

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

Laserowe modyfikowanie materiałów polimerowych

Cz. II. REAKCJE INDUKOWANE ŚWIATŁEM LASEROWYM^{**)}

Streszczenie — Na podstawie literatury omówiono najistotniejsze procesy zachodzące pod wpływem energii promieniowania laserowego w warstwie wierzchniej (WW) materiałów polimerowych. Przedstawiono fizyczny mechanizm powstawania rodników w kilku typowych polimerach termoplastycznych a także podstawowe reakcje utleniania WW. Opisano zasadę inicjowanego laserem fotosieciowania i fotopolimeryzacji, również w obecności fotoinicjatorów. Scharakteryzowano pod względem kinetycznym proces generowania ciepła w WW napromienianego materiału polimerowego oraz związaną z tym zjawiskiem dyfuzję ciepła a także zmiany temperatury następujące w toku modyfikacji przebiegającej poniżej progu ablacji.

Słowa kluczowe: promieniowanie laserowe, materiały polimerowe, warstwa wierzchnia, modyfikacja.

LASER MODIFICATION OF POLYMERIC MATERIALS. PART II. CHEMICAL REACTIONS INDUCED BY LASER BEAM

Summary — The most important processes going in the surface layer (WW) of polymeric materials under the influence of laser beam energy (Fig. 1, Table 1 and 2) were discussed on the basis of literature data. Physical mechanism of formation of the radicals in some typical thermoplastic polymers has been presented (Scheme A) as well as the basic reactions of WW layer oxidation. The rules of photocrosslinking and photopolymerization initiated with laser beam, also in the presence of photoinitiators (Scheme B and C), were described. The process of heat generation in WW of irradiated polymer material and accompanied heat diffusion as well as temperature changes during modification going below the ablation threshold were characterized from the kinetic point of view.

Key words: laser radiation, polymeric materials, surface layer, modification.

PROMIENIOWANIE LASEROWE JAKO ŹRÓDŁO POWSTAWANIA WOLNYCH RODNIKÓW W POLIMERACH

Przemiany chemiczne zachodzące w materiale pod wpływem promieniowania jonizującego obejmuje pojęcie radiolizy.

Badania procesów radiolizy polimerów umożliwiły wyjaśnienie mechanizmu powstawania w nich wolnych rodników na skutek działania klasycznych źródeł pro-

^{*)} e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

^{**)} Cz. I — por. *Polimery* 2007, 52, nr 4.

mieniowania jonizującego takiego jak promieniowanie gamma lub elektronowe.

Fotony promieniowania laserowego na ogół nie mają jednak tak znacznej energii (>10 eV), aby produkty ich oddziaływania z polimerami miały budowę zbliżoną do budowy produktów typowej radiolizy [1]. Wprawdzie lasery ekscymerowe emitują wiązki promieniowania o stosunkowo dużej mocy (tabela 1), ale i one nie powodują pęknięcia niektórych wiązań chemicznych (tabela 2).

T a b e l a 1. Energia fotonów emitowanych przez różne rodzaje laserów

T a b l e 1. Energies of photons emitted by various types lasers

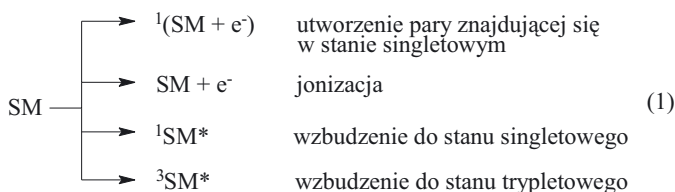
Rodzaj lasera	Energia fotonu, eV
ArF	6,4
KrF	5,0
XeCl	4,1

T a b e l a 2. Energia niektórych wiązań chemicznych występujących w polimerach [3]

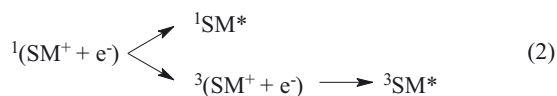
T a b l e 2. Energies of some chemical bonds occurring in polymers [3]

Rodzaj wiązania	Energia wiązania, eV
C-Cl	3,43
C-H	4,77—4,81
C-N	2,99—3,25
C-O	3,69—3,95
C=O	7,50
C-C	3,60—3,68
C=C	6,33—6,55

Absorpcja promieniowania laserowego przez segment makrocząsteczki (SM) polimeru może prowadzić do następujących przemian powodujących modyfikacje jego warstwy wierzchniej (WW) [2, 3]:



