

# ZMĚNY V ORGANICKÝCH FÓLIÍCH VYVOLANÉ VUV/UV ZÁŘENÍM

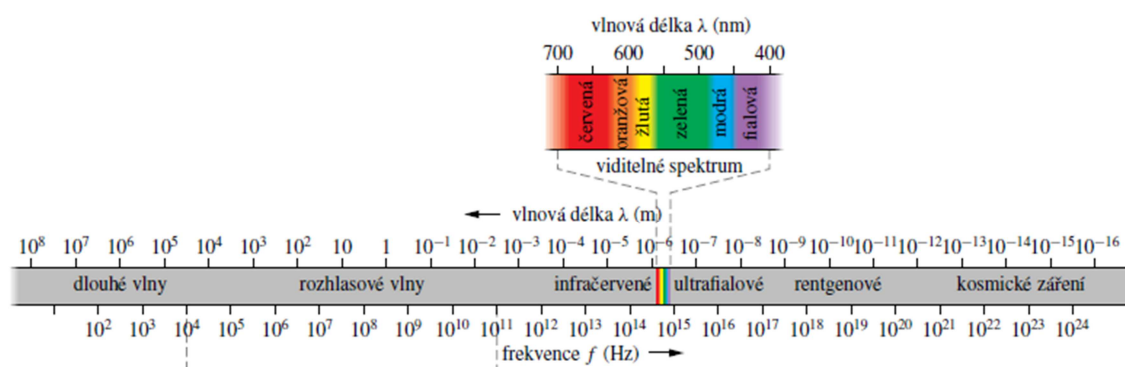
**JANDURA FRANTIŠEK, SCHWARZ JIŘÍ, NĚMEC TOMÁŠ A KNOTEK PETR\***

*Katedra obecné a anorganické chemie*

*\* garant*

## Ultrafialové záření a jejich vliv na polymery

Spektrum elektromagnetického záření (obr. 1) je tvořeno různými vlnovými délkami elektromagnetického záření. Podle vlnové délky nebo frekvence se rozlišují druhy elektromagnetického záření.[1,2] V přírodě běžně se vyskytující záření s nejvyšší energií fotonů je ultrafialové (UV) záření, jehož přirozeným zdrojem je Slunce. Umělým zdrojem jsou nejčastěji deuteriové či rtuťové lampy. Obecně se rozděluje na blízké UV (200-400 nm) a vakuové ultrafialové (VUV) záření (10-200 nm).[3]



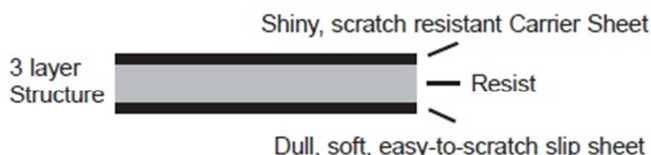
*Obrázek 1 -Spektrum elektromagnetického záření [1]*

Absorpcí světelné energie může dojít u monomerních organických jednotek k UV iniciované polymeraci [4]. Naopak u polymerů se můžou vyskytovat různé fotochemické reakce, které mohou mít za následek i odbourávání polymerních řetězců. Největší vliv má na plasty UV záření o vlnové délce 290–400 nm, které tvoří cca 5% celkové sluneční radiace dopadající na Zemi. Polymery obsahující chromofornní skupiny (absorbují záření) vlivem UV záření chemicky reagují. Absorbuje-li molekula polymeru část UV záření, přechází do nestabilního excitovaného stavu a polymer může degradovat.[5]

Cílem této práce bylo studium chování komerčně dostupné UV citlivé folie při expozici různými UV zdroji a optimalizace nově instalované aparatury pro VUV expozice pod různými atmosférami.

## Experimentální část

Fólie RapidMask (RM) je UV-fotocitlivá samolepící folie určená pro pískování skel. Jejimi výhodami jsou změna barvy povrchu exponovaného místa ze zelené na modrou a použití bez nutnosti vymýt exponované místo vodou před použitím. Fólie je komerčně dodávána v zelené barvě a má 3 vrstevnatou strukturu s celkovou tloušťkou 100  $\mu\text{m}$  (viz obr. 2) a byla zakoupena od firmy GDS Technology s.r.o .



