



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال نهم، شماره‌ی ۳۵
تابستان ۱۳۹۷، صفحات ۴۸-۴۳

بررسی روش‌های مختلف اصلاح سطح پلی دی متیل سیلوکسان

بهناز معمارماهر

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

b_maher@iau-ahar.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، گروه‌های هیدروکسیل با روش‌های مختلف بر سطح پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) ایجاد شد. تهیه فیلم همگن از PDMS آبدوست شده و حذف چین و چروک‌ها از سطح اصلاح شده، هدف تحقیق حاضر بوده است. از آنجایی که فرآیند هیدروکسیل‌دار کردن، ترکیب شیمیایی سطح سیلیکون را بر اثر تغییر می‌دهد در نتیجه باعث ایجاد ترک در سطح می‌شود، بنابراین تلاش برای انتخاب بهترین روش جهت اصلاح سطح با حداقل چین و چروک و جلوگیری از آسیب به سطح بوده است. نتایج به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که استفاده از اشعه فرابنفش به روش ضربانی (UVO) با کنترل زمان تشعشع، اصلاح سطح با ازن، اصلاح با اشعه فرابنفش به صورت پیوسته با استفاده از فیلتر شیشه‌ای و یا استفاده از محیط آبی روش‌های مناسب جهت حذف میکرو ترک‌ها نسبت به سایر روش‌های به کار رفته بودند. نتایج به‌دست آمده از زاویه تماس آب (WCA) و طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه- بازتابش کلی تضعیف شده (ATR-FTIR) نشان داد که اصلاح سطح با UVO به صورت پیوسته در محیط آبی بیش‌ترین میزان گروه‌های هیدروکسیل در مقایسه با دیگر روش‌های به کار رفته، ایجاد می‌کند.

کلید واژه: سیلیکون رابر، اصلاح سطح، هیدروکسیل‌دار کردن، میکرو ترک.

مقدمه

پلی دی متیل سیلوکسان^۱ (PDMS)، پلیمر بسیار آبگریز است و تمایل آن به گرفتگی زیستی، کاربرد آن را در بعضی از حوزه‌ها محدود می‌کند، زیرا این خواص منجر به جذب بیومولکول‌ها می‌شود [۲-۳]. روش‌های مختلفی جهت هیدروکسیل‌دار کردن سطح به کار می‌رود که شامل اصلاح سطح با پیران‌ها [۳]، اصلاح سطح با محلول $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ [۴]، اصلاح سطح با اشعه فرابنفش [۵-۶]، اصلاح سطح با ازن [۷]، اصلاح سطح با اشعه فرابنفش-ازن (UVO) [۵] و اصلاح سطح با پلاسما [۷-۹]. استفاده از محلول‌های اسیدی که با H_2O_2 مخلوط شده (همانند محلول پیران‌ها و محلول $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)، گروه‌های هیدروکسیل بر سطح سیلیکون رابر به وجود می‌آورد. این سطوح آبدوست شده و در مجاورت محلول‌های آبی خیس می‌شوند [۱۰]. اما این روش‌ها موجب تشکیل ترک روی سطح می‌گردد. ایجاد ترک ناشی از آن است که سطح PDMS در معرض محلول پیران‌ها (ترکیب اسید سولفوریک و آب اکسیژنه) اکسید و سخت^۲ می‌شود [۱۱]. تنش فشاری در لایه‌ی سخت‌شده، موج‌دار شدن یا چین خوردگی سطح را در پی خواهد داشت. در صورتی که به لایه‌ی اکسیدشده هیچ تنشی وارد نشود، از PDMS اکسیدنشده کشیده‌تر می‌شود؛ اما با توجه به این که این لایه به زیرلایه‌ی PDMS متصل شده است، PDMS از ازدیاد طول آن ممانعت می‌کند چرا که توسط اتصالات بسیار محکمی به قسمت شیشه‌ای پیوند داده شده است.

