

اثر پلاسمای نیتروژن و لیزر اگزایمر آرگون فلوراید بر ویژگی‌های سطحی پلیمر

پلی متیل متاکریلات

سولماز جمالی

پژوهشکده‌ی فیزیک پلاسما و گداخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۳۱۱۱۵ ۱۹۵۱۱

بابک ژاله

گروه فیزیک دانشکده‌ی علوم پایه، دانشگاه بوعلی سینا همدان

(دریافت مقاله: ۹۹/۰۴/۰۸ - پذیرش مقاله: ۹۹/۱۲/۱۳)

چکیده

در این پژوهش اثر تابش لیزر اگزایمر آرگون فلوراید و پلاسمای نیتروژن بر روی ویژگی‌های سطحی و فیزیکی پلیمر پلی متیل متاکریلات بررسی و مقایسه شده است. پارامترهای مختلف سطحی و فیزیکی شامل زاویه تماس، انرژی سطح، زبری و مورفولوژی آن‌ها مورد توجه قرار گرفته است. تغییرهای ایجاد شده بر سطح پلیمر بر اساس تابعی از زمان پردازش مورد مطالعه قرار گرفته است. زاویه تماس نمونه‌ها و انرژی آزاد آن‌ها، زبری و مورفولوژی سطح آن‌ها و همچنین ساختار نمونه‌ها از طریق XRD مطالعه شده است. بر پایه نتایج بدست آمده، تابش دهی با لیزر و پلاسما آثار متفاوتی در پی داشته است. بررسی نمودارها و تحلیل آن‌ها نشان می‌دهد زاویه تماس نمونه‌های پردازش شده با پلاسما ۵۰ وات با افزایش زمان پردازش تا مقدار ۵۴° کاهش می‌یابد که این امر موجب افزایش آب‌دوستی و رطوبت‌پذیری نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های مرجع شده است. پلاسما ۱۰۰ وات نیز باعث کاهش زاویه تماس تا مقدار ۶۷° و در نتیجه آن افزایش آب دوستی این نمونه‌ها می‌شود. در مقابل زاویه تماس نمونه‌های پردازش شده با لیزر با افزایش زمان پردازش تا مقدار ۶۹° افزایش می‌یابد. در نتیجه اثر لیزر اگزایمر آرگون فلوراید کاهش رطوبت‌پذیری نمونه‌های پردازش شده می‌باشد. بررسی تصاویر SEM و همچنین زبری سنجی نمونه‌ها پس از پردازش با پلاسما ایجاد تغییرات سطحی اندک و صاف تر شدن نمونه‌ها را نشان می‌دهد. بالعکس در نمونه‌های پردازش شده با لیزر افزایش ناهمواری‌ها و زبری سطح آن‌ها را گزارش شده است. واژه‌های کلیدی: اصلاح سطح، انرژی سطح، پلاسمای نیتروژن، لیزر اگزایمر آرگون فلوراید، پلی متیل متاکریلات.

The Effect of Nitrogen Plasma and ArF Excimer Laser on The Surface Properties of PMMA

Soolmaz Jamali

Plasma and nuclear fusion department, Nuclear science and technology research institute, Atomic energy organization of Iran, Tehran, Iran

Babak Jaleh

Department of physics, Bu Ali Sina university, Hamedan, Iran

(Received 28 June 2020, accepted 3 March 2021)

Abstract

In this study, the effect of ArF excimer laser and nitrogen plasma on the surface and physical properties of polymethylmethacrylate PMMA polymer was investigated. Different surface and physical parameters including contact angles, surface energy and roughness have been considered. The contact angle of the samples and their free energy were measured and the results were compared. Surface roughness of samples and surface morphology of them were investigated by atomic force microscopy. The crystalline structure of the samples was studied by X-ray diffraction analysis. Based on the results, laser irradiation and plasma treatment have different effects on PMMA. Results of surface treatment experiments by nitrogen plasma and ArF laser show that the contact angle of 50 W and 100 W plasma treated samples were decreased to 54° and 67° respectively and these results show that plasma treatment improves the hydrophilicity of the samples compared to the reference samples. The contact angles of laser treated samples were increased up to 69° and we deduced that ArF excimer laser decreases hydrophilicity of the treated samples and make them hydrophobic. The samples undergo superficial changes after treatment with plasma and the surface of the samples is smoothed by increasing treatment time. Vice versa in laser treated samples surface roughness were increased.

Keywords: surface treatment, surface energy, nitrogen plasma, ArF excimer laser, PMM.

Email of corresponding Author: s.jamali62@yahoo.com.

