

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

PIOTR RYTLEWSKI, MARIAN ŻENKIEWICZ

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
Katedra Inżynierii Materiałowej
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz
e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

Laserowe modyfikowanie materiałów polimerowych

Cz. I. FIZYCZNE PODSTAWY DZIAŁANIA I KRYTERIA DOBORU LASERÓW

Streszczenie — Na podstawie przeglądu literatury omówiono podstawy działania laserów. Przedstawiono ich ogólny podział oraz zasady pracy laserów dwu-, trój- i czteropoziomowych. Opisano wybrane zjawiska zachodzące w wyniku napromieniania materii światłem laserowym, m.in. absorpcji liniowej i nieliniowej, uwypuklając przy tym znaczenie współczynników absorpcji i odbicia światła laserowego w procesach modyfikowania warstwy wierzchniej (WW) materiałów polimerowych. Zaprezentowano podstawowe kryteria doboru laserów do tego kierunku zastosowania oraz wskazano na ich możliwości i ograniczenia w modyfikowaniu WW wspomnianych materiałów.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, modyfikowanie warstwy wierzchniej, lasery.

LASER MODIFICATION OF POLYMERIC MATERIALS. PART 1. PHYSICAL BASE OF OPERATION AND CRITERIA OF CHOICE OF LASERS

Summary — On the basis of literature review the fundamentals of lasers' operation were discussed (Fig. 1 and 2). The general classification of lasers (Table 3, Fig. 3) and the principles of action of two-, three- and four-level lasers (Fig. 4 and 5) were presented. Selected phenomena going in the materials as the results of laser irradiation were described, among others linear and non-linear absorption. The significance of absorption coefficient and laser light reflection coefficient in the processes of modifications of surface layers (WW) of polymeric materials has been stressed (Table 1, Fig. 6). Basic criteria of selection of lasers suitable for this application were given. Possibilities and limitations of lasers in modification of polymeric materials' surface layers have been marked.

Key words: polymeric materials, surface layer modification, lasers.

Szybko rosnąca liczba różnorodnych zastosowań materiałów polimerowych powoduje, że coraz większego znaczenia nabierają właściwości ich warstwy wierzchniej (WW). Na ogół, tworzywa polimerowe są mało reaktywne, z natury hydrofobowe i charakteryzują się małą wartością swobodnej energii powierzchniowej (SEP) [1]. Cechy te w dużym stopniu ograniczają ich

zwilżalność przez farby, lakiery, kleje i środki zdobnicze. W celu poprawy adhezyjnych właściwości materiałów polimerowych stosuje się różne metody modyfikowania WW [2—13]. Polegają one przede wszystkim na inicjowaniu reakcji powodujących powstawanie w tej warstwie polarnych grup funkcyjnych oraz na zmianie struktury geometrycznej modyfikowanej powierzchni.

Lasery stanowią grupę narzędzi, których szczególne zalety mogą być wykorzystane do dokonywania bardzo precyzyjnych zmian małych powierzchni o złożonych kształtach, np. podczas wytwarzania nowoczesnych układów elektronicznych. Odrębnym obszarem zastosowań lasera jest modyfikacja materiałów polimerowych używanych w medycynie, gdzie dokładnemu kształtowaniu właściwości ich WW towarzyszy sterylizacja. Jednak — w odróżnieniu od dotychczas wykorzystywanych metod modyfikowania WW materiałów polimerowych (m.in. za pomocą wyładowań koronowych, płomienia gazowego i metod chemicznych) — oddziaływanie laserowe nie jest jeszcze powszechnie stosowane w procesach przemysłowych [14–16].

Słowo laser jest akronimem pochodzącym od angielskiego wyrażenia określającego proces fizyczny będący podstawą działania urządzenia: *Light Amplification by Simulation Emission of Radiation* — wzmocnienie światła poprzez emisję wymuszoną. Istnienie tego rodzaju emisji przewidział w 1917 r. Einstein, jednak przez wiele lat nie zostało to doświadczalnie potwierdzone [17–19].

W 1960 r. Maiman skonstruował pierwszy laser, którego ośrodkiem czynnym był rubin a emitowane promieniowanie miało długość fali $\lambda = 694 \text{ nm}$ [20] (w niniejszym artykule pojęcia: światło laserowe i promieniowanie laserowe traktowane są jako synonimy). Jednakże dopiero w 1982 r. Kawamura i wspólnie opublikowali pierwsze prace dotyczące występowania ablacji (od łac. *ablatio* = odjęcie) WW poli(metakrylanu metylu) (PMMA) pod wpływem lasera ekscymerowego [21, 22], zapoczątkowując w ten sposób nową metodę modyfikowania WW polimerów i materiałów polimerowych opartą na fizykochemicznych zmianach indukowanych promieniowaniem laserowym [23].

Kolejne artykuły na temat ablacji laserowej — tym razem poli(tereftalanu etylenu) (PET) — ukazały się również w 1982 roku [24, 25]. W następnych latach liczba publikacji dotyczących laserowego modyfikowania materiałów polimerowych systematycznie rosła, co wynikało z dużego zainteresowania tą metodą [26]. W naszym kraju jednak większość opracowań dotyczących zmian WW takich materiałów przedstawia dotychczas jedynie wyniki modyfikowania polimerów przy użyciu promieniowania ultrafioletowego, generowanego za pomocą lamp UV [27, 28].