همچنین تحقیقات نشان داده است که هنگامی که سطح در معرض اشعه UV و اشعه UVO قرار می‌گیرد تحت این اشعه‌ها سطح دچار تغییرات شیمیایی سطحی می‌گردد. هر چند فرآیندهای اصلاح سطح با اشعه UV و اشعه UVO کندتر (از لحاظ بزرگی) از روش اصلاح سطح با تکنیک

پلاسما می‌باشند [۱۲]. تمام روشهای اصلاح سطح، ساختار سطح را با شدت‌های متفاوت تغییر می‌دهند که نتیجه آن ایجاد میکروتِرک و چروک‌ها در سطح است. در مطالعه اخیر، روش‌های مختلف برای جلوگیری از اثر تخریبی اشعه UVO روی سطح سیلیکون رابر مورد بررسی قرار گرفت. روش‌های محلولی اصلاح سطح مختلف همچون اصلاح سطح با پیران‌ها و اصلاح سطح با محلول $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ با روش‌های دیگر از جمله اصلاح با ازن و اشعه UVO مقایسه شدند. استفاده از اشعه UVO به صورت ضربانی و اشعه UVO به صورت پیوسته در حضور فیلتر شیشه‌ای جهت اصلاح سطح سیلیکون رابر برای اولین بار در این تحقیق استفاده شدند.

مواد و روش‌ها

جهت اکسیداسیون سطح زیرلایه، روش‌های مختلفی به کار گرفته شدند که شامل اصلاح سطح با استفاده از محلول‌ها و روش دیگر اصلاح سطح با استفاده از اشعه UV (یا UVO) می‌باشد. در این مطالعه فیلم PDMS با روش‌های مختلف، محلول پیران‌ها ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$)، محلول $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ، اشعه UV، اشعه ازن، اشعه UVO مطابق جدول ۱، اصلاح سطح شدند.

¹ poly(dimethylsiloxane)

² Harden

جدول ۱: روش‌های انجام شده جهت هیدروکسیل کردن سطح PDMS.

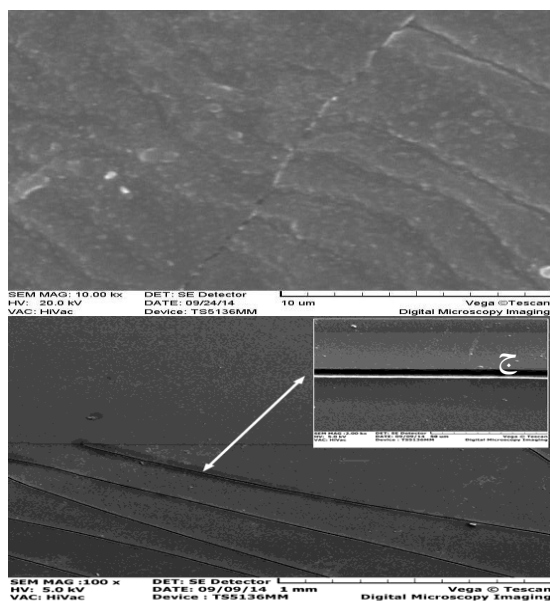
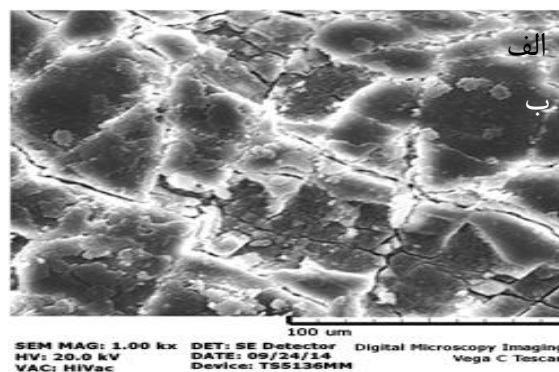
ردیف	روش عامل - دارسازی	توضیح	زمان (ثانیه)	دما
۱	محلولی	محلول (H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂) به نسبت (۳:۱ v/v)	۳۰	۷۰°C
۲	محلولی	محلول (H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂) به نسبت (۳:۱ v/v)	۳۰	۴۰°C
۳	محلولی	محلول (H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂) به نسبت (۷:۳ v/v)	۳۰	۱۲۰°C
۴	محلولی	محلول (HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O) به نسبت (۵:۱:۱v/v/v)	۳۰۰	۷۰°C
۵	محلولی	محلول (HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O) به نسبت (۵:۱:۱v/v/v)	۳۰۰	۱۰۰°C
۶	محلولی	محلول (HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O) به نسبت (۵:۱:۱v/v/v) با نیروی برشی*	۳۰۰	۴۰°C
۷	محلولی	محلول (HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O) به نسبت (۵:۱:۱v/v/v) بدون شست‌وشوی سریع نمونه	۳۰۰	۷۰°C
۸	فرابنفش / ازن	به صورت پیوسته	۹۰۰	دمای محیط
۹	فرابنفش / ازن	به صورت ضربانی ۳:۲ (روشن: خاموش) (min:min)	۹۰۰	دمای محیط
۱۰	فرابنفش / ازن	به صورت ضربانی ۳:۲ (روشن: خاموش) (min:min)	۱۸۰۰	دمای محیط
۱۱	فرابنفش / ازن	به صورت ضربانی ۲:۱ (روشن: خاموش) (min:min)	۱۸۰۰	دمای محیط
۱۲	فرابنفش / ازن	به صورت پیوسته و تحت روکش شیشه‌ای	۱۸۰۰	دمای محیط
۱۳	فرابنفش / ازن	به صورت پیوسته و تحت روکش شیشه‌ای	۹۰۰	دمای محیط
۱۴	فرابنفش / ازن	به صورت پیوسته و درون محیط آبی	۷۲۰۰	دمای محیط
۱۵	فرابنفش / ازن	به صورت پیوسته و خارج از محیط آبی	۳۶۰۰	دمای محیط
۱۶	ازن	به صورت پیوسته و در حالت تر	۵۴۰۰	دمای محیط
۱۷	ترکیبی	ابتدا مورد ۸ سپس مورد ۴	-	-
۱۸	ترکیبی	ابتدا مورد ۱ سپس مورد ۴	-	-

