بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

بررسی مورفولوژی و خواص سطحی غشای پلی کربنات تحت پرتودهی با لیزر ArF

علی پوراکبر صفار[۱و۴]، بابک ژاله[۲] و پرویز پروین[۳]
[۱] گروه فیزیک و باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران
[۲] گروه فیزیک، دانشگاه بوعلی سینا، همدان
[۳] گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران
[۴] آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات صنایع انفورماتیک، تهران

چکیده - در این مقاله غشاهای پلی کربنات با منافذ ۱۰۰ نانومتری به وسیله لیزر اگزایمر با طول موج nm ۱۹۳، در نرخ تکرار Hz ۱ و انرژی تپ mj/pulse ۶۰ از ۲ تا ۲۰ پالس تحت پرتودهی قرار گرفته اند. آنالیز و مشخصه یابی قبل و پس از پرتودهی با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به همراه آنالیز زبری سطح، میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)، طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ (FTIR) و میزان شار آب عبوری (Water Flux) به روش جریان عمود بر سطح انجام شده است. مطابق نتایج، پرتودهی لیزری بدون ایجاد تغییر در باندهای شیمیایی، مشخصات سطحی غشا را بهبود بخشیده است.

کلید واژه- طیف سنجی، غشای پلی کربنات، لیزر اگزایمر، میکروسکوپ اتمی، میکروسکوپ الکترونی

Morphological and surface properties investigation of polycarbonate membrane treated by ArF laser

Ali Pourakbar Saffar[1,4], Babak Jaleh[2] and Parviz Parvin[3]
[1]Physics Department, Islamic Azad University Central Tehran Branch, and Young Researchers Club & Elites, Tehran-Iran
[2]Physics Department, Bu-Ali Sina University, Hamedan-Iran.
[3]Physics Department, Amirkabir University of Technology, Tehran-Iran
[4]Laser Laboratory, Research center of Informatics Industries, Tehran

Abstract- In this work, polycarbonate membranes with 100 nm pore size were exposed by 193 nm ArF excimer laser, at 1 Hz pulse repetition rate with 60 mJ/pulse energy at 2- 20 pulses. Characterization and analysis techniques viz. Atomic force microscopy (AFM) with roughness analysis, Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR), Water Flux measurement was performed. According to the results, the laser irradiation without changing the chemical bonds has modified membrane surface properties.

Keywords: AFM, Excimer Laser, Polycarbonate membrane, SEM, Spectroscopy

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

۱- مقدمه

در میان روش های به کار گرفته شده برای آنالیز مواد، با استفاده از روش های میکروسکوپی تصاویری با بزرگنمایی بسیار بالا از ماده بدست می آید. یک غشاء دارای ساختاری نازک، مسطح و دو وجهی است که دو فاز را ازیکدیگر جدا نموده و تحت تاثیر اختلاف پتانسیل شیمیایی عبور بعضی از ترکیبات موجود در محلول را از روی سطح غشا محدود می کند. حال اگر فرآیند جداسازی در یک فاز مایع ، تحت تاثیر اختلاف فشار کنترل شود به آن فیلتراسیون غشایی گفته می شود. مواد پلیمری که به عنوان غشاهای آلی برای فیلتراسیون به کار برده می شوند بیشتر از نوع پلیمرهای آب دوست می باشند. از این جمله می توان پلی کربنات(PC)، سلولز استات(CA)، پلی سولفون(PS)، پلی آمید(PA)، پلی ایمید(PI) را نام برد. از مهم ترین کاربرهای این غشاها با اندازه منافذ مختلف در محدوده نانومتر و میکرومتر می توان به نانوفیلتراسیون، تجزیه و جداسازی دقیق ذرات ریز، فیلتراسیون ویروس و سیالات بیولوژیکی و در صنعت تصفیه آب و پساب اشاره نمود. در بررسی مورفولوژی سطح غشاها به پارامترهایی مثل اندازه منافذ و چگونگی توزیع آنها، زبری سطح ، آب دوستی و خواص رطوبتی و ساختار شیمیایی برای مشخصه یابی عملکرد غشا نیاز می باشد. برای بررسی مورفولوژی، اندازه گیری میزان تخلخل و اندازه منافذ و توزیع آنها می توان از میکروسکوپ های الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) که برای بدست آوردن اطلاعاتی در مورد زبری سطح و پدیده انسداد غشا مفید است استفاده نمود[۱-۲]. برای بهبود نرخ شارش غشاهای پلیمری از فناوری اصلاح سطح استفاده می شود که می توان در این میان به اصلاح شیمیایی، پلاسما، اشعه یونی و فوتوپلیمریزاسیون اشاره نمود. یکی از انواع فناوری اصلاح که بر اساس تابش درمحدوده فرابنفش انجام می شود فرایند فوتوپلیمریزاسیون می باشد. در این بین می توان لامپ های UV، لیزرهای اگزایمر، لیزر Nd:YAG و لیزرهایی که در محدوده طول موجی بین ۱۰۰ تا nm ۴۰۰ فعال هستند را به کار برد. پس از اصلاح سطح غشاها از روشهای طیف سنجی گوناگونی مثل طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) برای شناخت ساختار جدید و مقایسه آن با ساختار اولیه غشا قبل از اصلاح استفاده می کنند.[۳-۷]. ساده ترین آزمایش برای شناخت ویژگی های مربوط به عملکرد غشا، تعیین نفوذپذیری غشا با آب خالص است. برای محاسبه شار آب غشاهای پلیمری به روش جریان عمود بر سطح غشا ، از آب مقطر به عنوان یک ماده یا حجم نفوذ کننده و ماده خوراک تحت فشارهای موثر مختلفی استفاده شده است[۸].