Laserowe napromienianie powierzchni materiałów polimerowych umożliwia precyzyjną zmianę różnych właściwości ich WW, zwłaszcza zwilżalności i wartości SEP (na drodze implementacji polarnych grup funkcyjnych głównie w procesie utleniania), stopnia usieciowania w niej polimeru oraz rodzaju struktury geometrycznej. Jednocześnie cechy materiału znajdującego się pod tą warstwą pozostają niezmienione [29].

Proces modyfikowania laserowego jest prosty, łatwy do kontrolowania i ekologicznie bezpieczny, jednak zjawiska fizykochemiczne z nim związane nie są w pełni

poznane i ciągle jeszcze stanowią przedmiot intensywnych badań naukowych [23, 30–34].

Przygotowaliśmy cykl trzech artykułów, których celem jest analiza wybranych zagadnień dotyczących modyfikowania laserowego materiałów polimerowych. W niniejszej części omówiono zasadę działania laserów, ich ogólny podział, niektóre aspekty oddziaływania światła laserowego z materią oraz kryteria doboru lasera. Dwie kolejne części będą poświęcone reakcjom indukowanym przez promieniowanie laserowe w WW materiałów polimerowych oraz procesom ablacji laserowej tych materiałów.

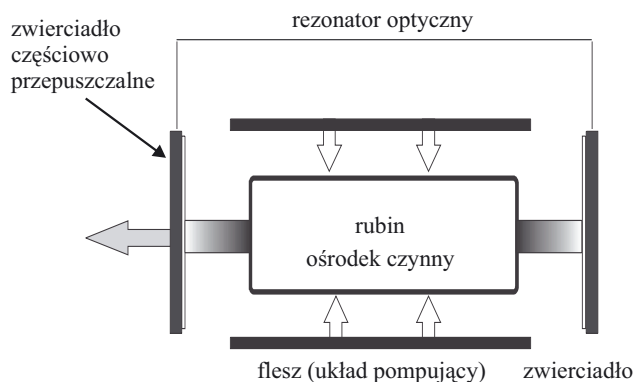
LASERY — BUDOWA, DZIAŁANIE, PODZIAŁ

Fizyczne podstawy działania i budowa laserów

Mechanizm absorpcji światła przez materię polega na wzbudzeniu pod wpływem promieniowania świetlnego atomów i cząsteczek do wyższych stanów energetycznych, w których ich elektrony mają energię większą niż w stanie podstawowym. Zgodnie z jednym spośród fundamentalnych praw natury, wzbudzone elektrony dążą do osiągnięcia stanu o najmniejszej energii wewnętrznej, czemu może towarzyszyć emisja promieniowania. Wyróżnia się przy tym przejścia elektronów promieniste bądź bezpromieniste. Przejścia promieniste to te, w których elektron emituje foton w dowolnym czasie i w dowolnym kierunku (emisja spontaniczna) oraz te, w których elektron pod wpływem oddziaływania z inicjującym fotonem emituje foton o takiej samej energii, fazie i kierunku (emisja wymuszona).

Wiązka światła lasera, którego działanie, jak wspomniano, jest oparte na emisji wymuszonej, charakteryzuje się monochromatycznością, koherencją i dużą mocą. Wzmocnienie i ogniskowanie światła uzyskuje się dzięki zastosowaniu w odpowiednio skonstruowanym laserze rezonatora optycznego [35, 36].

Laser składa się z trzech podstawowych części: ośrodka czynnego, w którym zachodzi wymuszona emisja światła, układu pompującego (wzbudzającego atomy



Rys. 1. Schemat lasera rubinowego
Fig. 1. Scheme of ruby laser

lub cząsteczki) i rezonatora optycznego wzmacniającego promieniowanie świetlne (rys. 1) [37]. Podczas wzbudzenia atomów ośrodka (w procesie pompowania) następuje tzw. depopulacja stanu podstawowego, czyli przejście znacznej liczby atomów ze stanu podstawowego w stan wzbudzony.

Atomy ośrodka czynnego są charakteryzowane przez dwa stany energetyczne nazywane górnym i dolnym stanem laserowym. Przejściu atomów ze stanu dolnego w górny towarzyszy absorpcja energii dostarczonej z układu pompującego, a przejściu ze stanu górnego w dolny — emisja promieniowania laserowego. Obsadzenie stanów, czyli liczba atomów znajdujących się w dolnym (N_1) oraz w górnym (N_2) stanie laserowym zależy od absorpcji fotonów przez atomy lub cząsteczki z dolnego stanu laserowego oraz emisji spontanicznej i wymuszonej fotonów przez atomy lub cząsteczki relaksujące z górnego stanu laserowego (rys. 2).

