

اثر پلاسما با بسامد رادیویی بر خواص سطح پلی استیرن

Effect of Radio Frequency Plasma on Polystyrene Surface Properties

شاداب باقری^۱، حمید میرزاده^{۲*}

۱ - تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پزشکی، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵/۴۴۱۳

۲ - تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلیمرهای زیست سازگار،

صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۱۲/۹، پذیرش: ۸۵/۳/۱۶

چکیده

سطح پلی استیرن با استفاده از پلاسما با بسامد رادیویی (Radio frequency, RF) در مدت زمانهای متفاوت و با توان ثابت در معرض پلاسمای اکسیژن و آرگون قرار گرفت. به منظور بررسی اثر پلاسما بر سطح پلی استیرن، ترشوندگی، تغییرات شیمیایی و شکل شناسی سطح بررسی شد. تصاویر حاصل از میکروسکوپی الکترون پویشی و میکروسکوپی نیروی اتمی افزایش زبری سطح و ایجاد ریزترکهایی را روی سطح نشان می دهد. بر اساس مطالعات ترشوندگی با افزایش زمان پرتو دهی، زاویه تماس سطح پلی استیرن با قطره آب کاهش می یابد. بررسی تغییرات شیمیایی، تشکیل ترکیبات پروکسیدی را روی سطح پلی استیرن پس از پرتو دهی نشان می دهد. بر اساس این مشاهدات گروههای قطبی ایجاد شده روی سطح و نیز افزایش زبری سطح پس از پرتو دهی با استفاده از پلاسمای RF باعث افزایش ترشوندگی سطح پلی استیرن می شود.

واژه های کلیدی

پلاسما با بسامد رادیویی، ترشوندگی، پلی استیرن، پلاسمای اکسیژن، پلاسمای آرگون

مقدمه

پلیمر انجام شود. پلاسمای تخلیه تابش (Glow discharge plasma) به طور گسترده ای به منظور اصلاح سطح پلیمرها بکار گرفته می شود. چرا که این فرایند بدون حلال و خشک بوده و نیاز به استریل کردن نیز کم می شود. افزون بر این، فرایند پلاسمای تخلیه تابش قابل

کنترل خصوصیات سطح زیست مواد به منظور افزایش کارایی آنها اهمیت بسزایی دارد. اصلاح سطوح پلیمری آبگریز به سطوحی آبدوست یا برعکس می تواند با روشهای عمل آوری سطح مانند استفاده از پلاسما [۱] و پرتو دهی به وسیله پرتوهای UV [۲] یا لیزر [۳،۴] بدون اثر بر توده

Key Words

radio frequency plasma, wettability, polystyrene, oxygen plasma, argon plasma

روشها

اندازه‌گیری آبدوستی و کشش سطحی

بررسی آبدوستی فیلمهای پلی استیرین پس از پرتودهی با تعیین زاویه تماس ایستای قطره آب با سطح پلیمر به روش قطره چسبنده به وسیله دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس انجام شد. همه زاویه‌های بدست آمده میانگین زاویه تماس قطره آب با ۵ نقطه مختلف سطح پلیمر است. به منظور بررسی تغییرات کشش سطحی، با حلال متان دی‌یدید نیز زاویه تماس اندازه‌گیری شد. سپس، با استفاده از روابط آونز (Owens) و ویندت (Wendt) انرژی سطحی (γ)، بخشهای قطبی (γ^p) و غیر قطبی (γ^d) آن محاسبه شد.

میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM)

به منظور بررسی تغییرات شکل شناسی سطح فیلمهای پلی استیرین از میکروسکوپ الکترون پویشی با ولتاژ ۲۰ kV استفاده شد. به دلیل نارسا بودن سطح پلی استیرین، سطح نمونه با لایه نازکی از طلا به ضخامت چند آنگستروم پوشش داده شد.

میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)

برای بررسی تغییرات شکل شناسی سطح نمونه‌ها در مقیاس نانومتر، میکروسکوپ نیروی اتمی به روش غیر تماسی بکار گرفته شد.

طیف سنجی زیر قرمز

برای بررسی تغییرات شیمی سطح و گروههای عاملی ایجاد شده روی سطح از طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوری به حالت بازتابندگی کلی تضعیف شده افقی (H-ATR) با منشور ZnSe استفاده شد.

نتایج و بحث

بررسی شکل شناسی سطح

تصاویر SEM و AFM نشان می‌دهد که سطح پلی استیرین پس از قرارگیری در معرض پلاسما اکسیژن و آرگون تغییراتی داشته است (شکلهای ۱ تا ۴). همان‌طور که از مقایسه تصاویر SEM و AFM مشاهده می‌شود، زبری سطح پس از عمل‌آوری آن با پلاسما اکسیژن و آرگون افزایش یافته است. این مسئله می‌تواند به علت کندگی (Etching) فیزیکی و شیمیایی باشد [۱۲].

