

Fotoakustička karakterizacija PLLA uzoraka različitih nivoa kristaliničnosti

Poređenje sa teorijskim modelom fotoakustičkog odziva dvoslojnih struktura

Vesna Miletić
Filozofski fakultet, katedra
za Fiziku
Univerzitet u Istočnom
Sarajevu
Pale, Bosna i Hercegovina
vesna.miletic@ff.ues.rs.ba

Katarina Đorđević
Fizički fakultet
Univerzitet u Beogradu
Beograd, Srbija
katarina.djordjevic@ff.bg.ac.rs

Dragan Markušev
Institut za fiziku, Zemun
Univerzitet u Beogradu
Beograd, Srbija
markushev@ipb.bg.ac.rs

Marica Popović,
Slobodanka Galović,
Dejan Miličević,
Mioľjub Nešić
INN Vinča
Univerzitet u Beogradu
Beograd, Srbija
rmioľjub.nesic@vin.bg.ac.rs

Sažetak— Specijalno pripremljeni PLLA uzorci su prekriveni tankim polimernim slojem akrilne boje, formirajući na taj način neprozirni zaštitni sloj. Uniformnost i debljina nanetog sloja su potvrđeni, a onda su izvršena merenja frekventnog fotoakustičkog (FA) odziva dobijenog dvoslojnog sistema korišćenjem FA ćelije minimalne zapremine u transmisionoj konfiguraciji. Ponovljivost je potvrđena višestrukim merenjima na dva nivoa debljine i za svaku stranu pojedinačno. Prikazani rezultati obradenih merenja potvrđuju ispravnost odluke da se u teorijskom modelovanju odziva i potonjoj interpretaciji koristi dvoslojni generalizovani model FA odziva. Predložene su dalje metode obrade dobijenih podataka, sa ciljem kvantitativne karakterizacije ispitivanog polimernom materijala pomoću procedura zasnovanih na veštačkoj inteligenciji (neuronskim mrežama).

Ključne riječi - eksperiment; fotoakustika; PLLA; dvoslojni sistem; (*key words*)

I. UVOD

Prilikom snimanja fotoakustičkog (FA) odziva, uzorci se pobuđuju izvorima iz širokog dela spektra elektromagnetnog zračenja. Providnost uzoraka, pritom, varira, pa je jedan od zadataka pri osmišljavanju eksperimenta, a u cilju poboljšanja odnosa signal-šum i unapređenja verodostojnosti dobijenih rezultata, i zaštita mernog instrumenta od upadnog zračenja. Ovo se postiže jednostavnim nanošenjem tankog neprovidnog sloja – prevlake na snimane uzorke, vodeći računa, pritom, da naneti sloj svojim fizičkim svojstvima u što manjoj meri utiče na formirani FA odziv uzorka. Prilikom teorijskog modelovanja ovakvih sistema, uglavnom se zaštitni sloj zanemaruje, odnosno isti se posmatra kao površinski apsorber.

U ovom radu, razmatrani su specijalno pripremljeni polilaktidni (PLLA) uzorci različitih nivoa kristaliničnosti. Ovi uzorci su prilagođeni za snimanje fotoakustičkog odziva nanošenjem tankog apsorpcionog sloja akrilne boje a onda postavljani u FA ćeliju minimalne zapremine gde su pobuđivani svetlosnim izvorom modulisanim po intenzitetu dok je FA odziv snimljen elektretskim mikrofonom (ECM60).

Detaljni opis postavke naveden je u literaturi [1], [2]. Ovako snimljen odziv upoređen je sa teorijskim predviđanjem novorazvijenog modela fotoakustičkog odziva dvoslojnih struktura[3].

