P – 5 W.

Таблица 1. Стойности на плътността на енергията

f , kHz	Плътност на енергията E , J/cm ²					
	15% P	30%P	45%P	60%P	75%P	90% P
45	1,72	3,45	5,20	6,9	8,67	10,4
60	1,30	2,59	3,96	5,20	6,50	7,8
30	2,6	5,46	7,8	10,4	12,9	15,0
75	1,04	2,08	3,12	4,16	5,2	6,24
90	0,85	1,74	2,6	3,46	4,33	5,2

Въз основа на тези параметри е определена плътността на енергията E , J/cm² в сечението на лазерния сноп. Обработката на експерименталните образци е извършено съответно с 15% до 90% от пълната мощност P на лазерното въздействие (Таблица 1)

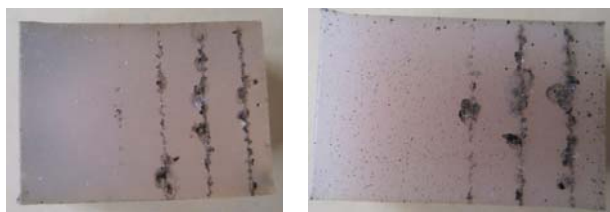
3.2. Изследване на структурата.

Структурата на полимерната повърхност и настъпилите в нея изменения вследствие на лазерната обработка са оценени чрез оптична микроскопия. Наблюденията са проведени на оптичен микроскоп NEOPHOT 2 (Carl Zeiss, Germany) при увеличения от 50 до 300 пъти.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И АНАЛИЗ

По метода на оптичната микроскопия са изследвани три групи образци, подложени на лазерно въздействие с описаните по-горе параметри: втвърдена НПЕС, втвърдена полимерна система НПЕС/УПС и втвърдена полимерна система НПЕС/БСК.

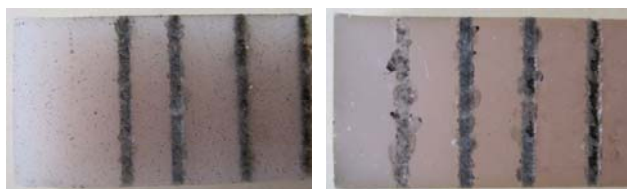
Визуалната оценка на повърхността на обработените полимерни образци показва, че видими изменения на полимера и при трите вида изследвани полимерни материали се наблюдават над определени стойности на плътността на енергията, при използване на над 60% от мощността на лазерното въздействие при съответните параметри (Фиг. 1).



Фиг. 1. Образци от полимерни системи НПЕС/БСК и НПЕС/УПС обработени при честота 45 kHz, с мощност 60, 75 и 90%.

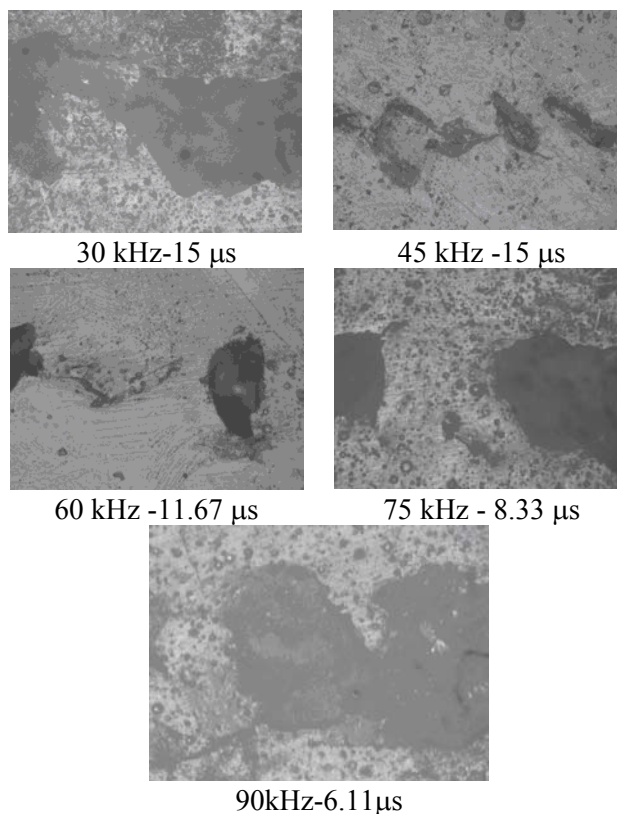
Характера и интензивността на тези изменения зависят от параметрите на въздействието – честота и мощност. При въздействию с висока честота (малка ширина на импулса) върху полимерната повърхност се наблюдава неравномерна по ширина, прекъсната следа. Подобен е резултата при използване на 15 – 30% от мощността на лазерното въздействие.