*نیروی برشی با تزریق محلول بر سطح پایه اعمال شد

بحث و یافته‌ها

از آنجائیکه روش‌های مختلف اصلاح سطح، بر زبری سطح موثر هستند [۱۳] و بر طبق قانون وِنزِل^۳، زبری سطح، خواص ترشده‌گی سطوح جامد را افزایش می‌دهد [۱۴]. با افزایش زبری، زوایای تماس آب^۴ کوچک‌تری برای سطوح حاصل می‌گردد. زوایای تماس آب برای سطح PDMS پخت‌شده در تماس با ویفر سیلیکونی ۱۱۰/۶ درجه به دست آمد.

که با بکار بردن روش‌های اصلاح سطح به منظور هیدروکسیل‌دار کردن پایه، ترک‌های روی سطح بوجود آمد. بنابراین در ادامه تلاش برای یافتن بهترین روش اصلاح سطح با گروه‌های هیدروکسیل بیش‌تر و بدون ترک می‌باشد. با توجه به خوردگی شدید نمونه که (با چشم غیر مسلح نیز دیده می‌شود) توسط محلول قوی‌تر که نسبت ۳:۷ از H_2O_2/H_2SO_4 می‌باشد. از نسبت H_2O_2/H_2SO_4 ۱:۳ استفاده گردید که مطابق شکل (۱-الف)، این روش موجب تشکیل ترک روی سطح می‌گردد. با وجود این، اگر در شرایط مذکور دمای محلول به $70^\circ C$ افزایش یابد، خوردگی شدیدی روی سطح نمونه مشاهده می‌شد. بنابراین، به نظر می‌رسد محلول H_2O_2/H_2SO_4 برای هیدروکسیل کردن سطح PDMS مناسب نیست. بدلیل این که محلول $HCl/H_2O_2/H_2O$ ضعیف‌تر از محلول پیران‌هاست در نتیجه اصلاح سطح با این روش ترک در سطح ایجاد نشده و فقط در سطح چین و چروک ایجاد شده است (شکل (۱-ب)).



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ی PDMS هیدروکسیل شده با محلول ۱:۳ از H_2O_2/H_2SO_4 (دمای $40^\circ C$ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ ثانیه) (الف)، با محلول $(H_2O_2 / H_2O / HCl)$ با نسبت حجمی (۱:۱:۵) (دمای $70^\circ C$ درجه سانتیگراد به مدت ۵ دقیقه) (ب)، به روش فرابنفش/ازن به مدت یک ساعت به صورت پیوسته (ج).

