

FLUORESCENS FRÅN ISOLATORYTOR

Examensarbete vid Lunds universitet LRAP 275

Albin Roslund Lund maj 2001

ABSTRACT

There is an interest in replacing the traditional high-voltage insulators made of glass and porcelain with new ones made of polymeric materials, because polymers surpasses the traditional materials in many ways. In order to do so, it is important to investigate how the insulating properties of the polymer is affected by environmental conditions. In this diploma-work, a new method for determining the status of high-voltage insulators is presented. The method has high room resolution and can be performed on insulators in service. It is based on comparisons of laser-induced fluorescens (LIF) spectra from different polymeric surfaces, where the insulating properties has been changed in different ways. The LIF spectra from insulators with different propeties has turned out to be small. However, I still consider that the method is promising: the results indicate that there is a correlation between the LIF-signal from an insulator surface and its properties.

SAMMANFATTNING

Man vill ersätta de material som högspänningsisolatorer idag tillverkas av med plast, eftersom plast på flera sätt överträffar de nuvarande materialen. För att kunna göra detta är det viktigt att veta hur de isolerande egenskaperna hos plasten påverkas av väder och vind. I detta examensarbete presenteras en ny metod att bestämma högspänningsisolatorers status. Metoden har hög rumsupplösning och kan tillämpas på isolatorer även då de är i drift. Den baserar sig på spektroskopiska jämförelser av laserinducerad fluorescens (LIF) från plastytor, vars isolerande egenskaper på olika sätt har förändrats. Även om skillnaderna i LIF från isolatorytor av olika status visat sig vara små, anser jag metoden ha goda framtidsutsikter: resultaten indikerar att det finns en korrelation mellan LIF-signalen från isolatorytor och ytornas egenskaper.

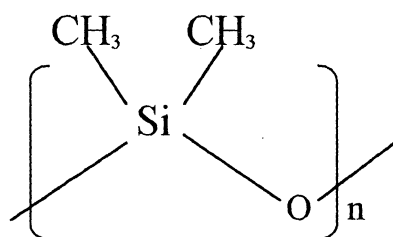
Inledning	3
Laserinducerad fluorescens	6
Atomära och molekylära energinivåer	6
Uppskattning av molekylära energinivåers storlek	6
Övergångar mellan molekylära energinivåer	7
Lasrar	9
Grundläggande laserteori	9
Arbetscykel för en pulsad Nd:YAG-laser	10
Frekvensdubbling och frekvenstrippling	12
Mätutrustning	13
Inställningar/kopplingar allmänt	14
Inställningar vid mätning av kontinuerligt ljus	14
Inställningar vid mätning av pulsat ljus	15
Kalibrering	17
Mätmetoder	20
Mätning av hydrofobicitet	20
Reducering av hydrofobicitet	20
Presentation av mätresultat	21
LIF-signal relaterad till skillnader i fyllmedelkoncentration	21
LIF-signal relaterad till skillnader i oxidation	22
LIF-signal relaterad till skillnader i hydrofobicitet	22
Avslutande kommentarer	26
Referenser	27

INLEDNING

Det är önskvärt att veta till vilken utsträckning polymermaterial kan ersätta högspänningsisolatorer av porslin eller glas. För porslins- och glasisolatorer går isolatorförmågan ned kraftigt i en fuktig och smutsig miljö. Detta beror på att dessa material saknar de egenskaper som krävs för att förhindra att vatten lägger sig i en tunn film på ytan (ytorna säges vara hydrofila). Då en yta är belagd med en vattenfilm kan en elektrisk urladdning ske över isolatorn redan vid relativt låga fält. Polymermaterialen har egenskaper som på flera sätt överträffar isolatoregenskaperna hos glas och porslin. Den huvudsakliga egenskapen, som för ersättningsfrågan på tal, är att de uppvisar större vattenfrånstötande egenskaper (hydrofobicitet). Detta innebär att de speciellt under fuktiga förhållanden isolerar bättre. Till detta kommer att polymermaterialen är lättare att arbeta med, är mer stöttåliga samt väger mindre.

Då isolatorerna ska kunna vara brukbara i en föränderlig miljö, är det viktigt att veta hur hydrofobiciteten påverkas då materialet är utsatt för påfrestningar av olika slag under en längre tid. Förutom luftfuktighet bör inverkan av andra hydrofilorsakande företeelser, som till exempel luftföroreningar studeras och analyseras.

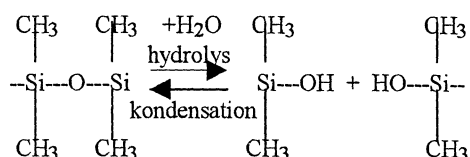
Det är fastlagt att hydrofobiciteten hos polymera material reduceras då de kommer i kontakt med vatten [1]. Även om polymeren initialt uppvisar en hög hydrofobicitet, kan denna påverkas så pass kraftigt av luftfuktighet att den inte längre överträffar porslins- eller glasisolatorer. Man vet dock att vissa polymera material har en hydrofobictetsåterhämtande förmåga [1]. Ett material som är lämpligt i isolatorhänseende är polydimetylsiloxan (PDMS).



Figur 1. Den upprepande enheten i polydimetylsiloxan.

Initialt har detta ämne en hög hydrofobicitetsgrad och det har också förmågan att återhämta sig efter en temporär nedgång i hydrofobicitet.

Den opåverkade polymeren är uppbyggd av en polymerkedja av kisel och syre på vilka metylgrupper är fästa, figur 1. Då materialet kommer i kontakt med vatten inställer sig en jämvikt som beskrivs av jämviktsreaktionen i figur 2 [1].



Figur 2.
Jämviktsreaktion för polydimetylsiloxan och vatten.

Polymerkedjan bryts och hydroxylgrupper plockas upp vid brottpunkterna. Detta innebär en nedgång i ytans hydrofobicitet. Återhämtningen sker genom två skilda mekanismer. Dels förskjuts jämvikten åt vänster i figur 2. Dels sker en spontan omfördelning av molekylerna genom att opåverkade polymerer diffunderar upp på ytan och täcker de polymerer som plockat upp hydroxylgrupper.

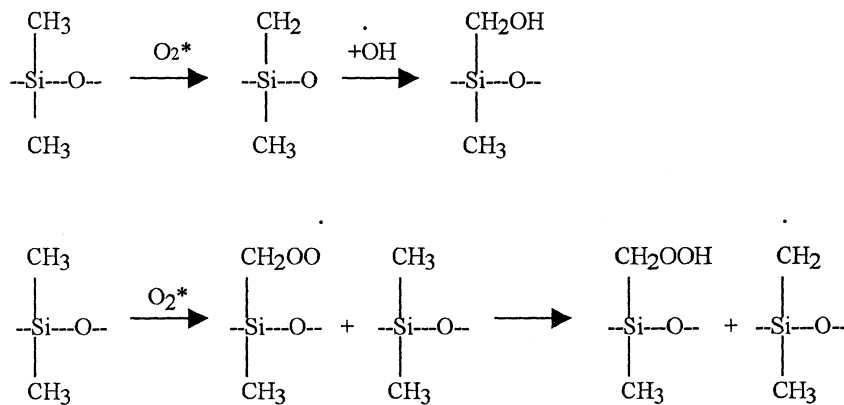
PDMS blandas upp med fyllmedlet aluminiumtrihydrat (ATH) till viss omfattning. Detta ämne har den huvudsakliga uppgiften att fungera som flamskyddsmedel och att förbättra den mekaniska hållfastheten. ATH fungerar som flamskyddsmedel eftersom det bryts ned till en aluminiumoxid och vatten, då det upphettas till temperaturer över 200 C och frigörelsen av vatten är en endoterm process. Utan ATH är isolatorn lättantändlig. Den endoterma reaktionen innebär även att den elektriska hållfastheten ökar genom att ytan kyls av, vilket kan släcka en lokal ljusbåge.

Idag finns ett flertal metoder att undersöka isolatorytors beskaffenhet. Några av dem är *visuell granskning, ljusförstärkare, infraröd termografi, elektrisk fältfördelningsmätning, riktad mikrofon*. Dessa metoder har fördelen att de kan utföras på isolatorer i drift men en nackdel är att de endast kan detektera stora förändringar i ytan. Metoder med hög rumsupplösning, som *elektron-spektroskopi för kemisk analys (ESCA) och flykttid - andra ordningens jonmasspektroskopi (ToF-SIMS)*, ger detaljerad information om ytan men kräver en demontering av isolatorn. I detta arbete har jag studerat laserinducerad fluorescens (LIF) från isolatorytor. LIF-analys av isolatorytor är en metod med hög rumsupplösning och som kan utföras även när isolatorn är i drift.

Fluorescensmätningarna har gjorts i kombination med kontaktvinkelmätningar av vattendroppar på ytan. En vattendroppes kontaktvinkel är ett direkt mått på ytans hydrofobicitet. Målet med mätningarna har varit att hitta en korrelation mellan kontaktvinkeln och fluorescenssignalen.

Hydrofobicitetsskillnader har skapats dels genom att låta prover ligga i destillerat vatten under olika tid, dels genom att utsätta prover för elektriska urladdningar (koronabehandla) under olika tid. Vid vattenläggning sker jämviktsreaktionen i figur 2 och ytans hydrofobicitet förväntas minska med tiden i vatten. Resultatet av en koronabehandling av en yta av PDMS är en temporär nedgång i hydrofobicitet genom oxidation [1]. Oxidationen ger upphov till en struktur där en kiselatom är bunden till fler än två syreatomer. Polära silanolgrupper uppkommer också i ytan

vilket också nedsätter hydrofobiciteten. På basis av infraröd spektroskopi föreslog Hollahan och Carlsson 1970, refererad av [1], att formeringen av hydroxylgrupper (Si-CH₂OH) och peroxider (Si-CH₂OOH) sker genom reaktioner mellan exciterade syreatomer (O₂^{*}) och PDMS enligt figur 3.



