

Surface Modification of Polymers Through Plasma

Masoud Nematollahi¹, Mitra Tavakoli^{2*}, Abbas Behjat²

1. Department of Chemical and Polymer Engineering, Engineering Faculty,
 2. Atomic and Molecular Division, Department of Physics, Science Faculty;
- Yazd University, P.O. Box 89195-741, Yazd, Iran

Received: 22 January 2019, Accepted: 27 April 2019

Abstract

Generally, polymer surface engineering has vast applications in biotechnology, membranes, self-cleaning and electronic devices. These applications are based on controllable changing in some properties such as surface energy, surface topography, and biocompatibility of polymer. For choosing a proper method for the surface modification of polymer, three parameters should be considered carefully. These parameters include: chemical structure of polymer which is focused on strengths and weaknesses of demanded polymer, the surface properties that we need to achieve after treatment and finally surface geometry which is related to the presence or absence of porosity and or chemical and physical heterogeneity of polymer surface. This research investigates the popular surface modification methods like wet chemistry, flame, plasma, UV radiation, laser and grafting. Furthermore, for accurate understanding of quantitative and qualitative changes of surface properties of polymers, the general characteristics of used methods (depth analyzed, resolution, and analytical sensitivity) were briefly mentioned. Some of the popular methods for include contact angle measurement, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), secondary-ion mass spectrometry (SIMS), Auger electron spectroscopy (AES) and scanning tunnelling microscopy (STM).

Key Words

surface modification,
surface analysis,
topography,
plasma,
characterization

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mtavakoli@yazd.ac.ir

اصلاح سطح پلیمرها با پلاسما

مسعود نعمت‌الهی^۱، میترا توکلی^{۱*}، عباس بهجت^۲

یزد، دانشگاه یزد، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

۱- پردیس فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر؛

۲- پردیس علوم، دانشکده فیزیک، گروه فیزیک اتمی مولکولی

دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۲، پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۷

به‌طور کلی، مهندسی سطح پلیمرها در علوم زیست‌شناسی، غشاهای، سطوح خودپاک‌کن و ابزار الکترونیکی استفاده می‌شود. تغییر در انرژی سطحی، توپوگرافی سطح و زیست‌سازگاری پلیمر از جمله خواصی است که می‌توان آن‌ها را با اصلاح سطح به‌طور کنترل‌شده تغییر داد. برای انتخاب روش مناسب اصلاح سطح یک پلیمر باید سه عامل در نظر گرفته شود. این عوامل عبارت‌اند از: ساختار شیمیایی پلیمر که بیانگر نقاط ضعف و قوت آن است، خواص سطحی مدنظر و در آخر هندسه سطح که مربوط به وجود یا عدم وجود تخلخل یا ناهم‌گونی‌های فیزیکی و شیمیایی روی سطح پلیمر است. روش‌های معمول شامل روش شیمی مرطوب، شعله، پلاسما، لیزر، تابش فرابنفش و پیوندزنی است. این پژوهش در راستای بررسی اصلاح سطح پلیمرها به کمک پلاسماست. همچنین، برای درک مناسبی از تجزیه و تحلیل کمی و کیفی تغییرات خواص سطحی ماده، مشخصات عمومی (عمق نفوذ، بزرگ‌نمایی، حساسیت تجزیه و هزینه) روش‌های استفاده شده به‌اختصار مرور شده است. از مهم‌ترین روش‌های ارزیابی مقدار اصلاح سطح می‌توان به تجزیه طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)، اندازه‌گیری زاویه تماس، طیف‌شناسی فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS)، طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (SIMS)، طیف‌شناسی الکترونی آگار (AES) و میکروسکوپی تونل‌زنی پیمایشی (STM) اشاره کرد.

بسیار ش

فصلنامه علمی

سال نهم، شماره ۲

صفحه ۳۷-۲۷، ۱۳۹۸

ISSN: 2252-0449

چکیده



مسعود نعمت‌الهی



میترا توکلی



عباس بهجت

واژگان کلیدی

اصلاح سطح،
تجزیه و تحلیل سطح،
توپوگرافی،
پلاسما،
شناسایی

باقی مانده واکنش های پلیمر شدن، اولیگومر و آلودگی های محیطی ناشی از جذب سطحی هستند.

روش های اصلاح سطح پلیمرها

روش های اصلاح سطح، شیمی کلاسیک (شیمی مرطوب) [۲]، شعله، تابش (پرتوهای ایکس، الکترونی و گاما)، لیزر، پلاسما و پیوندزنی هستند که در این مقاله به بررسی روش پلاسما پرداخته می شود.

تعریف پلاسما

پلاسما که از اتم ها، مولکول ها و رادیکال های به شدت برانگیخته، تشکیل شده است، حالت چهارم ماده نیز نامیده می شود [۳]. تقریباً ۹۹٪ مواد در جهان به صورت پلاسما هستند. Longmuir فیزیکدان آمریکایی اولین بار در سال ۱۹۲۳ این نام را مطرح کرد. میدان الکتریکی قوی ایجاد شده بین دو الکترود به یونش گاز بین دو الکترود منجر می شود و مخلوطی از یون، اتم، الکترون و مولکول را با نام پلاسما ایجاد می کند. در واقع، پلاسما مخلوطی از اجزای باردار و اتم های خنثی است. بنابراین، پلاسما در مقایسه با سایر حالت های ماده یعنی جامد، مایع و گاز سطح انرژی بالاتری دارد. تغییرات سطح انرژی در شکل ۱ نشان داده شده است. در دمایی که میانگین انرژی ذرات گاز به انرژی یونش اتم ها نزدیک شود، گاز