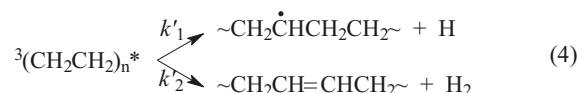
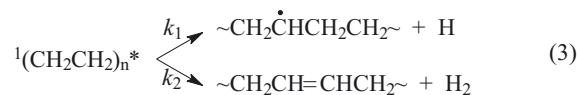
W parze ${}^1(\text{SM}^+ + e^-)$ jest możliwa także relaksacja spinu:



W przypadku oddziaływania na makrocząsteczkę fotonów światła laserowego o energii mniejszej niż energia jonizacji, jedyna droga transformacji fotochemicznej napromienianego SM polega na relaksacji ze wzbudzonych stanów singletowych. Wraz ze wzrostem energii

fotonów zwiększa się liczba wzbudzonych stanów trypletowych segmentów makrocząsteczek.

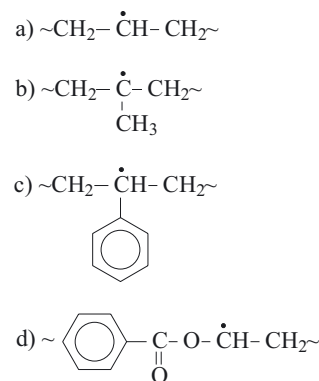
W odniesieniu do wzbudzonych stanów singletowych dominuje eliminacja wodoru cząsteczkowego (H_2), podczas gdy w przypadku stanów trypletowych (wzbudzonych wyższą energią fotonów) zwiększa się udział eliminacji wodoru atomowego (H), związanej z tworzeniem się wolnych rodników. Równania (3) i (4) przedstawiają przebieg tych procesów na przykładzie PE:



Stała k_2 szybkości reakcji wzbudzonego stanu singletowego segmentu makrocząsteczki ${}^1\text{SM}^*$ polietylenu jest znacznie większa, niż stała k_1 ($k_2 \gg k_1$), a stała k'_2 szybkości reakcji segmentu makrocząsteczki wzbudzonego do stanu trypletowego ${}^3\text{SM}^*$ jest znacznie mniejsza niż stała k'_1 ($k'_2 \ll k'_1$).

W przypadku polimerów rozgałęzionych duży wpływ na zmiany zachodzące w WW napromienianych materiałów może wywierać także pęknięcie wiązań C-C prowadzące do tworzenia się oligomerów i produktów małowcząsteczkowych.

Badania metodą spektroskopii rezonansu paramagnetycznego (EPR) pozwoliły na stwierdzenie, że bezpromienista dezaktywacja wzbudzonych stanów trypletowych generowanych przez promieniowanie laserowe jest główną przyczyną pęknięcia wiązań C-H oraz powstawania rozmaitych wolnych rodników (schemat A) [2].



Schemat A. Typowe rodniki tworzące się w polimerach pod wpływem promieniowania laserowego: a) PE, b) PP, c) PS, d) PET

Scheme A. Typical radicals formed under the influence of laser beam in the following polymers: a) PE, b) PP, c) PS, d) PET

Punktem wyjścia do opisu zmian fotochemicznych zachodzących w materiale polimerowym pod wpływem promieniowania laserowego jest prosta reakcja [4]:



gdzie: A — cząsteczka materiału pierwotnego, B — produkt reakcji fotochemicznej, $h\nu$ — energia fotonu.

Kinetyka tej fotochemicznej reakcji przebiegającej w czasie t może być przedstawiona w następujący sposób:

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = -\frac{\eta_A \sigma_A}{h\nu} N_A I \quad (6)$$

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I \quad (7)$$

$$\alpha = \sigma_A N_A + \sigma_B N_B \quad (8)$$

$$N_A + N_B = N_0 \quad (9)$$

gdzie: N_A — liczba cząsteczek substratu (A) reakcji w jednostce objętości, N_B — liczba cząsteczek produktu (B) reakcji w jednostce objętości, I — natężenie promieniowania laserowego, η_A — prawdopodobieństwo transformacji cząsteczki A w B , σ_A , σ_B — przekrój czynny napromienianego materiału, przez który następuje absorpcja promieniowania laserowego (odpowiednio cząsteczek substratu i produktu reakcji) będący miarą właściwości absorpcyjnych cząsteczek, z — kierunek propagacji promieniowania laserowego, N_0 — sumaryczna liczba cząsteczek substratu i produktu reakcji, α — współczynnik absorpcji promieniowania laserowego.