Figur 3.

Föreslagna oxidationsmekanismerna av Hollahan och Carlsson, refererad av [1], genom vilka en yta av polydimetylsiloxan erhåller sin hydrofobicitet, då den utsätts för elektriska urladdningar i luft.

LASERINDUCERAD FLUORESCENS

ATOMÄRA OCH MOLEKYLÄRA ENERGINIVÅER

Då en atom eller molekyl tillförs tillräckligt med energi för att anta ett nytt energitillstånd säges den vara exciterad. Den tillförda energin måste överstiga ett visst belopp emedan energinivåerna i atomära och molekyllära system är kvantiserade. Atomers excitation kan beskrivas så att elektronfördelningen kring atomen antar en annan struktur som är energetiskt mindre fördelaktig, vilket svarar mot ett högre energitillstånd. En molekyl är en grupp av atomer som är bundna till varandra via elektromagnetiska krafter och bindningen är en följd av att atomernas elektronstrukturer mer eller mindre överlappar varandra. Molekylers excitationsmöjligheter är fler än enskilda atomers. Då två eller flera atomer sammanförs till att bilda en molekyl, kommer de energinivåer de enskilda atomerna hade att modifieras som en följd av att atomernas fält överlappar varandra. Förutom excitation av elektronkonfigurationen har en molekyl andra excitationsmöjligheter. Molekylen kan rotera med olika vinkelhastighet kring någon av sina symmetriaxlar och därvid anta något av sina exciterade rotationstillstånd. Molekylen kan också bringas att vibrera och därmed befinna sig i ett exciterat vibrationstillstånd.

UPPSKATTNING AV MOLEKYLÄRA ENERGINIVÅERS STORLEK

För att få en uppfattning om hur stora excitationsenergierna är för de olika excitationsformerna kan följande resonemang föras [2]: betrakta en tvåatomig, homonukleär ("hantelformad") molekyl. Antag att medelavståndet mellan molekyllens atomer är a . Osäkerhetsrelationen ger då att osäkerheten hos beloppet av de yttre elektronernas (valenselektronernas) rörelsemängder är $\Delta p \approx h/(2\pi a) = \hbar/a$, där h är Plancks konstant, eftersom de är begränsade till ett område med den ungefärliga utsträckningen a . Detta ger en grov uppskattning på valenselektronernas minsta möjliga kinetiska energier och därför också på energiskillnaden mellan lågt liggande elektroniska energinivåer:

$$E_e = \frac{p^2}{2m} \geq \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2} \sim 1 \text{ eV},$$
 där jag räknat med att $a = 1 \text{ \AA}$ och med elektronmassan $m = 10^{-30} \text{ kg}$.

Antag att valenselektronerna är bundna till molekylen med en kraft, som är proportionell mot avståndet till en kärna och att proportionalitetskonstanten är k . Då utför elektronerna harmoniska svängningsrörelser med vinkelfrekvensen

$$\omega_e = \sqrt{\frac{k}{m}}$$
 och kärnorna likaså fast med vinkelfrekvensen
$$\omega_N = \sqrt{\frac{k}{M}},$$
 där M är kärnans massa. Förhållandet mellan vibrationsenergin och den energi förknippad

med elektronernas rörelser är därför $\frac{\hbar\omega_N}{\hbar\omega_e} = \sqrt{\frac{m}{M}}$, så att vibrationsenergin hörande till lågt liggande vibrationstillstånd är $E_v \approx E_e \sqrt{\frac{m}{M}} \approx 10^{-2} E_e$, med $M = 10^4 m$.

För att uppskatta rotationsenergin, betrakta en klassisk rotor med tröghetsmomentet I , som roterar med vinkelfrekvensen ω_r , utan att töjas. Dess rotationsenergi och rörelsemängdsmoment är $E_r = \frac{1}{2} I \omega_r^2$ respektive $L = I \omega_r$, och om rotorn är

"hantelformad" så är $I = \frac{1}{2} M a^2$. Kvantmekaniskt gäller att $|L| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$, där J är rotationskvanttalet. Detta ger, för lågt liggande rotationsnivåer, att

$$E_r = \frac{1}{2} I \frac{L^2}{I^2} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \approx \frac{\hbar^2}{M a^2} \approx E_e \frac{m}{M} \approx 10^{-4} E_e.$$

Elektroner är mycket lättare än kärnorna och de rör sig mycket fortare. Det verkar rimligt att deras rörelser kan behandlas separat, i syfte att förenkla ett så komplicerat system som en molekyl utgör. Den vanligaste analysen av elektroniska energinivåer grundar sig också på Born-Oppenheimer approximationen, i vilken elektronerna antas anpassa sig till kärnornas positioner omedelbart.

Molekyler delas in i grupper beroende på vilka symmetriegenskaper de har. En tvåatomig, homonukleär molekyl har cylindrisk symmetri. Rörelsemängdsmomentvektorn L är riktningskvantiserad. Projektionen av L på symmetriaxeln beskrivs av kvanttalet M_L och $M_L = L, L-1, \dots, -L$. Det elektroniska energitillståndet beskrivs med den grekiska versalen Λ beroende på vilket värde M_L har. Detta enligt följande:

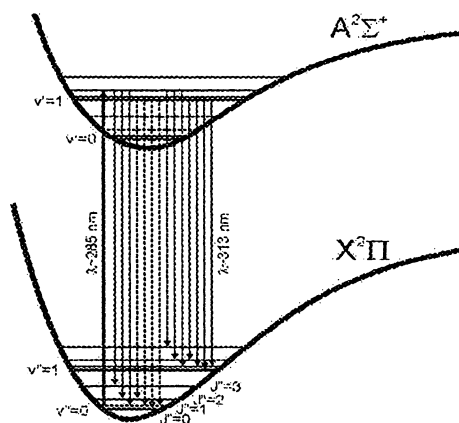
$ M_L = \Lambda$	0	1	2	3
Beteckning	Σ	Π	Δ	Φ

(Av symmetriskäl föreligger det en urartning på så sätt att energin hos tillståndet är oberoende av tecknet på M_L).

ÖVERGÅNGAR MELLAN MOLEKYLÄRA ENERGINIVÅER

När man skisserar energistrukturen för en molekyl ritas den elektroniska energin som funktion av avståndet mellan kärnorna. Det elektroniska grundtillståndet betecknas X och det första, andra, ... exciterade tillstånden betecknas A, B, ... Vibrations- och rotationstillstånd inom ett visst elektroniskt tillstånd ritas, som i figur 4 [3], med horisontella linjer. Det finns flera sätt för en atom eller molekyl ändra sitt energitillstånd. Några av dem är kollision, växelverkan med en inkommande foton och spontan övergång. När en foton är inblandad i en

strålningsovergång så gäller, vare sig energiändringen är en excitation eller en deexcitation, att fotonen har en energi E som är lika stor som energiskillnaden mellan de nivåer mellan vilka övergång sker. Fotonen är förknippad med en frekvens f och en våglängd λ . Dessa senare storheter kan bestämmas om E är känd eftersom $E = hf = \frac{hc}{\lambda}$, där c är ljusets hastighet.



Figur 4. I figuren har grundtillståndet och det första exciterade elektroniska tillståndet tecknats för den fria hydroxylmolekylen (OH). Några rotations- och vibrationsenerginivåer och tillhörande beteckningar är också inritade. Från Hult [3].

Antag nu att en OH-molekyl befinner sig i sitt grundtillstånd. Om ljus av en våglängd, som svarar mot energiskillnaden mellan grundtillståndet och ett elektroniskt exciterat tillstånd, träffar molekylen, kan molekylen absorbera ljuset och exciteras. Därefter följer ofta en snabb omfördelning inom det exciterade tillståndet, så att molekylen antar det lägsta vibrations- och rotationstillståndet inom den exciterade elektroniska nivån. Denna omfördelning kallas då inre konversion och är en strålninglös process. Efter en kort tid (\sim ns) sker därefter en ytterligare deexcitation av molekylen: en övergång till något av vibrations- och rotationstillstånden i det elektroniska grundtillståndet. Molekylen skickar ut strålning av en våglängd som svarar mot energiskillnaden mellan de nivåer mellan vilka övergång sker. Denna strålning kallas fluorescens. Om det var en laser som orsakade excitationen så säges fluorescensen vara laserinducerad. Fluorescensljuset har alltså en våglängd som är lika med eller längre än det ljus som orsakade excitationen. Eftersom det finns många möjligheter för deexcitation, var och en förknippad med en viss sannolikhet, uppkommer ett spektrum av ljus av många olika våglängder då en stor samling molekyler exciterats. Fluorescensljusets våglängder ligger i fasta material och vätskor ofta så tätt att de överlappar varandra och inte kan upplösas. Hela det frekvensområdet inom vilken fluorescensen sker benämns då fluorescensband.