۲- روش آزمایش

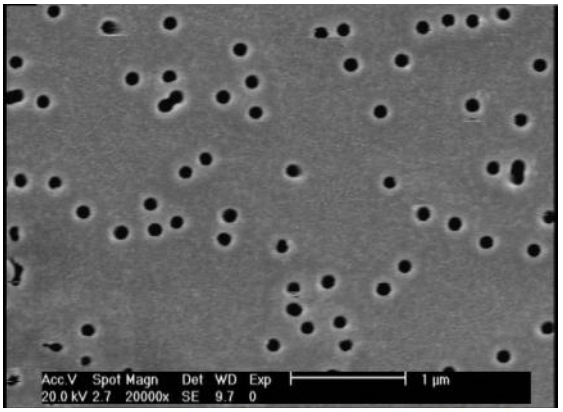
غشای پلی کربنات در این آزمایش با متوسط اندازه منافذ ۱۰۰nm، با ضخامت ۱۰μm و به شکل دایره ای به قطر ۴۷ mm می باشد. لیزر اگزایمر آرگون فلوراید (Lambda Physik, LPX210) با طول موج ۱۹۳ nm، با انرژی تپ ۶۰ mj/pulse، طول پالس ۱۰ns و نرخ تکرار پالس ۱Hz و ابعاد بیم $1/8 \times 0/5$ cm^2 به عنوان یک منبع فرابنفش همدوس استفاده شده است. مورفولوژی غشا با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (Nanowizard, JPK,Germany) و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (Philips-XL30) بررسی شده است. چون سطوح پلیمری رسانایی الکتریکی ندارند، قبل از تصویربرداری SEM یک لایه ۱۰ تا ۱۵ nm طلا با پوشش دهنده پرتابی روی غشاء روکش شده تا بار الکتروستاتیک به واسطه اشعه الکترونی از سطح برداشته شود. طیف تمامی نمونه ها با استفاده از طیف سنج (BRUKER-EQUINOX 55) در محدوده طول موج ۶۰۰ تا $۴۰۰۰ cm^{-1}$ ثبت شده است. برای محاسبه شار آب به روش (Dead-End) تحت فشارهای موثر گاز نیتروژن از ۵۰ تا kPa ۲۵۰ در بازه های زمانی ۲ دقیقه استفاده شده است.

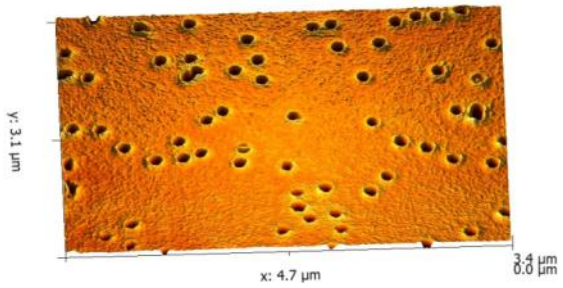
۳- بحث و نتایج

در اثر پرتودهی (مطابق شکل ۱) توسط لیزر اگزایمر میکرو ساختارهای حاصل از کندگی (Ablation) پدیدار شده و با افزایش تعداد پالس لیزری به صورت لایه لایه روی هم قرار گرفته و سطح اصلی غشا را پوشانده، منافذ را تنگ تر و یا به طور کامل پر می کنند.

