بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
بهمن ۱۳۹۸ ۱۶-۱۵

بررسی تغییرات مورفولوژی سطح پلیمر پلی‌اترسولفون (PES) در برهم‌کنش با لیزر در شاریدگی زیر آستانه کندگی

آرزو ترابی[۱]، فاطمه مشهدی[۱]، محمود ملاباشی[۱]، محسن منتظرالقائم[۲]، هدیه پازکیان[۲]

[۱]دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

[۲]پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده فوتونیک و فناوری های کوانتومی

E-mail: az.torabi73@yahoo.com

چکیده – تابش‌دهی مواد با لیزر زیر آستانه کندگی غالباً منجر به ایجاد ساختارهای مختلف در ابعاد زیر میکرون می‌شود. این ساختارها تاثیر بسیاری روی ویژگی‌های ماده با توجه به کاربرد آن دارند. از طرفی شکل و ابعاد این ساختارها به پارامترهای تابش و مشخصه‌های ماده بستگی دارد. در این مقاله تغییرات مورفولوژی سطح غشاء پلیمری پلی‌اترسولفون بعد از تابش با لیزرKrF در شاریدگی زیر آستانه‌ی کندگی، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) در تعداد پالس و نرخ تکرارهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین اثر ساختارهای ایجاد شده روی میزان آبدوستی پلیمر، که از پارامترهای مهم در کاربردهای پزشکی است، مورد بررسی قرار گرفت.

کلیدواژه- برهم کنش با لیزر، غشاء پلی اترسولفون، لیزرکریپتون فلوراید

Investigation of the Polyethersulfone(PES) Surface Morphology Following KrF Laser Irradiation Below the Ablation Threshold

Arezou Torabi[1], Fateme Mashhadi[1], Mahmoud Mollabashi[1], Mohsen Montazeralghaem[2], Hedieh Pazokian[2]

[1]Physics Department, Iran University of science and technology, Tehran, Iran

[2]Photonics and Quantum Technologies research school, Nuclear Science & Technology Research Institute, Tehran, Iran

Abstract- Different submicron structures are appeared on the surface of the material following laser irradiation below the ablation threshold. These structures affect material properties for desired applications. On the other hands, the size and the shape of these structures depend on material properties and irradiation parameters. Here, the changes in the surface morphology of a polyethersulphone membrane following KrF laser irradiation below the ablation threshold and with different number of pulses and repetition rates are investigated. The effect of these structures on polymer hydrophilicity, which is an important parameter for medical applications, was also investigated.

Keywords: KrF Laser, Laser interaction, Polyethersulfone membrane

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-10]

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱-مقدمه

پلیمرها از جمله مواد بسیار مورد استفاده در صنایع مختلف بویژه پزشکی هستند. با این وجود در بسیاری از کاربردها، ایجاد تغییرات مورفولوژی و شیمیایی روی سطح باعث بهبود خواص پلیمر، در کاربرد مورد نظر می‌شود. از طرف دیگر تابش‌دهی با لیزر یکی از روش‌های مهم در اصلاح خواص مواد مختلف از جمله پلیمرها به‌شمار می‌رود. به دنبال تابش‌دهی، ساختارهای مختلف در ابعاد میکرو و نانو بر روی سطح شکل می‌گیرد که اندازه و شکل آن‌ها به پارامترهای تابش بستگی دارد. به عنوان مثال، تحقیقات انجام‌شده در جهت اصلاح آبدوستی و خواص سطحی پلیمر با استفاده از لیزر نشان می‌دهد که بعد از تابش‌دهی، تغییرات فیزیکی، شیمیایی و مورفولوژی صورت گرفته بر روی سطح در چسبندگی، جهت‌گیری و رشد سلول‌های حیاتی در زیست‌سازگاری موثر بوده و باعث تغییر در خواص پلیمر (مانند آبدوستی) می‌شود[۱و۳].

پلیمر پلی‌اترسولفون از پلیمرهای بسیار مورد استفاده در صنایع مختلف و پزشکی است. غشاءهای ساخته شده از این پلیمر در فرایند همودیالیز بیماران کلیوی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با وجود استفاده فراوان، بهبود ویژگی‌های سطح پلیمر نقش بسزایی در کارایی آن در صنایع پزشکی دارد. ایجاد تغییرات مختلف شیمیایی(شامل ایجاد گروه‌های مختلف قطبی روی سطح و افزایش آبدوستی) و مورفولوژی (شامل ایجاد ساختارهای مختلف در ابعاد میکرو و نانو و نیز تغییرات در چگالی و اندازه خلل و فرج) می‌تواند باعث بهبود عملکرد این غشاء در کاربردهای جداسازی، کشت سلول و... شود. تحقیقات انجام گرفته روی فیلم پلی‌اترسولفون نشان داده است که تابش‌دهی با لیزر KrF با شاریدگی زیر آستانه کندگی منجر به بهینه نتیجه در بهبود خواص سطح این پلیمر در کاربردهای پزشکی می‌شود[۱]. به همین دلیل و از آنجا که این ماده غالباً به صورت غشاء پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد، این مقاله به بررسی تغییرات مورفولوژی و آبدوستی روی سطح غشاء پلی‌اترسولفون بعد از تابش‌دهی با لیزر KrF در نرخ تکرار و تعداد پالس‌های مختلف در شاریدگی زیر آستانه‌ی کندگی می‌پردازد. همچنین اثر افزودن PVP در برهم‌کنش، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲-آزمایش