هنگامی که سطح در معرض پلاسما قرار می‌گیرد، بخشی از یونهای

کنترل بوده، به طور همگن و یکنواخت سطح را اصلاح می‌کند [۵]. پلاسما تخلیه تابش شامل ذرات خنثی با انرژی زیاد، یونها و الکترونهاست که با سطح واکنش داده، خواص فیزیکی و شیمیایی سطح را تغییر می‌دهد [۶-۸]. ماهیت گازهای مورد استفاده و انرژی یونها عوامل مهمی است که روی خصوصیات سطح اثر می‌گذارند. پلاسما تخلیه تابش با استفاده از القای پتانسیل الکتریکی یا پرتوهای الکترومغناطیسی (مثل ریزموج یا بسامدهای رادیویی) در فشارهای کم ایجاد می‌شود. منابع RF به دلیل قابلیت ایجاد مقادیر زیاد پلاسما پایدار و یکنواخت و نیز دمای نسبتاً کم، برای اصلاح سطوح زیست مواد بسیار مناسب هستند [۶]. پلی استیرین پلیمری است که به دلیل شفافیت زیاد در طیف مرئی، غیرسمی بودن، هزینه کم تولید و شکل پذیری آسان در کاربردهای پزشکی استفاده می‌شود [۹، ۱۰]. این حقیقت که پلی استیرین خالص آبگریز بوده و در کاربردهای خاصی مانند ظروف کشت نیاز به سطوحی با خواص آبدوستی بیشتر است، موجب افزایش اهمیت اصلاح سطح این پلیمر شده است [۱۰]. پژوهشگران زیادی روی افزایش ترشوندگی سطح پلی استیرین با استفاده از فنون مختلف پلاسما کار کرده‌اند [۵، ۱۱].

در پژوهش حاضر، سطح پلی استیرین با پلاسما RF با استفاده از گاز خنثی (آرگون) و گاز فعال (اکسیژن)، اصلاح شد. سپس، خواص سطح آن از جمله شکل شناسی، ترشوندگی و تغییرات شیمیایی بررسی شده است.

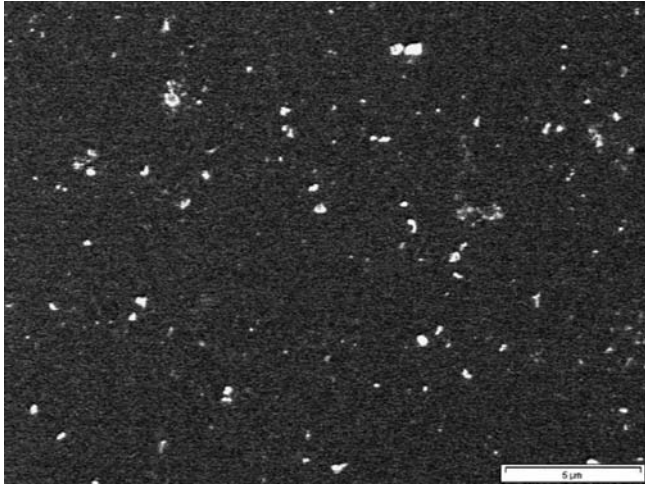
تجربی

مواد

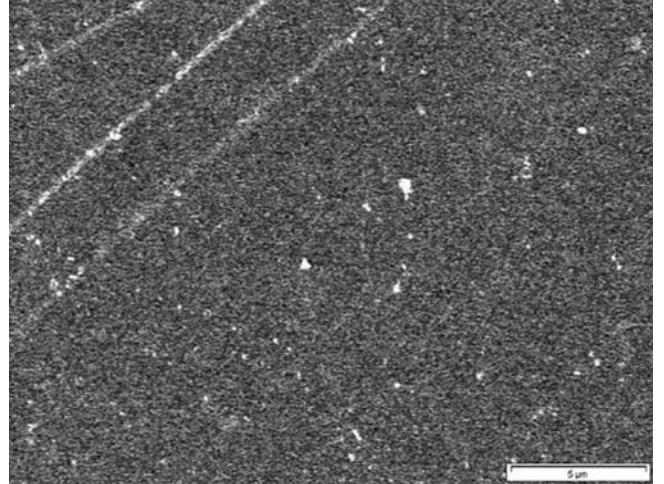
سطح فیلمهای پلی استیرین با ضخامت متوسط ۰/۳۴ mm به وسیله دستگاه پلاسما RF با گاز آرگون برای مدت زمانهای متفاوت (۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ min) با توان ۵۰ W و گاز اکسیژن به مدت ۲، ۴، ۸ و ۱۲ min با توان ۲۰ W و فشار ۰/۳۵ psi اصلاح شد.