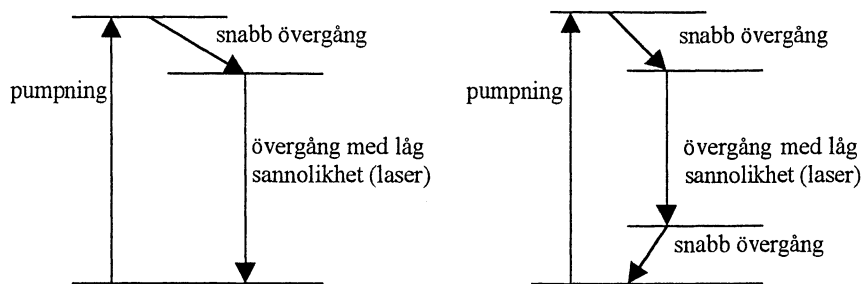
För att studera energinivåstrukturen i olika material är en ljuskälla som ger ljus av väldefinierad våglängd användbar. En laser har denna egenskap.

LASRAR

GRUNDLÄGGANDE LASERTEORI

För att beskriva händelseförloppet i en laser är det illustrativt att betakta en grupp av atomer med energinivåerna E_1 och E_2 , där $E_1 < E_2$. $n_1(n_2)$ får ange antalet atomer som befinner sig i tillståndet $E_1(E_2)$. Det finns tre olika sätt för en atom att förflytta sig mellan två energinivåer under växelverkan med elektromagnetisk strålning. En kvantmekanisk beräkning av tidsutvecklingen för en elektron, som befinner sig i potentialen från atomkärnan och ett externt fält av monokromatiskt ljus av passande frekvens, förutsäger två typer av strålningsövergångar. Den ena svarar mot att den inkommande strålningen absorberas, den andra mot att den inkommande strålningen orsakar en övergång från ett högre till ett lägre energitillstånd. Den senare typen av strålningsövergång kallas stimulerad emission. Den foton som skickas ut från en "stimulerad" atom har samma frekvens, fas och riktning som den infallande fotonen. Strålningen säges vara koherent med det inkommande ljuset. Absorptionstvårsnitten för de båda händelserna är lika. Detta innebär att relativa sannolikheten för de två händelserna endast beror på n_1 och n_2 . Om termodynamisk jämvikt råder gäller att $n_1 > n_2$ varför en nettoförstärkning inte kan erhållas: en mot materialet infallande foton absorberas med större sannolikhet än den stimulerar emission. För att få materialet att lasra måste man först få det aktivt det vill säga ordna så att $n_1 < n_2$. Man säger att man skapar en populationsinversion och processen med vilket detta görs kallas pumpning. Den tredje strålningsövergången är den spontana emissionen. Den är oberoende av externa fält. Tanken är att en spontant genererad foton, av rätt energi och i den riktning i vilken en laserstråle önskas, ska skapa en lavin av fotoner i denna riktning, genom att stimulera övergångar i andra atomer. I övrigt är den spontana emissionen en oönskad effekt eftersom den bidrar till att tömma den övre nivån. Övergångssannolikheten för spontan emission ökar med ökande frekvens. För lasrar, som ska arbeta i det optiska området, måste strålningsdensiteten i materialet fås upp, så att den stimulerade emissionen dominerar över den spontana. Detta görs med hjälp av en resonator. Resonatorn består av två speglar ställda på var sida om det populationsinverterade materialet. Laserverkan uppkommer på en eller flera våglängder λ_m som uppfyller $m\lambda_m = 2nd$, där d är avståndet mellan speglarna, n är brytningsindexet för mediet mellan speglarna och m är ett heltal. Vid just dessa våglängder interfererar laserljuset konstruktivt med sig självt i kaviteten och strålningsdensiteten i materialet blir stor. Vid varje passage genom materialet sker en förstärkning av ljuset tills en jämvikt inställer sig mellan de atomer som pumpas upp till övre lasernivån och de som stimuleras ner i laserprocessen.

Det finns inget bra sätt att skapa en populationsinversion i ett material med två energinivåer. Material med tre eller fyra nivåer används. Figur 5 visar hur övergångarna sker i sådana material.



Figur 5. Tre- och fjurnivålasers.

Det ljus som emitteras från lasern har en viss frekvensbredd kring en viss frekvens f_0 . I ett koordinatsystem, där laserljusets frekvens är avsatt mot laserljusets intensitet, har kurvan en extrempunkt vid f_0 . Låt Δf beteckna frekvensintervallet där intensiteten är större än eller lika med $\frac{1}{\sqrt{2}}$ av förstärkningen vid f_0 .

Kvalitetsfaktorn Q för det emitterade ljuset definieras då som kvoten $Q = \frac{f_0}{\Delta f}$.

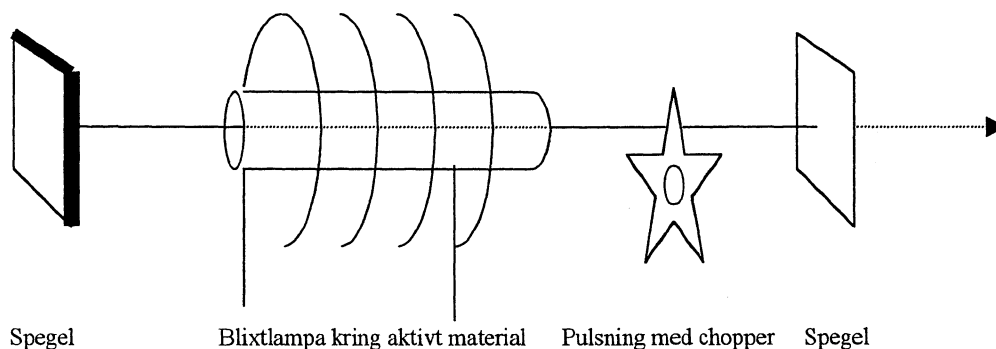
Antag nu att den ena spegeln ursprungligen hålls blockerad. Det innebär stora förstärkningsförluster, stor linjebredd och litet Q -värde, eftersom inget ljus reflekteras tillbaka mot förstärkningsmediet. En kraftig populationsinversion kan byggas upp under det att den stimulerade emissionen förhindras. Om slutaren som blockerar spegeln öppnas hastigt blir förlusterna låga, linjebredden liten och Q -värdet högt. När Q -värdet plötsligt ökas, byggs strålningsfältet snabbt upp till en kraftig puls som snabbt tömmer inversionen. Detta kallas Q -switching. En chopper kan i princip användas fast den är i praktiken något för långsam. Se även [4].

En vanlig fjurnivålasers är Nd:YAG-lasern. Nd:YAG är en kristall av yttriumaluminiumgranat $Y_3Al_5O_{12}$, där ca 1% av Y^{3+} har ersatts med trevärt joniserat neodymium (Nd^{3+}), som är det aktiva materialet. Den förekommer både som kontinuerlig och pulsad lasers.

ARBETSCYKEL FÖR EN PULSAD Nd:YAG-LASER

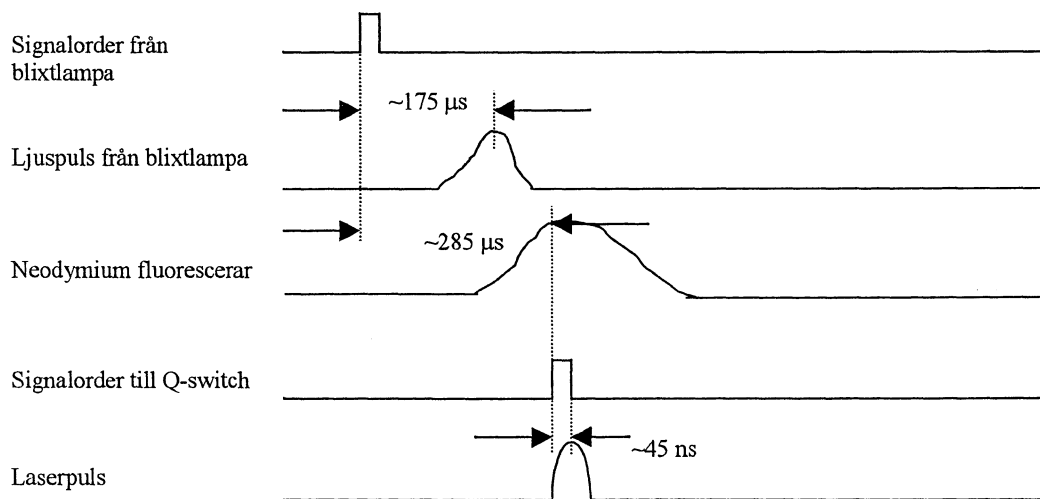
Figur 6 visar en skiss av en pulsad Nd:YAG-lasers. En blixtlampa är placerad vid kristallen och den tänds med en frekvens på 10 Hz. Den översta av de fyra nivåerna i Nd har ett brett absorptionsband och absorberar därför stora delar av det spektralt kontinuerliga ljus som kommer från blixtlampan. Den övre av laserövergångsnivåerna har relativt lång livstid och ackumulation av exciterade joner sker i denna nivå. Slutaren som styr Q -switchingen, i figur 6 schematiskt illustrerad med en chopper, gör att inget ljus reflekteras från spegeln tillbaka till förstärkningsmediet. Därmed förhindras den övre laserövergångsnivån från att tömmas via stimulerad emission och en allt större populationsinversion byggs upp. Slutaren öppnas sedan hastigt. Den spegel som är på den sida där laserstrålen ska

tas ut har en reflektans som är mindre än ett. En spontant genererad foton i rätt riktning startar lasringen. Ljusintensiteten ökar för varje passage genom kristallen. En stående våg byggs upp mellan speglarna. Resultatet är koherent, monokromatiskt ljus, med liten halvvaldesbredd och hög energi, vid utkopplingspegeln.