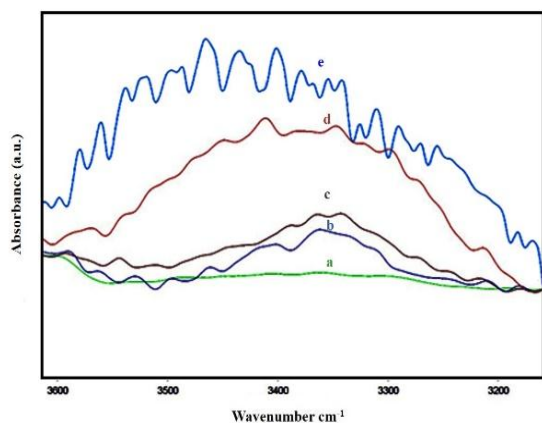
نتیجه اصلاح سطح با اشعه UVO ایجاد میکروتُرک‌ها در سطح می‌باشد (شکل (۱-ج)). همانطور که قبلاً اشاره شد اصلاح سطح با اشعه UV موجب تغییر اساسی در سطح و ناحیه نزدیک به سطح می‌شود. برخلاف اشعه UV، اشعه فرابنفش - ازن موجب تغییر شدید در ساختار سطح و نزدیک سطح می‌شود [۱۵]. بویژه، مولکول اکسیژن و ازن ایجاد شده در حین پرتودهی فرابنفش - ازن با نمونه در معرض اشعه فرابنفش واکنش می‌دهند. این واکنش، سطح نمونه شامل تعداد زیادی از گروه‌های آب‌دوست (عمدتاً -OH) می‌کند که موجب ایجاد سطح آبدوست با زاویه تماس آب حدود 72.7° می‌نماید. بویژه قرار گرفتن در معرض پرتودهی فرابنفش به مدت طولانی موجب ایجاد لایه شبیه سیلیکا روی سطح PDMS می‌شود [۱۶]. بنابراین کاهش اثر اشعه فرابنفش - ازن با روش‌های مختلف از جمله استفاده از روش‌های اشعه فرابنفش - ازن ضربانی (شکل (۲-الف)) و

³Wenzel law

⁴ Water contact angle

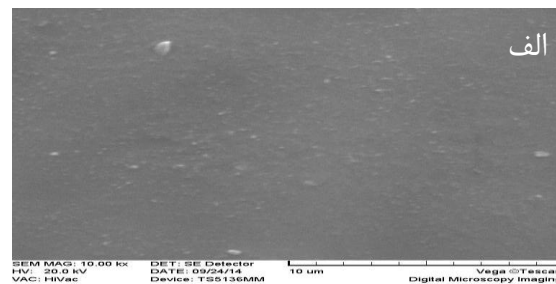
نتایج SEM نشان داد که اصلاح سطح با ازن، اصلاح سطح با UVO ضربانی، اصلاح سطح با UVO به صورت پیوسته با فیلتر شیشه‌ای و اصلاح سطح با UVO به صورت پیوسته در محیط آبی روش‌های مناسبی جهت ایجاد سطح یکنواخت و بدون میکروتِرک‌ها بودند. بنابراین تست ATR-FTIR^۵ به منظور مقایسه میزان آبدستی سطوح اصلاح شده مذکور بکار رفت. مطابق شکل ۳، نمونه‌ای که در محیط آبی تحت اشعه UVO به مدت ۲ ساعت قرار گرفته (e) و سپس نمونه‌ای که توسط پوشش شیشه‌ای در برابر فرابنفش به مدت ۳۰ دقیقه آمایش شده بود (d)، بیش‌ترین میزان گروه‌های OH را داشتند پس از آن‌ها روش فرابنفش / ازن ضربانی به مدت ۱۵ دقیقه (c) و نهایتاً روش ازن به مدت ۹۰ دقیقه کم‌ترین میزان گروه‌های OH را نسبت به دو روش دیگر روی سطح ایجاد کرد.