دستگاهها

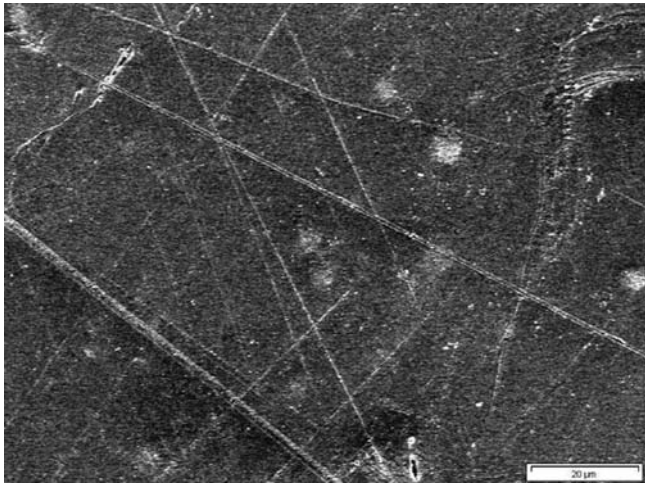
در این پژوهش، دستگاه پلاسما RF از شرکت Emitech، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس Kruss مدل G1۰، میکروسکوپ الکترون پویشی Cambridge مدل S ۳۶۰، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Autoprobe ساخت شرکت Park Scientific آمریکا و طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوری بکار گرفته شد.



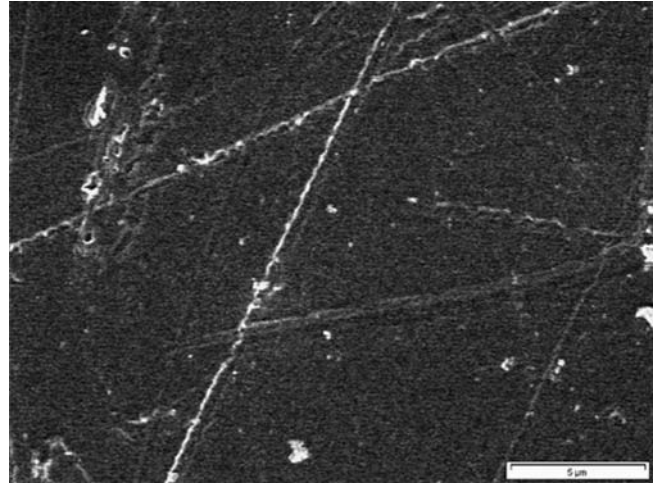
(الف)



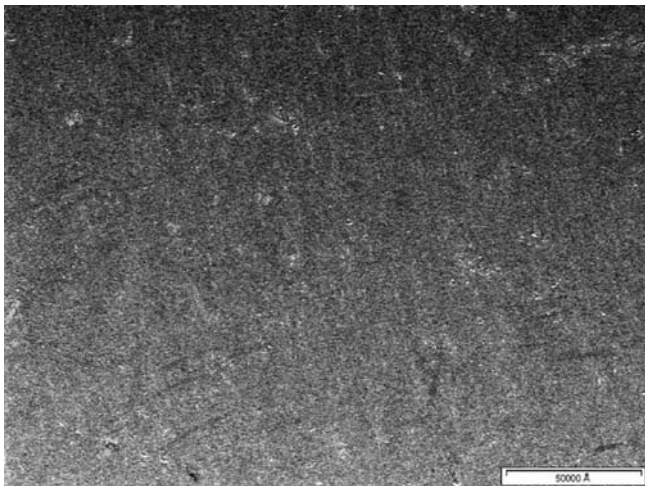
(الف)



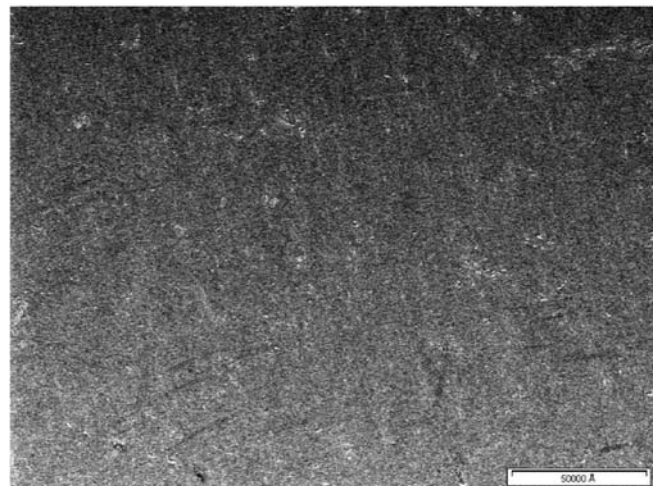
(ب)



(ب)



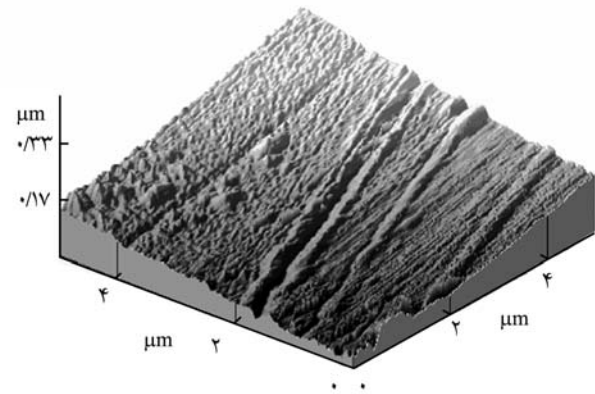
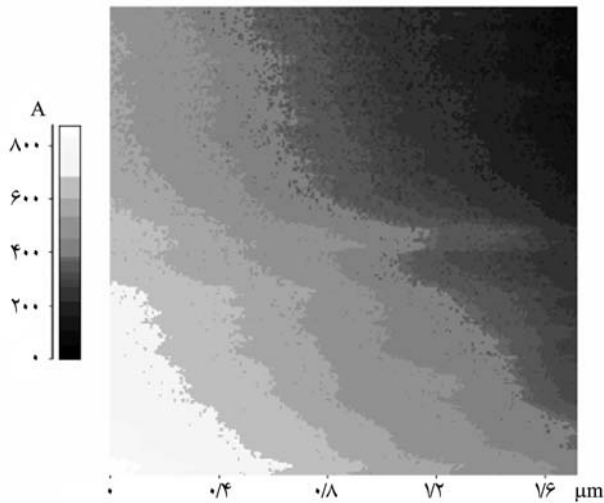
(ج)