Най-изразени са измененията на повърхността, настъпили при обработката с честота 30 kHz и ширина на импулса 15 μ s, при използване на 60 – 90% от мощността (Фиг. 2).



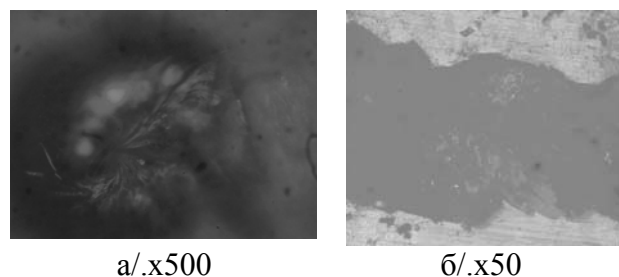
НПЕС/БСК НПЕС/УПС
Фиг. 2. Образци от полимерни системи и обработени при честота 30 kHz, с мощност 60, 75 и 90%.

Този извод се потвърждава и от микрофотографиите на образците от полимерна система НПЕС/УПС (фиг. 3).



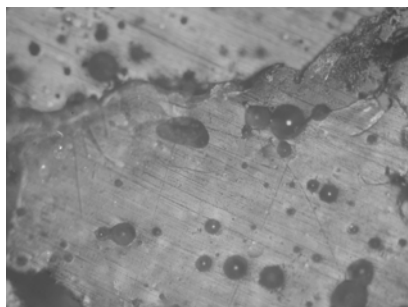
Фиг. 3. Микрофотографии на лазерно обработени образци от полимерна система НПЕС/УПС при нарастваща честота (мощност на въздействието 75%)

Механизмът на повърхностните изменения в резултат на лазерната обработка става ясен от микроскопския анализ на образците от НПЕС, обработени при честота 30 kHz и мощност 90% (Фиг. 4). Микрофотографиите показват, че вследствие на лазерното въздействие върху повърхността на полимера се образуват локални вдлъбнатини, вероятно резултат от разграждането на полимера в участъка на въздействие (Фиг. 4,а). Наслагването (припокриването на множество такива участъци вследствие на сканиращото действие на лазерния лъч води до формиране на сравнително равномерна по ширина линия по полимерната повърхност (Фиг. 4,б).



а/.x500 б/.x50
Фиг. 4. Микрофотографии на образци от НПЕС, обработени при честота 30 kHz и мощност 90%

Подобен е механизмът на формиране на измененията по повърхността на образците от полимерна система НПЕС/БСК (Фиг. 2 и 5). Получената видима следа вероятно е резултат от отстраняването на НПЕС, за сметка на частиците БСК, които поради твърде голямата си молекулна маса остават в състава на полимерната система (Фиг. 5).



Фиг. 5. Микрофотографии на образци от НПЕС/БСК, обработени при честота 30 kHz и мощност 90% (x100)

Доказателство за това предположение би могло да се потърси чрез изследване на обработената повърхност по метода на инфрачервената спектроскопия за определяне на настъпилите в резултат на лазерното въздействие химични изменения в полимерната система.

Теорията предлага обяснение на констатираните по-горе изменения на полимерната повърхност. Лазерната обработка на повърхността на различни материали в повечето случаи се извършва в режим на сканиране, при което повърхността се облъчва със следващи един след друг импулси при едновременното движение на координатната масичка с образца. В резултат на това възникват ефекти, за обяснението на които най-често се използват модели, основани на класическата теория на топлопроводността. Според тях възникващото в режим на сканиране припокриване на последователните зони на топене може да доведе до нееднаквост на температурата на различни области от повърхността и евентуалното наличие на различни области с температури много по-ниски или много по-високи от температурата на топене на обработвания материал. За да се постигне хомогенност на лазерната обработка е необходимо зоните с температури над и около температурата на топене да покриват равномерно цялата повърх-