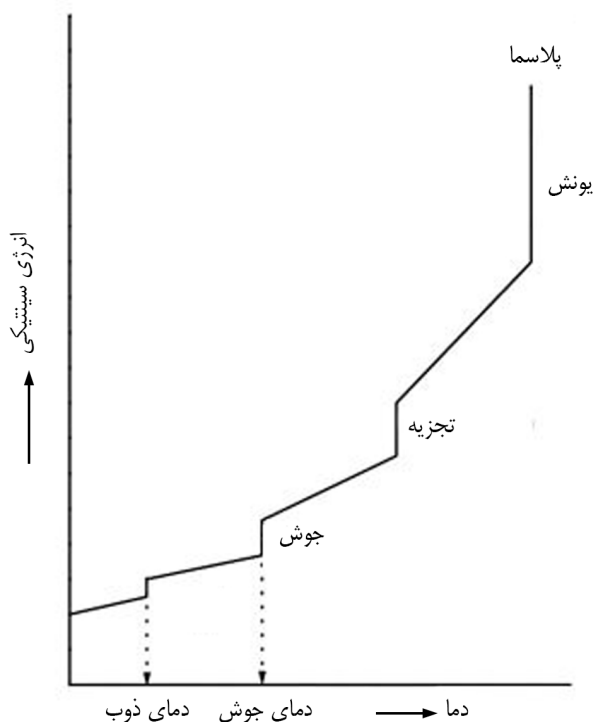
امروزه کنترل خواص سطح پلیمرها به منظور افزایش کارایی آن ها اهمیت بسزایی دارد و به کاربرد این مواد در پزشکی، ابزارهای الکترونیکی و سایر زمینه ها منجر شده است. رفتار پلیمرها در سطح نسبت به توده دارای تفاوت هایی است. دلیل آن را می توان با اثر سطحی (skin effect) مرتبط دانست که به سبب عدم تقارن نیروهای وارد شده به یک مولکول در سطح ایجاد می شود. از سویی در مواد نرم مثل پلیمرها، اثر سطحی به تغییر صورت بندی زنجیر در سطح منجر می شود. از سوی دیگر، به دلیل ضعیف بودن پیوندهای بین مولکولی میان زنجیرها، پلیمرها دارای انرژی سطحی کمی هستند. بدین دلیل برای بهبود خواص چسبندگی و ترشوندگی بین آن ها باید اصلاح سطح انجام شود.

اصلاح سطح شامل جذب سطحی مولکول های با خواص مدنظر بر سطح پلیمر به منظور تغییر خواص سطحی پلیمر است. جذب سطحی عبارت از انتقال مولکول ها از فضای سه بعدی به فضای دوبعدی است که دو عامل جذب شونده (مولکول) و جاذب (بستر پلیمری) در آن درگیراند.

به طور کلی، دو نوع جذب سطحی وجود دارد: ۱- جذب شیمیایی و ۲- جذب فیزیکی. در جذب شیمیایی پیوندهای قوی اولیه کنترل کننده بوده و فرایند برگشت ناپذیر است و تنها یک لایه می تواند روی سطح جذب شود. اما در جذب فیزیکی، پیوندهای ضعیف ثانویه کنترل کننده هستند، مانند میعان آب روی شیشه سرد که برگشت پذیری آن تا حد زیادی به عوامل محیطی بستگی دارد. همچنین در جذب فیزیکی، جذب چند لایه روی سطح امکان پذیر است. در اصلاح سطح هر دو اتفاق رخ می دهد [۱].

به طور کلی، روش های اصلاح سطح به روش هایی گفته می شود که سبب تغییر خواص شیمیایی و فیزیکی سطح مانند کشش سطحی و قطبیت، شکل شناسی و آب دوستی یا آب گریزی سطح می شود. در صنعت، روش های مختلفی مثل انواع قالب گیری ها، اکستروژن و تولید دمشی فیلم برای تولید بستر پلیمری وجود دارد. همچنین، برای ایجاد پوشش لایه نازکی از پلیمر بر سطح می توان از روش های محلولی، الکتروریسی، دای صفحه ای، پوشش دهی دورانی و غیره استفاده کرد.

پیش از اصلاح سطح پلیمرها، مرحله تمیز کردن بستر است. این کار معمولاً به کمک حلال هایی چون اتانول، متانول، آب مقطر و صابون انجام می شود. همچنین، برای شست و شوی اولیه از همگن ساز فراصوت به دلیل بازده زیاد استفاده می شود. دلایل تمیز کردن بستر پیش از عملیات اصلاح سطح عبارت از وجود



شکل ۱- نمودار تغییرات سطح انرژی حالات مختلف مواد [۴].

تبدیل به پلاسما می‌شود. حالت پلاسما در حالت تعادل، به ترکیب غلظت اجزای تشکیل دهنده و دمای آن وابسته است. درجه یونش η از نسبت غلظت یونی به غلظت کل اتم‌ها و یون‌ها حاصل می‌شود. بر اساس معادله (۱) درجه یونش به شکل زیر به دست می‌آید:

$$\eta = \frac{n_i}{n_i + n_a} \quad (1)$$

که در آن n_a نشانگر غلظت نسبی اجزای خنثی و n_i غلظت نسبی

جدول ۱- انرژی یونش اتم‌ها [۷].

عدد اتمی	اتم‌ها	انرژی یونش (eV)
۱	H	۱۳/۶
۲	He	۲۴/۵۹
۳	Li	۵/۳۹
۴	Be	۹/۳۲
۵	B	۸/۳
۶	C	۱۱/۲۷
۷	N	۱۴/۵۳
۸	O	۱۳/۶۲
۹	F	۱۷/۴۲
۱۰	Ne	۲۱/۵۷
۱۱	Na	۵/۱۴
۱۲	Mg	۷/۶۴
۱۳	Al	۵/۹۹
۱۴	Si	۸/۱۵
۱۵	P	۱۰/۴۹
۱۶	S	۱۰/۳۶
۱۷	Cl	۱۲/۹۷
۱۸	Ar	۱۵/۷۶
۱۹	K	۴/۳۴
۲۰	Ca	۶/۱۱
۲۱	Se	۶/۵۴
۲۲	Ti	۶/۸۲
۲۳	V	۶/۷۴
۲۴	Cr	۶/۷۷
۲۵	Mn	۷/۴۳
۲۶	Fe	۷/۸۷
۲۷	Co	۷/۸۶
۲۸	Ni	۷/۶۴
۲۹	Cu	۷/۷۳
۳۰	Zn	۹/۳۹

اجزای یونیده است.

پلاسما به لحاظ شیمیایی محیطی به شدت فعال و غیرمعمول است که در آن واکنش‌های سطحی بسیاری رخ می‌دهد. چگالی زیاد اجزای یونیده و تحریک شده در پلاسما می‌تواند ویژگی‌های سطحی مواد ذاتاً خنثی، مانند سرامیک‌ها و پلیمرها را تغییر دهد. اصلاح سطح با پلاسما می‌تواند چسبندگی، سختی، خنثی‌سازی شیمیایی، ترشوندگی سطحی و زیست‌سازگاری یک پلیمر را تغییر دهد. از مزایای استفاده از پلاسما برای اصلاح سطح می‌توان به مواردی همچون قابل اعتماد بودن و تکرارپذیری، ارزانی، قابلیت استفاده برای اشکال مختلف با پیچیدگی‌های هندسی سطح مثل نمدها و پارچه‌ها، یکنواختی اصلاح و امکان الگودهی برای اصلاح اشاره کرد [۵،۶].