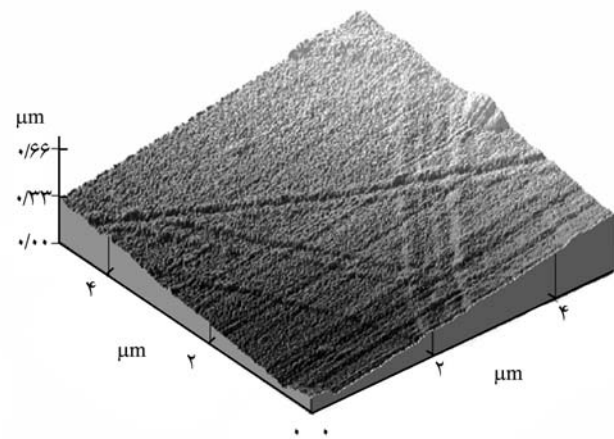
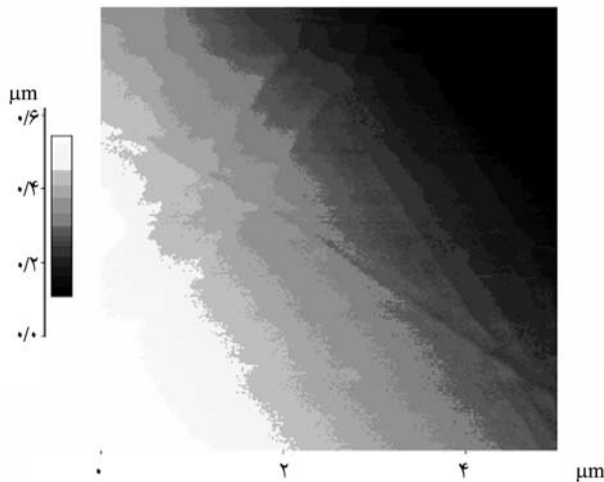
(ج)

شکل ۲ تصاویر SEM: (الف) پلی استیرن اصلاح شده با پلاسمای آرگون (۵ min)، (ب) پلی استیرن اصلاح شده با پلاسمای آرگون (۱۵ min) و (ج) پلی استیرن اصلاح نشده.

شکل ۱ تصاویر SEM: (الف) پلی استیرن اصلاح شده با پلاسمای اکسیژن (۲ min)، (ب) پلی استیرن اصلاح شده با پلاسمای اکسیژن (۴ min) و (ج) پلی استیرن اصلاح نشده.



(الف)

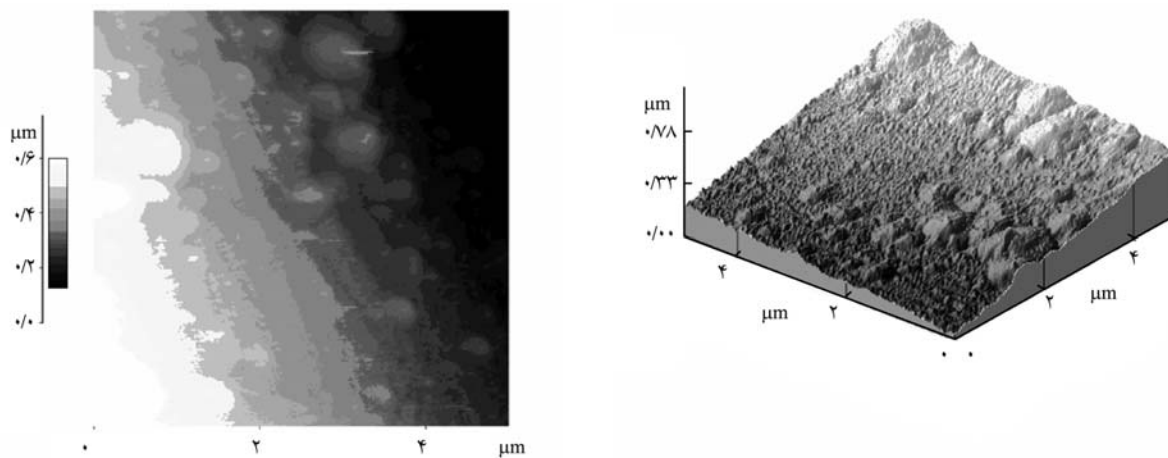


(ب)