Zawartość względna (K_B , rozumiana jako stosunek N_B/N_0) cząsteczek produktu B reakcji, powstałych w wyniku napromieniania materiału polimerowego wiązką lasera, zależy od energii fotonów i energii impulsów lasera (E_j) działającej na jednostkę powierzchni modyfikowanego materiału a także od liczby tych impulsów. W najprostszym przypadku zależność K_B fotoreakcji przebiegającej w WW wskutek kolejno następujących po sobie N impulsów lasera od wartości N może być opisana równaniem [5]:

$$K_B = 1 - \exp(-\sigma E_j N) \quad (10)$$

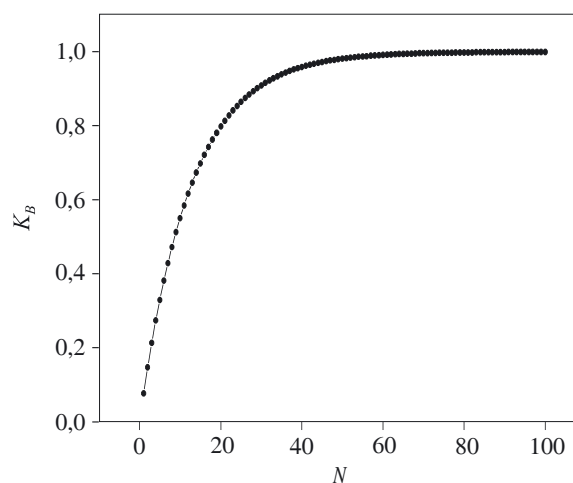
Graficzną postać takiej zależności, ustaloną doświadczalnie w odniesieniu do polimerów domieszkowanych fotoinicjatorami, ilustruje rys. 1.

Interesujących wyników dostarcza pomiar fotoluminescencji PMMA domieszkowanego jodonaftalenem a następnie poddanego działaniu różnej liczby impulsów promieniowania laserowego o rozmaitej wartości E_j i dobranej tak, aby całkowita dawka energii napromienienia była stała.

Stwierdzono, że zastosowanie mniejszych wartości E_j powoduje poszerzenie linii spektralnych i zwiększenie K_B w fotoreakcji. Podobnych zależności można się spodziewać również w przypadku chromoforów stanowiących część łańcucha polimerowego [5].

Widmo fotoluminescencji w bliskim nadfiolecie PS naświetlonego laserem KrF o długości fali światła

248 nm zawiera pasmo emisyjne 320 nm. Pasma to jest przypisane ekscymerowej emisji bocznej grupy fenylowej. Pod wpływem naświetlania kolejnymi impulsami światła laserowego, intensywność tego charakterystycznego pasma emisyjnego znacznie maleje w wyniku rozpadu PS na rodniki benzyłowe i/lub fenyłowe. Jednocześnie rośnie intensywność pasma emisyjnego 440 nm, co świadczy o tym, że degradacja PS przebiega do struktur polienowych [5].



Rys. 1. Zależność zawartości względnej (K_B) fotoproduktu B od liczby (N) impulsów lasera [5]

Fig. 1. Relative content (K_B) of photoproduct B versus number (N) of laser pulses [5]

W procesie modyfikowania WW materiałów polimerowych istotne znaczenie ma również czas trwania impulsu laserowego. Termiczne rozproszenie energii fali świetlnej maleje wraz z przedłużaniem czasu trwania impulsu. Zjawisko to ogranicza ruchliwość powstających rodników i zmniejsza zawartość względną cząsteczek produktu fotoreakcji. Impulsy o krótkim czasie trwania zwiększają prawdopodobieństwo absorpcji wielofotonowej.

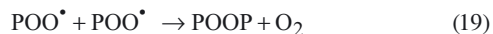
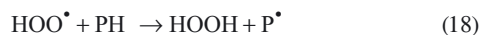
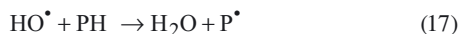
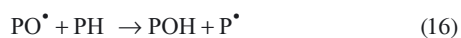
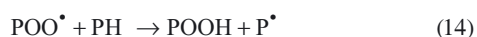
Odmienne niż w opisie procesów radiolizy, w których wydajność radiacyjna G jest miarą liczby transformowanych cząsteczek materiału polimerowego, do opisu reakcji indukowanych światłem laserowym używa się wielkości zwanej wydajnością kwantową (Φ) [2]. Wartość Φ reakcji fotochemicznej jest określana jako liczba cząsteczek ulegających przemianie przypadająca na każdy zaabsorbowany foton o ściśle określonej energii [6].