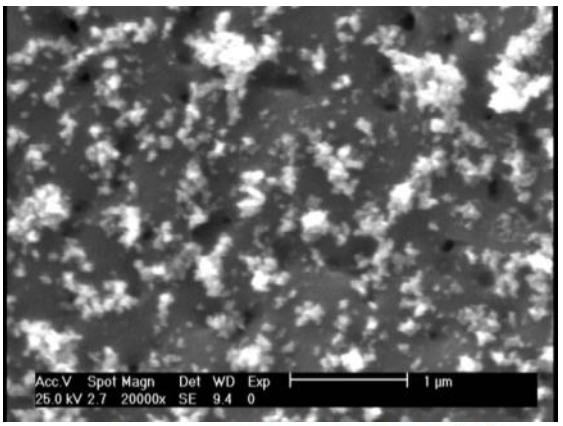
[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

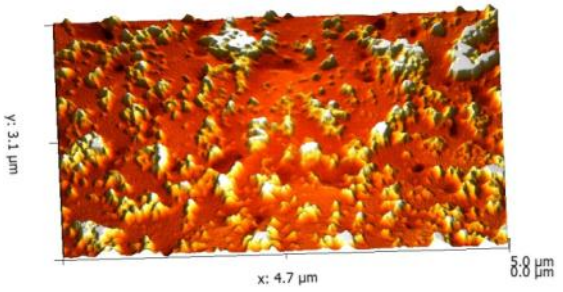
متوسط اندازه منافذ در غشای مرجع ۱۰۴/۲ nm و در غشایی که با ۲۰ پالس مورد پرتودهی قرار گرفته است تا اندازه ۶۹ nm کاهش را نشان می دهد. زبری سطحی با استفاده از میکروگراف های AFM و به وسیله دو پارامتر یعنی زبری ریشه میانگین مربعی R_{rms} و زبری میانگین R_a اندازه گیری شده است.



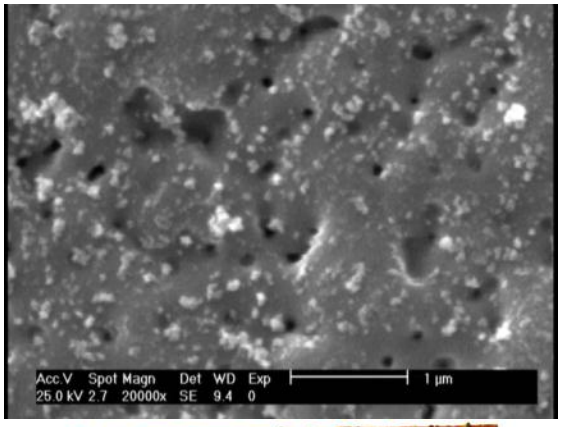


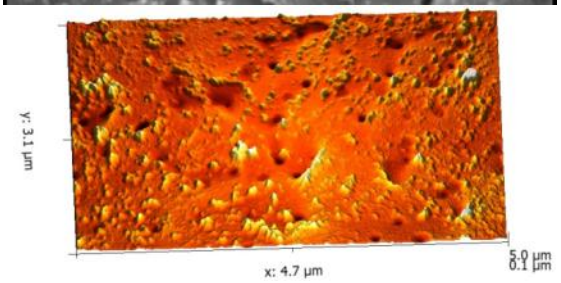
الف)





ب)





ج)

شکل ۱. میکرو گراف های SEM و AFM غشای پلی کربنات الف) غشای مرجع، ب)پرتودهی با ۱۰ ، ج) ۲۰ پالس

جدول ۱ نتایج زبری سطحی را برای سطح مقطع های غشاهای مرجع و پرتودهی شده به ابعاد $4.7 \times 3.1\ \mu m^2$ از تصاویر میکروسکوپ اتمی نشان می دهد. برای محاسبه توزیع اندازه منافذ و چگالی منافذ (تعداد منافذ در واحد سطح) در غشاها می توان از بخش های تاریک در تصویر و پروفیل خطوط ذخیره شده دیجیتالی AFM استفاده نمود.

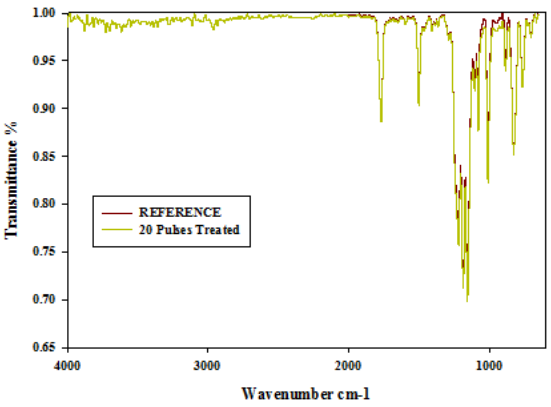
جدول ۱. مشخصه های غشا قبل و پس از پرتو دهی

تعداد پالس	۰	۲	۵	۸	۱۰	۲۰
شار J/cm^2	۰	۰/۱۳۴	/۳۳۵ ۰	/۵۳۶ ۰	/۶۷ ۰	/۳۴ ۱
چگالی منافذ	۷	۴	۳	۲	۱	۱
$R_{a\ (nm)}$	۲۴۰	۶۵۵	۵۶۲	۷۱۹	۷۵۱	۳۷ ۷
$R_{rms\ (nm)}$	۴۲۵	۸۲۸	۷۲۹	۹۲۶	۹۴۱	۵۲۹