۲-۱-مواد

در این آزمایش از پلیمر پایه پلی‌اترسولفون (PES)، پلیمر افزودنی پلی‌وینیل‌پیرولیدون(PVP) و دی‌متیل‌استامید (DMAC) به عنوان حلال پلیمر استفاده شد.

۲-۲-چیدمان آزمایش

لیزر اگزایمر(KrF) با طول موج ۲۴۸ nm و پهنای پالس ۲۵ ns به منظور تابش‌دهی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. روزنه‌ای دایروی با قطر ۱ cm در خروجی لیزر قرار داده شد تا قسمت تقریبا یکنواخت از باریکه پرتو را جدا کند. انرژی لیزر در محل نمونه با استفاده از ژول‌متر اندازه-گیری و شاریدگی با تقسیم انرژی بر مساحت لکه بدست آمد.

۲-۳- اندازه‌گیری

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) به منظور بررسی تغییرات مورفولوژی بر روی سطح و ریزساختارها، همچنین از روش اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیکی برای بررسی آبدوستی سطح استفاده شده است.

۳-نتایج و بحث

شاریدگی آستانه کندگی فیلم پلی‌اترسولفون با لیزر KrF حدود $35\ mJ/cm^2$ است[۱]. بنابراین برای بررسی اثرات لیزر روی غشاء زیر آستانه کندگی، غشاء در شاریدگی حدود $15\ mJ/cm^2$ (به اندازه کافی زیر آستانه کندگی) و تعداد پالس و نرخ تکرار متفاوت تحت تابش قرار گرفت.

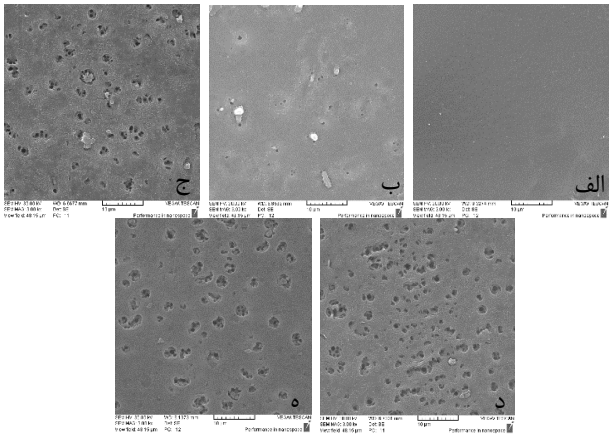
۳-۱-اثر تعداد پالس

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه قبل و بعد از تابش با تعداد ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۵۰۰۰ پالس و نرخ تکرار ۵ Hz را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود سطح نمونه قبل از تابش عاری از هرگونه تخلخل است. با شروع تابش‌دهی و افزایش تعداد پالس حفره‌هایی روی سطح ایجاد می‌شود. تعداد حفره‌ها به تعداد پالس بستگی

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-10]

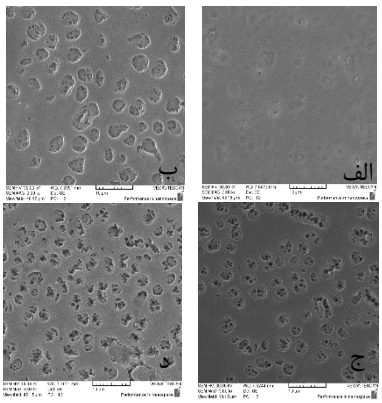
داشته و با افزایش تعداد پالس افزایش می‌یابد. اندازه حفره‌ها نیز با تعداد پالس‌ها متغیر بوده و در ابعاد کمتر از ۵ میکرون است.