انرژی یونش

برای ایجاد پلاسما، لازم است تا الکترون از اتم‌ها یا مولکول‌ها در حالت گاز جدا شود. مقدار انرژی مورد نیاز برای یونش معادل مقدار انرژی لازم برای انتقال یک الکترون از هسته اتم به بیرون از آن و طی کردن مسافت نامتناهی است. این انرژی معمولاً با یکای الکترون‌ولت (eV) بیان می‌شود. در جدول ۱ انرژی یونش لازم برای اتم‌های مختلف نشان داده شده است. مولکول‌هایی که شامل دو یا چند اتم هستند، فرایند یونش پیچیده‌تری دارند. معمولاً مولکول‌ها پیش از یونش به دو اتم تجزیه شده و سپس این اتم‌ها یونیده می‌شوند. انرژی لازم برای تجزیه کمتر از انرژی لازم برای یونش است. جدول ۲ انرژی جدایش و تجزیه چند نوع مولکول و پیوند شیمیایی را نشان می‌دهد [۷].

برهم‌کنش پلاسما و ماده

در شکل ۲ نمایی از برهم‌کنش پلاسما و ماده نشان داده شده است. این برهم‌کنش می‌تواند باعث کندگی سطح، تولید رادیکال یا

جدول ۲- انرژی لازم برای جدایش پیوندهای شیمیایی [۷].

انرژی جدایش (eV)	واکنش جدایش	
۴/۴	H + H	H ₂
۴/۷	OH + H	H ₂ O
۵/۱	O + O	O ₂
۶/۱	N + O	NO
۹/۱	N + N	N ₂
۱۰	C + O	CO

سینتیکی خود را به دلیل برخوردهای کشسانی و غیرکشسانی با ماده از دست می‌دهند و نفوذ متوقف می‌شود. بنابراین، یونها در توده ماده برجا می‌مانند. برخوردهای کشسانی بخشی از انرژی سینتیکی یونها را به اتم‌های لایه‌های زیری ماده منتقل می‌کنند. اگر مقدار انرژی انتقال‌یافته بیش از واریانس پتانسیل اتم ($25-5\text{ eV}$) باشد، اتم برانگیخته با سایر اتم‌ها برخورد می‌کند. هنگامی که این برانگیختگی‌ها در سطح ماده رخ می‌دهد و انرژی سینتیکی اتم بیشتر از انرژی پیوند سطحی اتم باشد، اتم برانگیخته از سطح کنده می‌شود که این فرایند همان کندگی فیزیکی است. مقدار اتم‌های کنده‌شده از سطح بستگی به جرم یون و اتم، انرژی سینتیکی یون، واریانس پتانسیل اتم، انرژی پیوند سطحی اتم و سایر موارد دارد [۷].

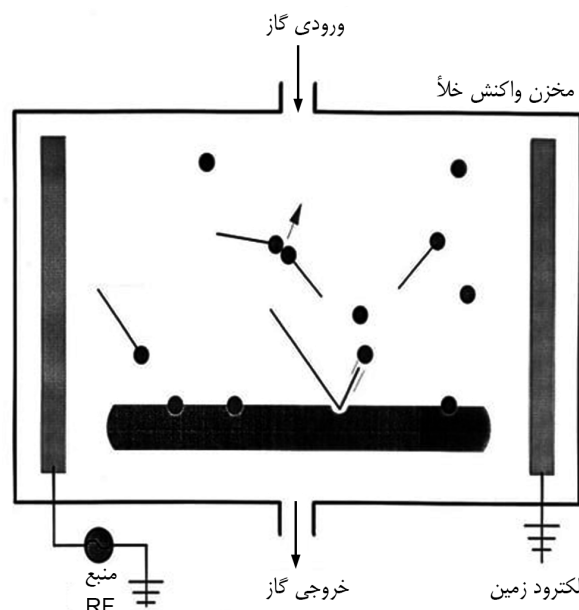
تولید رادیکال

هنگامی که پلیمرها در محیط پلاسما قرار می‌گیرند، سیگنال‌های رزونانس چرخشی الکترونی (ESR) ایجاد می‌کنند که نشانگر برخی رادیکال‌های تولیدشده با پلاسماست. تشکیل رادیکال در مواد پلیمری با جذب هیدروژن از زنجیرهای پلیمری به‌وسیله رادیکال‌ها یا الکترون‌ها و جدایش پیوند C-C با بمباران الکترونی یا یونی، امکان‌پذیر است. رادیکال‌های ایجادشده در سطح، قابلیت شروع واکنش‌هایی چون پلیمرشدن در مجاورت مونومرها را دارند [۷].

کاشت

فرایند کاشت به‌وسیله پلاسما، مهم‌ترین فرایند اصلاح سطح پلیمرهاست. مولکول‌های گاز مانند اکسیژن و نیتروژن با پلاسما فعال می‌شوند. اکسیژن و نیتروژن فعال‌شده با سطح پلیمر واکنش داده و سپس گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و نیتروژن‌دار مثل گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل، کربوکسیل، آمین و آمید روی سطح پلیمر تشکیل می‌دهند. در نتیجه، واکنش‌های کاشت باعث تغییراتی در خواص سطحی پلیمر، مثل تغییر حالت آب‌گریزی به آب‌دوستی می‌شود [۷].

اجزای فعال در پلاسما مثل الکترون‌ها، یون‌های مثبت و منفی و رادیکال‌ها قابلیت واکنش‌دهی با سطح پلیمر و ایجاد برخی گروه‌های عاملی را دارند. این اجزا بیشتر از نظر خواص الکتریکی تا خواص شیمیایی تفاوت دارند. چراکه الکترون‌ها و یونها دارای بار منفی و مثبت هستند، در حالی که رادیکال‌ها خنثی هستند. بر اساس پژوهش‌های انجام‌گرفته درباره پلی‌اتیلن و با استفاده از



شکل ۲- برهم‌کنش پلاسما و ماده [۸].

واکنش‌های کاشت روی سطح شود که در ادامه به شرح هر یک پرداخته می‌شود [۸].