Aby przebiegał proces, w którym wskutek emisji wymuszonej lawinowo następują przejścia atomów z górnego do dolnego stanu laserowego (czyli akcja laserowa) należy spowodować wcześniejszą inwersję obsadzeń, tj. sytuację, w której w ośrodku czynnym lasera $N_1 < N_2$. Szyb-

kość, z jaką wzrasta liczba fotonów (pojawiających się w wyniku emisji wymuszonej) jest proporcjonalna do N_2 i do ogólnej liczby fotonów (N) znajdujących się w ośrodku czynnym. Jest ona również proporcjonalna do prawdopodobieństwa (W) przejścia w jednostce czasu atomów lub cząsteczek z górnego stanu laserowego na dolny lub odwrotnie. Atomy w dolnym stanie laserowym mogą absorbować fotony zmniejszając tym samym ich liczbę w ośrodku czynnym o wartość $WN_1 \cdot N$. Szybkość emisji spontanicznej jest natomiast niezależna od N i proporcjonalna do liczby atomów wzbudzonych ($W \cdot N_2$).

Źródłem strat są fotony, które mogą ulegać rozproszeniu, wydostając się poza zwierciadła. Szybkość z jaką następuje strata fotonów, przy założeniu czasu ich życia w laserze równego t_0 , wynosi $-N/t_0$.

Zmianę liczby fotonów w funkcji czasu można przedstawić za pomocą równania bilansu [38]:

$$\frac{dN}{dt} = W(N_2 - N_1)N + WN_2 - \frac{N}{t_0} \quad (1)$$

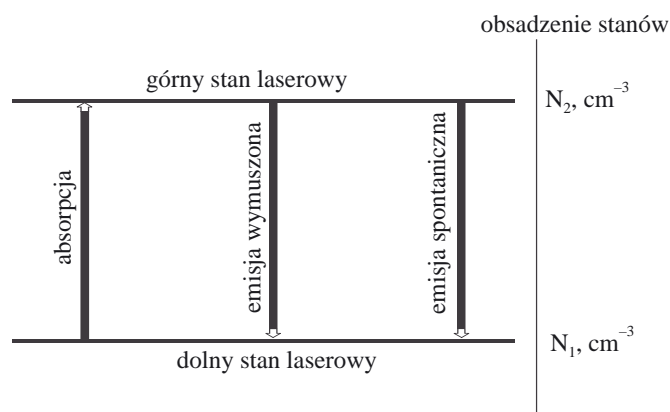
Warunkiem przebiegu akcji laserowej jest większa od zera szybkość generacji fotonów (dN/dt). Pomijając w równaniu (1) człon związany z emisją spontaniczną (WN_2) (którego wartość jest niewielka), otrzymuje się wyrażenie formułujące warunek konieczny do zapoczątkowania akcji laserowej (równoznacznej z rozpoczęciem emitowania promieniowania laserowego), mianowicie $N_2 - N_1 > 1/(t_0W)$.

Podział laserów

Rodzaj ośrodka czynnego jest najważniejszym kryterium podziału laserów, zgodnie z którym wyróżniamy lasery:

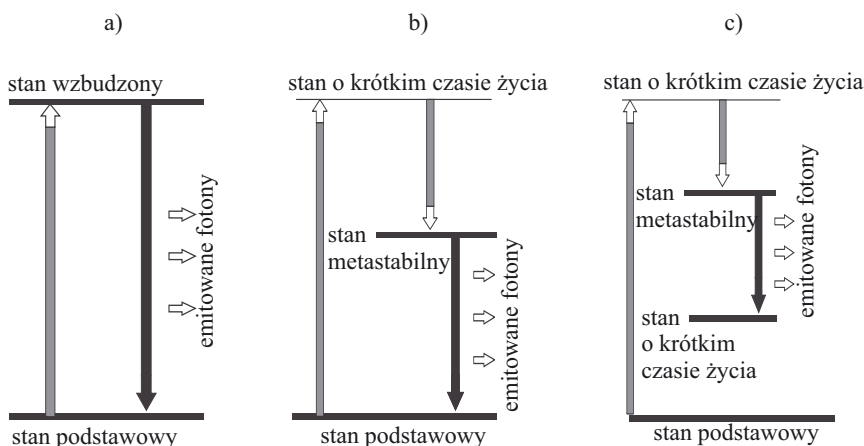
- gazowe (np.: ekscymerowe, azotowe, lasery CO₂);
- ciała stałego [np.: neodymowy (Nd:YAG), rubinowy];
- barwnikowe.

Inne kryterium stanowi liczba charakterystycznych stanów energetycznych ośrodka czynnego, wg której dzieli się lasery na dwu-, trój i cztero-poziomowe (rys. 3) [38].