II. EKSPERIMENT

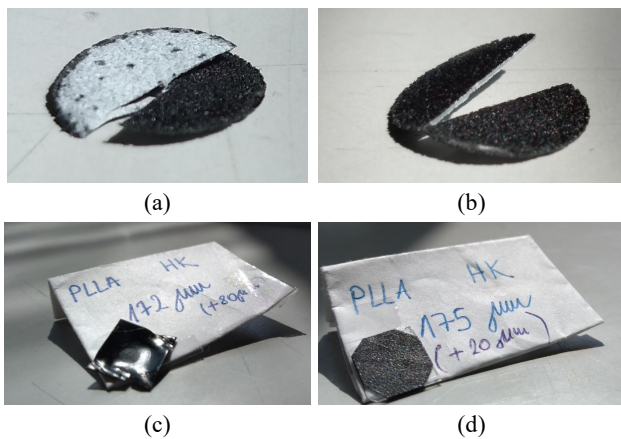
A. Priprema uzoraka

Uzorci su pripremljeni u Institutu Vinča postupkom koji je detaljno opisan u literaturi [4]–[6], sa razlikom da je umesto HDPE korišćen PLLA. Ovde će biti dat uprošćeni prikaz istog.

Dobro definisana sirovina (polimer u prahu) se prvo izlaže temperaturi neophodnoj za postizanje faznog prelaza i u presi se održava tokom određenog vremenskog perioda kako bi se uzorak oblikovao, posle čega se jedan set dobijenih uzoraka ostavlja da se hladi na sobnoj temperaturi dok se drugi potapa u mešavinu leda i vode. Efekat koji se postiže je da sporo hlađeni uzorci imaju vremena da u procesu polimerizacije formiraju strukturu koja ima svojstva delimične uređenosti (kristalna struktura), dok kod brzo hlađenih uzoraka toga ima u primetno manjoj meri. Veličina koja predstavlja udeo kristalne faze u ukupnoj količini ispitivane materije i koja karakteriše ovu pojavu je *kristaliničnost*, i dobija se ispitivanjem pomoću metoda širokougaone difrakcije iks-zracima (eng. *wide-angle X-ray diffraction*, WAXD) i difrakcione skenirajuće kalorimetrije (eng. *differential scanning calorimetry*, DSC). Pomoću ovih metoda dokazuje se da su ispitivani uzorci različitih nivoa kristaliničnosti, pa se uvodi pretpostavka da će ta informacija biti “zapisana” i u snimanom FA odzivu. Nažalost, tako se potvrđuje i činjenica da se u tumačenju dobijenih podataka ne sme koristiti uobičajeni pristup normalizacije na dva nivoa debljine [4]. Predloženo rešenje je da se pristupa svakoj snimljenoj liniji pojedinačno pomoću metoda zasnovanih na mašinskom učenju.

Dalja obrada uzoraka u cilju pripreme za snimanje podrazumevala je nanošenje apsorpcionog sloja.

Izabrani material za ovaj postupak je akrilna temeljnica (“prajmer”), gde se podrazumava da je pigment (crne boje)



Slika 1 (a) Prodiranje jednog debelog sloja boje kroz uzorak PA12 debljine 300 μ m, (b) površinsko nanošenje nekoliko uzastopnih tankih slojeva na 400 μ m deo uzorak PA12, (c) uticaj sušenja (polimerizacije) akrilne temeljnice na tanki PLLA uzorak, (d) uspešno nanošenje na tanki PLLA uzorak (175 μ m)

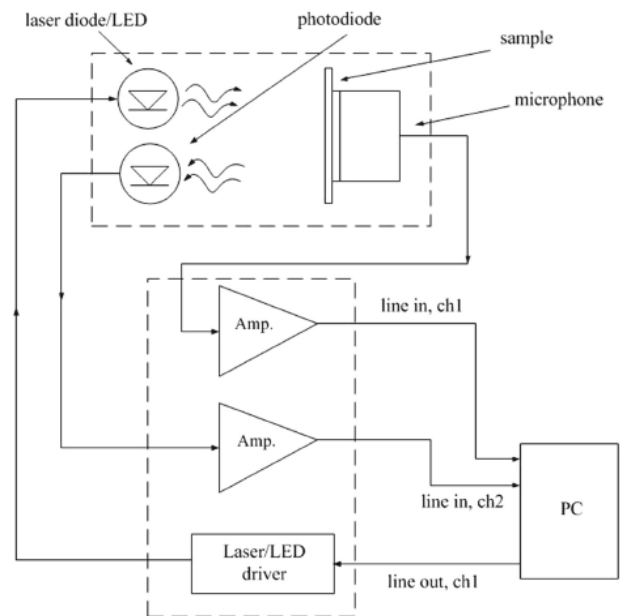
rastvoren u akrilnoj polimernoj emulziji – materijalu koji se sušenjem polimerizuje, te je po termo-mehaničkim svojstvima kompatibilan sa materijalom na koji se nanosi. Takođe, ovaj tip boje široko dostupan i komercijalno, distribuiran u kontejnerima pod pritiskom (*sprej*) te se i lako može uniformno naneti u relativno tankom sloju.