روش ازن به مدت ۹۰ دقیقه کم‌ترین میزان گروه‌های OH را نسبت به دو روش دیگر روی سطح ایجاد کرد.

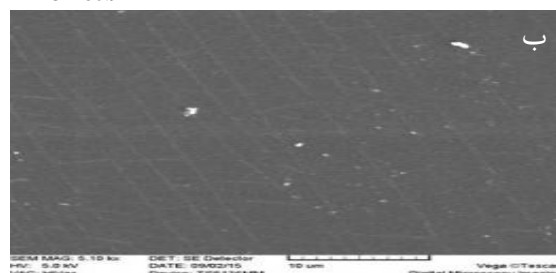


شکل ۳: مقایسه‌ی طیف ATR-FTIR برای نمونه‌ی PDMS اصلاح نشده (a)، نمونه‌ی تحت اشعه ازن در محیط آبی (b)، نمونه‌ی تحت اشعه UVO به صورت ضربانی (c)، نمونه‌ی تحت اشعه UVO تحت فیلتر شیشه‌ای (d) و نمونه‌ی تحت اشعه UVO در محیط آبی (e).

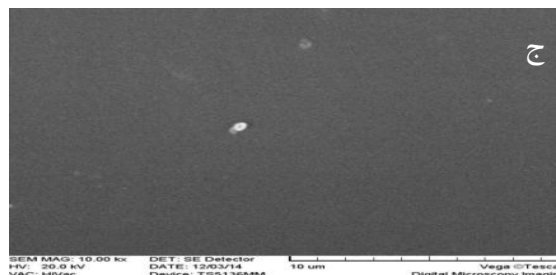
نیز استفاده از محیط آبی (شکل ۲-ب)) و فیلتر شیشه‌ای (شکل ۲-ج)) مورد بررسی قرار گرفت.



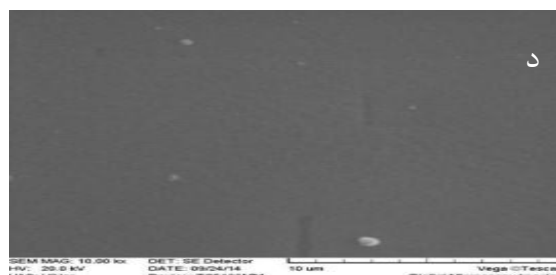
WCA: 86.9°



WCA: 45.2°



WCA: 66.4°



WCA: 90.1°

شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی نمونه‌ی PDMS هیدروکسیل شده به روش فرابنفش / ازن ضربانی به مدت ۱۵ دقیقه (الف) ضربان (۲.۳ خاموش: روشن) (الف)، به روش فرابنفش / ازن در محیط آبی به مدت ۲h (ب)، به روش فرابنفش / ازن به مدت ۳۰ دقیقه تحت پوشش شیشه‌ای (ج)، به روش ازن (د).

⁵Attenuated Total Reflection Fourier Transform IR spectroscopy

- [8] Dhananjay, S.B., and Chantal, Kh., 2007, Fabrication of long-term hydrophilic surfaces of poly(dimethyl siloxane) using 2-hydroxy ethyl methacrylate, *Sens. Actuators* 120, 719–723.
- [9] Stanton, M.M., Parrillo, A., Thomas, G.M., McGimpsey, W.G., Wen, Qi, Bellin, M., and Lambert, C.R., 2014, Fibroblast extracellular matrix and adhesion on microtextured polydimethyl siloxane scaffolds, *J. Biomed. Mater. Res., Part B* 8, 1-8.
- [10] Reinhardt, K.A., and Kern, W., *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*, William Andrew Inc., Norwich, NY, 2008.
- [11] Watanabe, M., and Hashimoto, R., 2015, Area-selective microwrinkle formation on poly(dimethylsiloxane) by treatment with strong acid *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 53, 167-174.
- [12] Hongke, Y., Zhiyong, G. and Gracias, D.H., 2006, Kinetics of ultraviolet and plasma surface modification of poly(dimethylsiloxane) probed by sum frequency vibrational spectroscopy, *Langmuir* 22, 1863–1868.
- [13] Prakash, S. and Yeom, J., 2014, *Nanofluidics and Microfluidics: Systems and Applications*, Elsevier, Waltham.
- [14] Quere, D., 2008, Wetting and roughness, *Annu. Rev. Mater. Res.* 38, 71-99.
- [15] Ozçam, A.E., Efimenko, K. and Genzer, J., 2014, Effect of ultraviolet/ozone treatment on the surface and bulk properties of poly(dimethyl siloxane) and poly(vinylmethyl siloxane) networks, *Polymer* 55, 3107-3119.
- [16] Efimenko, K., Wallace, W., and Genzer, J., 2002, Surface modification of Sylgard-184 poly(dimethyl siloxane) networks by ultraviolet and ultraviolet/ozone treatment, *Journal of Colloid and Interface Science* 254, 306-315.