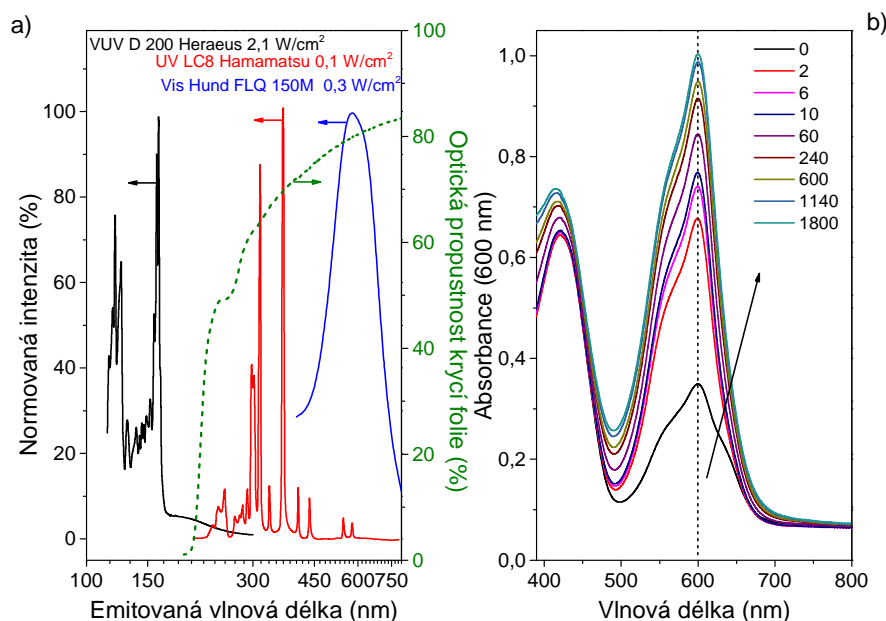
Obrázek 2 -Struktura fólie RapidMask dle technického listu výrobce

Použité zdroje záření byly i) VUV lampa Heraeus D200 ii) UV lampa Hamamatsu LC8 a iii) Hund FLQ 150M a jejich spektra jsou uvedeny na obr. 3a. Lampa (i) emituje v VUV oblasti (120 a 160 nm) a má intenzitu záření dopadajícího na vzorek 2,1  $\text{W}/\text{cm}^2$ . Zdroj (ii) má intenzitu záření na vzorku až 10  $\text{W}/\text{cm}^2$ , ale pro náš experiment jsme používali intenzitu 0,1  $\text{W}/\text{cm}^2$ , a dosahuje největší intenzity záření při vlnových délkách fotonů 310 a 365 nm. Pro porovnání byl použit i zdroj (iii) polychromatického světla ve viditelné (Vis) části spektra pracující na základě běžné halogenové lampy s intenzitou polychromatického záření na vzorku 0,3  $\text{W}/\text{cm}^2$ . Změny ve folii vystavené expozici byly sledovány pomocí UV-Vis spektrofotometru Perkin-Elmer Lambda 12 pro UV expozici a přístroj HP UV VIS 8453 pro expozici VUV a Vis zářením. Oba spektrofotometry proměřovaly absorpční spektrum v oblasti od 190 nm do 1100 nm v různých časech expozice. Po expozici byly folie také zkoumány pomocí optického mikroskopu OLYMPUS BX 60.