کندگی سطح

زمانی که پلیمرها به‌اندازه کافی در معرض پلاسما قرار می‌گیرند، کاهش جرم پلیمر اتفاق می‌افتد و لایه‌ای از سطح پلیمر جدا می‌شود. سرعت کاهش جرم به نوع پلیمر و سطح انرژی پلاسما بستگی دارد. پلیمرهایی که در زنجیر خود دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مثل گروه‌های کربوکسیلی و استری باشند، حساسیت زیادی در برابر پلاسما نشان می‌دهند. کاهش جرم در اثر کندگی مختص لایه سطحی است و لایه‌های داخلی و توده پلیمرها به‌ندرت تحت تأثیر این پدیده قرار می‌گیرند. کندگی در پلیمرها اساساً به دلیل شکست پیوند شیمیایی در پلیمر به‌وسیله پلاسما و واکنش با رادیکال‌های تولیدی در زنجیر پلیمری است. این رادیکال‌های ایجادشده می‌توانند بسته به نوع پلیمر باعث شبکه‌ای شدن و ایجاد پیوندهای عرضی یا شکست زنجیر مولکولی و ایجاد محصولاتی با جرم مولکولی کم شوند. زمانی که پلیمرها در معرض پلاسما قرار می‌گیرند، افزون بر فرایند کندگی شیمیایی، کندگی فیزیکی نیز اتفاق می‌افتد. کندگی فیزیکی فرایندی است که به‌وسیله یون‌های با تحرک زیاد (بیش از ده‌ها الکترون‌ولت) اتفاق می‌افتد. هنگامی که پرتو یونی به سطح جامد تابانده می‌شود، قسمتی از یونها از سطح جامد منعکس می‌شوند و قسمت بیشتری از یونها از سطح به طرف توده ماده نفوذ می‌کنند. در فرایند نفوذ، یونها انرژی

جداسازی رادیکال‌ها و یون‌ها نشان داده شد، واکنش کاشت بیشتر مربوط به واکنش رادیکال‌ها با سطح تا واکنش یون‌هاست [۷].

تولید پلاسما

شکل ۲ نمایی از یک دستگاه تولیدکننده پلاسما را نشان می‌دهد. این دستگاه شامل دو الکترود است که به فاصله مشخصی از یکدیگر قرار دارند. الکترودها درون محفظه‌ای قرار گرفته‌اند و برای ایجاد میدان الکتریکی دو الکترود به یک منبع متصل هستند. برای دستیابی به حالت پلاسما، لازم است انرژی یونش از یک منبع خارجی به اتم‌ها یا مولکول‌ها داده شود. افزون بر این، حالت پلاسما در فشار اتمسفری پایدار نیست و باید فشار در 10^{-2} تا 10^{-1} torr باشد. بنابراین، به منظور تولید پلاسما ۳ پارامتر اساسی باید فراهم شود:

- ۱- منبع انرژی برای یونش،
- ۲- سامانه خلأ برای پایدارسازی پلاسما و
- ۳- محل و محفظه واکنش.

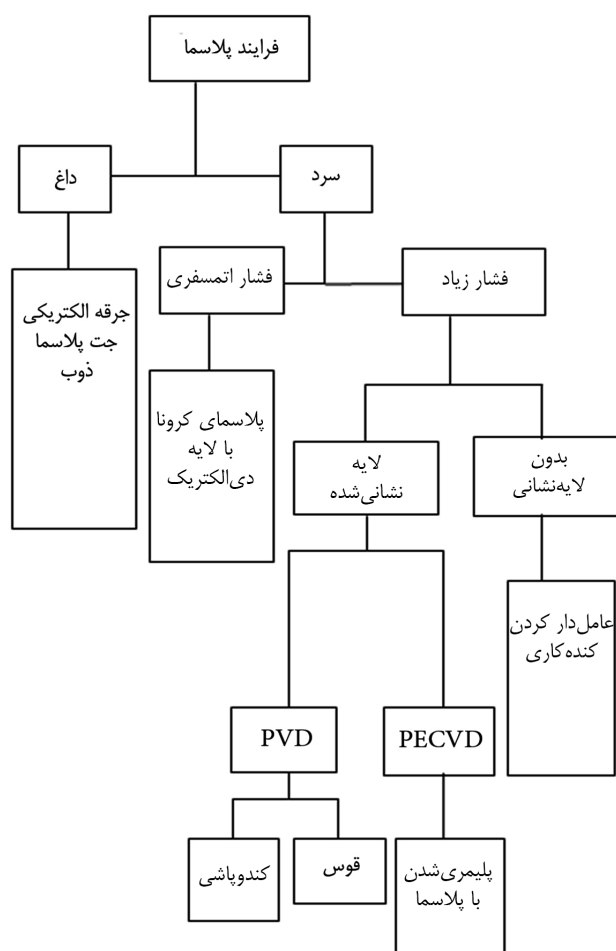
معمولاً برای یونش اتم‌ها و مولکول‌ها از انرژی الکتریکی به دلیل آسان بودن کنترل آن به عنوان منبع انرژی استفاده می‌شود. برای مثال، جریان مستقیم (DC)، جریان متغیر با بسامد ۵۰-۶۰ Hz و بیشتر از ۶۰ Hz، بسامدهای صوتی (۲۰-۱۰ kHz)، بسامدهای رادیویی (۱۳/۵۶ MHz) با بسامدهای میکروموج (۲/۴۵ GHz) و انرژی الکتریکی به عنوان منبع انرژی قابل استفاده‌اند. جریان‌های الکتریکی اصولاً از راه یک جفت الکترود که به روش اتصال ظرفیتی با ژنراتورهای الکتریکی در محفظه واکنش واقع شده‌اند، به اتم‌ها و مولکول‌ها داده می‌شوند. برای مولدهای الکتریکی با بسامدهای بیش از ۱ MHz روش اتصال القایی نیز استفاده می‌شود. سامانه خلأ رایج شامل ترکیبی از یک پمپ چرخشی و یک پمپ نفوذی روغنی است. اگرچه با استفاده از پمپ چرخشی به تنهایی می‌توان به فشارهای کم 10^{-2} تا 10^{-1} torr دست یافت، استفاده از هر دو پمپ به طور هم‌زمان برای تخلیه گاز باقی مانده در محفظه واکنش موجب دستیابی به محیط پلاسمای پایدارتر می‌شود که این موضوع به دلیل کاهش احتمال تخلیه الکتریکی لحظه‌ای مطلوب‌تر است. زیرا تخلیه الکتریکی لحظه‌ای، به تخریب سطح پلیمر منجر می‌شود. بنابراین، پلاسمای تخلیه تابشی (glow discharge) بهترین نوع پلاسما برای اصلاح سطح است. شکل محفظه واکنش را برای سهولت کنترل نمونه پرتوده‌ی شده با پلاسما می‌توان تغییر داد. معمولاً محفظه‌های واکنش به شکل لوله یا زنگ از جنس شیشه یا فولاد زنگ‌نزن ساخته می‌شوند. محفظه به شکل زنگ برای مقیاس‌های بزرگ و محفظه‌های لوله‌مانند برای زیرلایه‌های بلند

مثل الیاف مناسب‌اند [۷].