مقدمه

راديوفرکانسی آرگون و نیتروژن گزارش شده است [۲۱ و ۲۰]. هم‌چنین بهبود در ویژگی‌های سطحی بر خلاف ویژگی‌های حجمی در اثر پلاسمای فلورین بر روی PMMA مشاهده شده است [۲۲]. در جدیدترین پژوهش، اثر پلاسمای $Ar+H_2O$ در فشار اتمسفر بر روی PMMA مطالعه شده و تاثیر آن بر روی ویژگی‌های سطحی پلیمر گزارش شده است [۲۳ و ۲۴]. اثر لیزر اگزایمر در طول موج ۲۴۸ نانومتر بر روی زبری سطح نمونه‌های PMMA مورد بررسی قرار گرفته و مشخص شده است که فرایند خورش ایجاد شده توسط لیزر اگزایمر در بهبود زبری سطح پلیمر موثر می‌باشد [۲۵]. هم‌چنین پرتودهی نمونه‌های PMMA با لیزر اگزایمر در بازه‌های زمانی مختلف باعث بهبود انرژی سطح و آب‌دوستی نمونه‌ها بدون تغییر در ریخت‌شناسی سطح شده است [۲۶ و ۲۷]. در این مقاله، اثر پردازش با پلاسمای نیتروژن و پرتودهی با لیزر اگزایمر بر روی ویژگی‌های سطحی این پلیمر بررسی و مقایسه شده است. در مقالات گزارش شده تا کنون اثر پلاسمای نیتروژن بر روی پلیمر PMMA به صورت تئوری گزارش شده و مطالعات تجربی بر روی تغییرات ایجاد شده بر روی پلیمر گزارش نشده است. در این مقاله پارامترهای مهم زاویه تماس و انرژی سطح و زبری برای نخستین بار از طریق آزمایش به دقت اندازه‌گیری شده و نتایج مورد بحث و مقایسه قرار گرفته است. در این مطالعه لیزر اگزایمر در طول موج ۱۹۳ نانومتر در انرژی‌های مختلف برای بررسی تاثیر آن بر روی زاویه تماس و انرژی سطح و آب‌دوستی یا آب‌گریزی نمونه‌های PMMA مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور اندازه‌گیری تغییرات ویژگی‌های سطحی پلیمر، پارامترهای انرژی، زبری و سختی سطح پلیمر و تغییرات آن‌ها بعد از پردازش، بر اساس تابعی از زمان پرتودهی، مورد مطالعه قرار گرفته است.

پلی متیل متاکریلات PMMA یک پلیمر شیشه‌ای با ساختار آمورف است. چگالی آن $1/19 \text{ gcm}^{-3}$ است. جذب آب آن بسیار کم است و بسته به نوع آن دارای ضریب شکست نور در محدوده‌ی ۱/۴۹-۱/۵۱ می‌باشد. پلی متیل متاکریلات یکی از پلیمرهای مهندسی پرکاربرد در صنعت پلیمر می‌باشد. کاربرد اصلی این پلیمر به دلیل شفافیت بالای آن است و از خود ویژگی‌های نوری و مقاوم در برابر شرایط محیطی خوبی را نشان می‌دهد به این معنی که زمانی که در معرض تماس با شرایط جوی قرار می‌گیرد، مقاومت بالایی دارد و در برابر هوازدگی و شرایط محیطی مانند دما، فشار و رطوبت یا بخار آب بسیار مقاوم می‌باشد. با توجه به ویژگی‌های گفته شده این پلیمر، دارای کاربردهای فراوانی در اپتیک، صنعت و پزشکی می‌باشد [۱]. این پلیمر در مقایسه با سایر پلیمرها پایداری محیطی بیشتری دارد و از این رو بهترین انتخاب برای کاربرد در فضای باز می‌باشد. هم‌چنین این پلیمر استحکام بالایی در مقایسه با شیشه در برابر فشار دارد که آن را جایگزینی مناسب برای شیشه می‌کند. پلی متیل متاکریلات قبل از پردازش، برای بسیاری از کاربردها مناسب نیست. برای استفاده از این پلیمر در زمینه‌های مختلف، لازم است که سطح آن بدون آن که حجم آن تحت تاثیر قرار گیرد، پردازش شود تا به ویژگی‌های مورد نظر در کاربردها نزدیک شود [۲-۶]. روش‌های مختلفی برای اصلاح سطح پلیمرها وجود دارد، از جمله پردازش با پلاسمای پرتودهی با لیزر، تاباندن باریکه الکترونی، تاباندن باریکه یونی، پردازش توسط تخلیه کرونا، تابش گاما و یا لایه‌نشانی با فلزات نرم. در این زمینه مطالعات گوناگونی در گذشته انجام شده است [۷-۱۸]. اثر پلاسمای آرگون و دی اکسید کربن بر روی PMMA اصلاحات شیمیایی مهمی را بر روی سطح نشان داده است [۱۹]. بهبود ویژگی‌های پلیمر پلی متیل متاکریلات برای استفاده در پزشکی در اثر پردازش با پلاسمای

مواد و روش تحقیق

در ابتدا قطعه‌هایی از پلیمر PMMA، انتخاب و در ابعاد ۳ در ۳ سانتی‌متر برش داده شد. نمونه‌های برش داده شده با استفاده از آب دیونیزه و NaOH به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک شسته و تمیز شدند. نمونه‌های PMMA پس از آماده شدن، در معرض پلاسمای نیتروژن تولید شده توسط دستگاه تولیدکننده پلاسما با توان‌های مختلف ۵۰ و ۱۰۰ وات در بازه‌های زمانی مختلف و همچنین لیزر اگزایمر LPX210 در طول موج ۱۹۳ نانومتر قرار گرفته و پردازش شده‌اند. مشخصات این لیزر عبارت است از انرژی بیشینه بر تپ ۵۰۰ میلی ژول، فرکانس ۱۰ هرتز، قطر لکه ۹ میلی متر و دیرپایی ۲۵ نانوثانیه. برای تولید پلاسمای تخلیه الکتریکی فرکانس رادیویی نیتروژن، از دستگاه تولیدکننده پلاسمای کی‌ایکس ۱۰۵۰ ساخته شرکت امی‌تک استفاده شده است. دستگاه در فرکانس ۱۳/۵۶ مگا هرتز مورد استفاده قرار گرفته است. نمونه‌ها بر روی الکتروود مسطحی که به منبع تولید امواج فرکانس رادیویی متصل شده است، قرار می‌گیرند. فشار اولیه این راکتور تولید پلاسما برابر ۰/۰۰۱ تور می‌باشد که پس از تزریق گاز نیتروژن به ۰/۵ تور می‌رسد.