Wydajność kwantowa stanowi wielkość bezwymiarową, przybierającą najczęściej wartości z przedziału 0—1 (w niektórych przypadkach większe) [6]. Gdy $\Phi = 1$, wówczas każdy zaabsorbowany foton powoduje jeden elementarny akt przemiany chemicznej. Jeżeli zachodzą reakcje uboczne lub wtórne, np. rekombinacja wolnych rodników, to $\Phi < 1$, natomiast absorpcja fotonu wywołująca reakcję łańcuchową daje wartość $\Phi > 1$.

UTLENIANIE

Fotodysocjacja, czyli pękanie wiązań chemicznych w łańcuchu głównym lub w podstawnikach bocznych makrocząsteczki pod wpływem promieniowania laserowego, może prowadzić do powstania rodników, które następnie reagują z tlenem. Ze względu na zmiany chemiczne powodowane przez ten pierwiastek, obecność tlenu podczas napromieniania WW materiału polimerowego laserem odgrywa ważną rolę w jej modyfikowaniu. W warunkach naturalnych WW polimeru znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej z otoczeniem (zazwyczaj z powietrzem) i dlatego obecna w niej ilość tlenu jest większa niż by to wynikało z budowy chemicznej danego polimeru [7, 8].

Tlen znajdujący się w WW oraz w jej otoczeniu reaguje z wolnymi rodnikami powstałymi podczas napromieniania laserowego, według następujących reakcji [8–10]:



gdzie: PH — makrocząsteczka polimeru (P) z wyróżnionym w niej reaktywnym atomem wodoru (H).

W produktach tych reakcji występują więc rodniki nadtlenkowe, grupy wodoronadtlenkowe, produkty rozpadu wodoronadtlenków, grupy hydroksylowe oraz substancje małowcząsteczkowe, takie jak woda i nadtlenek wodoru.

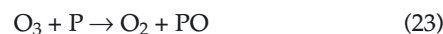
Utlenianie WW materiałów polimerowych pod wpływem promieniowania laserowego z zakresu ultrafioletu może przebiegać wg co najmniej dwóch mechanizmów [11]:

— Bezpośrednio, poprzez lokalne wzbudzenie cząsteczek w materiale polimerowym i rozrywanie wiązań chemicznych (najczęściej wiązania C-H) [por. równanie (11)]. Następnym tego może być sieciowanie i/lub fotoutlenianie [równania (13)–(21)].

— Pośrednio, poprzez generowanie w otoczeniu materiału ozonu (O_3) i tlenu atomowego (rodników tlenowych)



i dopiero następne oddziaływanie O_3 i O^{\bullet} z materiałem polimerowym (P):



i/lub:



Ten drugi mechanizm występuje wówczas, gdy długość fali promieniowania jest mniejsza niż wartość progowa powstawania ozonu (tj. $\lambda < 181$ nm) [11].

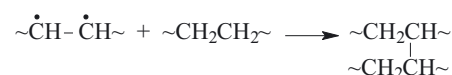
W wyniku utleniania WW polimeru tworzą się w niej polarne grupy funkcyjne, które znacznie zwiększają zwilżalność a tym samym zdolności adhezyjne materiału. Obecność wspomnianych grup funkcyjnych wykorzystuje się np. w procesie metalizacji, kiedy to zwiększenie adhezji następuje w wyniku powstawania wiązań chemicznych z udziałem tych grup i metalu, np. glinu [12].

W literaturze znaleźliśmy niewiele tylko informacji na temat laserowego modyfikowania WW materiałów polimerowych w celu poprawy ich właściwości adhezyjnych a także na temat wiązań chemicznych łączących warstwę wierzchnią z metalami. Najbardziej wszechstronnie badana była adhezja między glinem i warstwą wierzchnią PET, co pozwoliło na stwierdzenie, że duża wytrzymałość złącze takie zawdzięcza wiązaniu Al-O-C powstającemu kosztem podwójnych wiązań C=O oraz wiązań eterowych C-O-C, charakterystycznych dla PET. Stopień utlenienia WW tego polimeru zwiększa się zgodnie z przewidywaniami wraz ze wzrostem zarówno energii impulsu laserowego, jak i liczby tych impulsów [13–15].