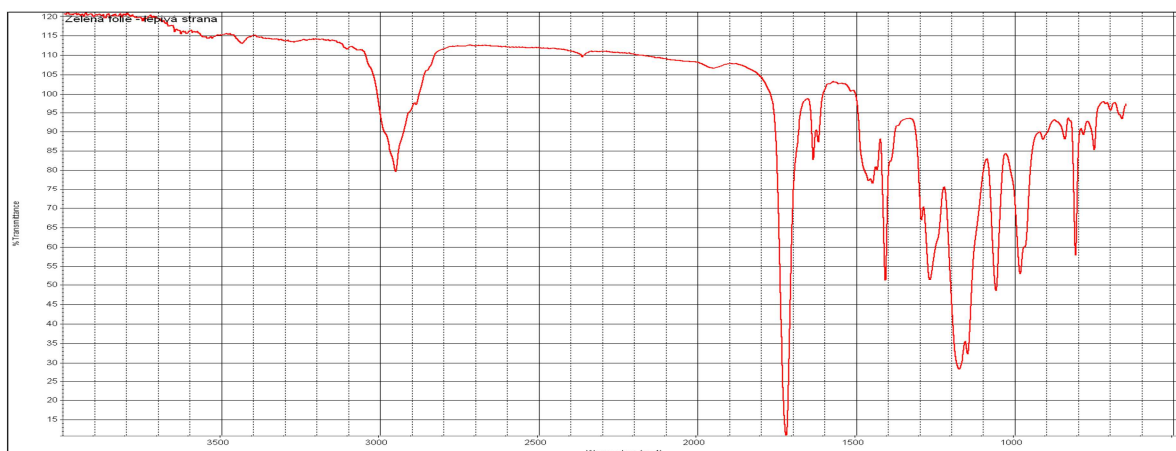
## Výsledková část

### Identifikace materiálu

Fólie RM byla podrobena FTIR analýze pro zjištění chemického složení samotné střední UV-citlivé vrstvy (rezistu) na přístroji Nicolet 6700 v modu zeslabené úplné reflektance (ATR). Porovnáním naměřeného spektra (viz Obr. 4) s databází spekter bylo zjištěno, že nejlepší shoda je dosažena s vícefunkčními polyakryláty, a to monomery 1,6-hexandioldiakrylátu či 1,4-butandioldiakrylátu.



Obrázek 3-a) Emisní spektra intenzit použitých lamp a optická propustnost samotné krycí fólie; b) Absorpční spektrum fólie RapidMask bez krycí fólie v průběhu UV expozice (intenzita 0,1 W/cm<sup>2</sup>), čísla značí kumulativní expoziční čas v sekundách

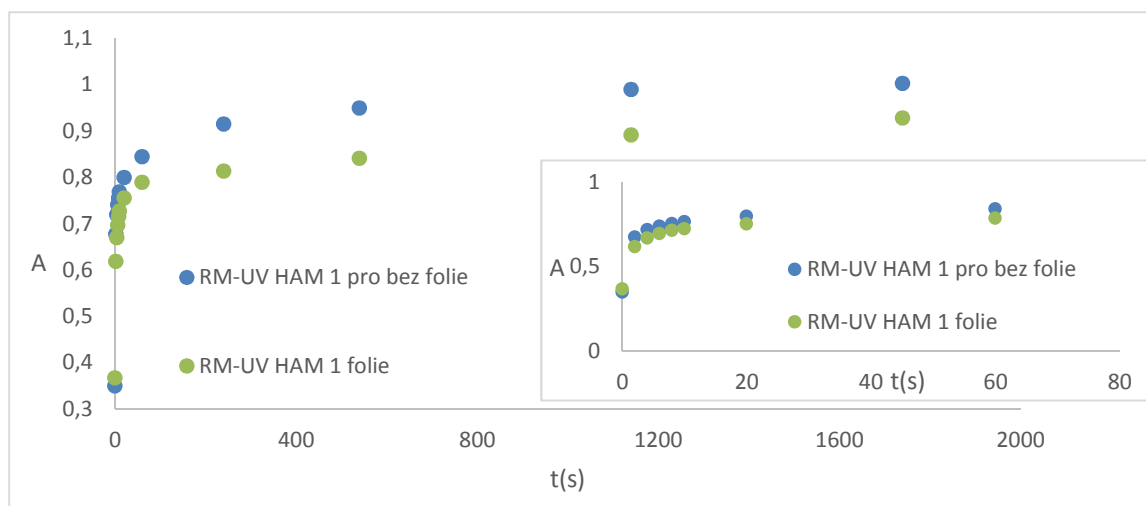


Obrázek 4-FTIR spektrum aktivní vrstvy fólie RapidMask – závislost transmittance na vlnočtu

## UV expozice materiálu

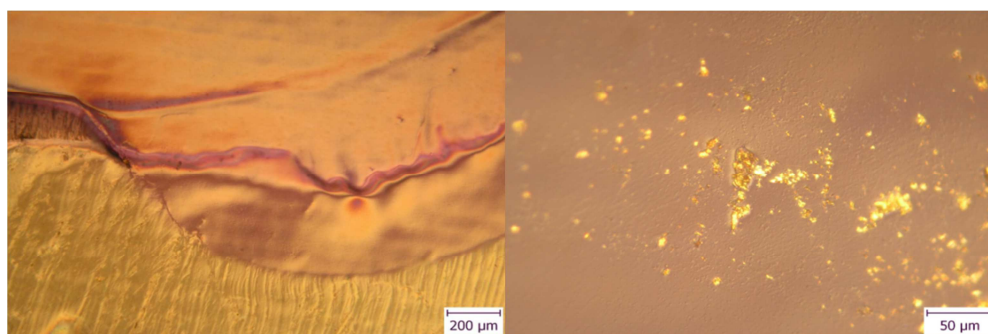
Fólie RM byla exponována lampou Hamamatsu s intenzitou 1% (0,1 W/cm<sup>2</sup>) po celkové kumulativní dobu 30 minut na statickém vzduchu. Absorpční spektrum bylo v průběhu měřeno na UV-Vis (Obr. 3b). Na absorpčním spektru byly viditelné dva absorpční pásy jeden při 425 nm a druhý při 600 nm. Na prvním pásu byly pozorovány jen nepatrné změny v průběhu expozice, proto byl použit k vyhodnocení druhý absorpční pás, u kterého byly změny větší a korelovatelné s délkou expozice (Obr. 5). Bylo pozorováno, že k největší změně došlo ihned po vystavení fólie záření po dobu 2 sekund, kdy došlo ke zdvojnásobení hodnoty absorbance.