Za ovaj korak su prvo testirana svojstva samog prajmera tokom nanošenja i sušenja (Sl 1). Na uzorke različitih debljina laserski sinterovanog poliamida PA12, namerno odabranog kako bi se ilustrovala svojstva prodiranja akrilne temeljnice kroz porozne structure, nanoseni su slojevi različite debljine i posmatrani su dobijeni rezultati. Na slikama su prikazani efekti prodiranja (Sl.1-a), a kao rešenje utvrđeno je da se uočeni efekat anulira nanošenjem više tankih uzastopnih slojeva, uz čekanje da se svaki pojedinačno prvo osuši (Sl.1-b). Takođe, snimljene su i deformacije koje nastaju nanošenjem debelog sloja u procesu polimerizacije (na PLLA) i koje posledično znače da su mehanička svojstva nanosenog sloja veoma uporediva sa istim svojstvima podloge, te da ne smeju biti zanemarena prilikom modelovanja (Sl.1-c). Uvedeno rešenje pretpostavlja da konačna debljina nanosenog sloja ne sme preći 10% debljine osnovnog sloja materijala (1-d).

B. Opis fotoakustičkog eskperimenta

Detaljni opis ove postavke naveden je u literaturi [1] dok je ovde predstavljen uprošćeno. Šematski prikaz dat je na Sl.2.

Formiranje pobudnog signala se može smatrati prvim korakom mernog procesa. Jednostavni sinusoidni talas predefinisane frekvencije oscilovanja se šalje preko izlaznog porta zvučne kartice (*line-out-1*) ka drajveru laserske/LED diode, koji ima nezavisno strujno napajanje i koji, na osnovu primljenog signala, upravlja radom pobudnog uređaja (u slučaju ove aparature, to je LED dioda) modulišući njegov intenzitet u vremenu.



Slika 2 Šematski prikaz eksperimentalne postavke, uz odobrenje preuzeto iz [9]

Ovde se tok pobude deli na dva dela: istovremeno su osvetljeni uzorak i fotodiode. Prvi pravac se tiče uzorka unutar koga i u čijoj bliskoj okolini se javlja fototermalni (FT) efekat. Jedna merljiva manifestacija pomenutog efekta je vibratorno ponašanje uzorka koje se može izmriti mikrofonom - proces koji je poznat kao fotoakustički (FA) efekat. Tako mikrofoni, postavljeni sa druge strane uzorka u odnosu na osvetljenu stranu, prikuplja na ovaj način stvoren zvuk, i prosleđuje ga, u obliku električnog signala, pojačavaču koji takođe ima nezavisni izvor napajanja (punjive baterije) i koji ga može pojačati deset ili sto (10 ili 100) puta. Dakle ovaj novi, pojačani signal, putuje ka ulaznom portu zvučne kartice (*line-in-1*), gde se odabira (tj. *sempluje*) i prosleđuje na dalju obradu putem lok-in (*lock-in*) detekcije: njegova snaga se meri samo na pomenutoj predefinisanoj frekvenciji (korišćenoj za formiranje pobudne sinusoide).

Drugi pravac pobudnog signala definisan je odzivom fotodiode: prenosom kroz drugi pojačavač, takođe nezavisan i pogonjen drugim baterijama, ka drugom ulazu zvučne kartice (*line-in-2*), gde se isti *sempluje* i prosleđuje na dalju obradu.