Rys. 2. Graficzne przedstawienie trzech głównych procesów zachodzących w ośrodku czynnym lasera [37]

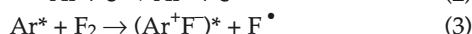
Fig. 2. Graphical illustration of main three processes running in laser active medium [37]



Rys. 3. Schematy poziomów energetycznych obrazujących stany ośrodka laserowego [38]

Fig. 3. Schemes of energy levels illustrating the states of laser active medium [38]

W laserze dwupoziomowym inwersja obsadzeń jest energetycznie niekorzystna, wymaga bowiem pompowania atomów bezpośrednio do ich górnego stanu laserowego (rys. 3a). Ze względu na utrzymywanie w ośrodku czynnym krótkotrwałej inwersji obsadzeń, laser taki może pracować tylko impulsowo, co jest cechą charakterystyczną laserów ekscymerowych. Ośrodkiem czynnym są tu gazy szlachetne (argon, neon, krypton, ksenon), najczęściej w połączeniu z wybranymi halogenami (fluor, chlor, brom, jod i astat) [14]. Obojętne chemicznie gazy szlachetne mogą reagować z halogenami tylko w stanie wzbudzonym [równ. (3)] powstałym wskutek wyładowań elektrycznych w ośrodku czynnym [równ. (2)].



Rysunek 4 przedstawia krzywe energii potencjalnej tworzącej się wzbudzonej cząsteczki $(\text{Ar}^+\text{F}^-)^*$. Jak widać, wiązanie chemiczne (stabilne minimum energii) występuje tylko w stanie wzbudzonym atomu argonu (Ar^*).

Czas trwania impulsów w laserach ekscymerowych jest bardzo krótki i zwykle mieści się w przedziale 10–40 ns [15]. Generowane przy tym promieniowanie charakteryzuje się niewielką długością fali elektromagnetycznej (λ — zakres promieniowania UV), której odpowiada duża energia fotonów (E), określona wzorem:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

gdzie: h — stała Plancka, c — prędkość światła w próżni.

Energia uzyskiwana za pomocą laserów ekscymerowych umożliwia bezpośrednią fotodysocjację wielu

cząsteczek oraz silną absorpcję promieniowania, ich wadę stanowi natomiast mała sprawność energetyczna.

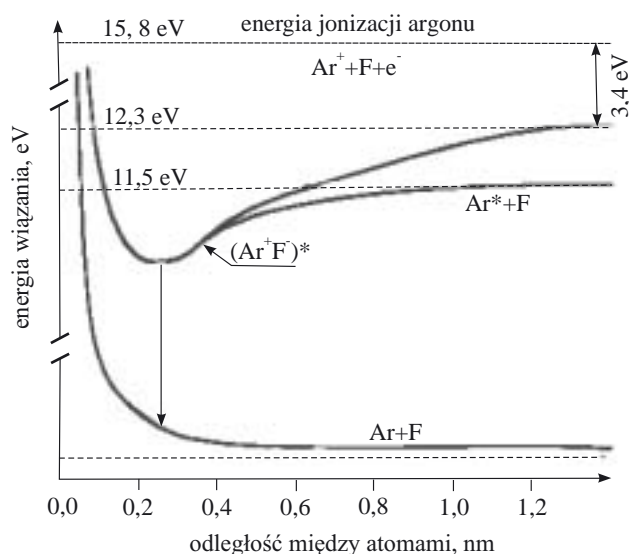
Pierwszym laserem trójpoziomowym (rys. 3b) był laser rubinowy. Obecnie w tej grupie główną rolę odgrywają lasery Nd:YAG ze względu na powszechne zastosowanie ich do mechanicznej obróbki i modyfikowania kształtu różnorodnych wytworów [15, 16]. Ośrodkiem czynnym jest tu materiał krystaliczny — granat itrowoalumiowy domieszkowany jonami neodymu (Nd^{3+}). Gęstość atomów tego ośrodka jest znacznie większa niż ośrodków gazowych laserów ekscymerowych lub laserów CO_2 .

Ośrodek czynnny lasera Nd:YAG może być wzbudzany przy użyciu lamp wyładowczych lub laserów diodowych, co w istotny sposób podnosi sprawność energetyczną urządzenia. Laser Nd:YAG emituje promieniowanie o długości fali równej 1064 nm, ale poprzez umieszczenie odpowiednich kryształów wzdłuż drogi optycznej wiązki lasera można także generować w nim kolejne składowe harmoniczne tj. 532 nm, 355 nm, 266 nm [16].

Atomy ośrodka czynnego mogą znajdować się w stanie podstawowym bądź w dwóch stanach wzbudzonych: krótkotrwałym (czas życia ok. 10^{-8} s) i metastabilnym (czas życia ok. 10^{-2} s). Dzięki temu, że górny stan laserowy charakteryzuje się długim czasem życia jest możliwe nagromadzenie w nim dużej liczby atomów. Po akcji laserowej i depopulacji tego poziomu, obsadzany jest dolny podstawowy stan atomów ośrodka czynnego. W efekcie, wychodząca wiązka laserowa ma postać impulsów.

Praca w trybie ciągłym jest możliwa w przypadku lasera czteropoziomowego (rys. 3c), albowiem dolny stan laserowy nie jest tu stanem podstawowym. W takich warunkach nawet mało wydajny układ pompujący zdolny jest do generowania inwersji obsadzeń. W czteropoziomowym gazowym laserze CO_2 ośrodkiem czynnym jest mieszanina gazowa złożona z helu, azotu oraz dwutlenku węgla. Wzbudzenie ośrodka następuje w wyniku wyładowań elektrycznych lub pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu częstotliwości radiowych [16]. Mianowicie, uderzane elektronami cząsteczki N_2 przekazują energię cząsteczkom CO_2 , te natomiast przechodząc ze stanu energetycznie wyższego w niższy (stan oscylacji) emitują wiązkę światła laserowego, po czym — ochładzane przez atomy He — wracają do stanu podstawowego i rozpoczynają kolejny cykl działania. Laser CO_2 emituje promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali 10,6 μm ; stany energetyczne jego ośrodka czynnego, opisane szczegółowo w [37], są przedstawione schematycznie na rys. 5.