Figur 6. Skiss av laseranordning.

I figur 7 visas en arbetscykel hos en pulsad Nd:YAG-laser, tillverkad av Quantel, modell Brilliant B. Dess laservåglängd är 1064 nm och dess maximala pulsenergi vid 10 Hz är 360 mJ.



Figur 7. Arbetscykel i Quantel Brilliant B. Repetitionsfrekvensen är 10 Hz.

Kaviteten utformning gör att de stående vågorna från den stimulerade emissionen koncentreras till en liten volym kring kavitetsaxeln. Idealt divergerar laserstrålen endast på grund av diffraktion. Diffraktionsvinkeln kan vara så liten som 10^{-4} rad.

FREKVENSDUBBLING OCH FREKVENSTRIPPLING

En elektromagnetisk våg med vinkelfrekvensen ω och amplituden E_0 , skriven $E = E_0 \cos(\omega t)$, som faller in mot ett transparent medium, kommer att få mediets atomers elektroner att svänga på denna frekvens. Ett elektriskt dipolmoment p induceras i atomerna av vågen, se [5] och [6]. Svängningarna avviker mer och mer från en sinusform för ökande E_0 och för tillräckligt stora amplituder finns en betydande del av övertoner närvarande i det transmitterade ljuset. Dipolmomentet som funktion av fältet kan skrivas på följande sätt:

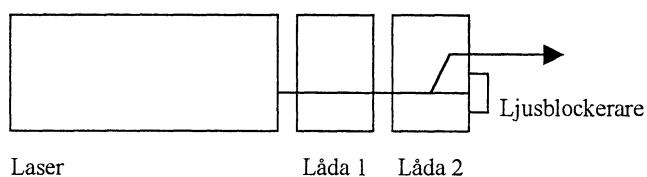
$$p = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots, \text{ där } \alpha, \beta, \gamma \dots \text{ är tensorer.}$$

Av utvecklingen av den andra termen framgår att den andra övertonen till den ursprungliga frekvensen finns med i transmitterade vågen om E_0 är tillräckligt stor:

$$\beta E^2 = \beta E_0^2 \cos^2(\omega t) = \beta E_0^2 (\cos(2\omega t) + 1)$$

och på samma sätt för högre övertoner. Det är denna effekt man utnyttjar när man skapar övertoner till en laser.

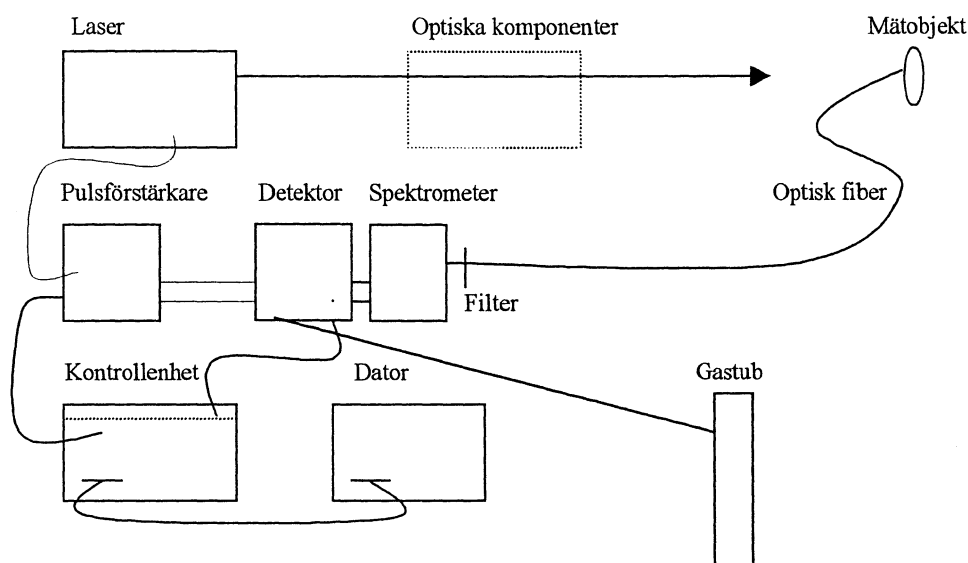
Nd:YAG-laserljuset kan frekvensdubblas eller frekvenstripplas så att det består både av 1064 och 532 nm eller 1064, 532 och 355 nm. Detta kan göras genom att montera en eller två lådor, var och en innehållande en frekvensdubblingskristall och en våglängdseparerande stråldelare (dikroisk spegel), som har olika reflektion för olika våglängder, efter utkopplingsspegeln, se figur 8. Ljuset från lasern har våglängden 1064 nm. I låda 1 möter det en första frekvensdubblande kristall. Det frekvensdubblade ljuset (532 nm) separeras från 1064 nm med den våglängdsseparerande stråldelaren. Om endast 532 nm ska användas bör en ljusblockerare monteras vid 1064 nm-uttaget. Om 1064, 532 eller 355 nm ska användas ska låda 2 monteras på. Dessutom ska den våglängdsseparerande stråldelaren i låda 1 tas bort. En blandning av 1064 och 532 nm går in i låda 2. En frekvensblandningskristall skapar 355 nm av detta ljus. En våglängdsseparerande stråldelare skiljer ut 355 nm från det övriga ljuset. Om endast 355 nm ska användas, bör en ljusblockerare monteras vid 1064- och 532 nm-uttaget på låda 2.



Figur 8.
Frekvenstrippling av 1064 nm
i Nd:YAG-laser.

MÄTUTRUSTNING

För mätning av fluorescens från isolatorytor har en optisk mångkanalsanalysator, tillverkad av EG & PARC, modell 1461, använts. Detta är ett system som omfattar flera enheter: spektrometer, detektor, pulsförstärkare, kontrollenhet. Fluorescensen har genererats av ljuset från en pulsad, frekvenstripplad (355 nm) Nd:YAG-laser, tillverkad av Quantel, modell Brilliant B, med en repetitionsfrekvens på 10 Hz och en pulsenergi på maximalt 65 mJ vid 355 nm. Uppställningen visas i figur 9.



Figur 9. Principskiss över uppställningen.

Laserljuset har letts via optiska komponenter mot ett mätobjekt och responsen från detta har plockats upp med en optisk fiber. Fiberns andra ända har placerats i spaltöppningen till en spektrometer. I vissa mätningar har ett filter placerats mellan fiberände och spalt. I spektrometern delas ljuset upp efter våglängd med ett gitter. Detta ljus leds vidare in i en detektor. I detektorn finns en fotodiodarray bestående av 1024 fotodioder. Om detektorn är aktiv så påverkar ljuset fotodiodernas kapacitanser. En viss diod påverkas av ett visst våglängdsintervall inom det i spektrometern våglängdsseparerade ljuset. Kapacitansändring per foton beror på fotonens våglängd det vill säga detektorns respons är inte homogen över hela våglängdsspannet. Framför detektorn sitter en ljusförstärkare. Aktiveringen av ljusförstärkaren styrs med fyrkantspulser från en pulsförstärkare: då spänningen -200 V ligger på detektorns GATE-uttag är ljusförstärkaren aktiv. En extern pulsgenerator styr när och hur pulsförstärkaren skickar pulser till detektorn. Jag har valt att använda en pulsgenerator som finns i lasern som extern pulsgenerator. Kapacitansvariationerna i detektorns fotodiodarray utgör information om intensitetsfördelningen hos det ljus som kommer från mätobjektet. Dessa kapacitansvariationer läses av och lagras i en kontrollenhet. Avläsningen och lagringen sker också på kommando. Även detta kommando tas från pulsförstärkaren. När och hur preciseras, på samma sätt som med detektorns

aktivering, av en extern pulsgenerator, i detta fall lasern. Den information som lagras i kontrollenheten skickas vidare till en dator för vidare bearbetning. Information mellan dator och kontrollenhet har utväxlats med hjälp av ett GPIB-kort och tillhörande kabel.

INSTÄLLNINGAR / KOPPLINGAR ALLMÄNT

Spektrometerns gitter är vridbart, vilket ger en möjlighet att bestämma vilken del av spektrumet som ska nå detektorn. Ett gitter med 300 ritsor per mm har använts. Beroende på om mätningen kräver hög intensitet eller hög upplösning kan spalter av olika vidd väljas.

Detektorn, modell 1455 HQ, har monterats på spektrometern. Förstärkningen hos ljusförstärkaren kan ändras homogent med en ratt på detektorns sida. Detektorn ska vara inställd efter den kontrollenhet som används. Detta sköts med en spak på detektorn. I detta fall har en 1462 med en 1462/99 14-bitars A/D-omvandlare använts. Spaken ska stå i mittläge. Detektorn och kontrollenheten ska sammankopplas. För att undvika kondens på diodarrayen och andra känsliga delar måste ett jämnt gasflöde av exempelvis kvävgas passera genom detektorn.

Pulsförstärkare modell 1304 har använts. En av dess uppgifter är att förstärka en TTL-puls till den amplitud som passar detektorn. På pulsförstärkarens baksida finns ett uttag benämnt "TTL duration input". Det är mellan denna ingång och en extern pulsgenerators utgång en koaxialkabel ska kopplas. Straxt efter en TTL-puls når TTL duration input genereras en -200 V puls på GATE-uttaget på pulsförstärkarens framsida. För att minimera fördröjningen av denna puls ska pulsförstärkaren vara inställd efter TTL-pulsens vidd. På pulsförstärkarens framsida finns sex knappar benämnda "GATE WIDTH RANGE" och under varje knapp står ett tidsintervall angivet. Den knapp vars beteckning täcker TTL-pulsens vidd ska tryckas in. Det är TTL-pulsen som ska göra detektorn aktiv. Utgångar och ingångar mellan detektorn och pulsförstärkaren kopplas därför ihop så att information kan utväxlas. (Utgång ska kopplas till utgång och ingång till ingång).