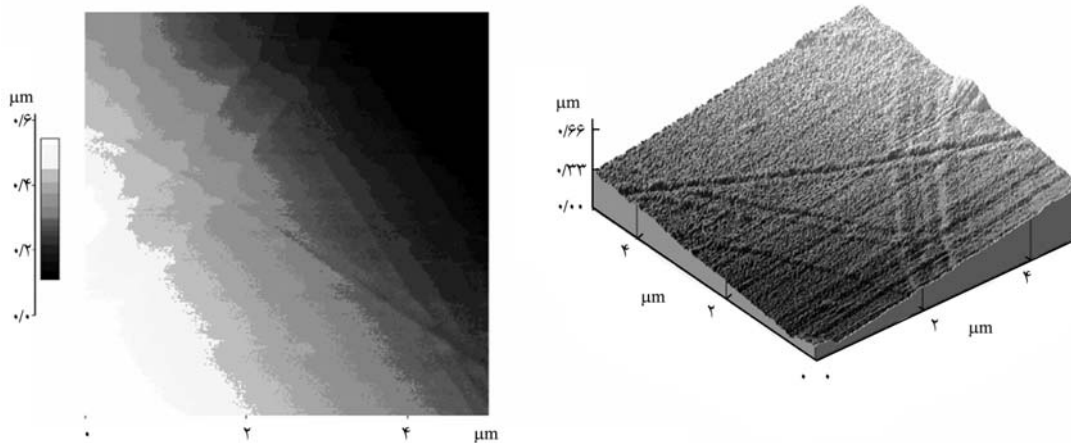
شکل ۳ تصاویر AFM: (الف) پلی استیرن اصلاح شده با پلاسما اکسیژن (4 min) و (ب) پلی استیرن اصلاح نشده.

که آبشار تحریک در سطح ماده اتفاق می افتد و انرژی سینتیکی اتم بیشتر از انرژی پیوند سطحی آن باشد، اتم تحریک شده از سطح خارج می شود، در نتیجه کندگی فیزیکی اتفاق می افتد [۱۲]. کندگی شیمیایی سطح در اثر عملیات پلاسما می تواند به علت جدایش پیوندها در پلیمر [۱۲]، واکنش با اجزای واکنش پذیر پلاسما و تشکیل مواد فرار [۶] باشد. البته به دلیل حساسیت کم پلی استیرن، کندگی شیمیایی سطح بر تغییرات شکل شناسی اثر کمی دارد. افزون بر افزایش زبری سطح، ایجاد ریزترکهایی را نیز روی سطح

موجود در پلاسما پس از برخورد با سطح، منعکس می شوند، بخشی دیگر به داخل پلیمر نفوذ می کنند. در فرایند نفوذ، یونها انرژی سینتیکی را از راه برخوردهای کشسان و غیرکشسان با ماده از دست داده، در نهایت نفوذ به طور کامل در زمانی که یونها انرژی سینتیکی را از دست داده اند، متوقف می شود. برخوردهای کشسان بخشی از انرژی سینتیکی یونها را به اتمهای درون ماده منتقل می کنند. اگر بزرگی انرژی منتقل شده بیشتر از اختلاف پتانسیل اتم (۵-۲۵ eV) باشد، اتمهای تحریک شده (Knocked-on) با سایر اتمها برخورد می کنند (آبشار تحریک). هنگامی

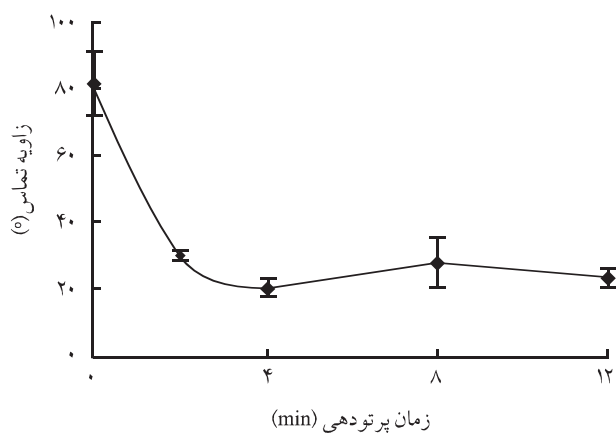


(الف)

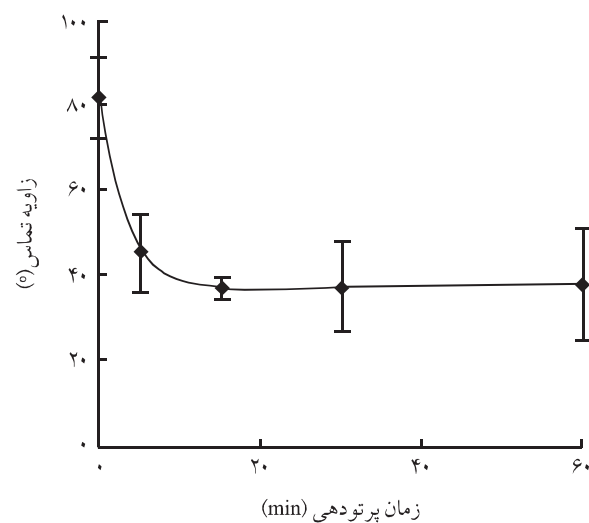


(ب)

شکل ۴ تصاویر AFM: (الف) پلی استیرن اصلاح شده با پلاسما آرگون (15 min) و (ب) پلی استیرن اصلاح نشده.