Energetyczne poziomy oscylacyjne związane z drganiami cząsteczek CO_2 opisują trzy liczby całkowite: ν_1 , ν_2 oraz ν_3 , gdzie: ν_1 — oscylacyjne drgania liniowe symetryczne, ν_2 — oscylacyjne drgania deformacyjne poprzeczne, ν_3 — oscylacyjne drgania podłużne asymetryczne. Opierając się na kwantowym modelu oscylato-



Rys. 4. Krzywe energii potencjalnej obrazujące powstanie wzbudzonej cząsteczki $(\text{Ar}^+\text{F}^-)^*$ [37]

Fig. 4. Potential energy curves illustrating the formation of excited molecule $(\text{Ar}^+\text{F}^-)^*$ [37]

efektywny współczynnik absorpcji światła laserowego α_{eff} (tabela 1).

T a b e l a 1. Efektywne współczynniki absorpcji promieniowania lasera KrF ($\lambda = 248$ nm) wybranych polimerów [42, 43]
T a b l e 1. Effective absorption coefficients of KrF laser irradiation ($\lambda = 248$ nm) for selected polymers [42, 43]

Rodzaj materiału	Efektywny współczynnik absorpcji $\alpha_{eff} \cdot 10^4, \text{cm}^{-1}$
PP	0,31
PS	1,94
PET	10
PC	16,5

W modyfikowaniu WW tworzywa ważnym parametrem materiałowym jest także współczynnik (R) odbicia światła od jego powierzchni [11]. Rozwiązując układ równań Maxwella odnoszący się do przypadku prostopadłego kierunku padania światła na powierzchnię materiału można wyznaczyć wartość R [40, 44]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (7)$$

Parametr ten należy uwzględnić w modyfikowaniu WW materiałów polimerowych, gdyż czynne w tym procesie promieniowanie wnikające w WW stanowi różnicę pomiędzy padającym i odbitym promieniowaniem laserowym.

Liniowa i nieliniowa absorpcja promieniowania laserowego

Wzrost wartości α odpowiada większej ilości energii zaabsorbowanej przez dany materiał polimerowy. Pochłanianie dostarczanej energii odbywa się w wyniku przechodzenia elektronów z niższych do wyższych poziomów energetycznych. Mechanizm taki zwłaszcza łatwo występuje w przypadku stosowania laserów działających w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego [15]. Pochłanianie energii światła może zachodzić również na drodze wzbudzenia cząsteczek materiałów polimerowych do wyższych energetycznie stanów oscylacji, ale tylko wówczas, gdy oddziałujemy energią światła równą energii oscylacji (wibracji) wiązania chemicznego w danej cząsteczce (np. pod wpływem laserów emitujących fale z zakresu światła podczerwonego) [15, 45, 46]. Tabela 2 przedstawia długości fali światła odpowiadające energii oscylacji niektórych rodzajów wiązań chemicznych.

Natężenie promieniowania laserowego w badanym materiale opisuje empiryczne prawo Lamberta [47]:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (8)$$

gdzie: $I(z)$ — natężenie promieniowania laserowego w badanym materiale na głębokości z , I_0 — natężenie padającego promieniowania laserowego.

T a b e l a 2. Długości fal światła odpowiadające energii oscylacji wybranych wiązań chemicznych [46]

T a b l e 2. Light wavelengths referring to the energies of selected chemical bonds' vibrations [46]

Rodzaj wiązania	Długość fali μm	Rodzaj wiązania	Długość fali μm
O–H	2,94	C–C	11,49
N–H	3,00	C=O	5,80
C–H	3,36	C=N	5,94
C–O	9,67	C=C	6,07

Ograniczeniem w stosowaniu prawa Lamberta są zjawiska odbicia światła od powierzchni materiału, jego fluorescencja i fosforescencja, zmiany wartości n (pod wpływem dużych wartości natężeń światła wywołujących fizykochemiczne modyfikacje materiału) oraz absorpcja wielofotonowa [48].

W procesie modyfikowania WW materiałów polimerowych istotną rolę odgrywa właśnie ta ostatnia (nazywana też absorpcją nieliniową), polegająca na przejściu elektronu z podstawowego poziomu energetycznego do wzbudzonego, czemu towarzyszy niemal równoczesna absorpcja dwóch lub większej liczby fotonów. Zjawisko to występuje w warunkach zwiększających prawdopodobieństwo tego rodzaju absorpcji tj. pod wpływem promieniowania laserowego o dużym natężeniu.