Dodaná fólie má vrstvený charakter a aktivní složkou je jen střední materiál. V prvním měření (Obr. 3b) byly na fólii ponechány z obou stran ochranné fólie. Bylo zjištěno, že ochranné fólie pohlcují část emitovaného záření (cca 30% pro UV záření, ale až 90% pro použitý VUV zdroj, Obr. 3a pravá osa Y) a tím zpomalují námi zkoumaný děj. Proto byla v dalším experimentu odlepena z jedné strany fólie a obnažená část vnitřní aktivní vrstvy byla poté vystavena UV záření. Na základě porovnání rychlosti děje bylo potvrzeno urychlení děje pozorovaného změnou absorpce s maximem na 600 nm (obr. 5).



*Obrázek 5- Rychlost foto-indukované změny materiálu RapidMask (bez ochranné folie a s ní) při UV expozici lampou HAMAMATSU ( $0,1 \text{ W/cm}^2$ ) na statickém vzduchu pozorovaná jako změna absorpance pásu s maximem na 600 nm;*

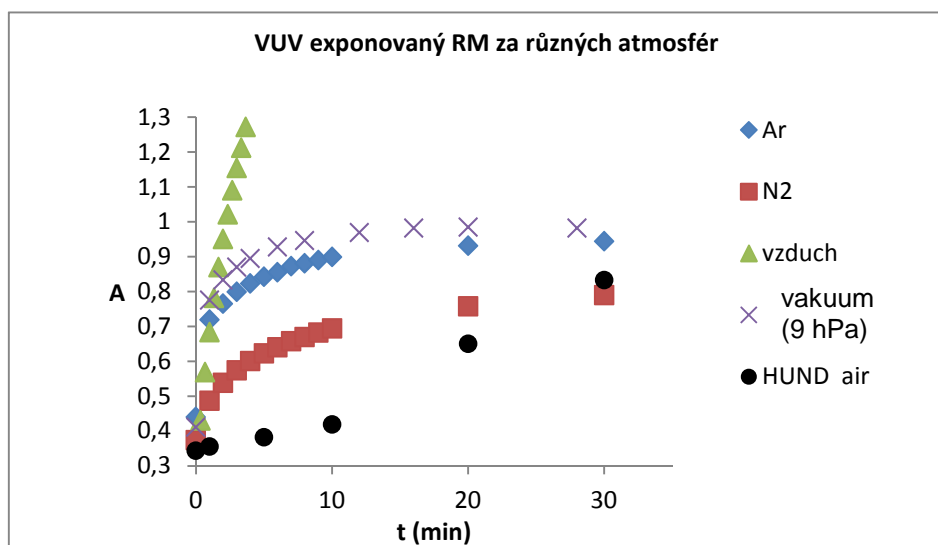
Fólie RM byla po expozici zkoumána na optickém mikroskopu OLYMPUS BX 60 s horním osvětlením a polarizací. Expozice na filmu zanechala viditelné stopy a došlo k i) natavení a následnému vylití fólie na kraji exponovaného místa a ii) ke vzniku malých krystalických zárodků ve středu osvětleného místa (viz obrázek 6).



*Obrázek 6- Mikroskopické snímky folie po expozici UV zářením na vzduchu. Vlevo – rozhraní exponovaná (nahore – rozteklý polymer s hladkým povrchem); Vpravo – detail exponované části s viditelnými poruchami o velikosti od jednotek po desítky μm.*

## Vliv okolní atmosféry

RM fólie byla exponována také na lampě Heraeus vyzařující ve VUV oblasti (120 a 160 nm) a to za různých atmosfér. Při expozici na statickém vzduchu docházelo ke vzniku velké koncentrace  $O_3$ , který oxidoval foto-rezist nechráněný krycí vrstvou. V důsledku toho docházelo k rychlému nárůstu absorbance (Obr. 7), která v čase 20 min dosáhla hodnot 3,5 (není uvedena v grafu). Dále byly fólie exponovány za sníženého tlaku 9 hPa a pod inertní atmosférou (Ar a  $N_2$ ). Největší změny byly zaznamenány při expozici při sníženém tlaku 9 hPa, kde v důsledku nižší koncentrace  $O_3$  nedocházelo k reakci s materiálem a ustáleného stavu bylo dosaženo kolem hodnoty absorbance 1 a v nejkratším čase.