در پایان تاثیر پرتودهی لیزر با تابش پلاسما بر سطح پلیمر با یکدیگر مقایسه شده است. پس از آماده شدن نمونه‌ها و پرتودهی آنها، اندازه‌گیری‌های مختلفی بر روی آنها انجام گرفت و نتایج به دست آمده بررسی و مقایسه شدند. زاویه تماس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس Kruss G10 ساخت کشور آلمان اندازه‌گیری شد و انرژی‌های سطح نمونه‌ها با استفاده از روش اونز-وندت [۲۸] و با استفاده از آب دیونیزه و دیودومتان به عنوان حلال‌های قطبی و غیرقطبی محاسبه شدند. تغییرات زبری و مورفولوژی سطح نمونه‌های پردازش شده با پلاسما با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی مدل Nanowizard, JPK

Germany و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل ۳۰ XL ساخته شده توسط شرکت فیلیپس مطالعه شد. بیناب نگاری پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه AD2000 ساخت شرکت ITALSTRUCTURE انجام شد. آزمایش سختی‌سنجی میکرونی توسط دستگاه Triboscope از Hysytron Inc با استفاده از یک ایندنتر کالیبره شده با Berkovich انجام شده است.

نتایج و بحث

پس از پردازش نمونه‌ها ابتدا زاویه تماس آب و دیودومتان بر روی آنها اندازه‌گیری شده و از روی زاویه‌های تماس به دست آمده، انرژی سطح آنها توسط روش اونز-وندت محاسبه شد. در روش اونز-وندت نشان داده می‌شود که انرژی سطحی کل یک جامد یعنی γ_s را می‌توان بصورت مجموع سهم اجزای نیروی انتشار γ_s^d و قطبی γ_s^p بیان کرد. مجموع این اجزا باید منجر به تقریب قابل قبولی از انرژی سطحی کل جامد γ_s شود [۲۹].

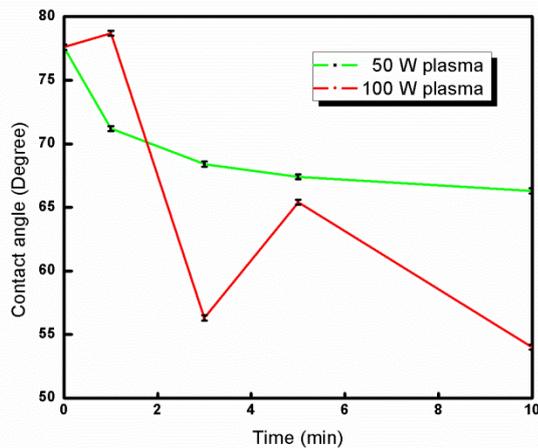
$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$$

این مقدار را می‌توان از روی داده‌های زاویه تماس (θ) مایعات قطبی یا غیر قطبی با بخش‌های شناخته شده انتشار γ_{1v}^d و قطبی γ_{1v}^p انرژی سطحی از طریق رابطه زیر بدست آورد:

$$\gamma_{1v}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{1v}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{1v}^p)^{1/2}$$

با استفاده از این روابط و استفاده از آب و دیودومتان به عنوان مایعات قطبی و غیر قطبی، امکان محاسبه بخش‌های مختلف انرژی سطحی وجود دارد.

در شکل ۱ زاویه تماس آب بر حسب زمان پردازش برای پلاسمای ۵۰ و ۱۰۰ وات رسم شده است. زاویه تماس آب برای نمونه پردازش شده با پلاسمای ۵۰ وات، با افزایش زمان پردازش، کاهش یافته است یعنی پلاسمای نیتروژن ۵۰ وات آب‌دوستی نمونه‌ها را افزایش داده و در

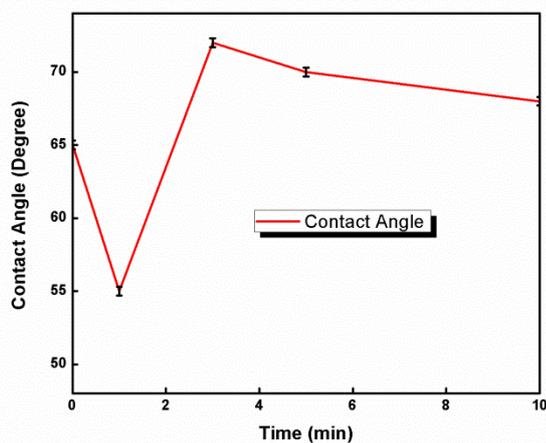


شکل ۱. نمودار زاویه تماس آب بر حسب زمان پردازش پلاسمای ۵۰ و ۱۰۰ وات.