INSTÄLLNINGAR VID MÄTNING AV KONTINUERLIGT LJUS

Detektorn ska ställas i continuous wave-läge (CW) med en spak på dess ovansida. Detta gör att detektorn är mottaglig hela tiden. Pulsförstärkaren ska vara ställd i disabled-läge. Detta inaktiverar pulsförstärkarens styrning via TTL duration input.

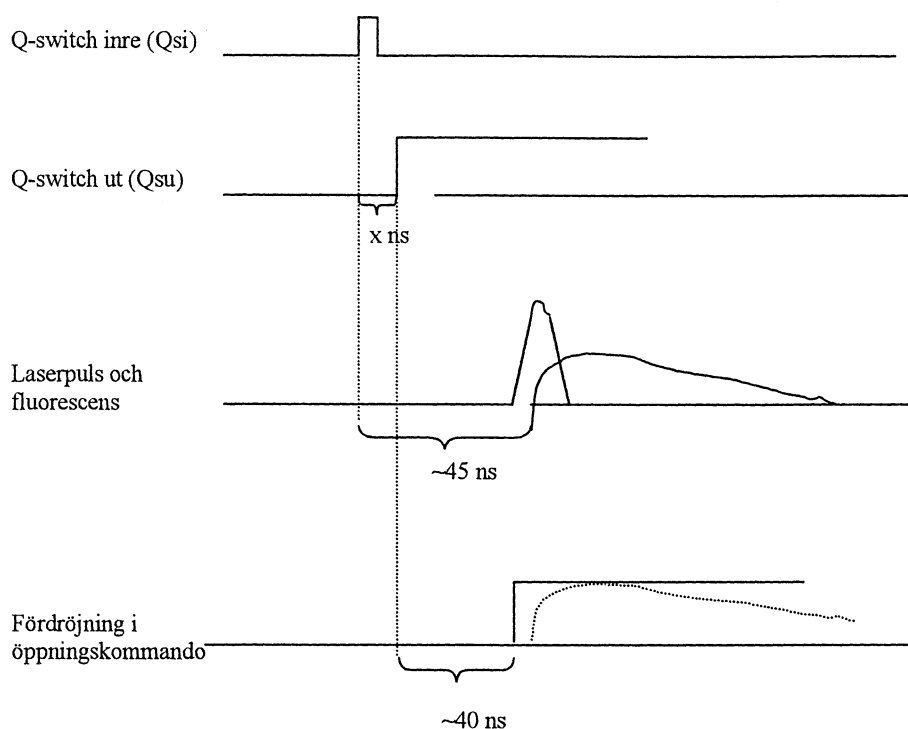
INSTÄLLNINGAR VID MÄTNING AV PULSAT LJUS

Detektorn ska vara ställd i GATE-läge med en spak på dess ovansida.
Pulsförstärkaren ska vara ställd i enabled-läge.

Händelserna laserskott-fluorescens är ett repetitivt förlopp och mätsystemet måste rätta sig efter den repetitionsfrekvens som definieras av lasern. Förutom att systemet måste arbeta med en viss frekvens, måste det också ställas in så att det är mottagligt för information under så lång tid att intensiteten från det detekterade fluorescensljuset blir lagom stor. Dessutom måste systemet vara mottagligt under en tid då fluorescensintensiteten är så hög att den inte drunknar i brus.

Lasern har använts som extern pulsgenerator. Lasern har fyra BNC-utgångar. Två av dessa benämns "flashlamp out" respektive "Q-switch out". De båda utgångarna skickar ut en TTL puls varje gång blixtlampan respektive Q-switchen aktiveras i lasern. Genom att använda lasern som pulsgenerator blir repetitionsfrekvenserna för händelserna laserskott, fluorescens och aktiverings- och avläsningskommando till detektorn desamma. TTL-pulserna på Q-switch out (Q_{su}) har använts som extern pulsgenerator. Dessa pulser är ställbara med ± 500 ns i förhållande till när Q-switchen aktiveras i lasern (Q_{si}). Detta underlättar kraftigt tidsinställningen för när detektorn ska aktiveras. Hur länge detektorn är öppen i varje cykel begränsas av vidden av Q_{su} (~ 15 ns). Mottaglighetstiden styrs externt med parametern "exposure time" i datorn.

Vissa fördröjningar förekommer i systemet. Enligt produktbeskrivningen för lasern kommer laserskottet ~ 45 ns efter Q_{si} . Pulsförstärkarens GATE-signal är angiven att komma 30-40 ns efter det att en TTL-puls når TTL duration input. Detektorns fördröjning är angiven till 10 ns. En lång kabel mellan Q_{su} och TTL duration input har använts. Gångtiden i denna kabel har tagits med i de överslagsberäkningar som gjorts för att ställa systemet ändamålsenligt med hjälp av Q_{su} . Tillvägagångssättet för hur tidsinställningen för att aktivera detektorn görs är beskrivet i figur 10.



Figur 10.

Systemet ska konfigureras så att det detekterar fluorescensen, som påbörjas ~ 45 ns efter Q_{si} är positiv. Genom att styra detektorns öppning/stängning med Q_{su} , som är ställbar med avseende på Q_{si} med ± 500 ns, kan tidsfönstret för när detektorn ska vara aktiv enkelt justeras. Anslutningen mellan Q_{su} och pulsförstärkaren har varit så lång att gångtiden i denna kabel inte kan försummas. Den understa figuren inkluderar fördröjningar i kabeln, pulsförstärkaren och detektorn. I denna figur faller fluorescensen inom tidsramen för när detektorn är aktiv.

Jag fann att laserreflexen från provet registrerades när $Q_{su} \leq +4$ ns.

Parallellt med kommandot att öppna och stänga detektorn ska kommandot att läsa av detektorn och registrera data utföras. På pulsförstärkarens baksida finns en utgång benämnd "TTL trigger output". En TTL-puls genereras på denna utgång (med en viss fördröjning) när Q_{su} når pulsförstärkaren. Om anslutning mellan denna utgång och "TTL IN" på kontrollenheten skapas, så initierar pulsen på Q_{su} ett datainhämtningskommando.

Informationen som lagras i kontrollenheten avläses av en dator med samma repetitionsfrekvens som det övriga systemet har.

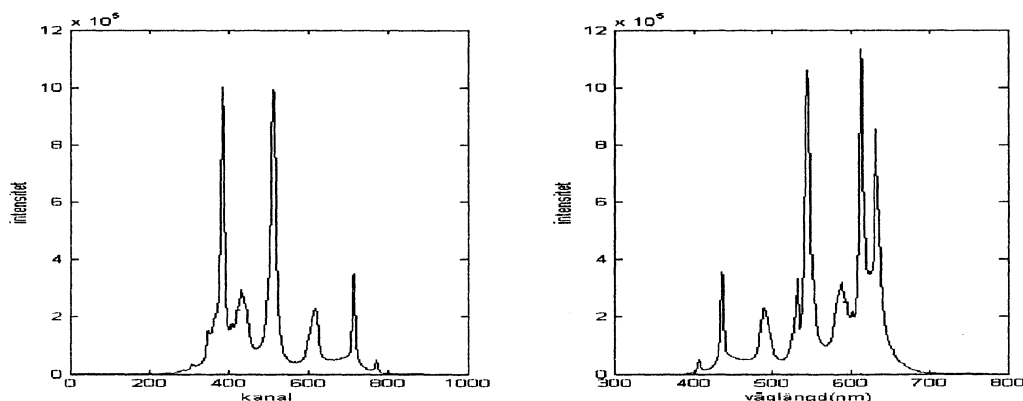
Programmet som använts har flera förprogrammerade analysrutiner. Jag har använt en som tar in 100 fluorescensspektrum och sedan presenterar summan av dessa.

KALIBRERING

För våglängdskalibreringen av systemet har en kontinuerlig ljuskälla, nämligen takbelysningen, använts. Takbelysningen bestod av lysrör vilka ger ifrån sig ljus huvudsakligen genom att kvicksilver (Hg) deexciteras. De linjer som visas på dataskärmen ska identifieras, vilket kan göras med en förteckning över emissionslinjerna för Hg. I tabell 1 anges ett urval av starka emissionslinjer för Hg i intervallet 365 nm till 579 nm [7]. I figur 11 (vänster) visas spektrumet från taklamporna registrerat av ett ickekalibrerat system.

Våglängd (nm)	Våglängd (nm)
365,015	435,833
365,484	546,074
404,656	576,960
407,783	579,066
434,749	

*Tabell 1.
Några starka emissionslinjer för kvicksilver i intervallet 365 nm till 579 nm.*



Figur 11.

Spektrum från lysrör registrerat av ickekalibrerat system (vänster). Spektrum från lysrör och HeNe-laser (632,8 nm), vilket använts för våglängdskalibrering (höger). Observera att i det vänstra spektret är längre våglängder till vänster.

I figur 11 (höger) har ljuset från en HeNe-laser vid 632,8 nm överlagrats spektrumet. Det är detta spektrum som har använts för våglängdskalibrering. De övriga linjerna är: Hg (404,656 nm), Hg (434,749 nm och 435,833 nm, ej upplösta), fluorescens från lysrör (~490 nm), Hg (546,074 nm), Hg (576,960 nm och 579,066 nm, ej upplösta), fosfor (611 nm), HeNe-laser (632,8 nm).