شکل ۵ نمودار تغییرات زاویه تماس قطره آب در سطح پلی استیرن بر حسب زمان پرتو دهی با پلاسما اکسیژن.



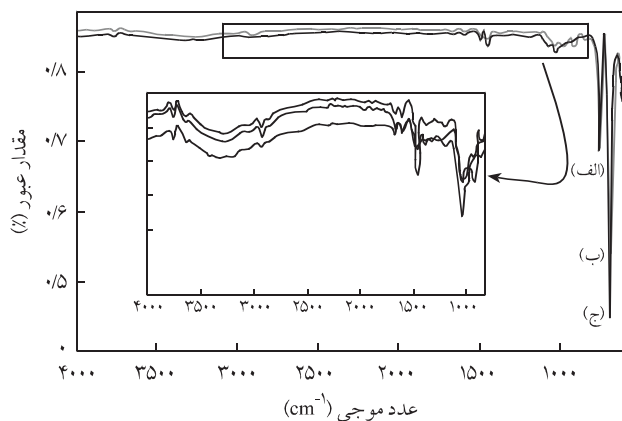
شکل ۶ نمودار تغییرات زاویه تماس قطره آب در سطح پلی استیرن بر حسب زمان پرتو دهی با پلاسما آرگون.

است. قطبیت سطح پلی استیرین اصلاح شده با پلاسمای آرگون و اکسیژن نیز افزایش یافته است، این افزایش مشابه افزایش ترشوندگی سطح با قطره آب است. در پژوهشی افزایش ترشوندگی سطح پلی استیرین با استفاده از پلاسمای electron cyclotron resonance (ECR) بررسی شد. حداقل زاویه بدست آمده برای پلاسمای آرگون 47° و برای پلاسمای اکسیژن 37° بوده است [5]. در حالی که با استفاده از پلاسمای RF حداقل زاویه بدست آمده برای پلاسمای آرگون 37° و برای پلاسمای اکسیژن 20° است.

بررسی طیف زیر قرمز

در شکل ۷ طیف ATR-IR پلی استیرین اصلاح نشده و اصلاح شده با پلاسمای آرگون برای مدت زمان ۱۵ min و پلاسمای اکسیژن با زمان پرتو دهی ۴ min نشان داده شده است. با بررسی طیف (ب) و (ج) می توان پیکهائی را در 1188 cm^{-1} و 1365 cm^{-1} که متعلق به گروه عاملی پروکسید و نیز پیکهائی 1600 cm^{-1} و 3284 cm^{-1} که متعلق به گروه عاملی هیدروکسیل است [۱۳] مشاهده کرد. البته با بررسیهای دقیقتر این پیکهائی در نمونه اصلاح نشده نیز مشاهده شد که این مسئله می تواند به دلیل پروکسیدهای باقی مانده از پلیمر شدن پلی استیرین باشد. اما، با توجه به افزایش قطبیت و ترشوندگی سطح پلی استیرین می توان نتیجه گیری کرد که غلظت این گروهها روی سطح بعد از عمل آوری با پلازما بیشتر شده است.

بر اساس این مشاهدات در اثر پرتو دهی با پلاسمای آرگون، با وجود فقدان اکسیژن در محیط اطراف هنگام پرتو دهی، نور اکسایش روی سطح پلی استیرین اتفاق افتاده است. کندگی یونی آرگون روی سطح پلی استیرین باعث تولید رادیکالهای آزاد سطحی با طول عمر زیاد



شکل ۷ طیف ATR-IR پلی استیرین: (الف) اصلاح نشده، (ب) اصلاح شده با پلاسمای اکسیژن (۴ min) و (ج) اصلاح شده با پلاسمای آرگون (۱۵ min).

جدول ۱ تغییر انرژی سطح پلی استیرین اصلاح شده با پلاسمای آرگون.

زمان پرتو دهی (min)	γ^d (erg/cm^2)	γ^p (erg/cm^2)	γ (erg/cm^2)
۰	۳۹/۱	۰/۸	۳۹/۹
۵	۳۸/۴	۷/۶	۴۵/۹
۱۵	۳۶/۶	۱۴/۶	۵۷/۲
۳۰	۳۷/۲	۱۵/۳	۵۲/۵

پلی استیرین پس از اصلاح با پلازما می توان مشاهده کرد. این ریزترکها می تواند به علت ذوب سطحی پلیمر طی فرایند اصلاح با پلازما و انجماد آن پس از قرارگیری در دمای محیط باشد.