Od tačke ulaska u računar, ove informacije se posmatraju kao *podaci* a ne više kao *signali*, obzirom da je njihov oblik digitalni a ne analogni. Pošto normalizacioni metod koji se ovde primenjuje zahteva da se nadalje posmatra *odnos* amplitude mikrofonskog signala i onog sa fotodiode kako bi se prevazišla nekonzistentnost u frekventnom odzivu pobudnog merenja, ono što se konačno dobija, kao prvi glavni rezultat merenja, je *normalizovana amplituda FA odziva na određenoj frekvenciji*. Drugi glavni rezultat je snimljeni, tj. procenjeni, *fazni pomeraj između mikrofonskog signala i onog sa fotodiode na istoj predefinisanoj frekvenciji pobude*. Ponavljanje opisanog postupka za veći broj predefinisanih

frekvencija pobude rezultira dobijanjem *frekventnog FA odziva ispitivanog materijala*.

C. Obrada snimljenih podataka

Osnovna obrada sirovih podataka urađena je u programskim paketima Origin i Matlab. Obzirom da se svaka od tačaka merenja signala ili šuma (određena pobudnom frekvencijom modulacije) snima minimum tri puta (a u zavisnosti od odnosa signal-šum može se izabrati i veći broj ponavljanja), u paketu Origin se sve linije iscrtaju kako bi se utvrdila validnost eksperimenta. Cilj je postići barem tri validna "prolaska" kroz ceo opseg frekvencija, što se lako uočava golim okom: linije su najvećim delom paralelne i intenzitetom da se skoro preklapaju. Posle primene osnovnih korekcija nivoa (obzirom da se u različitim delovima opsega koriste različita pojačanja, 10 ili 100) pristupa se ručnom ispravljanju pojedinačnih loše izmerenih tačaka signala: na njihovo mesto se kopira neka od preostalih ispravno izmerenih vrednosti na posmatranoj frekvenciji (kako za vrednost amplitude, tako i faze – uvek se tretira ceo par!). Posle ovih koraka, veoma je teško golim okom uočiti da se na slikama nalazi više linija – preklapanje treba da bude očigledno.

Ovako obrađeni podaci odlaze na dalju obradu u

programskom paketu Matlab. Specijalno napisan kod, prilagođen procedurama ovog merenja, učitava tabele „sirovih“ podataka i vrši fine korekcije nivoa radi spajanja linija (na osnovu stvarnih korekcija pojačanja), izračunavanja srednjih vrednosti (gde se usrednjavanje vrši u kompleksnom domenu, pošto se podaci uzimaju u parovima – svako pojedinačno merenje signala predstavljeno je uređenim parom amplituda-faza) i konačno skaliranja u odnosu na pravi nivo signal-šum (dobijen iz sirovih podataka). Na taj način se dobijaju konačni rezultati eksperimentalnog merenja, prikazani na **Sl.3**, koji su spremni za naknadnu obradu, tumačenje i objavljivanje. I to su rezultati eksperimenta.

Na Sl.3-a i Sl.3-b se jasno vidi da je finalni nivo linija amplituda snimljenog signala barem red veličine viši od snimljenog šuma, što dodatno dokazuje da je merenje validno. Ovo se potvrđuje i oblikom amplitude snimljenog šuma u regionima niskih i visokih frekvencija koji očito prati karakteristične (i očekivane) nagibe, kao i karakterističnim oblikom fazne karakteristike (oblik „levka“) – sve prikazane isprekidanom crvenom linijom.

D. Tumačenje kroz model dvoslojnog uzorka

Kao što je navedeno u prethodnim publikacijama proizišlim iz ispitivanja dvoslojnog modela FA odziva [3], [7], [8], kada se kombinacija svojstava oba sloja svode na slučaj „površinskog apsorbera“, odziv je predvidiv, kao na Sl.3a-b (crvene linije). S druge strane, kada se uzorak okrene na drugu stranu, odnosno kada se površinski sloj *ne* obasjava, FA odziv je vidljivo različit (Sl.3a-b, zelene linije).