Eftersom detektorn inte är lineär, behövs mer än två linjetoppar för en noggrann kalibrering. Denna ickelineäritet beror på att gittrets diffraktionsvinkel inte beror

lineärt på våglängden. Bra noggrannhet erhålls med en tredjegradsanpassning (fyra toppar).

För att erhålla det sanna spektrumet är en intensitetskalibrering nödvändig. För detta ändamål har spektrumet från en halogenlampa, vars sanna spektrum är känt, tagits upp. Det upptagna spektrumet har sedan jämförts med det sanna. Behandlingen har gjorts i Matlab.

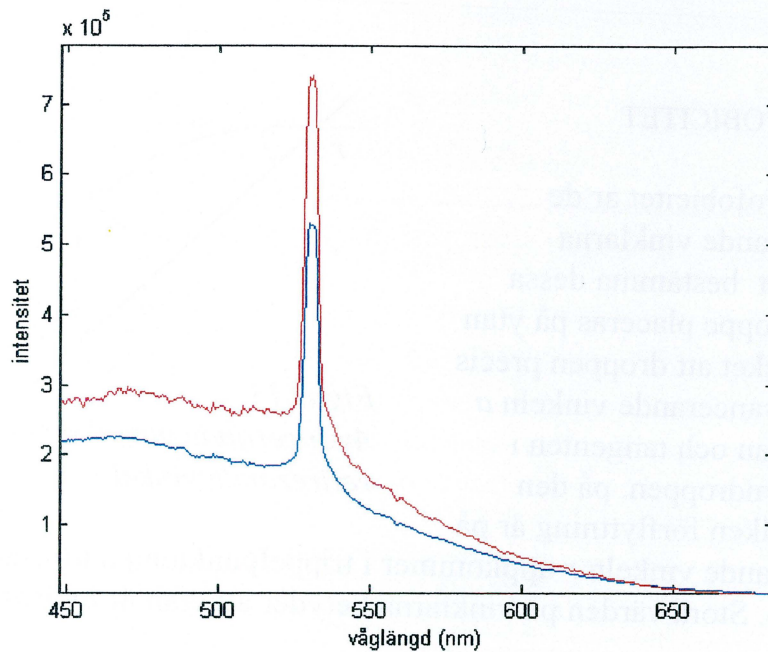
För att korrigera för systemets ickekonstanta respons ska varje upptaget spektrum multipliceras med den korrektionskurva som erhålles av kvoten mellan den sanna intensiteten från lampan (I_1) och den registrerade intensiteten från lampan (I_2). Låt säga att spektrumet I_x registreras från en annan händelse. För att få den sanna intensitetsfördelningen från denna händelse, ska varje våglängdsvärde λ genomgå följande korrektionsfunktion F .

$$F: \lambda \rightarrow I_x(\lambda) \rightarrow (I_1(\lambda)/I_2(\lambda)) * I_x(\lambda)$$

(där den första avbildningen görs av systemet)

Vissa komplikationer har uppkommit här. Systemet som tagit upp det sanna spektrumet har inte haft samma samplingsintervall som vårt system. Samplingspunkter ur det sanna spektrumet har strukits, jämnt fördelat över våglängdsfånget i det sanna spektrumet, så att antalet samplingspunkter varit lika. Därefter har våglängdsvärdena från det sanna spektrumet ersatts med de från det registrerade spektrumet från lampan. I en mer korrekt intensitetskalibrering kan interpolation utnyttjas, för att på bästa sätt få värdena för det registrerade spektrumet i samplingspunkterna för det sanna spektrumet. En sådan intensitetskalibrering har inte gjorts. Dessutom är det sanna kalibreringsspektrumet nära noll för $\lambda < 440$ nm och för $\lambda > 680$ nm. Det betyder att det endast varit möjligt att göra kalibreringen för $440 < \lambda < 680$ nm. I figur 12 visas två spektrum där det ena är intensitetskalibrerat (blå), det andra är det inte (röd). Intensitetskalibreringen framhäver ingen extra information. De presentationer som görs härnäst är inte intensitetskalibrerade.

Fluorescensen från de flesta material dränks av reflexer från Nd:YAG-lasern för alla användbara fiberriktningar. Därför har filtret 400GG 3mm placerats för spaltöppningen vid alla mätningar med denna laser. Även intensitetskalibreringen har gjorts med filtret närvarande. Visserligen är dess transmission angivet till att vara 1 för $440 < \lambda < 680$ nm men även om denna angivelse är osann, elimineras effekterna av avvikelserna av korrektionsförfarandet ovan.



Figur 12.

Ett typiskt fluorescensspektrum från polydimetylsiloxan skapat av Nd:YAG lasern (355 nm). I figuren presenteras det intensitetskalibrerade spektret (röd) och det icke intensitetskalibrerade (blå).

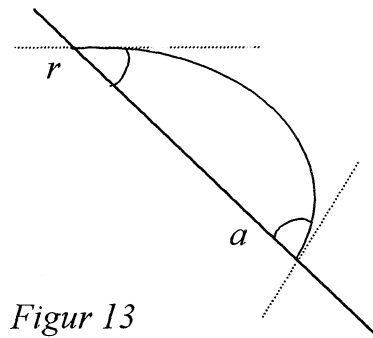
I avsnittet "Lasrar" beskrivs kortfattat hur Nd:YAG-lasern frekvensdubblas och frekvenstripplas. I figur 12 ser man en tydlig topp vid 532 nm det vill säga samma våglängd som den frekvensdubblade signalen från lasern. Den våglängdsseparerande stråldelaren, som monterats på lasern, fungerar tydligen inte perfekt. Denna laserreflex har inte filtrerats bort ur normeringssynpunkt: det eliminerar delvis effekter från fiberns avståndsskillnader från prover från mätning till mätning. Avståndsavvikelserna elimineras inte helt eftersom direkta reflexer sprids enligt reflektionslagen medan fluorescens emitteras isotropt. Normeringsmetoden förutsätter också att ytans reflektans inte ändras.

Ett liknande system har använts för att göra analys vid annan excitationsvåglängd där en kvävelaser (337 nm) har använts. Det som skiljer uppställningarna åt i övrigt är i princip bara att laserstrålen, för det kvävelaserbaserade systemet, inte går i fria luften utan genom samma fiber som fluorescensen tas upp med [8].

MÄTMETODER

MÄTNING AV HYDROFOBICITET

Ett mått på en ytas hydrofobicitet är de avancerande och retirerande vinklarna hörande till ytan. För att bestämma dessa vinklar kan en vattendroppe placeras på ytan och provet lutats så mycket att droppen precis inte rinner iväg. Den avancerande vinkeln a är då vinkeln mellan ytan och tangenten i trippelpunkten till vattendroppen, på den sida av droppen mot vilken förflyttning är på väg att ske. Den retirerande vinkeln r uppkommer i trippelpunkten på motsatt sida av droppen, se figur 13. Stora värden på vinklarna betyder att ytan är hydrofob.

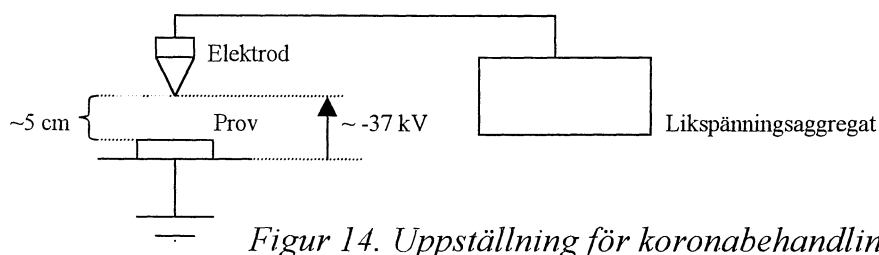


Figur 13
Avancerande vinkel a och
retirerande vinkel r .

Alternativt kan dessa vinklar bestämmas genom att droppen pytsas ut med en spruta på en plant lagd yta och sedan suggs upp i sprutan igen. Under utpytsningen uppkommer den avancerande vinkel i alla trippelpunkter. Under uppsugningen den retirerande. En sådan utrustning har lånats av institutionen för elteknik, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg.

REDUCERING AV HYDROFOBICITET

För att skapa ytor av olika hydrofobicitet har två olika metoder använts. Dels vattenläggning, dels koronabehandling. Vattenläggning innebär helt enkelt att proverna placeras i destillerat vatten under olika tider. Jämviktsreaktionen beskriven i figur 2 är då giltig och hydrofobiciteten förväntas minska med tiden i vatten. Koronabehandling innebär att proverna utsätts för elektriska urladdningar. I detta fall har en likspänningskälla med en spetsig högspänningselektrod använts. Uppställningen visas i figur 14. Proverna har placerats på ett jordplan ca 5 cm under elektroden och utsätts för elektriska urladdningar under olika tider. Reaktionerna beskrivna i figur 3 uppkommer då och hydrofobiciteten förväntas minska med tiden som ytan utsätts för urladdningar. Potentialskillnaden mellan elektrod och jord var ca -37 kV och aggregatet kunde leverera strömmen ca 40 μ A.