انواع پلاسما

پلاسما به لحاظ ترمودینامیکی شامل دو دسته پلاسمای تعادلی یا داغ ($K \leq 50000$) و غیرتعادلی یا سرد ($K \geq 50000$) است. در پلاسمای تعادلی یونش به طور کامل انجام می‌شود. بدین صورت که تمام الکترون‌ها از هسته جدا می‌شوند. همچنین، دمای الکترون که نشانگر تحرک الکترون است، با دمای یون برابر می‌شود. قوس الکتریکی، رعد و برق و اجرام آسمانی پلاسمای داغ هستند. این نوع از پلاسما برای اصلاح سطح مناسب نیست و به تخریب ماده منجر می‌شود [۹].

در پلاسمای غیرتعادلی دمای یون بسیار کمتر از دمای الکترون است و یونش به طور جزئی انجام می‌گیرد. در نتیجه، چگالی مواد فعال در آن بسیار کمتر است و برای اصلاح سطح مواد حساس مناسب است [۹]. شکل ۳ دسته‌بندی انواع پلاسما را با رویکرد کاربردی نشان می‌دهد.



شکل ۳- انواع فرایندهای پلاسما [۱۰].

مورد افزایش چشمگیر و سریع ترشوندگی و انرژی سطحی رخ می‌دهد [۱۶-۱۴]. بخار مونومرهای فلئوئوردار مثل SF_6 باعث ایجاد عوامل فلئوئوردار بر سطح شده که موجب آب‌گریزی سطح می‌شود [۱۶، ۱۷].

روش‌های ارزیابی سطح

روش‌های متفاوتی برای بررسی کمی و کیفی تغییرات سطح پلیمرها وجود دارد. جدول ۳ مشخصات عمومی تعدادی از روش‌های تجزیه سطح را نشان می‌دهد که شامل حساسیت تجزیه، عمق نفوذ، بزرگ‌نمایی و مقدار هزینه روش است.

کاربردهای پلاسما

اصلاح سطح پلیمرها با پلاسما کاربردهای بسیاری در صنایع پزشکی، نساجی و غشاهای پلیمری دارد. همچنین، از پلیمرهای اصلاح‌شده با روش مزبور در ابزارهای الکترونیکی همچون آشکارسازها، سلول‌های خورشیدی و ترانزیستورهای آلی استفاده می‌شود که در ادامه نمونه‌هایی از این کاربردها به اختصار توضیح داده شده است. شریفی و همکاران [۴] برای اصلاح ویژگی ذاتی آب‌گریزی سطح پلیمر پلی (کاپرولاکتون) (PCL) از اصلاح سطح نانوالیاف با پلاسمای اکسیژن استفاده کردند. در این کار، افزایش گروه‌های قطبی و اکسیژن‌دار ناشی از اصلاح سطح با پلاسمای اکسیژن بر سطح نانوالیاف بهبود ویژگی آب‌دوستی سطحی و ترشوندگی نانوالیاف را به همراه داشت که در پی آن مهاجرت و رشد و تکثیر مناسب و بهتر سلولی روی نانوالیاف انجام گرفت. در این پژوهش، برای بررسی شیمی سطح و تغییرات آن در اثر پلاسما از فن بازتاب کلی تضعیف‌شده- طیف‌شناسی زیرقرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) استفاده شده است.

Magliulo و همکاران [۱۹] سطح پلی (۳-هگزیل تیوفن) (P3HT) را با وارد کردن گاز آکرلیک اسید و گاز اتیلن با عامل COOH عامل‌دار کردند. این عامل به کاهش زاویه تماس منجر شد که مقدار بهینه آن به بهبود کارایی در ترانزیستورهای اثر میدانی آلی (OFET) منجر شد. نمایی از ساختار ترانزیستور OFET در شکل ۴ نشان داده شده است. دستگاه پلاسمای ساخته‌شده شامل لوله شیشه‌ای یک‌طرفه به قطر ۹ cm و طول ۶۸ cm بود که درون آن دو الکترود با بارهای ناهمنام به فاصله ۳ cm از یکدیگر قرار دارند. این الکترودها به منبعی از نوع بسامد رادیویی با بسامد ۱۳/۵۶ MHz متصل شده و از طرف باز این سیلندر گاز از مخزن دیگری به آن تزریق می‌شود. در آن مخزن سه گاز آرگون و اتیلن و

برای دستیابی به تخلیه درخششی یکنواخت مناسب برای اصلاح سطح پلیمرها، معمولاً فشار گاز درون راکتور کم در نظر گرفته می‌شود. اما برای کاهش هزینه در فشار اتمسفری هم می‌توان به تخلیه درخششی دست یافت. به دلیل افزایش چگالی مواد فعال محیط به شدت رسانا بوده و اغلب به ایجاد قوس الکتریکی و تخریب سطح منجر می‌شود. بنابراین، در فشار اتمسفری امکان رسیدن به تخلیه درخششی کم است. برای جلوگیری از امکان ایجاد قوس الکتریکی از پوشش عایقی روی یک یا هر دو الکترود استفاده می‌شود تا مانع ایجاد محیط به شدت رسانا و قوس شود. به این نوع از پلاسما تخلیه با مانع دی‌الکتریک (DBD) گفته می‌شود. پلاسمای DBD به دلیل عدم نیاز به خلأ و اقتصادی بودن آن، از متداول‌ترین نوع پلاسما در مقیاس صنعتی است. اما پلاسمای در فشار کم به سبب امکان کنترل بیشتر محیط پلاسما و چگالی مواد فعال در مقیاس آزمایشگاهی بیشتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۱۱-۱۳].