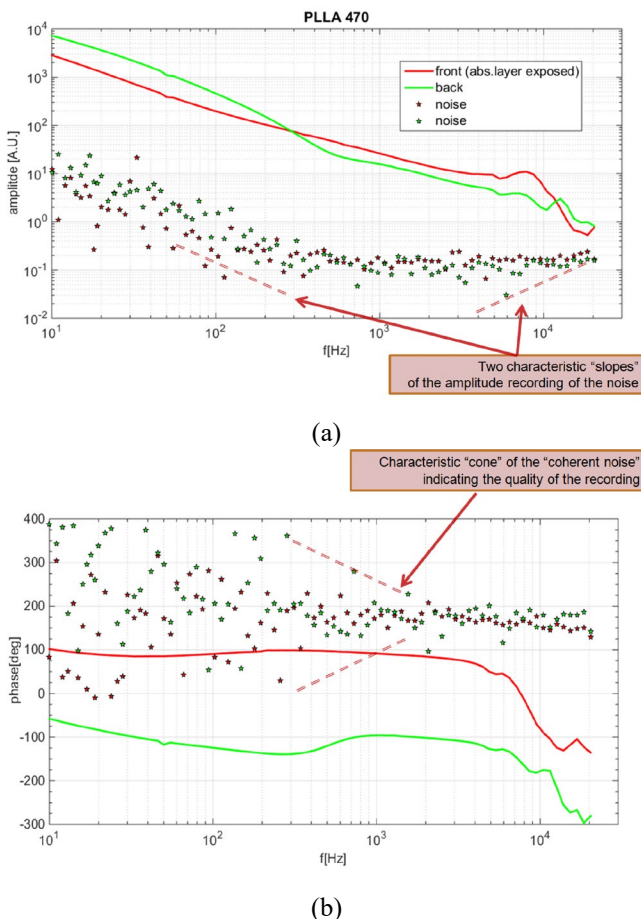
Ovo ponašanje je predviđeno i ranijim istraživanjima teorijskog modela [9] na polimernom materijalu, kao što je ilustrovano na Sl.4. U tim razmatranjima, model je bio razvijen za eksperiment sa uzorcima PA12. Naneseni sloj crne boje je bio procenjen na 2 μ m, a debljine ispitivanih uzoraka su bile 320 μ m, 640 μ m i 1030 μ m. Tendencija tumačenja eksperimenta modelom dvoslojnog uzorka, kao što se može videti na Sl.4, raste sa smanjenjem debljine podloge u odnosu na naneseni apsorpcioni sloj: otud se eksperimentalna (crna) amplitudska kriva skoro pa poklapa sa plavom linijom na Sl.4-a a sa crvenom linijom na Sl.4-c.

III. DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

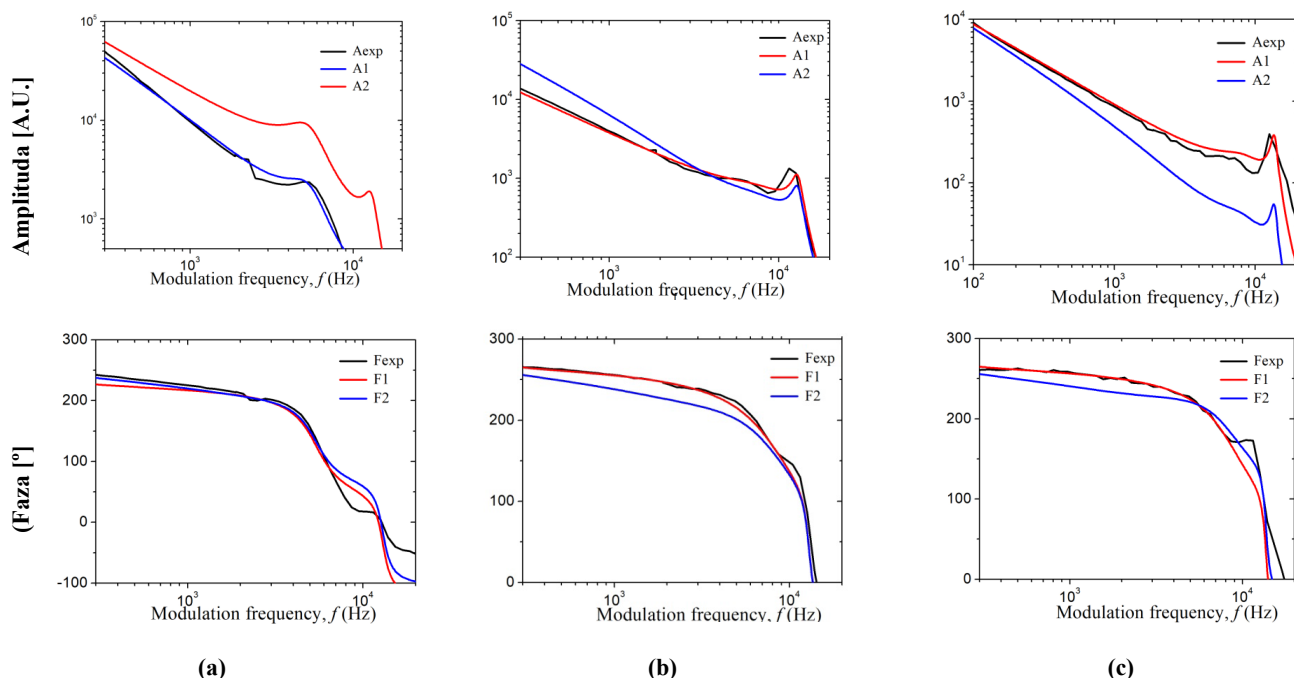
Vraćanjem na razmatranje eksperimentalno dobijenog FA odziva PLLA, može se zaključiti da i amplituda i faza (Sl.3), čak i bez tehničke [10], [11] ili fundamentalne obrade [12], [13] radi teorijskog tumačenja, pokazuju različite nivoe, nagibe i regione linearnosti, te su tako viđene kao veoma pogodno za analitičke metode zasnovane na mašinskom učenju i/ili neuronskim mrežama [10], [14].