نمودار ۲ انرژی سطحی کل، قطبشی و انتشار نمونه را پس از پردازش با پلاسمای ۵۰ و ۱۰۰ وات نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودار ۲ الف مشاهده می‌شود بر اثر پردازش با پلاسمای ۵۰ وات، انرژی سطح افزایش یافته است. انرژی آزاد کل از دو بخش انرژی آزاد قطبیده و انرژی آزاد انتشار تشکیل شده است و تغییرات این دو انرژی باعث تغییر انرژی آزاد کل می‌شوند [۳۱]. با بررسی نمودار ۲ ب ملاحظه می‌شود که انرژی سطح نمونه‌های پردازش شده با پلاسمای ۱۰۰ وات نیز افزایش یافته است و این مطلب با نتایج به دست آمده از پردازش با پلاسمای ۵۰ وات هماهنگ می‌باشد. پردازش با پلاسمای بطور قابل ملاحظه‌ای بخش قطبشی انرژی سطحی آزاد را بهبود می‌بخشد اما تاثیری بر روی بخش غیر قطبشی یا انتشار انرژی سطحی آزاد ندارد [۳۲]. پس از پردازش با پلاسمای، سطح پردازش شده، بر اثر اکسید شدن در هوا آب دوست‌تر می‌شود. این امر به دلیل افزایش انرژی آزاد بخش قطبشی می‌باشد. در مقابل، کاهش جزئی انرژی آزاد بخش انتشار به دلیل تغییر شیمیایی و مورفولوژی سطح در نظر گرفته می‌شود. مورفولوژی سطح پلیمر پس از پردازش با پلاسمای در نتیجه قطع زنجیره و جهت‌گیری مجدد مولکول‌های روی سطح PMMA تغییر می‌کند. این‌گونه استدلال می‌شود که افزایش بخش قطبشی در اثر

نتیجه باعث افزایش رطوبت‌پذیری نمونه‌ها شده است. افزایش رطوبت‌پذیری و آب‌دوستی نمونه‌ها باید به دلیل تغییرات ایجاد شده در سطح نمونه‌های پردازش شده باشد. تغییر در زبری سطح نمونه‌ها در تعیین آب‌دوستی یا آب‌گریزی آنها بسیار موثر می‌باشد. زاویه تماس آب عموماً از طریق فاکتورهای مختلفی از قبیل عامل‌های سطحی و مورفولوژی سطح، تحت تاثیر قرار می‌گیرد. بررسی نمودار زاویه تماس آب با سطح پلیمر در نمونه‌های پردازش شده با پلاسمای ۱۰۰ وات نشان می‌دهد که زاویه تماس نمونه‌های پردازش شده نسبت به نمونه مرجع کاهش یافته است و این نشان دهنده افزایش آب‌دوستی و رطوبت‌پذیری نمونه‌ها در اثر پردازش با پلاسمای ۱۰۰ وات می‌باشد. کاهش زاویه تماس سطح PMMA در اثر پردازش با پلاسمای نشان دهنده این است که پلاسمای هم ترکیب شیمیایی سطح پلیمر PMMA را اصلاح می‌کند و هم زبری سطح را بهبود می‌بخشد [۳۰]. در مقایسه با نمونه‌های پردازش شده با پلاسمای نیتروژن ۵۰ وات، زاویه تماس نمونه‌های پردازش شده با توان کمتر، کاهش بیشتری یافته است. یعنی افزایش توان پلاسمای باعث افزایش تاثیر آن بر روی زاویه تماس آب با نمونه‌ها نشده است. این امر را می‌توان با بررسی زبری سطح نمونه‌ها توجیح کرد. با افزایش توان پلاسمای، اثر آن بر روی سطح و در نتیجه ایجاد سطوح دارای پستی و بلندی بر روی سطح پلیمر افزایش یافته و این امر بر زاویه تماس و انرژی سطح نمونه‌های پردازش شده تاثیر می‌گذارد و در نتیجه سطح نمونه پردازش شده با توان بالاتر پلاسمای دارای زبری و پستی و بلندی بیشتری شده و در نتیجه رطوبت‌پذیری آن کاهش می‌یابد.

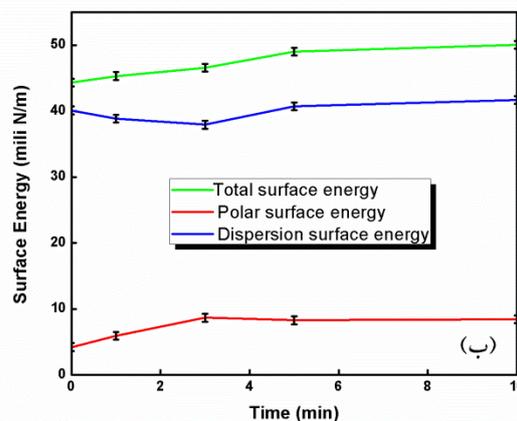
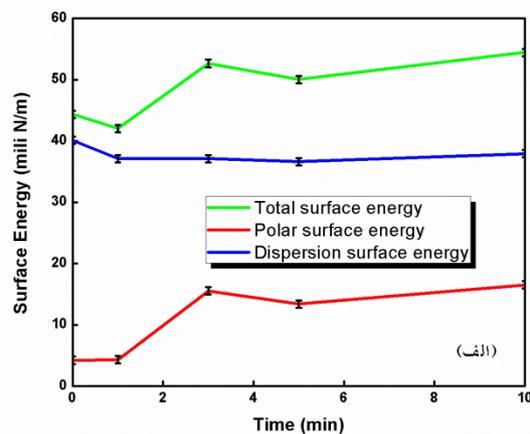
شده است و رطوبت‌پذیری آن کاهش یافته است. این نتیجه با نتیجه‌ی به‌دست آمده از پردازش سطح پلیمر با پلاسما، کاملاً متفاوت می‌باشد. بر خلاف آن‌که پردازش با پلاسما سطح پلیمر را آب‌دوست می‌کرد، سطح پلیمر پرتودهی شده با لیزر، آب‌گریز شده و رطوبت‌پذیری آن کاهش یافته است. دلیل این امر را با بررسی تغییرات ایجاد شده بر روی سطح پلیمر می‌توان توجیه کرد. در ادامه با بررسی سطح نمونه‌ها با استفاده از SEM و استفاده از AFM و زبری سنجی دلیل کاهش رطوبت‌پذیری نمونه‌ها با پرتودهی با لیزر بررسی شده است.