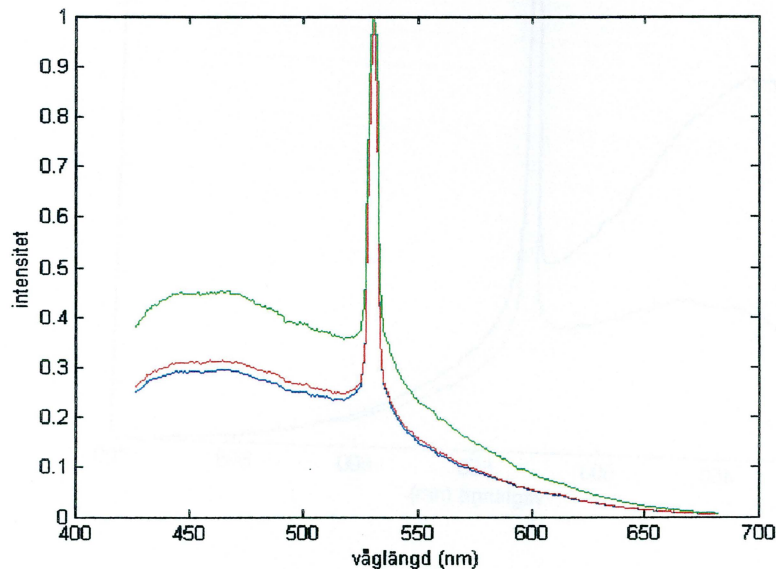
Figur 14. Uppställning för koronabehandling av isolatorytor.

PRESENTATION AV MÄTRESULTAT

LIF-SIGNAL RELATERAD TILL SKILLNADER I FYLLMEDELKONCENTRATION

För att undersöka om mängden fyllmedel kan erhållas från LIF-signalen så har prover med olika koncentrationer aluminiumtrihydrat (ATH) undersökts. Provernas ATH-koncentration anges i enheten phr ("parts per hundred parts of rubber", där "parts" avser den procentuella massfördelningen). Prover med tre olika ATH-koncentration har undersökts: 50, 75 och 100 phr.

Här följer resultaten från mätningar med Nd:YAG-laser. Laservåglängd: 355 nm. Lasereffekt: 40 mW. Vid högre effekt (~50 mW) påverkas materialet så att det är märkbart vid visuell granskning.



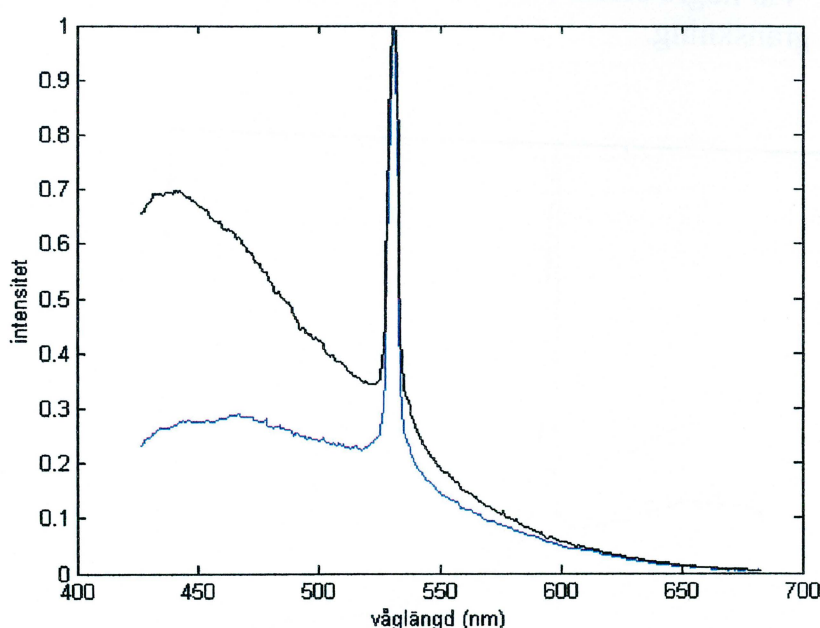
Figur 15.

Fluorescens från isolatorytor med olika aluminiumtrihydratkoncentration: ATH50 (blå), ATH75 (röd), ATH100 (grön).

Figur 15 visar fluorescens från isolatorytor med olika koncentration ATH, där varje spektrum är ett medelvärde av sex spektrum, som tagits upp från olika ställen på ytan. Samtliga spektrum är normerade med avseende på laserreflexen som syns vid 532 nm. Trots att laserreflexen fungerar som en god normeringsmetod är min bedömning den att tendensen, som framgår av spektrummen, inte går att hänföra till skillnader i ATH-koncentrationer. Variationerna kommer snarare från inställningsavvikelser från mätning till mätning.

LIF-SIGNAL RELATERAD TILL SKILLNADER I OXIDATION

Mätningar på nyframtagna ytor och ytor som proven legat på under tillverkningsprocessen har också gjorts. Detta med Nd:YAG-laser vid 355 nm och effekten 40mW. Figur 16 visar fluorescens från dels nyframtagen isolatoryta (svart), dels från yta som varit utsatt för oxidation (blå). Varje spektrum är ett medelvärde av två spektrum som tagits upp från olika ställen på ytan. Här kan man se att den nyframtagna ytan har en starkare LIF-signal än den som varit utsatt för oxidation. Den nyframtagna ytan verkar ha sitt LIF-signalmaxima förskjutet mot kortare våglängder.



Figur 16.

Normerade LIF-spektrum från nyframtagen isolatoryta (svart) och från yta som varit utsatt för oxidation (blå).

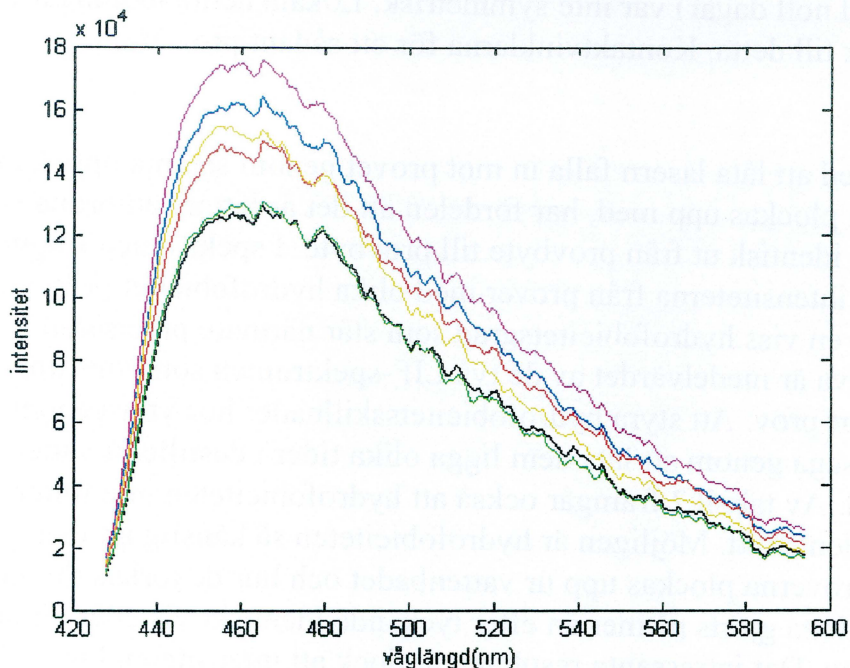
LIF-SIGNAL RELATERAD TILL SKILLNADER I HYDROFOBICITET

För att kunna relatera LIF-spektrum till en ytas hydrofobicitet, har mätningar gjorts på en samling prover med olika hydrofobicitet. Proverna har tillverkats av Henrik Hillborg, institutionen för polymerteknologi, Tekniska högskolan i Stockholm. Materialet i proverna är Powersil 311E från Wacker Chemie GmbH. Hydrofobicitetsskillnader har skapats genom två olika processer: hydrolys och koronabehandling.





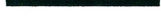

Här följer stegen i experimenten i vilka prov med olika hydrofobicitet skapats genom hydrolys.

1. Nya prover läggs i vatten. Hydrofobiciteten avtar som funktion av tiden provet varit i vatten.
2. Mätningar med systemet beskrivet i [8].
3. Proverna läggs i vatten igen. Hydrofobiciteten ändrar sig inte längre som funktion av tiden provet legat i vatten. Orsaken till att hydrofobiciteten inte längre ändrar sig har inte kartlagts. Eventuellt kan något skyddande skikt ha bildats på ytan.

Jag presenterar här resultaten från mätningen under punkt 2 ovan.



Figur 17. Fluorescens från isolatorytor med olika hydrofobicitet.

	avancerande vinkel	retirerande vinkel	vattenläggningstid (dagar)
	*	*	0
	111	72	2
	110	61	8
	109	61	4
	106	47	6
	101	54	≈30

Tabell 2. Kontaktvinklar och vattenläggningstider.

För att komma förbi problemet med att ytan kan återhämta sin hydrofobicitet under mätningens gång, har följande procedur följts: två kontaktvinkelmätningar, en LIF-mätning, tre nya kontaktvinkelmätningar och slutligen en sista LIF-mätning. Mätningarna gjordes på olika ställen för att verifiera att ytan var homogen. Återhämtningsprocessen befanns inte var så snabb att kontaktvinklarna förändrades märkbart under mätningarnas gång. Kontaktvinklarna varierade i regel med högst 2-3 grader från prov till prov. Homogeniteten verifierades också av att dropparnas former var symmetriska. En droppes kontaktyta med ett precis fräscht prov (vattenläggningstid noll dagar) var inte symmetrisk. Lokala nettoladdningar i ytan är en tänkbar orsak till detta. Kontaktvinklarna för ett sådant prov är inte väldefinierade.