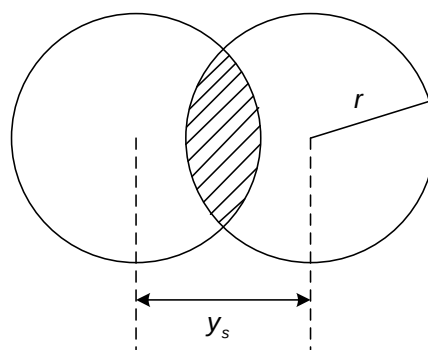
ност. Разпределението на температурата се управлява от действащата плътност на енергията, която във всяка точка е равна на:

$$E_y = E_0 \left[- (k y_s / r_g)^2 \right], \quad (1)$$

където k (цяло число) е броят на преминалите или следващи импулси, $y_s = v/f$, като v е скоростта на сканиране, f – честотата на следване на импулсите, а r_g – радиусът в полусечението на лазерния сноп [11]. Възможните стойности на y_s могат да бъдат установени чрез разглеждане на наслагването на зоните на топене (Фиг.6). В една поредица от импулси се наслагват всеки два следващи се импулса. В тази връзка би могла да се дефинира величината $y_s/2r$, която да характеризира степента на припокриване [12], а като критерий за оптимално припокриване на повърхността да се използва зависимостта [13]:

$$v \leq \sqrt{3} f r_g \quad (2)$$

Така, за получаване на оптимално покриване на повърхността е необходимо скоростта на сканиране на бъде по-малка или равна на $\sqrt{3} f r_g$.



Фиг. 6. Схематично представяне на припокриването на два лазерни образа

При използването за целите на експеримента условия на лазерна обработка стойностите на коефициентът на припокриване $y_s/2r$ са в интервала от 0,028 до 0,055, т.е. те са много ниски. Скоростта на сканиране е 2-3 пъти по-висока от пресметнатата по уравнение (2). По тази причина в по-голямата част от образците не се получава плътна линия на обработка, а по-скоро поредица

от повлияни зони, разделени от области, не повлияни от лазерното облъчване.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базата на експерименталните резултати и техния анализ може да се направят следното заключение:

- Приложеното лазерно въздействие води до структурни изменения върху повърхността на изследваните полимерни системи, изразяващи се в появата на видими следи под формата на линия;

- Интензивността на структурните изменения, резултат от отстраняване на полимера на обработените участъци, е функция на честотата на повторение на импулсите и мощността на лазерното въздействие - най-изразени са измененията на повърхността, настъпили при обработката с честота 30 kHz и ширина на импулса 15 μ s, при използване на 60 – 90% от мощността;

- Пълна характеристика на характера на структурните изменения би могла да се направи чрез изследване на химичните промени в полимерите, настъпили в резултат на въздействието, което би могло да бъде обект на по-нататъшни изследвания по проблема.

Авторите благодарят на ръководството на фирма GWG GEWINDEWERKZEUGE GABROVO GmbH – Габрово за възможността да ползват фирменото оборудване и помощта на опитни специалисти по лазерно маркиране при провеждане на експериментите.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Metev S., A. Stephen, J. Schwarz, C. Wochnowski. Laser-induced chemical micro-treatment and synthesis of materials RIKEN Review No. 50, 2003): Focused on Laser Precision Microfabrication (LPM 2002)]
- [2] Kanzenberg, F., R. Janlewing, J. Petermann, Colloid Polym. Sci. 278 (2000) 28.
- [3] Y Novis, JJ. Pireaux, A. Brezini, E. PETIT, R.Caudano, P. Lu. Phys. **64** (1988) 365.
- [4] W. Kesting, T. Bahners, and E. Schollmeyer: Appl. Surf. Sci. **46** (1990) 326.
- [5] D. E. Weiss and D. S. Dunn: Radiation Physics and Chemistry **65** (2002) 281.
- [6] Azuma H., T. Narita, et all. Surface Treatment of Polymers by Simultaneous Exposure to VUV and Nanometer-Sized Particles in Helium Atmosphere *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering Vol. 2, No. 2, 2007.*
- [7] Lieberwirth, I., F. Katzeberg, J. Peterman, Adv. Mater. 10 (1988) 997.
- [8] Bowden N., S. Brittain, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, G.M. Whitesides, Nature 393 (1998) 146.
- [9] Katzeberg, F., Macromol. Mater. Eng. 286 (2001) 26.
- [10] Kollia, Z., E. Sarantopoulou, et all. Self assembled structures on fluoro-polymers induced with laser light at 157 nm. Applied Surface Science 248 (2005) 248–253
- [11] Moody, J.E., R.H.Hendel, Journ. of Appl. Phys., 55, 6, 1982, p.4363.
- [12] Каравайков Г., Р.Ангелова, О.Терзиев, в сб. “Оптика’87” Варна, 1987.
- [13] Демирева Д., Научна Конференция на ВМЕИ-Габрово, 1992.