شکل ۳. نمودار زاویه تماس آب لیزر اگزایمر.

سطح نمونه‌های پردازش شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مورد بررسی قرار گرفته است. تصویرهای SEM به دست آمده برای پردازش با پلاسما و نمونه‌های تابش شده با لیزر به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. در مقایسه با نمونه مرجع پس از پردازش با پلاسمای نیتروژن تغییر ساختارهای ریزی بر روی سطح پلیمر مشاهده می‌شود. بطور کلی تغییر در مورفولوژی سطح ایجاد شده توسط پردازش با پلاسما به دلیل اثرات کندگی پلاسمایی در نظر گرفته می‌شود. کندگی پلاسمایی می‌تواند مورفولوژی سطح را از طریق بازسازی سطح و اتصال عرضی بهبود بخشد. ایجاد ترک

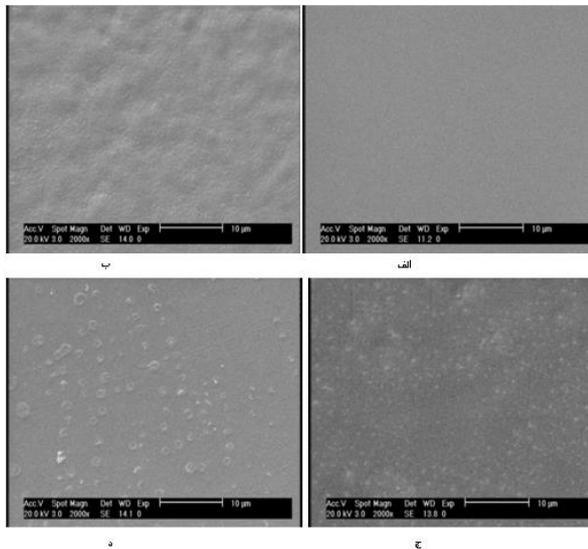
اکسید شدن در نتیجه کاهش بخش انتشار در سطح می‌باشد. همانگونه که در نمودار ۲ نشان داده شده است، تغییر در انرژی آزاد سطحی کل کاملاً با تغییر در انرژی آزاد سطحی قطبشی هماهنگ می‌باشد، در صورتی که با انرژی آزاد سطحی انتشار اینگونه نیست.



شکل ۲. نمودار انرژی سطحی کل، قطبشی و انتشار بر حسب زمان پردازش پلاسمای (الف) ۵۰ و (ب) ۱۰۰ وات.

در مرحله بعد، بخشی از نمونه‌ها، در معرض تابش لیزر اگزایمر آرگون فلوراید در طول موج ۱۹۳ nm قرار گرفتند. با رسم نمودار زاویه‌های تماس مختلف آب بر سطح پلیمر پس از پرتودهی با لیزر در بازه‌های زمانی مختلف در شکل ۳، مشاهده می‌شود که زاویه تماس آب با نمونه‌ها با افزایش زمان پرتودهی افزایش یافته است و این بدین معناست که سطح پلیمر توسط لیزر، آب‌گریز

تغییر ساختار بر روی سطح مشاهده می‌شود که با افزایش زمان پرتودهی این تغییرات بیشتر شده‌اند.

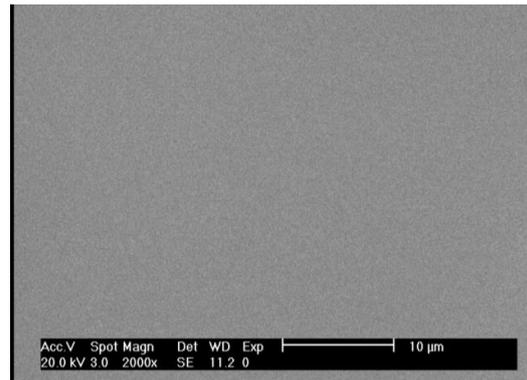


شکل ۵. تصویر SEM (الف) نمونه پرتودهی نشده (ب) نمونه

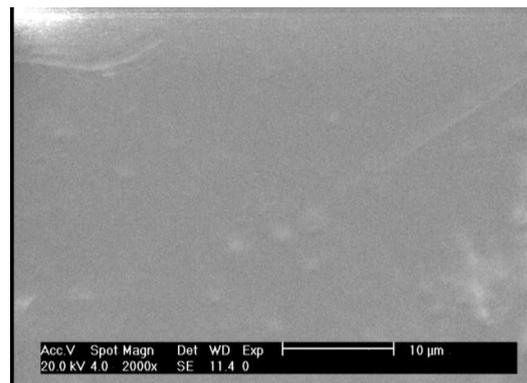
پرتودهی شده با لیزر اگزایمر آرگون فلوراید ۴۹۵ میلی‌ژول (ج) با لیزر ۴۲۰ میلی‌ژول به مدت ۶۰ ثانیه (د) با لیزر ۴۲۰ میلی‌ژول به مدت ۹۰ ثانیه.

به منظور مطالعه مورفولوژی و تغییر ساختار ناشی از پردازش پلاسمای زبری یا RMS نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی AFM مورد بررسی قرار گرفت. نمودار زبری بر حسب زمان پردازش برای نمونه‌های اصلاح شده با پلاسمای ۵۰ و ۱۰۰ وات در شکل ۶ نشان داده شده است. بررسی نمودار نشان می‌دهد که با افزایش زمان پردازش، زبری نمونه‌های اصلاح شده با پلاسمای نسبت به نمونه مرجع کاهش می‌یابد. کاهش زبری در نمونه‌های اصلاح شده با پلاسمای ۵۰ وات بیشتر از نمونه‌های اصلاح شده با پلاسمای ۱۰۰ وات می‌باشد. نتایج به دست آمده از بررسی نمودار زبری با نتایج به دست آمده از نمودارهای مربوط به زاویه تماس و انرژی سطحی هماهنگ می‌باشد که افزایش آب‌دوستی نمونه‌ها به طور معناداری همراه با کاهش زبری سطح آن‌ها بوده است که این مطلب در توافق با گزارش‌های انتشار یافته پیشین می‌باشد [۳۳].