Konačno, teorijski pristup koji praktikuje ova grupa [4] predviđa uticaj nivoa kristaliničnosti na FA odziv, kao i mogućnost direktne procene vrednosti koeficijenta atenuacije ispitivanog materijala [3], što predstavlja jedan od kurseva istraživanja ove grupe u najbližoj budućnosti.

Dobijeni rezultati merenja pokazuju veliki potencijal za naše dalje istraživanje. Osnovna analitika potvrđuje opravdanost korišćenja dvoslojnog teorijskog modela FA



Slika 3 Finalni oblici amplitude(a) i faze (b) snimljenih signala FA odziva i odgovarajućeg šuma: crvenom bojom je označen slučaj obasjavanja apsorbujućeg sloja dok je zelenom linijom označen obrnuti slučaj. Isprekidane linije pokazuju očekivane oblike šuma i tu su da pokažu stepen validnosti eksperimenta.



Slika 4 Teorijska predviđanja FA odziva (A1,F1 – jednoslojni model, A2,F2 – dvoslojni model) materijala PA12 sa nanetim slojem boje debljine 2 μ m u paraleli sa eksperimentom (Aexp, Fexp); debljine uzoraka: a)320 μ m, b)640 μ m, c)1030 μ m.

odziva, koji predstavlja trenutnu okosnicu zaključivanja prilikom inverznog rešavanja FA problema, odnosno razvoja teorijskog modela radi što bolje procene parametara sistema. Obzirom da je korelacija oblika FA odziva sa nivoom kristaliničnosti kod polimernih uzoraka već dokazana (na primeru HDPE), ovde će se nadalje raditi na dokazivanju te veze, ali će se otići i korak dalje: analiza će biti sprovedena novom metodologijom, zasnovanom na tehnikama mašinskog učenja.

Validnost samog FA eksperimenta je potvrđena, obzirom da je postignuta zadovoljavajuća ponovljivost, oblici snimljenih signala se slažu sa teorijskim predviđanjima, nivoi signala su nedvosmileno u dovoljnoj meri iznad nivoa snimanog šuma, a oblik snimljenog šuma se slaže sa teorijskim predviđanjima koja su validirana u prethodnim istraživanjima i publikacijama.

ZAHVALNICA

Autori su zahvalni ministarstvima nauke Republike Srbije i BiH (Republike Srpske) na omogućavanju izvođenja istraživanja, kao i Institutu za Fiziku Zemun i INN Vinča koji su obezbedili opremu, prostorije i logistiku potrebnu za izvođenje i tumačenje ovog eksperimenta.