W praktyce absorpcja większej liczby fotonów w tym samym czasie jest statystycznie mało prawdopodobna, dlatego też obserwuje się absorpcję najwyżej dwufotonową. Ocenia się ją na podstawie widma obrazującego zależność transmisji (T) promieniowania laserowego od jego natężenia (I). Mianowicie, świadectwem występującej w materiale absorpcji dwufotonowej jest zmniejszenie się wartości T , wraz ze wzrostem I [31, 44].

Zmiany natężenia promieniowania laserowego przechodzącego przez materiał, w którym zakłada się występowanie absorpcji dwufotonowej, opisuje zależność [36]:

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha + \beta I)I \quad (9)$$

gdzie: b — współczynnik absorpcji dwufotonowej (absorpcji nieliniowej).

Rozwiązanie równania (9), uwzględniające wielokrotne odbicia światła w ośrodku grubości L , ma postać [36]:

$$\frac{I(L)}{I_0} = \frac{\alpha(1-R)^2 \exp[-\alpha L]}{\alpha + \beta I_0(1-R)(1 - \exp[-\alpha L])} \quad (10)$$

Absorpcja dwufotonowa odgrywa istotną rolę w modyfikowaniu WW materiałów polimerowych [50], albowiem może być przyczyną pęknięcia wiązań chemicznych lub jonizacji cząsteczek w napromienionej warstwie wierzchniej materiału. Dzieje się tak mimo to, że długość fali promieniowania laserowego jest, teoretycznie biorąc, zbyt duża, aby występowały te zjawiska [51–53]. Kolejno absorbowane fotony mogą jednak

wzbudzić cząsteczkę powodując pękanie w niej wiązania chemicznego lub wybić z atomu elektron poza zasięg ich wzajemnego oddziaływania [54].

Jeżeli nadmiar energii pochodzący z absorpcji drugiego fotonu w stosunku do energii potrzebnej do wyemitowania elektronu ulega przemianie w ciepło, mamy do czynienia z jonizacją [51].

PODSTAWY DOBORU LASERÓW

Sposób laserowego modyfikowania WW materiałów polimerowych jest uzależniony od:

— celu modyfikowania tej warstwy — np. wprowadzenia grup funkcyjnych, sieciowania, fotopolimeryzacji, laserowego nanoszenia warstwy innego materiału, zmiany struktury geometrycznej powierzchni lub ablacji;

— właściwości modyfikowanego materiału;

— rodzaju zastosowanego lasera (długość fali, natężenie promieniowania, tryb pracy);

— środowiska, w którym prowadzi się napromienianie laserowe (np. próżnia, powietrze, atmosfera innych gazów).

W ostatnich latach lawinowo wzrosła liczba dostępnych laserów działających w różnych zakresach długości fali światła i pracujących w różnych trybach (impulsowo lub ciągle). Typy laserów najczęściej używanych w przemyśle do modyfikacji WW materiałów polimerowych zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Charakterystyka laserów stosowanych do modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych [11, 16]

Table 3. Characteristics of the lasers applied for modifications of surface layers of polymeric materials [11, 16]

Długość fali, nm	Ośrodek czynny	Tryb pracy	Średnia moc lasera (rzęd wielkości) W
193	ArF	impulsowy	10 ⁰
248	KrF	impulsowy	10 ¹
308	XeCl	impulsowy	10 ¹
351	XeF	impulsowy	10 ¹
337	N ₂	impulsowy	10 ⁻¹
262/355/532/1064	Nd:YAG	impulsowy/ciągły	10 ²
697	Al ₂ O ₃ (rubin)	impulsowy	10 ⁰
(5–7) · 10 ³	CO	impulsowy/ciągły	10 ¹
(9–11) · 10 ³	CO ₂	impulsowy/ciągły	10 ⁴

Dobór odpowiedniego lasera do modyfikacji WW jest zadaniem trudnym, należy bowiem przy tym uwzględnić, oprócz wspomnianych uprzednio czynników, także zużycie ośrodka czynnego lasera oraz koszt inwestycji [11, 55]. Trzeba również wziąć pod uwagę fakt, że efekty laserowego modyfikowania WW materiałów polimerowych zależą od rodzaju ich powierzchni. Mianowicie, materiały o powierzchni chropowatej na ogół ab-

sorbują więcej światła laserowego niż materiały o powierzchni gładkiej, co może prowadzić do cieplnych uszkodzeń WW. Gładkie powierzchnie są modyfikowane światłem lasera w sposób jednorodny, jednakże charakteryzują się większym współczynnikiem odbicia tego światła.

Spośród właściwości materiału wpływających na przebieg laserowego modyfikowania jego WW warto wymienić zwłaszcza wartość współczynnika absorpcji i stan skupienia a spośród cech promieniowania — długość fali światła laserowego oraz kąt jego padania. Na przykład, współczynniki absorpcji laserowego promieniowania UV poli(tereftalanu etylenu) i polistyrenu są znacznie większe niż polietylenu i polipropylenu. Dlatego PET i PS absorbują takie promieniowanie głównie w WW grubości nieprzekraczającej zaledwie 10 μm [7], podczas gdy absorpcja w przypadku PE i PP zachodzi w warstwach dużo grubszych.