بر روی سطح بر اثر پردازش با پلاسمای تاکنون به ندرت گزارش شده است. تغییرات اندک در مورفولوژی سطح نمونه پردازش شده با پلاسمای که در نمودار ۴ نشان داده شده است نتیجه کندگی پلاسمایی از طریق بمباران پلاسمای بر روی سطح می‌باشد که منجر به تغییرات اندک و ناچیز در سطح نمونه‌ها می‌شود.



(الف)



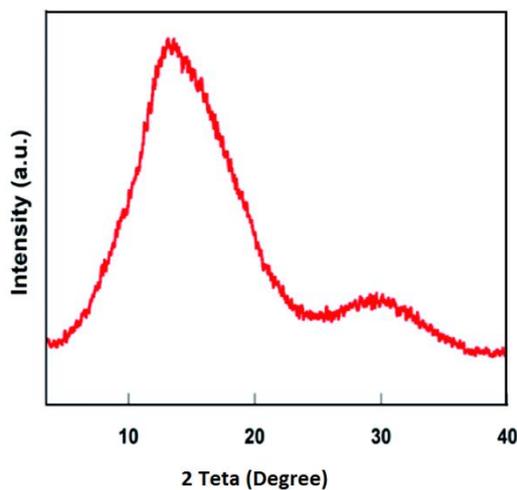
(ب)

شکل ۴. تصویر SEM پلیمر PMMA اصلاح نشده (ب) پلیمر

اصلاح شده با پلاسمای نیتروژن.

همان‌طور که انتظار می‌رفت مقایسه نمونه مرجع با نمونه‌های پرتودهی شده با لیزر، تغییرات آشکاری در سطح پلیمر را پس از پرتودهی با لیزر نشان می‌دهد. در نمونه‌های پرتودهی شده با انرژی ۴۹۵ mJ/pulse تغییرات آشکاری شامل ایجاد پستی و بلندی‌ها بر روی سطح مشاهده می‌شود. این امر در مورد نمونه‌هایی که با انرژی پایین‌تر پرتودهی شده‌اند کمتر دیده می‌شود. در مورد پلیمرهای پرتودهی شده با انرژی ۴۲۰ میلی‌ژول

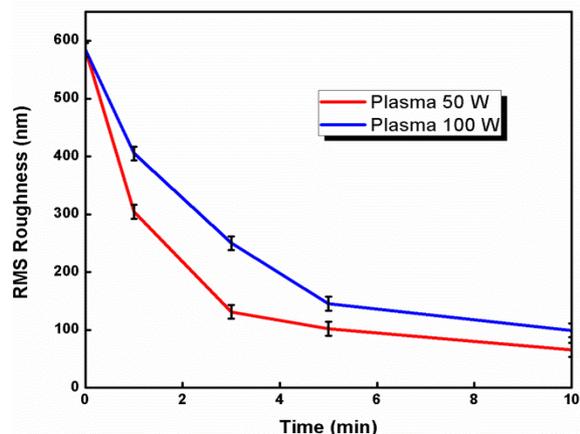
الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه مرجع در شکل ۹ نشان داده شده است. در این شکل هاله آمورف در محدوده ۸ تا ۲۲ درجه مشاهده می‌شود. در نمودارهای مشابه برای نمونه‌های پردازش شده با پلازما و پرتودهی شده با لیزر اگزایمر، شدت پیک اصلی و ساختار آمورف نمونه‌ها تغییری نکرده است به دلیل آن‌که پردازش پلازما و لیزر روی سطح در ابعاد نانومتر اصلاح انجام می‌دهد بنابراین ساختار آمورف تغییر نمی‌کند. به همین دلیل برای جلوگیری از تکرار، نمودار مربوط به نمونه‌های پردازش شده که کاملاً منطبق بر نمودار زیر است در این قسمت آورده نشده است.



شکل ۹. الگوی پراش اشعه ایکس.

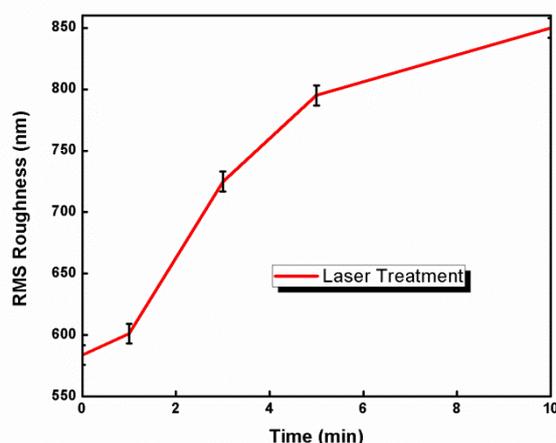
نتیجه گیری

در این پژوهش تاثیر پردازش با پلاسمای نیتروژن در توان‌های مختلف و لیزر اگزایمر بر روی ویژگی‌های سطحی و فیزیکی پلیمر پلی متیل متاکریلات مورد بررسی قرار گرفت. بررسی نمودارها و تحلیل آن‌ها نشان داد زاویه تماس نمونه‌های پردازش شده با پلاسمای ۵۰ وات با افزایش زمان پردازش تا مقدار ۵۴° کاهش می‌یابد که این امر موجب افزایش آب دوستی و رطوبت پذیری نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های مرجع می‌شود. پلاسمای ۱۰۰ وات نیز باعث کاهش زاویه تماس تا مقدار ۶۷° و در نتیجه افزایش آب دوستی نمونه‌ها می‌شود. در نتیجه



شکل ۶. نمودار زبری نمونه‌های اصلاح شده با پلازما بر حسب زمان پردازش.