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، اثر محلول‌های مختلف، جهت اصلاح سطح PDMS بررسی شد و به دلیل خوردگی شدید محلول پیران‌ها مناسب برای هیدروکسیل دار کردن سطح PDMS نمی‌باشند. از سوی دیگر، محلول‌های ضعیف چین و چروک در سطح ایجاد می‌کنند. روش‌های دیگر شامل اصلاح سطح با ازن و اصلاح سطح با اشعه UVO می‌باشد که اصلاح سطح با ازن، سطح همگن و عاری از نقص ایجاد می‌کرد. اما گروه‌های هیدروکسیل ناکافی را ایجاد می‌کند. برخلاف آن اصلاح سطح با اشعه UVO گروه‌های OH- کافی برای اصلاح سطح بعدی به عنوان مثال سنتز برس‌های پلیمری بر روی سطح ایجاد می‌کند. با این حال، این روش باعث ایجاد ترک در سطح شد. علاوه بر این، شدت UV و ازن توسط اصلاح سطح با اشعه UVO به روش ضربانی، با استفاده از محیط آبی و یا با استفاده از یک فیلتر شیشه‌ای کاهش می‌یابد که نتایج میکروسکوپ الکترونی رویشی نشان داد این سه روش سطح بدون ترک ایجاد می‌کند. همچنین نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس آب نشان داد که اصلاح سطح با اشعه UVO در محیط آبی و تحت فیلتر شیشه‌ای حاوی گروه‌های هیدروکسیل مناسب می‌باشد.

منابع

- [1] Lee, S., and Vörös, J., 2005, An Aqueous-Based Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) with Poly(ethylene glycol) to Prevent Biofouling, *Langmuir* 21, 11957–11962.
- [2] Zhang, H., and Chiao, M., 2015, *Trans. Jpn. Soc. Med. Biol. Eng. Anti-fouling Coatings of Poly(dimethylsiloxane) Devices for Biological and Biomedical Applications*, 35, 143- 155.
- [3] Sanjuan, S., Perrin, P., Pantoustier, N., and Tran, Y., 2007, Synthesis and swelling behavior of pH-responsive polybase brushes, *Langmuir*, 23, 5769–5778.
- [4] Sui, G.D., Wang, J.Y., Lee, C. C., Lu, W.X., Lee, S.P., Leyton, J.V., Wu, A.M., and Tseng, H.R., 2006, Solution-phase surface modification in intact poly(dimethylsiloxane) microfluidic channel, *Anal. Chem.* 78, 5543–5551.
- [5] Efimenko, K., Wallace, W.E., and Genzer, J., 2002, Surface modification of Sylgard-184 poly (dimethyl siloxane) networks by ultraviolet and ultraviolet/ozone treatment, *J. Colloid Interface Sci.* 254, 306–315.
- [6] Linyan, Y., Li, L., Qin, T., Li, R., Yanrong, Zh., Xueqin, W., Zhiyun, Zh., Wenming, L., Liangliang, X., and Jinyi, W., 2010, Photocatalyzed surface modification of Poly(dimethylsiloxane) with polysaccharides and assay of their protein adsorption and cytocompatibility, *Anal. Chem.* 82, 6430–6439.
- [7] Gerardo, A., Diaz, Q. and Danial, D., 2004, A simple approach to micropatterning and surface modification of poly (dimethylsiloxane), *Langmuir* 20, 9607–9611.