Obrázek 7 - Změna absorbance (600 nm) v čase pro expozici folie pomocí VUV lampy v různém prostředí. Pro porovnání je uvedena i expozice zdrojem viditelného záření (Hund)

Podobné hodnoty jako pod sníženým tlakem byly naměřeny i při expozici pod Ar, který má pro dané vlnové délky nízký absorpční koeficient [6] a nemůže docházet k různým radikálovým reakcím. Naopak při expozici pod  $N_2$ , který sám pohlcuje část emitovaného VUV záření a může navíc docházet ke tvorbě silně absorbujícího  $NO_x$ , nebylo dosaženo ustáleného stavu díky nižší intenzitě dopadajícího záření na vzorek ani při čase 30 minut (Obr. 7).

## Aktivita folie pod viditelným zářením

Při expozici RM pod viditelným zářením (lampa Hund FLQ, spektrum na Obr. 3a) docházelo k podobným změnám absorbance jako pod UV expozicí. Díky menší energii fotonů i jejich nižší intenzitě ( $0,3 \text{ W/cm}^2$ ) nedocházelo k tak intenzivním a rychlým změnám (Obr. 7) jako při expozici na výše uvedených UV lampách. Toto svědčí o vhodnosti použité komerční folie pro UV expozice, neboť intenzita použitého záření výrazně přesahovala běžné

laboratorní podmínky a vzhledem k pomalým dějům při viditelném záření, je možno folii upravovat bez velkých rizik i v běžném provozu bez nutnosti zatemnění.

## Závěr

V rámci této práce byl zkoumán vliv intenzivní foto-expozice na komerční folii RapidMask a to fotony z oblasti VUV (120 a 160 nm), UV (310 a 360 nm) a viditelné (400 – 800 nm) části spektra. Na základě FTIR analýzy bylo prokázáno složení aktivní vrstvy komerční UV-fotocitlivé fólie (monomery vícefunkčního polyakrylátu), kde předpokládáme UV expozicí vyvolanou polymeraci a požadované křehnutí materiálu. Kinetika UV-expozice byla porovnávána na intenzitě absorpčního pásu při 600 nm, který zohledňoval stav výrobcem dodaného indikátoru pro zviditelnění změny.

Materiál byl nejcitlivější na UV záření, kde na změnu do ustáleného stavu stačí intenzita  $0,1 \text{ W/cm}^2$ , kdežto při VUV expozici s výrazně menší penetrační hloubkou dochází k podobně rychlé změně až při intenzitě  $2,1 \text{ W/cm}^2$ . Při VUV expozici je třeba navíc chránit materiál před oxidací snížením tlaku (řádově na jednotky hPa) nebo použitím inertní atmosféry, což také snižuje absorpci fotonů v aparatuře, čímž zvyšuje intenzitu záření dopadající na vzorek a urychluje celý proces polymerace. Materiál vystavený polychromatickému světlu ve viditelné části spektra vykazuje sice také polymeraci, ale s výrazně pomalejším průběhem. Cílem další práce je i) snaha o vytvoření optických mřížek expozicí fólie přes masku a ii) zkoumání UV-stability připravených polymerních folií s příměsí nanočástic na bázi ZnO, TiO<sub>2</sub> a uhlíkových nanotrubek CNT.

## Použitá literatura

- [1] KOLEKTIV AUTORŮ GYMNÁZIA HOLEŠOV: *Spektrum elektromagnetického záření*, [www.gymhol.cz/projekt/fyzika/11\\_elmag/11\\_elmag.htm](http://www.gymhol.cz/projekt/fyzika/11_elmag/11_elmag.htm) [online]. b.r. [cit. 2016-02-18].
- [2] NOVOTNÁ R. a kol.: *Spektrální metody studia chemických látek*, Olomouc 2011, [agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Spektralni\\_metody.pdf](http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Spektralni_metody.pdf) [online]. b.r. [cit. 2016-02-18].
- [3] HALLIDAY D., RESNICK R. a WALKER J.: *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1868-0
- [4] DECKER CH.: *The use of UV irradiation in polymerization*; Polymer International; 45 (1998) 133.
- [5] MLEZIVA J. a J. ŠŇUPÁREK: *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [6] HUFFMAN R. E., TANAKA Y., LARRABEE J. C.: *Nitrogen and oxygen absorption cross-sections in the vacuum ultra-violet*. Discussions of the Faraday Society, 37 (1964), 159.