شکل۱: تصویر SEM تخلخل‌های ایجاد شده با نرخ تکرار ۵ هرتز الف) قبل از تابش و درتعداد پالس‌های ب) ۱۰۰۰ ج) ۲۰۰۰ د) ۳۰۰۰ ه) ۵۰۰۰ (مقیاس ۱۰ میکرون)

۳-۲- اثر نرخ تکرار

به منظور بررسی بیشتر علل و نحوه تغییرات در اثر تابش و عوامل موثر بر آن، نمونه‌ها با همان تعداد پالس اما با نرخ تکرار ۵۰ Hz مورد تابش قرار داده شدند. شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های تابش‌داده شده با نرخ تکرار ۵۰ Hz را نشان می‌دهد.



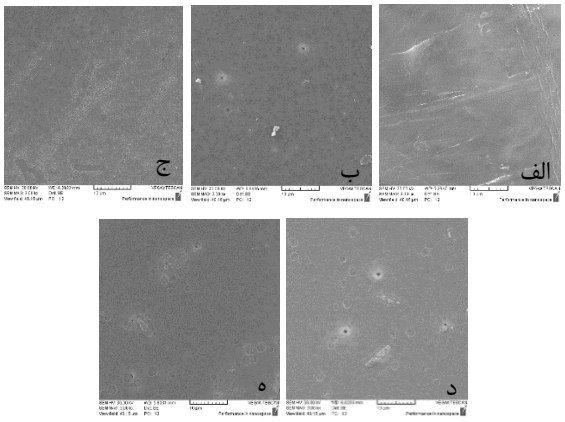
شکل۲: تصویر SEM تخلخل‌های ایجاد شده بعد از تابش با نرخ تکرار ۵۰ هرتزدرتعداد پالس‌های الف) ۱۰۰۰ ب) ۲۰۰۰ ج) ۳۰۰۰ د) ۵۰۰۰ (مقیاس ۱۰ میکرون)

به وضوح افزایش نرخ تکرار منجر به افزایش اندازه حفره‌ها و چگالی تعداد آن‌ها شده است، که در ادامه به بحث در مورد آن پرداخته می‌شود.

۳-۳-اثر افزودنPVP

تحقیق در زمینه اثر ساختار غشاء در نحوه برهم‌کنش با لیزر و ایجاد تغییرات از دیگر مواردی است که انجام شد.

یکی از روش‌های تغییر شرایط در ساخت و نیز ساختار غشاء، استفاده از مواد افزودنی در غشاء می‌باشد که باتوجه به نوع پلیمر مورد استفاده و نیز کاربرد مورد نظر متفاوت است. یکی از مواد افزودنی در ساخت غشاء بر پایه پلی‌اترسولفون پلیمر پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) است که علاوه بر حفره‌زایی در ساختار غشاء باعث افزایش خواص آبدوستی آن می‌شود[۲]. بنابراین اثر این افزودنی در نحوه برهم‌کنش و تغییرات مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه قبل و بعد از تابش با تعداد ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۵۰۰۰ پالس و نرخ تکرار ۵۰ Hz را نشان می‌دهد. سطح نمونه قبل از تابش کاملاً یکنواخت و بدون حفره است. تفاوتی که در اینجا مشاهده می‌شود این است که با افزودن PVP و به دنبال آن استحکام پیوندهای موجود در سطح، حفره‌ها با چگالی تعداد بسیار کم و در تعداد پالس بیشتری نسبت به نمونه خالص ایجاد می‌شوند.



شکل۳: تصویر SEM تخلخل‌های ایجاد شده بعد از تابش نمونه حاوی۱۲٪ PVP با نرخ تکرار۵۰ هرتز الف) قبل از تابش‌دهی، بعد از تابش‌دهی با تعداد پالس‌های ب) ۱۰۰۰ ج) ۲۰۰۰ د) ۳۰۰۰ ه) ۵۰۰۰ (مقیاس ۱۰ میکرون)

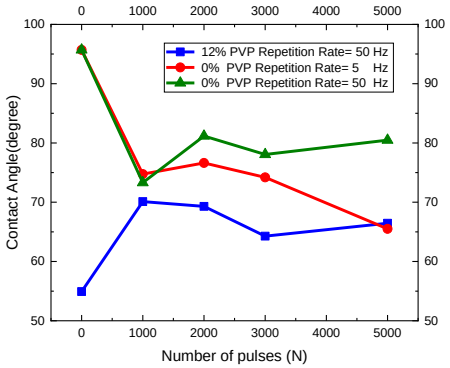
۳-۴- تغییرات زاویه‌ی تماس قطره آب روی سطح

شکل نمودار زاویه تماس قطره آب برای نمونه خالص و نمونه حاوی PVP قبل و بعد از تابش با نرخ تکرار ۵ و ۵۰ هرتز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-10]

است تابش در نمونه حاوی PVP باعث افزایش و در نمونه خالص باعث کاهش زاویه تماس شده است. این روال با افزایش تعداد پالس در نرخ تکرار ۵۰ Hz تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرده اما در نرخ تکرار ۵ Hz حدود ۱۰ درجه کاهش یافته است.