LITERATURA

- [1] M. D. Rabasovic, M. G. Nikolic, M. D. Dramicanin, M. Franko, and D. D. Markushev, "Low-cost, portable photoacoustic setup for solid samples," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 9, p. 95902, 2009.
- [2] M. Nestic, "Razvoj tehnika resavanja inverznog fotoakustickog problema," University of Belgrade, 2018.
- [3] M. N. Popovic, M. V. Nestic, M. Zivanov, D. D. Markushev, and S. P. Galovic, "Photoacoustic response of a transmission photoacoustic configuration for two-layer samples with thermal memory," *Opt.*

- [4] *Quantum Electron.*, vol. 50, no. 9, pp. 1–10, 2018.
- [5] M. V. Nestic *et al.*, "Thermal Diffusivity of High-Density Polyethylene Samples of Different Crystallinity Evaluated by Indirect Transmission Photoacoustics," *Int. J. Thermophys.*, vol. 39, no. 2, 2018.
- [6] S. P. Galovic, B. Secerov, S. Trifunovic, D. Milicevic, and E. Suljovrusic, "A study of gamma-irradiated polyethylenes by temperature modulated differential scanning calorimetry," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 81, pp. 1374–1377, 2012.
- [7] D. Milicevic, M. Micic, G. Stamboliev, A. Leskovac, M. Mitric, and E. Suljovrusic, "Microstructure and crystallinity of polyolefins oriented via solid-state stretching at an elevated temperature," *Fibers Polym.*, vol. 13, no. 4, pp. 466–470, 2012.
- [8] Z. N. Soskic, S. Ciric-Kostic, and S. P. Galovic, "An extension to the methodology for characterization of thermal properties of thin solid samples by photoacoustic techniques," *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 109, pp. 217–230, 2016.
- [9] S. P. Galovic and D. Kostoski, "Photothermal wave propagation in media with thermal memory," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 5, p. 3063:3070, 2003.
- [10] M. N. Popović, "Fotoakustički odziv transmisione fotoakustičke konfiguracije i analiza rezonantnih fenomena za dvoslojne uzorke sa toplotnom memorijom," Novi Sad, 2016.
- [11] M. J. Pavlović, D. Markushev, M. N. Popovic, and S. Galović, "Deep Learning in Development of Model- Dependent Diagnostic : Recognition of Detector Characteristics in Measured Responses," *Proc. 6th Int. Conf. Electr. Electron. Comput. Eng.*
- [12] M. N. Popovic, D. Furundzic, and S. P. Galovic, "Photothermal Depth Profiling Of Optical Gradient Materials By Neural Network," *Publ. Astron. Obs. Belgrade*, vol. 89, no. May 2015, 2010.
- [13] D. M. Todorović, M. D. Rabasovic, and D. D. Markushev, "Photoacoustic elastic bending in thin film—Substrate system," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 21, p. 213510, 2013.
- [14] D. D. Markushev *et al.*, "Photoacoustic signal and noise analysis for Si thin plate: Signal correction in frequency domain," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 86, no. 3, pp. 1–10, 2015.
- [15] K. L. Djordjevic, D. D. Markushev, Ž. M. Čojbašić, and K. L. Djordjevic, "Photoacoustic Measurements of the Thermal and Elastic Properties of n-Type Silicon Using Neural Networks," *Silicon*, 2019.

ABSTRACT

Specially prepared PLLA samples are covered in a thin polymer layer of acrylic dye, thus forming an opaque protective layer. The uniformity and the thickness of the deposited layer are confirmed, and then frequency photoacoustic (PA) response measurements of the gained two-layer system are performed, by means of a minimum volume PA cell, set up in transmission mode. Repeatability is confirmed by performing multiple measurements at two thickness levels and for each side, separately. The presented results confirm the validity of the decision to opt for the two-layer generalized model of PA response in further theoretical modeling and interpretation. Additionally, processing methods based upon artificial intelligence and neural networks are

suggested as future tools for quantitative characterization of the examined polymer material.

PHOTOACOUSTIC CHARACTERIZATION OF PLLA SAMPLES AT DIFFERENT CRYSTALLINITY LEVELS

-Comparison with the theoretical model of two-layer structure photoacoustic response-

Vesna Miletic, Katarina Djordjevic, Dragan Markushev,
Marica Popovic, Slobodanka Galovic, Dejan Milicevic,
Mioljub Nesic