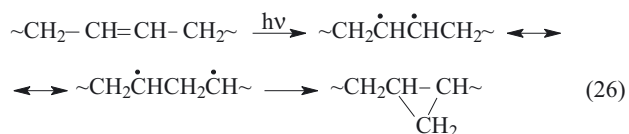
FOTOSIECIOWANIE

Charakterystyka ogólna

Fotosieciowanie jest jednym z efektów oddziaływania światła laserowego z WW materiałów polimerowych [1, 16–19]. Przebiega ono na skutek tworzenia się wiązań poprzecznych między łańcuchami polimeru zawierającymi wiązania podwójne



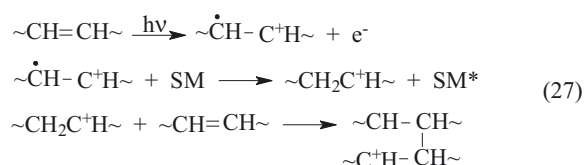
lub w wyniku wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji takiego łańcucha towarzyszącej fotopolimeryzacji [20]:



Pod względem mechanizmu inicjowania reakcji fotosieciowania wyróżnia się:

— sieciowanie rodnikowe, polegające na reakcji fotoinicjowanych rodników [por. np. równanie (25)];

— sieciowanie jonowo-rodnikowe przebiegające wg następującego schematu:



Udział przedstawionego równaniem (27) fotosieciowania jonowo-rodnikowego jest niewielki.

Ilościowy stopień usieciowania może być określony na podstawie zmian rozpuszczalności modyfikowanego materiału, zmniejszającej się w wyniku wytworzenia frakcji nierozpuszczalnej. Oceny jakościowej można dokonać na podstawie analizy wyników uzyskiwanych metodą spektroskopii fotoelektronowej (XPS) [3, 16], bądź też poprzez wyznaczenie przesunięcia temperatury zeszklenia (T_g) ulegających fotosieciowaniu polimerów semikrystalicznych (np. PET lub PMMA z domieszką benzofenonu). Do najdokładniejszych metod pomiaru T_g zalicza się obecnie kalorymetrię różnicową (DSC) a zwłaszcza analizę termomechaniczną (DMA).

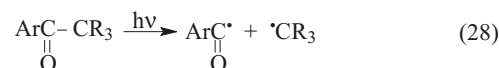
Fotosieciowanie polimeryzacyjne

Wspomniane już uprzednio fotosieciowanie przebiegające podczas fotopolimeryzacji monomeru (oligomeru) jest reakcją łańcuchową, zachodzącą z dużą szybkością i z dużym udziałem, zwłaszcza wówczas, gdy jest inicjowana silnym promieniowaniem laserowym [20]. Fotopolimeryzacja monomeru zawierającego więcej niż jedno wiązanie podwójne prowadzi do powstania polimeru trójwymiarowego, w wysokim stopniu usieciowanego (tzw. fotosieciowanie polimeryzacyjne).

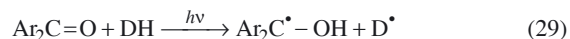
Większość znanych monomerów nie ulega wydajnej fotopolimeryzacji bez udziału inicjatorów [21]. Badania inicjowanej fotopolimeryzacji koncentrowały się na poszukiwaniu bardzo efektywnych fotoinicjatorów [22, 23], aktywnych monomerów oraz telechelicznych (tj. zawierających jedną albo większą liczbę końcowych reaktywnych grup funkcyjnych) oligomerów lub polimerów [24]. Odpowiedni fotoinicjator musi odznaczać się dużą zdolnością absorpcji promieniowania laserowego oraz krótkim czasem życia stanu wzbudzonego, co zmniejsza możliwość wytlumienia takiego stanu przez tlen lub monomer, a także znaczną kwantową wydajnością rozpadu na reaktywne rodniki [20, 25].

Stosowane obecnie fotoinicjatory można zaliczyć do trzech różnych grup, w zależności od mechanizmu fotolizy [20]. Generacja z nich wolnych rodników następuje na skutek następujących czynników:

— Homolitycznego rozzerwania wiązania C-C; w grupie tej znajdują się aromatyczne związki, które dysocjują pod wpływem promieniowania laserowego:



— Oderwania atomu wodoru od cząsteczki donora lub przeniesienia elektronu; przykładem mogą tu być aromatyczne ketony, które wzbudzone do wyższych energetycznie stanów przyłączają wodór z cząsteczki donora:

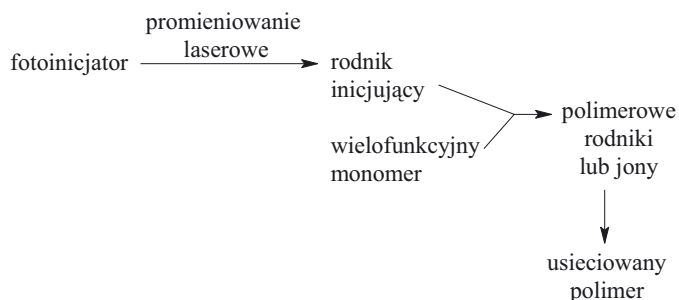


— Fotolizy niektórych soli (tzw. fotoinicjatorów kationowych); do tej kategorii należą sole diarylojodonio-we, które ulegają fotolizie w obecności cząsteczki donora atomu wodoru:



Dalszy proces fotopolimeryzacji przebiega w sposób konwencjonalny, jednak z szybkością znacznie większą niż w polimeryzacji klasycznej.