Aby zwiększyć absorpcję światła przez poliolefiny, wprowadza się do granulatu różne domieszki absorbenów promieniowania ultrafioletowego, np. benzofenonu lub jego pochodnych [56]. Dobierając typ lasera należy także uwzględnić ciepło właściwe i stałą dyfuzji cieplnej materiału polimerowego, co pozwala na zminimalizowanie termicznego uszkodzenia jego powierzchni.

Długość fali światła jest ściśle związana z energią fotonów i dlatego stanowi jeden z najważniejszych parametrów w procesie modyfikowania WW materiałów polimerowych. Na przykład, laser CO₂ działający w trybie ciągłym w zakresie długich fal elektromagnetycznych ($\lambda = 9\text{--}11\ \mu\text{m}$) chociaż jest laserem dużej mocy (por. tabela 3), to jednak mała energia fotonów wiązki jego światła nie wystarcza na ogół do spowodowania pękania wiązań chemicznych w polimerach. W rezultacie, pod wpływem promieniowania tego lasera makrocząsteczki polimerów dysocjują termicznie, co często powoduje niepożądane w danym przypadku efekty, np. ablację materiału.

Odmienne działają lasery ekscymerowe — emitują znacznie krótsze fale z zakresu promieniowania ultrafioletowego, w cyklach złożonych z krótkotrwałych impulsów. Tego typu promieniowanie jest silnie absorbowane przez większość polimerów a zainicjowane w materiale polimerowym reakcje fotochemiczne nie powodują jego uszkodzeń cieplnych. Jeżeli zatem w procesie modyfikacji niepożądana jest generacja ciepła, właściwsze wydaje się stosowanie laserów impulsowych a nie laserów ciągłych.

Górną granicę wartości generowanej mocy promieniowania laserowego wyznaczają lasery CO₂, dolną zaś — lasery ekscymerowe. Ceny laserów i czas życia różnych ośrodków czynnych wzrastają w szeregu od laserów CO₂ poprzez Nd:YAG do laserów ekscymerowych. Sprawność energetyczna jest największa w przypadku laserów CO₂ (5–20 %), mniejsza — laserów ekscymerowych (2–4 %), a najmniejsza — laserów Nd:YAG (0,1 %) [6].

PODSUMOWANIE

W ostatnich latach obserwuje się szybki rozwój badań dotyczących modyfikowania przy użyciu laserów właściwości różnych materiałów, w tym również polimerowych. Stworzono teoretyczne podstawy działania a także zaprojektowano konstrukcje różnych rodzajów laserów. Część z tych urządzeń stosuje się już powszechnie w wybranych procesach przemysłowych, m.in. w obróbce materiałów, w przekazywaniu sygnałów pomiarowych na odległość lub w zdalnym pozyskiwaniu i przetwarzaniu informacji o badanych procesach. Lasery wykorzystuje się na szeroką skalę także w medycynie jako niezwykle cenne narzędzia chirurgiczne. Jednak ze względu na ich małą sprawność energetyczną a także dużą koncentrację mocy oddziaływującej na niewielką powierzchnię, nie należy oczekiwać, aby w krótkim czasie lasery stały się przydatne w przemysłowych procesach modyfikowania dużych powierzchni artykułów powszechnego użytku.

Wszechstronny rozwój techniki laserowej stwarza obecnie realne szanse wykorzystania laserów do modyfikowania właściwości WW materiałów polimerowych. Zalety tej technologii są widoczne zwłaszcza w przypadkach specjalnych, gdy jest konieczna bardzo duża dokładność działania w zakresie kreowania zarówno nowych właściwości WW, jak i wymiarów oraz kształtu modyfikowanej powierzchni.

Dokonanie właściwego wyboru lasera i sposobu napromieniania wymaga dysponowania wyczerpującą wiedzą dotyczącą parametrów działania urządzenia a także właściwości napromienianego materiału i zachodzących w nim — pod wpływem tego promieniowania — zmian. Dotychczasowa znajomość tej problematyki jest niestety niewystarczająca, dlatego ciągle jeszcze prowadzi się rozległe badania w tym obszarze nauki i techniki.

LITERATURA

[1] Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, 51, 584. [2] Chan C.-M.: „Polymer Surface Modification and Characterization”, Carl Hanser Verlag, Munich 1994. [3] Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, 50, 429. [4] Praca zbiorowa: „Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Application” (red. Mittal K. L., Lee K.-W.), VSP, Utrecht 1997. [5] Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, 50, 4. [6] Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000. [7] Horn H., Beil S., Wesner D. A., Weichenhain R., Kreutz E. W.: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 1999, 151, 279. [8] Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, 50, 365. [9] Galantucci L. M., Gravina A., Chita G., Cinquepalmi M.: *Composites Part A* 1996, 27, 1041. [10] Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, 51, 169. [11] Ozdemir M., Sadikoglu H.: *Trends Food Sci. Technol.* 1998, 9, 159. [12] Lawrence J., Li L.: *Mater. Sci. Eng. A* 2001, 303, 142. [13] Callewaert K., Martelé Y., Breban L., Naessens K., Vandaele P., Baets R., Geuskens G., Schacht E.: *Appl. Surf. Sci.* 2003, 208—209, 218. [14] Basting D., Marowsky G.: „Excimer

Laser Technology”, Springer, Berlin 2005. [15] Bäuerle D.: „Laser Processing and Chemistry”, Springer, Berlin 2000. [16] Wirth P.: „Introduction to Industrial Laser Materials Processing”, Rofin, Hamburg 2003. [17] Einstein A.: *Physika Zeitschrift* 1917, 18, 121. [18] Cummings F. W.: *Phys. Rev.* 1965, 140, 1051. [19] Ernest V., Stehle P.: *Phys. Rev.* 1968, 176, 1456. [20] Maiman T. H.: *Nature* 1960, 6, 493.