در شکلهای ۱ و ۲ می توان اثر زمان پرتو دهی با پلازما را بر شکل شناسی سطح مشاهده کرد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش زمان پرتو دهی با پلاسمای اکسیژن از ۲ به ۴ min و پلاسمای آرگون از ۵ به ۱۵ min مقدار تغییرات سطحی مثل افزایش زبری و ریزترکهای ایجاد شده افزایش یافته است.

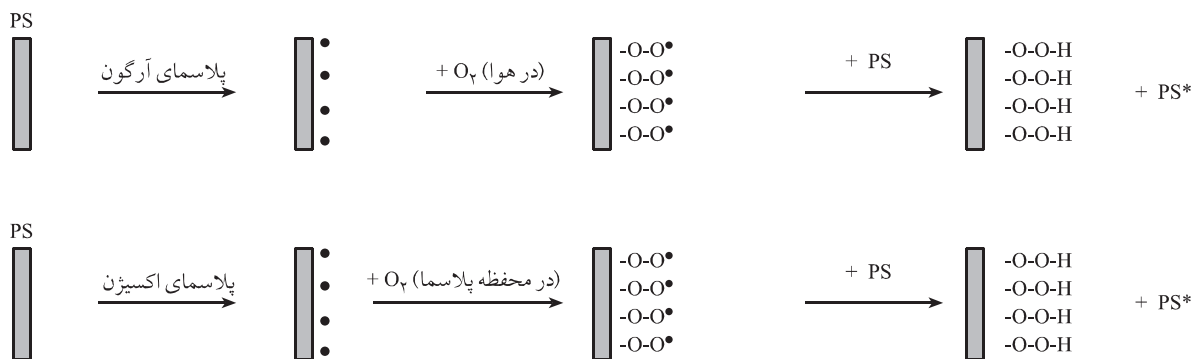
بررسی تغییرات ترشوندگی و کشش سطحی

در شکل ۵ تغییر زاویه تماس قطره آب با سطح پلی استیرین بر حسب زمان پرتو دهی با پلاسمای آرگون نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشخص است با افزایش زمان پرتو دهی در شرایط ثابت (فشار گاز و توان ثابت)، زاویه تماس کاهش یافته است، با ادامه تابش دهی این تغییرات بسیار کم می شود.

در شکل ۶ این نمودار برای پلاسمای اکسیژن آمده است. تغییر زاویه تماس بر حسب زمان مشابه با پلاسمای آرگون است. البته کاهش زاویه تماس با استفاده از اکسیژن بیشتر بوده است. زمان رسیدن به کمترین زاویه تماس نیز با استفاده از اکسیژن، کمتر از پلاسمای آرگون است. در جدولهای ۱ و ۲ اطلاعات مربوط به تغییرات کشش سطحی آمده

جدول ۲ تغییر انرژی سطح پلی استیرین اصلاح شده با پلاسمای اکسیژن.

زمان پرتو دهی (min)	γ^d (erg/cm^2)	γ^p (erg/cm^2)	γ (erg/cm^2)
۰	۳۹/۱	۰/۸	۳۹/۹
۲	۳۸/۴	۷/۶	۴۵/۹
۴	۳۶/۶	۱۴/۶	۵۷/۲
۸	۴۰	۱۵/۹	۵۵/۹



طرح ۱ ساز و کار تشکیل هیدروپروکسید روی سطح پلی استیرن اصلاح شده با پلاسما آرگون و اکسیژن.

باعث ایجاد ریزترک‌هایی روی سطح پلیمر می‌شود. با افزایش زمان پرتودهی تعداد این ریزترک‌ها و نیز زبری سطح افزایش می‌یابد. زاویه تماس قطره آب با سطح پلی استیرن در اثر اعمال پلاسما اکسیژن و آرگون به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. با افزایش زمان پرتودهی، ترشوندگی پلی استیرن افزایش می‌یابد. اما، با افزایش بیشتر زمان، تغییر محسوسی در ترشوندگی مشاهده نمی‌شود.

طیف ATR-IR تشکیل گروه‌هایی مثل پروکسید و هیدروکسیل را روی سطح پلی استیرن پس از اصلاح به وسیله پلاسما، نشان می‌دهد. هنگامی که پلی استیرن در معرض رادیکال‌های اکسیژن موجود در پلاسما قرار می‌گیرد، با آنها واکنش داده، گروه‌های قطبی مانند هیدروکسیل و پروکسید روی سطح تشکیل می‌شود.

در اثر اعمال پلاسما آرگون، رادیکال‌هایی با طول عمر زیاد روی سطح پلی استیرن ایجاد می‌شود. هنگامی که پلی استیرن پرتودهی شده در معرض هوا قرار می‌گیرد، با مولکول‌های اکسیژن آن واکنش داده، ترکیبات اکسیژن داری مثل پروکسید و هیدروکسیل روی سطح تشکیل می‌شود. تشکیل این گروه‌های قطبی باعث افزایش قطبیت سطح پلی استیرن و در نتیجه افزایش ترشوندگی آن می‌شود. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که استفاده از پلاسما RF روش مناسبی برای افزایش ترشوندگی سطح پلی استیرن است که خود زمینه ساز بهبود زیست سازگاری سطح این پلیمر خواهد شد.