محیط پلاسما

همان‌طور که پیشتر به آن پرداخته شد، به منظور تولید پلاسما به جدایش الکترون از اتم در حالت گازی یا یونش نیاز است. زمانی که اتم یا مولکول از راه منبع محرک خارجی با واکنش به مقدار مناسبی از انرژی دست می‌یابد، یونش اتفاق می‌افتد. از معمول‌ترین منابع پلاسما می‌توان به منابع گازی، فلزی و پلاسمای بر پایه لیزر اشاره کرد [۱۳]. برای اصلاح سطح که اغلب همراه با ایجاد گروه‌های عاملی و شبکه‌ای کردن سطح است، از گازها و بخار مونومرها استفاده می‌شود. این گازها شامل آرگون، نئون، هلیم، هیدروژن، آمونیاک، کربن مونواکسید، کربن دی‌اکسید، اکسیژن، آب، نیتروژن و نیتروژن دی‌اکسید است که البته محدود به این گازها و بخارهای مونومری نمی‌شود. پلاسمای گازهای نجیب به ایجاد رادیکال بر سطح منجر می‌شود. رادیکال‌های تشکیل‌شده در ابتدا تمایل زیادی به واکنش با سایر رادیکال‌ها دارند که در بیشتر مواقع موجب شبکه‌ای شدن سطح پلیمر می‌شود. همچنین، رادیکال‌های مزبور به عامل‌دار شدن پس از اصلاح منجر می‌شوند. بدین صورت که رادیکال‌های ایجادشده در اثر اصلاح پس از خارج شدن از محیط آرگون با اکسیژن هوا یا با درصد ناچیز اکسیژن موجود در محفظه واکنش می‌دهند که موجب ایجاد گروه‌های قطبی روی سطح می‌شود [۱۲، ۱۳]. اگر با گازهای فعالی همچون اکسیژن و آمونیاک سطح اصلاح شود، گروه‌های اکسیژن‌دار و NH_2 به ترتیب به سطح متصل می‌شوند. به علت قطبی بودن این عوامل در هر دو

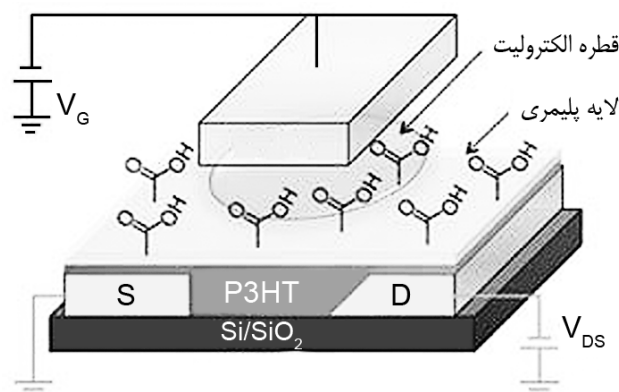
جدول ۳- مشخصات عمومی تعدادی از روش‌های تجزیه و تحلیل سطح [۱۸].

روش	اصول	عمق نفوذ (Å)	بزرگ‌نمایی (Å)	حساسیت	هزینه
زاویه تماس	از ترشوندگی سطح با مایعات برای تخمین انرژی سطحی استفاده می‌شود.	۳-۲۰	۱۰ ^۷	کم یا زیاد بستگی به شیمی سطح دارد	ارزان
XPS	پرتو ایکس باعث گسیل الکترون‌ها می‌شود.	۱۰-۲۵۰	۱۰ ^۴ × (۱۰-۱۵۰)	۰/۱ (mole%)	گران
AES	یک پرتو الکترونی متمرکز باعث گسیل الکترون‌های آگار می‌شود.	۵۰-۱۰۰	۱۰۰		گران
SIMS	بمباران یونی باعث گسیل یون‌های ثانویه از سطح می‌شود.	۱۰-۱۰ ^۴	۱۰۰	بسیار زیاد	گران
ATR- FTIR	پرتو زیرقرمز در نوسان‌های مولکولی برانگیخته جذب می‌شود.	۱۰ ^۴ × (۱-۵)	۱۰ ^۵	۱ (mole%)	متوسط
STM	جریان کوانتومی بین نوک فلزی و سطح رسانا اندازه‌گیری می‌شود.	۵	۱	یک اتم	متوسط
SEM	گسیل الکترون‌های ثانویه ایجاد شده با پرتو الکترونی متمرکز اندازه گرفته شده و تفاوت در چگالی آن‌ها به تشکیل تصویر سطح منجر می‌شود.	۵	۴۰	زیاد است، ولی کمی نیست.	متوسط
AFM	سطح با سوزن تیزی در ابعاد چند اتم روبش می‌شود.		۱۰-۲۰۰		متوسط

سرعت ورود گاز آرگون، بخار آکریلیک اسید و گاز اتیلن به ترتیب ۲/۵، ۲/۵ و ۷/۵ SCCM بوده است. مدت زمان اصلاح ۳، ۵ و ۱۵ s بود که در ۳ s بهترین نتایج از ترانزیستور گرفته شد. در این مدت زمان، زاویه تماس آب از ۱۰۳° به ۸۳° کاهش یافت. در شکل ۳ نمایی از ساختار ترانزیستور اثر میدانی آلی و تغییرات اعمالی نشان داده شده است. Magliulo و همکاران برای بررسی شیمی سطح و تغییرات شیمیایی ایجاد شده در اثر اصلاح با پلاسما از طیف‌شناسی فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS) استفاده کردند. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، دو پیک ۲۸۴/۸ و ۲۸۹/۴ به ترتیب نشانگر گروه‌های اکسیژن‌دار اتری یا کربونیل و گروه‌های کربوکسیل ایجاد شده در اثر اصلاح سطح هستند [۱۹].

Chaudhary و همکاران [۲۱] سطح لایه فعال P3HT:PCBM در سلول خورشیدی پلیمری را با پلاسمای آرگون اصلاح کردند تا بتوانند نانولوله‌های کربنی را از تعلیق آب‌دوست نانولوله‌های حل شده در دی‌متیل فراماید (DMF) با روش پوشانش غوطه‌ای

بخار آکریلیک اسید با سرعت حجمی معینی وارد می‌شوند. توان ورودی ۳۰ W تا ۸۰ W بود. با افزایش توان، عوامل COOH تشکیل شده کاهش می‌یابد که در مقاله دیگری [۲۰] به مقدار بهینه توان ورودی ۵۰ W دست یافته‌اند. فشار منبع ۰/۲۵ torr و



شکل ۴- نمایی از ساختار لایه‌ها در ترانزیستور اثر میدانی آلی [۱۹].