[21] Kawamura Y., Toyoda K., Samba S.: *Appl. Phys. Lett.* 1982, 40, 374. [22] Kawamura Y., Toyoda K., Samba S.: *J. Appl. Phys.* 1982, 53, 6489. [23] Sato H., Nishio Z.: *J. Photochem. Photobiol. C* 2001, 2, 139. [24] Srinivasan R., Leigh W. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 6784. [25] Srinivasan R., Mayne-Banton V.: *Appl. Phys. Lett.* 1982, 41, 576. [26] Folkes J. A.: *Surf. Coat. Technol.* 1994, 63, 65. [27] Kaczmarek H.: „Efekty przyspieszania fotochemicznego rozkładu polimerów przez substancje małej i wielkocząsteczkowe”, Wydawnictwo UMK, Toruń 1998. [28] Rabek J. F., Wrzyszczyński A.: *Polimery* 1999, 44, 161. [29] Suggs A. E.: „Kr-F laser surface treatment of poly(methyl methacrylate), glycol-modified poly(ethylene terephthalate) and polytetrafluoroethylene for enhanced adhesion of Escherichia Coli K-12”, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blackburg 2002. [30] Bäuerle D., Denk R., Pedarning J. D., Piglmayer K., Heitz J., Schrems G.: *Appl. Phys. A* 2003, 77, 203.

[31] Lipert T., Nakamura T., Niino H., Yabe A.: *Appl. Surf. Sci.* 1997, 109/110, 227. [32] Wochnowski C., Shams Eldin M. A., Metev S.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, 89, 252. [33] Blazevska-Gilev J., Kupcik J., Subrt J., Bastl Z., Vorlicek V., Galikova A., Spaseska D., Pola J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, 91, 213. [34] Chen Z., Webster D. C.: *Polymer* 2006, 47, 3715. [35] Whinnery J. R., Ausubel J. H.: „Lasers: Invention to Application”, National Academic Press, Washington 1987. [36] Boyd R. W.: „Non-linear Optics”, Academic Press, New York 2003. [37] Ziętek B.: „Optoelektronika”, Wydawnictwo UMK, Toruń 2005. [38] Haken H., Wolf H. C.: „Atomy i kwanty: Wprowadzenie do współczesnej spektroskopii atomowej”, PWN, Warszawa 2002. [39] Katayama S., Horiike M., Hirao K., Tsusumi N.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2002, 40, 2800. [40] Ziman J. M.: „Wstęp do teorii ciała stałego”, PWN, Warszawa 1977.

[41] Baudach S.: „Materialbearbeitung schwachabsorbierender Polymere mit NIR-Femtosekunden-Laserpulsen”, University of Technology, Berlin 2001. [42] Frerichs H., Stricker J., Wesner D. A., Kreutz E. W.: *Appl. Surf. Sci.* 1995, 86, 405. [43] Petit S., Laurens P., Amouroux J., Arefi-Khonsari F.: *Appl. Surf. Sci.* 2000, 168, 300. [44] Krüger J., Kautek W.: *Adv. Pol. Sci.* 2004, 168, 247. [45] Dadsetan M., Mirzadeh H., Sharifi N.: *Rad. Phys. Chem.* 1999, 56, 597. [46] Chrisey D. B., Piqué A., McGill R. A., Horwitz J. S., Ringeisen B. R.: *Chem. Rev.* 2003, 103, 553. [47] Vogel A., Venugopalan V.: *Chem. Rev.* 2003, 103, 577. [48] <http://www.chem.vt.edu/chem-ed/spec/beerslaw/html> (Virginia Polytechnic Institute and State University in Blacksburg, 19.04.2006). [49] Sahraoui B., Chevalier R., Rivoire G., Zarembo J., Salle M.: *Opt. Commun.* 1997, 135, 109. [50] Srinivasan R., Braren B., Dreyfus R. W.: *J. Appl. Phys.* 1987, 61, 372.

[51] Qin Z., Zhang J., Zhou H., Song Y., He T.: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 2000, 170, 406. [52] Sauerberg R., Pettit G.: *Appl. Phys. Lett.* 1989, 55, 421. [53] Kuper S., Stuke M.: *Appl. Phys. Lett.* 1989, 54, 51. [54] Kosmidis C. E., Skordoulis C. D.: *Appl. Phys. A* 1993, 56, 64. [55] Bachmann F. G.: *Appl. Surf. Sci.* 1993, 46, 254. [56] Vasile C.: „Handbook of Polyolefins”, Marcel Dekker, New York 2000.

Otrzymano 4 VII 2006 r.