شکل ۲ طیف FTIR نمونه مرجع و پرتودهی شده با ۲۰ پالس را برای غشای پلی کربنات نشان می دهد که تفاوت

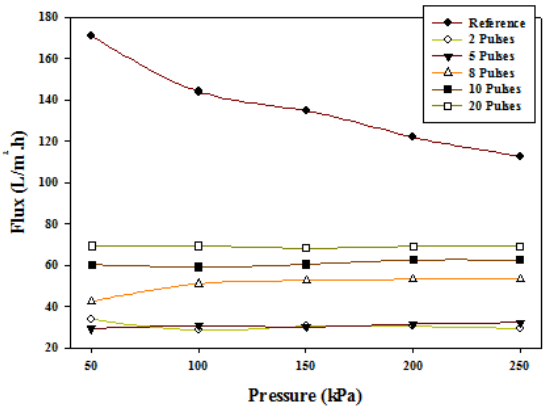
[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

محسوسی در طیف قبل و پس از پرتودهی به وجود نیامده است. برای غشای پلی کربنات، پیک های موجود در طیف از جمله پیک در $۱۰۱۲cm^{-1}$ برای ارتعاش باند C-O-C، در۱۵۰۲ و$۱۶۰۰cm^{-1}$ برای ارتعاش C=C، در$۱۷۷۰cm^{-1}$ برای ارتعاش C=O، در $۲۹۶۱\ cm^{-1}$ برای ارتعاش CH_3- و در حدود$۳۵۳۰\ cm^{-1}$ برای O-H می باشند.



شکل ۲. طیف نشری FTIR غشای پلی کربنات قبل و پس از پرتودهی با لیزر اگزایمر

برای محاسبه شار آب عبوری، غشای مرجع با افزایش فشار مقدار شار کاهش می یابد اما برای غشاهای پرتودهی شده به طور کل مقدار شار عبوری کاهش پیدا کرده است.



شکل ۳. میزان شار آب غشای پلی کربنات برحسب فشار در تعداد پالس های لیزری مختلف

دلیل بالاتر بودن میزان شار آب در غشای مرجع مطابق (شکل ۳) به این خاطر است که فشار وارد بر آن موجب جمع شدگی منافذ شده است. اما در نمونه هایی که مورد پرتودهی قرار گرفتند با افزایش فشار، شار تغییرات ناچیزی داشته است، که ناشی از اتصال شبکه ای پرتودهی لیزری است و در نتیجه آن در جمع شدگی منافذ تغییری ایجاد نشده و به عبارتی غشا به یک پایداری مکانیکی رسیده است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج‌حاصل از میکروگراف های SEM و AFM، کاهش اندازه منافذ غشا را در نمونه های پرتودهی شده نشان می دهد. همچنین غشاهای پرتودهی شده بدون ایجاد تغییر در ساختار و گروه های شیمیایی به یک پایداری مکانیکی در برابر شار آب عبوری رسیده است.

مراجع

[1] Khulbe, K.C., et al, Synthetic polymeric membrane, Series, Springer Laboratory, 2008.

[2] Pourakbar Saffar, A., ArF excimer laser effect investigation on Cellulose Acetate and Polycarbonate membrane filters, MSc thesis, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Sep 2009.

[3] Jaleh, B., Parvin, P., Wanichapichart, P., Pourakbar Saffar, A., Reyhani, A., "Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O_2 plasma" , *Applied Surface Science*, Volume 257, 1655-1659, 2010.

[4] Jaleh, B., Parvin, P., Sheikh, N., Ziaie, F., Haghshenas, M., bozorg, L., "Evaluation of physico-chemical properties of electron beam-irradiated polycarbonate film", *Radiation. Phys.Chem.*76, 1415-1420, 2007.

[5] Jaleh, B., Parvin, P., "Hydrophilicity and morphological investigation of polycarbonate irradiated by ArF excimer laser", *Nuclear Instrument & Meth B*, 265, 330-333, 2007.

[6] Tiaw, K.S., Goh, S.W., Hong, M., Wang, Z., "Laser surface modification of poly(ε- caprolactone) (PLC) membrane for tissue engineering applications", *Biomaterial*. 26, 763-769, 2005.

[7] Wisniewski, M., Sionkowska, A., Kaczmarek, H., "The Influence of KrF Excimer Laser irradiation on the surface of collagen and collagen/PVP films", *International Journal of Photoenergy*, 1–7, 2006.

[8] Wanichapichart, P., Taweepreeda, W., Choomgan, P., Yu, L.D., "Argon and Nitrogen beams influencing permeate fluxes and microbial growth", *Radiat. Phys Chem*. 79, 214-218, 2010.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]