Przebieg fotopolimeryzacji z zastosowaniem lasera można zilustrować następująco [20, 25]:



Schemat B. Fotopolimeryzacja pod wpływem promieniowania laserowego

Scheme B. Photopolymerization induced with laser beam

Usieciowane materiały powstające w procesie fotopolimeryzacji można podzielić na dwie zasadnicze klasy [26]:

— otrzymane na drodze fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej, takie jak np. poliakrylany, nienasycone poliestry oraz poliuretany;

— utworzone w wyniku fotoinicjowanej polimeryzacji jonowo-rodnikowej, np. związki epoksydowe lub eteru winylowe.

Jedną z największych zalet fotosieciowania polimeryzacyjnego jest jego wspomniana już szybkość. Laser okazał się tu wyjątkowym źródłem promieniowania, zapewniającym niemal natychmiastowy bieg tej reakcji. Korzyści wynikające z zastosowania lasera w procesie fotosieciowania przedstawia schemat C [24].

Promieniowanie laserowe skupione na powierzchni o wymiarach nieprzekraczających kilku mikronów umożliwia precyzyjne usieciowanie wybranych fragmentów materiału polimerowego dzięki zarówno mo-



Schemat C. Zalety stosowania lasera do fotopolimeryzacji
Scheme C. Advantages of laser use in photopolymerization

dulacji wiązki laserowej, jak i użyciu plotera X-Y. Zaletą wynikającą z równoległości wiązki promieniowania laserowego jest to, że jego natężenie nie maleje wraz z odległością.

Monochromatyczność wiązki laserowej ogranicza indukowanie reakcji ubocznych (nieprowadzących do sieciowania) oraz umożliwia kontrolę grubości warstwy sieciowanej. Duża moc wiązki nie tylko zwiększa szybkość sieciowania, ale również, ze względu na bardzo krótkie czasy naświetlania, redukuje — powodującą spowalnianie reakcji polimeryzacji — inhibicję tlenową, wskutek wygaszania stanów wzbudzonych inicjatorów [27].

REAKCJE AKTYWOWANE TERMICZNIE

Ciepło (Q) wydzielane pod wpływem promieniowania laserowego i powodujące wzrost temperatury WW może być także przyczyną dysocjacji cząsteczek w polimerze. Termodysocjacja, czyli pękanie wiązań chemicznych pod wpływem ciepła, wiąże się bezpośrednio z powstawaniem z substratu (A) stanowiącego napromieniany materiał — produktu (B) reakcji aktywowanej termicznie [28].

Dynamikę termodysocjacji wewnątrz materiału można opisać równaniem [28, 29]:

$$\frac{\partial n_B}{\partial t} = \nu \frac{\partial n_B}{\partial z} + (1 - n_B) k_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T(z, t)}\right) \quad (31)$$

gdzie: ν — szybkość ablacji, której wartość można wyrazić jako:

$$\nu = \nu_0 \exp[-E_a/k_B T_s] \quad (32)$$

E_a — energia aktywacji rozrywania wiązania, k_0 — stała równania (31), zwana czynnikiem częstości zderzeń, k_B — stała Boltzmana, t — czas, z — głębokość penetracji promieniowania laserowego, T_s — wartość temperatury na powierz-

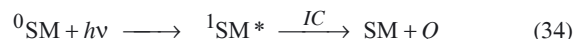
chni materiału, $T(z, t)$ — temperatura materiału w odległości z od powierzchni materiału i w czasie t działania impulsu, n_B — stosunek liczby wiązań rozerwanych do liczby wszystkich wiązań w danej jednostce objętości.

Zdysocjowane termicznie cząsteczki inicjują (jako wolne rodniki) reakcje chemiczne.

Szybkość $[k(T)]$ reakcji aktywowanych termicznie zależy od temperatury i może być opisana prawem Arrheniusa [6, 9]:

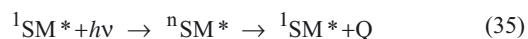
$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T(z, t)}\right) \quad (33)$$

Ciepło jest generowane w napromienianym materiale polimerowym głównie w wyniku wewnętrznej konwersji (IC) wzbudzonych stanów singletowych [6, 30]:



Najczęściej następuje wzbudzenie cząsteczek do pierwszego singletowego stanu wzbudzonego [${}^1\text{SM}^*$, równanie (34)]. W przypadku niektórych chromoforów, wewnętrzna konwersja ze stanu singletowego odbywa się ze zbyt małą kwantową wydajnością, aby generowane ciepło Q było wystarczające do zainicjowania procesów degradacji polimeru.