می‌شود [۱۴] که برای واکنش با مولکول‌های اکسیژن کافی است، برای نور اکسایش نیازی به تولید رادیکال‌های آزاد اکسیژن نیست [۷]. پس از خروج پلی استیرن از محفظه پلاسما و قرار گرفتن در معرض هوا این رادیکال‌ها با اکسیژن هوا واکنش داده و فرایند پس اکسایش اتفاق می‌افتد. هنگامی که پلیمر در معرض پلاسما اکسیژن قرار می‌گیرد از راه واکنش با رادیکال‌های اکسیژن، گروه عاملی پروکسید روی سطح تشکیل می‌شود [۵، ۱۲، ۱۳]. در طرح ۱ ساز و کار تشکیل هیدروپروکسید روی سطح پلی استیرن در اثر پلاسما اکسیژن و آرگون نشان داده شده است. در اثر نور اکسایش سطح، علاوه بر ترکیبات پروکسیدی، ترکیبات کربونیلی نیز حاصل می‌شود. اما، در طیف سنجی زیر قرمز در این پژوهش بیک مربوط به کربونیل مشاهده نشد که این موضوع می‌تواند به علت زیاد بودن نسبت علامت (signal) به نوفه (noise) باشد [۲]. وجود این ترکیبات قطبی نقش بسزایی در افزایش قطبیت سطح پلیمر، در نتیجه افزایش ترشوندگی سطح دارد [۱۵].

نتیجه گیری

پرتودهی سطح پلی استیرن با استفاده از پلاسما اکسیژن به علت کندگی فیزیکی و شیمیایی باعث افزایش زبری سطح می‌شود. افزون بر این، ذوب سطحی پلیمر طی فرایند پلاسما و انجماد آن در دمای محیط

مراجع

- Egitto Frank D., Plasma Etching and Modification of Organic Polymers, *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1699-1708, 1990.
- Juan L.-G., Hartmut G., Thomas S. and André M.B., Vacuum-ultraviolet Photochemically Initiated Modification of Poly-styrene Surfaces: Chemical Changes, *Photochem. Photobiol.*, **81**, 777-782, 2005.
- Khorasani M.T. and Mirzadeh H., Laser Surface Modification of Silicone Rubber to Reduce Platelet Adhesion *In Vitro*, *J. Bio-*

- mater. Sci., Polym. Ed.*, **15**, 59-72, 2004.
4. Dadsetan M., Mirzadeh H. and Sharifi-Sanjani N., IR Laser Surface Modification of Polyethylene Terephthalate as a Biomaterial, *Iran. Polym. J.*, **9**, 203-209, 2000.
 5. Guruvenket S., Rao M.G., Komath M. and Raichur A.M., Plasma Surface Modification of Polystyrene and Polyethylene. *Appl. Surface Sci.*, **236**, 278-284, 2004.
 6. Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P. and Huang N., Plasma-Surface Modification of Biomaterials, *Mater. Sci. Eng. R.*, **36**, 143-206, 2002.
 7. Onyiriuka E.C., The Effects of High-Energy Radiation on the Surface Chemistry of Polystyrene: A Mechanistic Study, *J. Appl. Sci.*, **47**, 2187-2194, 1993.
 8. Golant V.E., Zhilinsky A.P. and Sakharov I.E., *Plasma Physic*, Atomizdat, 1977 (Translated by Qorannevis M., Persian, Islamic University, Chap. 1 and 2, 1994).
 9. Zhu B., Zhang Q., Lu Q., Xu Y., Yin J., Hu J. and Wang Z., Nanotopographical Guidance of C6 Glioma Cell Alignment and Oriented Growth, *Biomaterials*, **25**, 4215-4223, 2004.
 10. Lu H.W., Lu Q.H., Chen W. T., Xu H.J. and Yin J., Cell Culturing on Nanogrooved Polystyrene Petri Dish Induced by Ultraviolet Laser Irradiation, *Mater. Lett.*, **58**, 29-32, 2003.
 11. Van Kooten T.G., Spijker H.T. and Busscher H.J., Plasma-treated Polystyrene Surface: Model Surfaces for Studying Cell-Biomaterial Interactions, *Biomaterials*, **25**, 1735-1747, 2004.
 12. Ingaki N., *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*, Technomic, USA, Chap. 3-5, 1996.
 13. Silverstien R., Bassler C.G. and Morrill T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, 1974 (Translated by Mir Mohammad Sadeghi M. and Saidi M.R., Persian, Isfahan University, Chap. 3, 1994).
 14. Guruvenket S., Komath M., Vijayalakshmi S.P., Raichur A.M. and Rao M., Wettability Enhancement of Polystyrene with Electron Cyclotron Resonance Plasma with Argon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1618-1623, 2003.
 15. Dadsetan M., Mirzadeh H. and Sharifi-Sanjani N., Evaluation of the Excimer and CO₂ Laser Effects on the Surface Properties of Polyethylene Terephthalate: (I), *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **12**, 3-12, 1999.