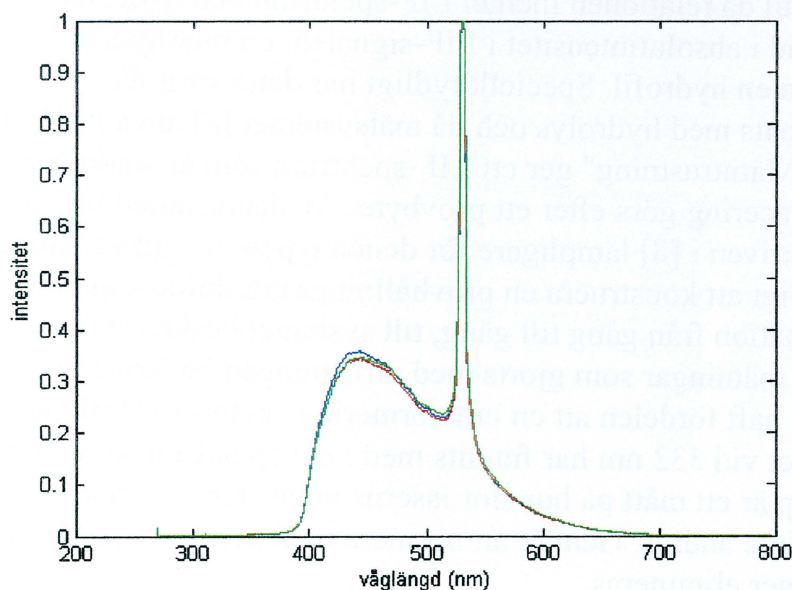
Arrangemanget med att låta lasern falla in mot provet genom samma optiska fiber som fluorescensen plockas upp med, har fördelen att det är lättare att ordna så att mätsituationen ser identisk ut från provbyte till provbyte. I spektrumen i figur 17 är de ickenormerade intensiteterna från prover med olika hydrofobicitet presenterade. En viss färg anger en viss hydrofobicitetsgrad som står närmare preciserad i tabell 2. Varje kurva är medelvärde av de två LIF-spektrumen som togs upp på olika ställen på vart prov. Att styra hydrofobicitetsskillnader hos ytor genom hydrolys, det vill säga genom att låta dem ligga olika tider i destillerat vatten, är ingen säker metod. Av tabell 2 framgår också att hydrofobiciteten inte följer vattenläggningstiden strikt. Möjligen är hydrofobiciteten så känslig att den påverkas av hur proverna plockas upp ur vattenbadet och hur de torkas av. Jag kan inte garantera att detta gjorts på mer än efter tyckande identiskt vis eller att de varit blötlagda hela tiden. Det intressanta resultatet är dock att intensiteten hos LIF-signalen är en monoton funktion av kontaktvinkeln.

Här följer stegen i mätningen i samband med koronabehandling:

1. Ett prov utsätts för urladdningar (spänning ≈ -37 kV, ström ≈ 40 μ A) med uppställningen beskriven i figur 14.
2. LIF-mätningar med systemet beskrivet i avsnittet "Mätutrustning".
3. Kontaktvinkelmätningar. Ytan verkar ha "öar" av statisk elektricitet som påverkar droppens kontakt med ytan. Kontaktvinklarna varierar kraftigt.
4. Nya LIF-mätningar.

Vissa komplikationer har uppkommit vid kontaktvinkelmätningarna. En vattendroppes kontaktvinkel varierar kraftigt längs periferin av kontaktytan. Variationerna är inte sådana att de kan förklaras av att det elektriska fält, som ytan utsätts för vid koronabehandlingen, är inhomogent. Det verkar snarare som om lokala nettoladdningar finns i ytan, som en följd av att ett likspänningsaggregat har använts för koronabehandling. Eftersom ytans hydrofobicitet inte är väldefinierad efter koronabehandling med uppställningen beskriven i figur 14, har ingen systematisk undersökning av relationer mellan LIF-spektrum och hydrofobicitet kunnat göras i detta fall.

I figur 18 visas LIF-spektrumet från en obehandlad yta (blå), från samma yta efter att det utsatts för elektriska urladdningar (spänning ~ -37 kV, ström ~ 40 μ A) under ca 20 minuter (röd) och från samma yta efter kontaktvinkelmätningar gjorts (grön). Lasereffekt: 40 mW. Varje spektrum är ett medelvärde av tre spektrum, som tagits upp omkring det ställe där kontaktvinkelmätningar senare gjorts. Eftersom mätningarna inte gjordes på olika prover av olika form, var det lätt att ordna med identiska mätsituationer vid de olika LIF-mätningarna.



*Figur 18.
Fluorescens från isolatoryta före (blå) och efter (röd) koronabehandling (spänning ~ 37 kV, ström ~ 40 μ A). Efter kontaktvinkelmätningarna togs nya LIF-spektrum (grön).*

AVSLUTANDE KOMMENTARER

Det ligger över min ambitionsnivå att i detalj analysera mätresultaten. Eftersom en molekyl i allmänhet inte behåller sin energistruktur då den binds till en annan, är en analys av hur fluorescens från PDMS förändras då andra molekyler tas upp i dess struktur svår. För till exempel en analys av LIF-spektrumen från ytor av PDMS med olika hydrofobicitet, då denna skapats genom hydrolysis, duger det inte att leta efter ett spektrum från OH överlagrat det från PDMS. Jämförelser av LIF-spektrum från olika typer av ytor har fått räcka. Jämförelserna tyder på att det som skiljer spektrumen åt, i de fall då relationen mellan LIF-spektrum och hydrofobicitet har undersökts, är skillnad i absolutintensitet i LIF-signalen: en mer hydrofob yta har svagare LIF-signal än en hydrofil. Speciellt tydligt har detta varit då hydrofobiciteten skapats med hydrolysis och då mätsystemet [8] använts. Den som beskrivs i avsnittet "Mätutrustning" ger ett LIF-spektrum som är starkt beroende av hur fiber- och provplacering görs efter ett provbyte. Av denna anledning är mätutrustningen beskriven i [8] lämpligare för denna typen av undersökning, även om det bör vara möjligt att konstruera en provhållningsanordning som ger en väldefinierad mätsituation från gång till gång, till systemet beskrivet i "Mätutrustning". De mätningar som gjorts med utrustningen beskriven i "Mätutrustning", har haft fördelen att en bra normeringsmetod varit tillgänglig: toppen från laserljuset vid 532 nm har funnits med i det spektrum som tagits upp av systemet. Denna topp är ett mått på hur stor laserns intensitet varit under mätningen om ytans reflektans inte ändras. Genom att normera med avseende på den kan lasereffektfluktuationer elimineras.

Då hydrofobiciteten skapas genom koronabehandling förändras strukturen i PDMS på ett ännu mer komplext sätt än då den skapas med hydrolysis, varför en analys varit otänkbar. Även i detta fall verkar det dock som om en mer hydrofob yta har en svagare LIF-signal än en hydrofil.

För framtida undersökningar av relationer mellan LIF-spektrum och hydrofobicitet skapad genom koronabehandling, bör ett växelspanningsaggregat användas. Då undviker man att nettoladdningar skapas på olika ställen i ytan och ytans hydrofobicitet kan bestämmas med kontaktvinkelmätningsteknik. En undersökning av hur hydrofobiciteten hos en yta av polydimetylsiloxan påverkas, då den utsätts för koronabehandling med en växelspanningskälla, har gjorts, se [9].

Vad beträffar relationen mellan LIF-spektrum och koncentration fyllmedel, så finns indikationer på att den fördelning i LIF-intensitet som visas i figur 15 är den som alltid gäller, vid mätning med ett system som är robust mot inställningsskillnader. Dessutom finns indikationer på att ytor med större fyllmedelkoncentration har fluorescensmaxima förskjutna mot längre våglängder. För att få entydiga mätresultat krävs ett mätsystem som inte är känsligt för inställningsskillnader.

REFERENSER

- [1] H Hillborg och U.W Gedde "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubbers", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 6, s 703-717, 1999
- [2] B.H Bransden och C.J Joachain *Physics of Atoms and Molecules*, s 383-386, Essex: Longman, 1983
- [3] J Hult "Development of Time Resolved Laser Imaging Techniques for the Study of Turbulent Flames", Licentiatavhandling, avd för förbränningsfysik, Lunds Tekniska Högskola, 2000
- [4] S Borgström *Laserteknik*, s 64-67, Lund: KF Sigma Lund, 1994
- [5] S Svanberg *Atomic and Molecular Spectroscopy, andra utgåvan*, s 226-234, Berlin: Springer, 1992
- [6] A Thorne, U Litzén och S Johansson *Spectrophysics*, s 346-347, Berlin: Springer, 1999
- [7] L Ekbom *Tabeller och Formler, Tredje upplagan*, s 56, Almqvist & Wiksell, 1989
- [8] S Andersson-Engels, Å Elner, J Johansson, S-E Karlsson, L G Salford, L-G Strömblad, K Svanberg och S Svanberg "Clinical Recording of Laserinduced Fluorescens Spectra for Evaluation of Tumour Demarcation Feasibility in Selected Clinical Specialities", *Lasers in Medical Science*, Vol 6, s 415-424, 1989
- [9] H Hilborg och U.W Gedde "Hydrofobicity Recovery of Polydimethylsiloxane after Exposure to Corona Discharges", *Polymer*, Vol 39, No. 10, s 1991-1998, (1998)