Wyższe stany wzbudzone mogą powstać wskutek cyklicznej absorpcji wielofotonowej. Polega ona na wzbudzaniu cząsteczki do stanu ${}^1\text{SM}^*$ (cykl pierwszy), a następnie, po jego nasyceniu, do wyższych stanów wzbudzonych ${}^n\text{SM}^*$ ($n > 1$) w wyniku absorpcji kolejnego fotonu. Dezaktywacja tych stanów przebiega z dużą szybkością (10^{-12} s) i zapewnia konwersję zaabsorbowanej energii światła w ciepło na drodze cyklicznych wzbudzeń ze stanu i dezaktywacji [5]:



Charakterystyka zmian temperatury, zachodzących pod wpływem ciepła powstającego w napromienianym materiale polimerowym uwzględnia przewodnictwo ciepła i termiczną ablację tego materiału [4, 5]. Jednowymiarowe równanie dyfuzji ciepła z prędkością ablacji (v) materiału w kierunku penetracji (z) może być przedstawione w postaci [4]:

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = v \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} + \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right) + \frac{\partial T_Q}{\partial t} \quad (37)$$

gdzie: $\partial T_Q / \partial t$ — wzrost temperatury w czasie jako efekt ciepła generowanego na skutek absorpcji promieniowania laserowego wyrażony wzorem:

$$\frac{\partial T_Q}{\partial t} = -\frac{1}{c_p \rho} \frac{\partial I}{\partial z} = -\frac{\alpha I}{c_p \rho} \quad (38)$$

gdzie: c_p — ciepło właściwe materiału pod stałym ciśnieniem; ρ , α , κ — odpowiednio, gęstość, współczynnik absorpcji liniowej i współczynnik przewodności cieplnej materiału.

Opis zmian fazowych materiału polimerowego (z uwzględnieniem przy tym jego przejścia w stan ciekły) ułatwia wprowadzenie do równania (37) entalpii (H); otrzymuje się wówczas [5, 9]:

$$\frac{\partial H(T)}{\partial t} = v \frac{\partial H(T)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial (e^{-\alpha z})}{\partial z} \quad (39)$$

gdzie:

$$H(T) = \rho \int_{T_0}^T c_p(T) dT \quad (40)$$

W zależności od przyjętych warunków brzegowych, na podstawie równania (39) konstruuje się różne modele ablacji, które dzieli się na powierzchniowe i objęściowe [4, 5].

W procesie fototermicznym, w którym całe zaabsorbowane promieniowanie laserowe jest konwertowane w ciepło z pominięciem dyfuzji termicznej, wzrost temperatury (ΔT) powierzchni materiału polimerowego może być określony za pomocą wzoru [4, 31]:

$$\Delta T = \frac{E_j(1-R)\alpha}{\rho c_v} \quad (41)$$

gdzie: R — współczynnik odbicia światła od powierzchni materiału, c_v — ciepło właściwe materiału w stałej objętości.

Głębokość dyfuzji ciepła (l_{th}) generowanego przez światło lasera w czasie t_p trwania impulsu może być wyrażona wzorem [32, 33]:

$$l_{th} = (4Dt_p)^{1/2} \quad (42)$$

Występująca w równaniu (42) stała dyfuzji D większości materiałów polimerowych ma wartość ok. 10^{-3} cm²/s [9, 34]. Na tej podstawie maksymalna głębokość dyfuzji termicznej nanosekundowych impulsów światła lasera odnosząca się do tych materiałów powinna wynosić ok. 100 nm [5].

Analiza procesów cieplnych indukowanych promieniowaniem laserowym w WW materiałów polimerowych musi zatem uwzględniać czas trwania i częstotliwość impulsów lasera, parametry te bowiem w istotny sposób wpływają na proces wymiany ciepła z otoczeniem, a tym samym na procesy zachodzące w WW napromienianych materiałach.

PODSUMOWANIE

Opisane zmiany WW materiału polimerowego, zachodzące pod wpływem promieniowania laserowego, obejmują procesy fizyczne i chemiczne przebiegające poniżej progu ablacji, tj.: generowanie wolnych rodników, utlenianie i sieciowanie. Powstające wolne rodniki zapoczątkowują dalsze reakcje w tej warstwie, tworzące się w wyniku utleniania grupy polarne zwiększają zwilżalność i zdolność adhezyjną materiału polimerowego, natomiast sieciowanie wpływa korzystnie na właściwości mechaniczne WW.