نمودار زبری بر حسب زمان پردازش برای نمونه‌های اصلاح شده با لیزر در شکل ۷ نشان داده شده است. بررسی نمودار نشان می‌دهد پرتودهی با لیزر موجب افزایش زبری سطح نمونه‌های PMMA نسبت به نمونه مرجع شده است. که این نتایج در توافق کامل با نتایج به دست آمده از تصاویر SEM می‌باشد. افزایش زبری نمونه‌های پرتودهی شده با لیزر نتایج به دست آمده از نمودار زاویه تماس و انرژی سطحی نمونه‌ها و افزایش آبگریزی نمونه‌ها نسبت به نمونه مرجع را توجیه می‌کند.



شکل ۷. نمودار زبری نمونه‌های پردازش شده با لیزر بر حسب زمان پردازش.

2. Roholah Sharifi, Soudabe Mahmoudzadeh, Mohammad Mirazul Islam, Darrell Koza, Claes H. Dohlman, *Poly(methyl methacrylate): Covalent Functionalization of PMMA Surface with L-3,4-Dihydroxyphenylalanine (L-DOPA) to Enhance its Biocompatibility and Adhesion to Corneal Tissue*, *Adv. Mater. Interfaces*, 1(2020).
3. C. Harper, *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 2nd Ed. McGraw-Hill, New York, (1992).
4. R.Ortiz, J. L. Chen, D. Stuckey, T.Steele, *Poly (methyl methacrylate) surface modification for surfactant free real time toxicity assay on droplet microfluidic platform*, *ACS applied materials and interfaces*, 9(2017)15 13801-13811.
5. S. Patel, R.G. Thakar, J. Wong, S.D. Li, *Control of adhesion on Poly (Methyl Methacrylate) biomaterials*, 27(2006)2890-2897.
6. F. Fixe, M. Dufva, P. Telleman, C.B.V. Christensen, *Functionalization of poly (methyl methacrylate) as a substrate for DNA microarrays*, *Nucleic Acids Res*, 32, (2004).
7. Kieu The Loan Trinh, Duc Anh Thai, Woo Ri Chae, Nae Yoon Lee, *Rapid Fabrication of Poly(methyl methacrylate) Devices for Lab-on-a-Chip Applications Using Acetic Acid and UV Treatment*, *ACS Omega*, 5(28) (2020)17396–17404.
8. Amirul A. RaffiaMukhlis, A. RahmanaMuhammad, Aizi MatSalim, *surface treatment on polymeric polymethyl methacrylate (PMMA) core via dip-coating photopolymerisation curing method*, *Optical Fiber Technology*, 57(2020) 102215.
9. V.Bagiatisa, G.W.Critchlowa, D.PriceS.Wang, *The effect of atmospheric pressure plasma treatment (APPT) on the adhesive bonding of poly(methyl methacrylate) (PMMA)-to-glass using a polydimethylsiloxane (PDMS)-based adhesive*, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 95(2019)102405.
10. Kitova, S., Minchev, M., Danev, G. *RF plasma treatment of polycarbonate substrates*, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 7(2005) 2607-2612.
11. Jaleh, B., Shahbazi, N. *Surface properties of UV irradiated PC-TiO₂ nanocomposite film*, *Applied Surface Science*. 313(2014)251-258.
12. Dwaikat, N., Sato, F., Kato, Y., Iida, T, *The effect of two ultraviolet sources on the*

پردازش با پلاسما موجب افزایش آب‌دوستی و رطوبت‌پذیری نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های مرجع می‌شود. در مقابل زاویه تماس نمونه‌های پردازش شده با لیزر با افزایش زمان پردازش تا مقدار ۶۹° افزایش می‌یابد. در نتیجه اثر لیزر اگزایمر آرگون فلوراید کاهش رطوبت‌پذیری نمونه‌های پردازش شده می‌باشد. بنابراین برای کاربردهایی که لازم است نمونه‌های PMMA آب‌دوست باشند می‌توان آن‌ها را با پلاسما پردازش کرد و در کاربردهایی که آب‌گریزی پلیمر مورد نیاز است می‌توان با استفاده از پرتو لیزر سطح آن را اصلاح کرد. بررسی زبری نمونه‌های پردازش شده با پلاسمای ۵۰ و ۱۰۰ وات نشان می‌دهد که زبری نمونه‌ها با افزایش زمان پردازش کاهش می‌یابد. این کاهش در نمونه پردازش شده با پلاسمای ۵۰ وات بیشتر از پلاسمای ۱۰۰ وات می‌باشد که در توافق با نتایج به دست آمده از انرژی سطح نمونه‌ها می‌باشد. نمونه‌ها پس از پردازش با پلاسما دچار تغییرات سطحی شده‌اند و با افزایش زمان پردازش، سطح نمونه‌ها صاف‌تر شده است. بررسی تصاویر SEM گرفته شده از نمونه‌های پرتودهی شده با لیزر با فرکانس و انرژی‌های مختلف در بازه‌های زمانی متفاوت، تغییرات مشخصی را بر روی سطح پلیمر نشان می‌دهد که با افزایش زمان پرتودهی این تغییرات افزایش یافته‌اند. این تغییرات و ایجاد پستی بلندی‌های مشخص نشان‌دهنده افزایش زبری سطح نمونه‌های پرتودهی شده با لیزر بوده و توجه‌کننده افزایش آب‌گریزی این نمونه‌ها می‌باشد. مقایسه الگوی پراش نمونه پردازش شده با پلاسما در توان‌های مختلف و لیزر با نمونه مرجع، تغییر مشخصی در شدت قله اصلی و ساختار آمورف پلیمر PMMA را نشان نمی‌دهد.