Baierl و همکاران [۲۲] برای لایه‌نشانی پلی (۳،۴-اتیلن دی‌اکسی تیوفن):پلی (استیرن سولفونیک اسید) (PEDOT:PSS) از محلول آبی روی ناحیه فعال P3HT:PCBM در آشکارسازهای نوری با ساختار معکوس، سطح ناحیه فعال را با پلاسمای اکسیژن آب‌دوست کردند. شکل ۷ نحوه لایه‌نشانی در سلول خورشیدی پلیمری را نشان می‌دهد.

پلاسمای استفاده‌شده از نوع پلاسمای ماکروموج با بسامد ۲/۴۵ GHz و طول موج ۱۲ cm بود. توان‌های ورودی ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ W، فشار اکسیژن ۰/۳۵ torr و مدت‌زمان اعمال ۱ min تا ۵ min بود. از آنجا که اصلاح سطح با متغیرهایی مثل زمان پوشش‌دهی و قدرت ریزموج کنترل می‌شود، تجزیه شیمیایی سطح با دستگاه XPS انجام گرفت. نشان داده شد، در اثر اصلاح سطح، گروه‌های اکسیژن‌دار مثل کربوکسیل، اتر، کربونیل، استر و گوگرد اکسید روی سطح تشکیل شده که به کاهش زاویه تماس از ۱۰۶° به کمترین زاویه نزدیک به ۱۵° منجر شده است [۲۲].

به‌طورکلی، پیوندزنی را با سه روش اصلاح سطح زیر می‌توان انجام داد:

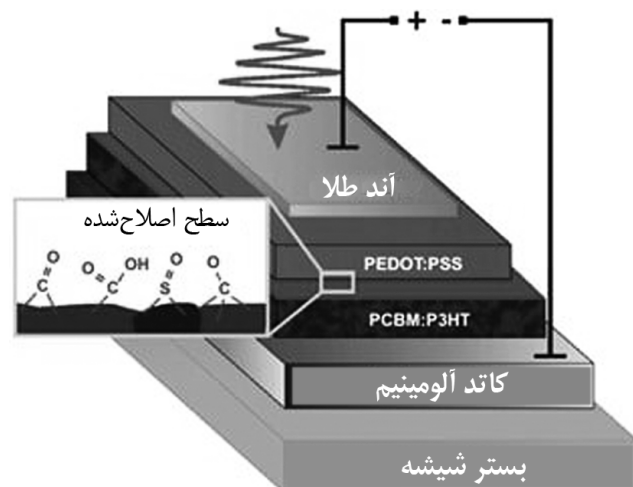
الف- جذب سطحی که می‌تواند خواسته یا ناخواسته باشد و بین محلول و سطح ماده رخ می‌دهد.

ب- پیوندزنی به سطح که رادیکال روی زنجیر ایجاد می‌شود و

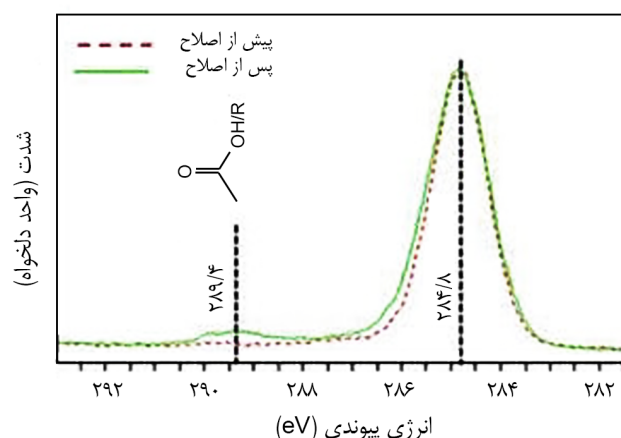
ج- پیوندزنی از سطح که رادیکال روی سطح ایجاد می‌شود.

البته سطح مدنظر می‌تواند پلیمر یا ماده دیگری باشد [۲۳].

از معایب جذب سطحی گزینش‌پذیری کم آن است که به دلیل رقابت بین حلال و پلیمر است. ناپایداری و برگشت‌پذیری پیوندزنی به علت آن است که اکثر پیوندزنی‌ها از نوع فیزیکی هستند. پیوندزنی به سطح شیمیایی بوده و نفوذ زنجیر به سطح

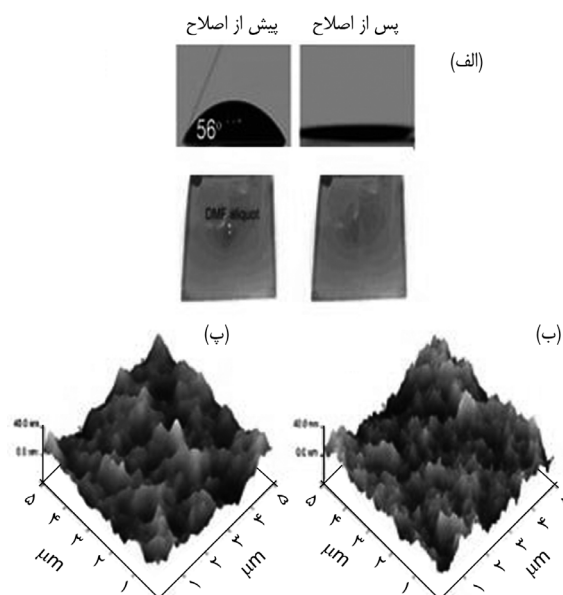


شکل ۷- نمایی از ساختار معکوس [۲۲].

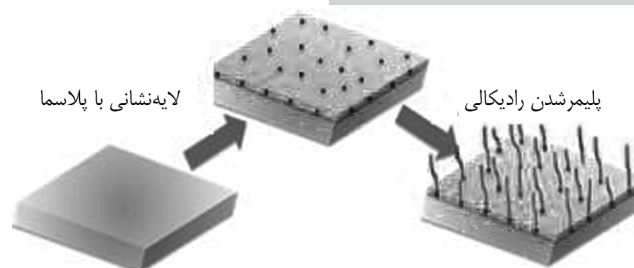


شکل ۵- منحنی XPS ناحیه C1s از پلیمر P3HT پیش و پس از اصلاح [۱۹].

(dip coating) لایه‌نشانی کنند. زمان پلاسما ۵ s بود تا پلیمر تخریب نشود. برای مشاهده تغییرات ترشوندگی از روش اندازه‌گیری زاویه تماس با حلال DMF استفاده شد که زاویه تماس آن با سطح پیش از اصلاح ۵۶° بود، در حالی که مقدار آن پس از اصلاح بسیار کاهش یافت. با توجه به داده‌های به‌دست آمده از AFM، شکل‌شناسی و زبری سطح پس از اصلاح تغییر چندانی نکرد. شکل ۶ ویژگی‌های سطح، زاویه تماس و تصویر AFM از لایه فعال را پیش و پس از اصلاح نشان می‌دهد.