Napromienianiu WW towarzyszy wzrost jej temperatury następujący pod wpływem ciepła generowanego przez promieniowanie laserowe. Przebieg takich zmian zależy głównie od czasu trwania i mocy impulsów laserowych, a także od częstotliwości i liczby tych impulsów oraz od rodzaju napromienianego materiału.

Warto podkreślić, że opisany tu proces modyfikowania WW przebiegający poniżej progu ablacji nie powoduje istotnego ubytku materiału z tej warstwy.

LITERATURA

1. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 4.
2. Skurat V.: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 2003, **208**, 27.
3. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
4. Bityurin N., Luk'yanchuk B. S., Hong H. M., Chong C. T.: *Chem. Rev.* 2003, **103**, 519.
5. Georgiou S.: *Adv. Polym. Sci.* 2004, **168**, 1.
6. Pączkowski J.: „Fotochemia polimerów: Teoria i zastosowanie”, Wydawnictwo UMK, Toruń 2003.
7. Krüger J., Kautek W.: *Adv. Pol. Sci.* 2004, **168**, 247.
8. Żenkiewicz M., Czupryńska J.: „Wybrane zagadnienia modyfikowania radiacyjnego materiałów polimerowych”, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2003.
9. Bäuerle D.: „Laser Processing and Chemistry”, Springer, Berlin 2000.
10. Dabin S.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 2489.
11. Øiseth S. K., Krozer A., Lausmaa J., Kasemo B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **92**, 2833.
12. Ardelean H., Petit S., Laurens P., Marcus P., Arefi-Khonsari F.: *Appl. Surf. Sci.* 2005, **243**, 304.
13. Huang F., Lou Q., Dong J., Wei Y.: *Appl. Surf. Sci.* 2001, **174**, 1.

14. Laurens P., Petit S., Arefi-Khonsai F.: *Plasma Polym.* 2003, **8**, 281.
15. Petit S., Laurens P., Amouroux J., Arefi-Khonsari F.: *Appl. Surf. Sci.* 2000, **168**, 300.
16. Lipert T., Nakamura T., Niino H., Yabe A.: *Appl. Surf. Sci.* 1997, **109/110**, 227.
17. Yip J., Chan K., Sin K. M., Lau K. S.: *Appl. Surf. Sci.* 2003, **205**, 151.
18. Beauvois S., Renaut D., Lazzaroni R., Laude L. D., Bredas J. L.: *Appl. Surf. Sci.* 1997, **109/110**, 218.
19. Simbürger H., Kern W., Hummel K., Hagg C.: *Polymer* 2000, **41**, 7883.
20. Fouassier J. P., Rabek J. F.: „Laser in Polymer Science and Technology: Application”, t. 3., CRC Press, Boca Roton 1990.
21. Allonas X., Lelevée J., Morlet-Savary F., Fouassier J. P.: *Polimery* 2006, **51**, 491.
22. Jędrzejewska B., Kabatc J., Pączkowski J.: *Polimery* 2005, **50**, 418.
23. Kucharski S., Ortyl E.: *Polimery* 2006, **51**, 555.
24. Decker C.: *Prog. Polym. Sci.* 1996, **21**, 593.
25. Scherzer T.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2003, **42**, 894.
26. Decker C.: *Pigm. Resin. Technol.* 2001, **30**, 278.
27. Biernat M., Rokicki G.: *Polimery* 2005, **50**, 633.
28. Bityurin N., Arnold N., Luk'yanchuk B., Bäuerle D.: *Appl. Surf. Sci.* 1998, **127—129**, 164.
29. Arnold N., Bityurin N., Bäuerle D.: *Appl. Surf. Sci.* 1999, **138—139**, 212.
30. Fouassier J. P., Rabek J. F.: „Laser in Polymer Science and Technology: Application”, t. 1., CRC Press, Boca Roton 1990.
31. Fakumura H., Hatanaka K., Hobley J.: *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2001, **2**, 153.
32. Kreutz E. W., Freichs H., Stricker J., Wesner D. A.: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 1995, **105**, 245.
33. Kreutz E. W., Freichs H., Mertin M., Wesner D. A., Pfleging W.: *Appl. Surf. Sci.* 1995, **86**, 266.
34. Srinivasan R., Braren B.: *Chem. Rev.* 1989, **89**, 1303.

Otrzymano 21 VII 2006 r.