مراجع

1. Essam Abdel Fattah, *Surface Activation of Poly (Methyl Methacrylate) with Atmospheric Pressure Ar + H₂O Plasma*, *Polymers*, 12(2020)2299.

- plasma treated and alumina coated PMMA, Applied surface science, 153(2000)172-183.
23. E. Abdel-Fattah, *Surface Activation of Poly(Methyl Methacrylate) with Atmospheric Pressure Ar + H₂O Plasma*, Coatings, 9(2019)228.
 24. Riau, A.K.; Venkatraman, S.S.; Dohlman, C.H.; Mehta, J.S. *Surface modifications of the PMMA optic of a keratoprosthesis to improve biointegration*, Cornea, 36(2017)15–25.
 25. P. Viville, S. Beauvois, G. Lambin, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, K. Kolev and L. Laude; *Excimer laser-induced surface modifications of biocompatible polymer blends*; Applied Surface Science, 96(1996) 2, 558-562.
 26. Qi Heng , Chen Tao , Zuo Tie-chuan; *Surface roughness analysis and improvement of micro-fluidic channel with excimer laser*; Microfluidics AND Nanofluidics; Springer Berlin / Heidelberg, 2(2006)4, 357-360.
 27. Heng Qi, Tao Chen, Liying Yao and Tiechuan Zuo; *Hydrophilicity modification of poly (methyl methacrylate) by excimer laser ablation and irradiation*; Microfluidics and Nanofluidics, 5(2008).
 28. Owens, D.K. and Wendt, R.C, *Estimation of the Surface Free Energy of Polymers*, Journal of Applied Polymer Science, 13(1969)1741-1747.
 29. B.jaleh, P.Parvin, N.Sheikh, M.Hajivaliei, E.Hasani, *Surface modification of Lexan treated by RF plasma*, 203(2009)2759-2762.
 30. Park, S. J.; Cho, K. S.; Choi, C. G. J, *Studies on pore structures and surface functional groups of pitch-based activated carbon fibers*, Colloid Interface Sci, (2003)258-442.
 31. Fang, Z.; Liu, Y.; Liu K.; Shao, T.; Zhang, C., *Surface modifications of polymethylmetacrylate films using atmospheric pressure air dielectric barrier discharge plasma*, Vacuum, 86(2012)1305–1312.
 32. Mizukoshi T., Matsumoto H., Minagawa M. and Tanioka A., *Control over Wettability of Textured Surfaces by Electrospray Deposition*, J. Appl. Polym. Sci., 103(2007) 3811-3817.
 33. Kaminska, A.; Kaczmarek, H.; Kowalonek, J. Eur. Polym. J. (2002) 38, 1915.
 - etching properties of a solid-state nuclear track detector CR-39*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 584(2008)353-357.
 13. Abu-Jarad, F., Islam, M.A., Abu-Abdounand, I., Khan, M.A., *Ultraviolet and laser irradiation effect on various batches of CR-39*, Nuclear Tracks and Radiation Measurements. 19(1991)135-138.
 14. El-Saftawy, A.A., Abd El Aal, S.A., Badawy, Z.M., Soliman, D.A., *Investigation wettability and optical properties of PADC polymer irradiated by low energy Ar ions*, Surface & Coatings Technology. 253(2014)249-254.
 15. Kumar, R., Singh, P., *UV-visible and infrared spectroscopic studies of Li³⁺ and C⁵⁺ irradiated PADC polymer*. Results in physics, 3(2013)122-128.
 16. Rafique, M.S., Bashir, S., Ajami, A., *Atomic force microscopy, Raman spectroscopy and nonlinear absorption properties of femtosecond laser irradiated CR-39*, Applied Physics A. 101(2010)551-554.
 17. Srivastava, A., Singh, T.V., Mule, S., Rajan, C.R., Ponrathnam, S., *Study of chemical, optical and thermal modifications induced by 100 MeV silicon ions a polycarbonate film*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 192(2002) 402-406.
 18. Yoshimura, R.; Hikita, M.; Tomaru, S.; Imamura, S. J, *Low-loss polymeric optical waveguides fabricated with deuterated polyfluoromethacrylate*, Light wave Technol., 16(1998)1030,.
 19. Shen Tang and Ho Suk Choi, *Comparison of low and atmospheric pressure RF plasma treatment on the surface modification of PMMA*, j.phys.chem. C, 112(2008)4712-4718.
 20. Risbud, Makarand V, Dabhade; *Radio frequency plasma treatment improves the growth and attachment of endothelial cells on PMMA*, journal of Biomaterials science, polymer edition, 13(2002)1067-1080.
 21. N. Gomathi, A. Sureshkumar, *Sudarsan Neogi, RF plasma-treated polymers for biomedical applications*, Current Science, 94(2008)1478-1486.
 22. Ben Amors, B Audg, Jacquet M, Nance G, Floux P; Nardn M, XPS characterization of