شکل۴: نمودار زاویه تماس برحسب تعداد پالس در نرخ تکرار ۵ و۵۰ هرتز

۴-بحث و نتیجه‌گیری

تعداد و ابعاد حفره‌ها علاوه بر پارامترهای تابش، به ساختار غشاء نیز بستگی دارد. غشاء مورد استفاده از نوع غشاءهای نامتقارن است که دارای ساختار متخلخل به عنوان پایه و یک پوسته نازک میکرونی روی سطح است. با افزودن PVP علاوه بر افزایش چگالی حفره‌ها در ساختار میانی غشاء، پوسته روی سطح به صورت لایه‌ای ترکیبی از PVP و PES شکل می‌گیرد. این مسئله کاملاً در نحوه برهم‌کنش با لیزر موثر است. از طرفی مشاهده دقیق سطح نمونه با میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد که به دلیل وجود حفره‌ها زیر سطح و نیز نحوه ساخت غشاء، ضخامت پوسته رویی در تمام سطح غشاء یکسان نیست. تابش در نواحی از پوسته که روی حفره‌ها قرار دارد باعث حذف پوسته و نمایان شدن حفره‌ها شده و در نواحی دیگر ساختارهای نانومتری ایجاد می‌شود(که البته در این مقاله به آن پرداخته نمی‌شود). اما توجیه این مطلب که چرا با وجود تابش‌دهی زیر آستانه کندگی پوسته حذف می‌شود را می‌توان به دو صورت توضیح داد. اول اینکه با افزایش تعداد پالس و نرخ تکرار، شاریدگی آستانه کندگی کاهش یافته و در نتیجه پوسته بویژه در نواحی با ضخامت کمتر (روی حفره‌ها) در اثر تابش تعداد پالس‌های زیاد کنده می‌شود. اما دلیل دیگر آزاد شدن تنش‌های ایجاد شده در پوسته‌ی سطحی حین فرایند ساخت در اثر تابش است[۵]. پوسته هنگام فرایند ساخت کشیده می‌شود؛ این مسئله باعث ایجاد تنش و نازک شدن پوسته در نواحی روی حفره‌ها می‌شود. تابش لیزر بویژه در نرخ تکرار بالا باعث آزاد شدن تنش‌ها و گسستگی پوسته در نواحی کشیده شده در بالای حفره‌ها می‌شود.

درنتیجه تابش‌دهی سطح غشاء پلیمر PES با لیزر اگزایمر KrF در شاریدگی زیر آستانه کندگی، تخلخل‌هایی را بر روی سطح ایجاد کرده که چگالی تعداد آن‌ها با افزایش تعداد پالس افزایش یافته است. همچنین افزایش تعداد پالس و نرخ تکرار موجب کاهش ضخامت لایه رویی نمونه و مشاهده حفره‌های موجود در لایه‌های زیرین شده است، افزودنPVP منجر به استحکام پیوندهای موجود در سطح شده بنابراین از تعداد حفره‌ها بعد از تابش‌دهی کاسته شده است. تابش نمونه‌های حاوی PVP برخلاف نمونه‌های خالص باعث افزایش زاویه تماس قطره آب روی سطح می‌شود.

مراجع

[۱] پازکیان، هدیه، "برهمکنش لیزر با فیلم پلی اتر سولفون، مکانیسم‌ها و اثر لیزر روی زیست سازگاری و خون سازگاری آن"، رساله دکتری فیزیک اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۹۰

[۲] سید احمد ابرقویی، جلال برزین، احمد جمشیدی، محمدتقی خراسانی،"غشاهای همودیالیز ساخته شده از پلی‌اترسلفون، اصلاح سطح توسط پلاسمای اکسیژن و دی اکسیدکربن و ارزیابی غشاءها" ، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، کنفرانس مهندسی پزشکی ایران، ۱۳۸۶

[۳] هاشمی‌پناه مهرآبادی، عادله،"بررسی برهم‌کنش لیزر XeCl با غشاء پلی‌اترسولفون"، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۹۳

[4] M.T. Khorasani, H. Mirzadeh, P.G. Sammes, “Laser induced surface modification of Polydimethylsioxane as a super-hydrophobic material”, Radiat. Phys. Chem, Vol.47 pp. (1996)

[5]Thomas Bahners and Eckhard Schollmeyer. “Morphological changes of the surface structure of polymers due to excimer laser radiation”, Schollmeyer, J. Phys. 66. (1989)

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-10]