شکل ۶- ویژگی‌های سطحی P3HT:PCBM پیش و پس از اصلاح: (الف) زاویه تماس سطح P3HT:PCBM با حلال DMF و عکس‌برداری نوری از آن و شکل‌شناسی سطح P3HT:PCBM (ب) پیش و (پ) پس از اصلاح سطح [۲۱].



شکل ۸- پیوندزنی آکریلات روی سطح اصلاح شده [۲۴].

فوتوالکترونی پرتو ایکس بررسی کردند. پلاسما می استفاده شده از نوع بسامد رادیویی با فشار کاری $6/67 \text{ Pa}$ و توان بهینه شده 200 W بود. سپس، سطح اصلاح شده دارای رادیکال را در مجاورت مونومر ۲-اتیل هگزیل آکریلات قرار دادند تا پلیمر شدن رادیکالی انجام گیرد و زنجیرهای اتیل هگزیل آکریلات روی سطح پیوند زده شود. نمایی از مراحل ساخت در شکل ۸ نشان داده شده است.

نتیجه گیری

برای انتخاب روش مناسب اصلاح سطح یک پلیمر باید سه عامل را در نظر گرفت. این عوامل عبارتند از: نوع پلیمر که بیانگر نقاط ضعف و قوت از لحاظ ساختار شیمیایی پلیمر است، خواص سطحی مدنظر و در آخر هندسه سطح که به وجود یا عدم وجود تخلخل یا ناهمگونی‌های فیزیکی و شیمیایی مربوط است. با استفاده از پلاسما به دلیل دارا بودن متغیرها و تنوع بسیار در کنترل متغیرهایی مانند محیط پلاسما، نوع منبع، توان، زمان اصلاح و چگالی اجزای فعال می‌توان سه عامل یادشده را برای تمام مواد بهینه ساخت.

مراجع

- Adamson A.W., Alice A.P., and Gast P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, USA, Chap. 12, 1997.
- Khoee S. and Bageri Y., Surface Modification of Magnetite Nanoparticles via Click Reaction for Biomedical Application, *Polymerization (Persian)*, **5**, 16-26, 2014.
- Egitto F.D., Plasma Etching and Modification of Organic Polymers, *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1699-1708, 1990.
- Sharifi Ferdooey F., Irani S., Zandi M., and Soleimani M., Synthesis and Surface Modification of Polycaprolactone Nanofibers for Tissue Engineering, *J. Ardabil Univ. Med. Sci.*, **14**, 217-228, 2014.
- Chapman B.N., *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, Wiley, England, Chap. 3, 1980.
- Chan C.M., Ko T.M., and Hiraoka H., Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons, *Surf. Sci. Rep.*, **24**, 1-54, 1996.
- Inagaki N., Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, CRC, USA, Chaps, 1 and 2, 1996.
- Loh J.H., Plasma Surface Modification in Biomedical Applications, *Med. Device Technol.*, **10**, 24-30, 1999.
- Ali A.M., Hassan M.A.A., and Abdulkarim B.I., Thermal Plasma: A Technology for Efficient Treatment of Industrial and Wastewater Sludge, *Int. Organ. Sci. Res. J. Environ. Sci.*, **10**, 63-75, 2016.
- Khelifa F., Ershov S., Habibi Y., Snyders R., and Dubois P., Free-Radical-Induced Grafting from Plasma Polymer Surfaces, *Chem. Rev.*, **116**, 3975-4005, 2016.
- Nijdam S., van Veldhuizen E., Bruggeman P., and Ebert U., An Introduction to Nonequilibrium Plasmas at Atmospheric Pressure, in: *Plasma Chemistry Catalysis in Gases and Liquids*, 1st ed., Wiley-VCH, 1-44, 2012.
- Shishoo R., *Plasma Technologies for Textiles*, Elsevier, England, Chaps. 1-3, 2007.
- Garbassi F., Morra M., and Occhiello E., *Polymer Surfaces from Physics to Technology*, Wiley, England, Chaps. 6 and 7, 1994.

14. 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.
15. Surmenev R.A., Low-temperature Argon and Ammonia Plasma Treatment of Poly(3-hydroxybutyrate) Films: Surface Topography and Chemistry Changes Affect Fibroblast Cells in Vitro, *Eur. Polym. J.*, **112**, 137–145, 2019.
16. Kalia S., *Biodegradable Green Composites*, John Wiley and Sons, England, Chap. 7, 2016.
17. Yang P., Moloney M.G., Zhang F., and Ji W., Surface Hydrophobic Modification of Polymers with Fluorodiazomethanes, *Mater. Lett.*, **210**, 295–297, 2018.
18. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., and Lemons J.E., *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Elsevier Science, USA, 25, 1997.
19. Magliulo M., Pistillo B.R., Mulla M.Y., Cotrone S., Ditaranto N., Cioffi N., Favia P., and Torsi L., PE-CVD of Hydrophilic-COOH Functionalized Coatings on Electrolyte Gated Field-Effect Transistor Electronic Layers, *Plasma Proc. Polym.*, **10**, 102–109, 2013.
20. Pistillo B.R., Perrotta A., Gristina R., Ceccone G., Nardulli M., d'Agostino R., and Favia P., Water Resistant Ethylene/Acrylic Acid Plasma-Deposited Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 534–536, 2011.
21. Chaudhary S., Lu H., Müller A.M., Bardeen C.J., and Ozkan M., Hierarchical Placement and Associated Optoelectronic Impact of Carbon Nanotubes in Polymer-Fullerene Solar Cells, *Nano Lett.*, **7**, 1973–1979, 2007.
22. Baierl D., Fabel B., Gabos P., Pancheri L., Lugli P., and Scarpa G., Solution-Processable Inverted Organic Photodetectors Using Oxygen Plasma Treatment, *Org. Electron.*, **11**, 1199–1206, 2010.
23. Minko S., Grafting on Solid Surfaces: 'Grafting to' and 'Grafting from' Methods, *Polymer Surfaces and Interfaces*, Springer, Berlin, 215–234, 2008.
24. Khelifa F., Ershov S., Habibi Y., Snyders R., and Dubois P., Use of Free Radicals on the Surface of Plasma Polymer for the Initiation of a Polymerization Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 11569–11577, 2013.