

اصلاح خواص سطحی الاستومر EPR برای بهبود سازگاری با سیستم‌های حیاتی توسط پیوندزنی لیزری مونومرهای AAm، HEMA، NVP

۱- مونومر آکریل آمید (AAm)

Surface Modification of EPR as Biomaterial by Laser Induced Graft Copolymerization of AAm, HEMA, NVP : I- AAm

حمید میرزاده^۱، محمد تقی خراسانی^۲، علی اصغر کتاب^۳، رابرت برفورد^۴

۱ و ۲- مرکز تحقیقات پلیمر، ۳- دانشکده مهندسی پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۴- دانشگاه نیوسالت ویلز استرالیا

چکیده

به منظور بهبود آب سازگاری و زیست سازگاری الاستومر غیرقطبی اتیلن - پروپیلن (EPR) و در نتیجه قابل کشت شدن این پلیمر در سیستم‌های حیاتی بدن سعی شده است تا برای اولین بار از طریق تکنیک پیوندزنی لیزری با استفاده از پرتو لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید در طول موج ۹/۱ تا ۱۰/۶ μm مونومر آبدوست و زیست سازگار آکریل آمید (AAm) به سطح این پلیمر پیوند زده شود. در این ناحیه طول موج الاستومر EPR فاقد جذب است، از این رو در تمام مدت پیوندزنی، پرتو لیزر تأثیر منفی بر خواص فیزیکی و مکانیکی این الاستومر نخواهد گذاشت. تأثیر سیستم‌های مختلف شروع کننده‌های نوری بر سرعت و درجه پلیمرشدن و در نتیجه کوپلیمرشدن پیوندی این مونومر بر سطح EPR مورد ارزیابی قرار گرفت. به کمک دستگاه FTIR و تجزیه با نمیکیک کننده انرژی پرتو ایکس (EDXA) اتصال پلی آکریل آمید به سطح نمونه‌ها و میزان بکنواختی پیوند و سایر تغییرات شیمیایی حاصل از پیوندزنی لیزری روی سطح نمونه‌های اصلاح شده بررسی شد. مورفولوژی سطح نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و روش‌های رنگ آمیزی شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. میزان آبدوستی نمونه‌ها از طریق تعیین زاویه تماس قطره‌های آب با سطح نمونه‌های اصلاح شده اندازه‌گیری و با نمونه شاهد مقایسه شد. براساس نتایج حاصل، پیوند خوردگی پلی آکریل آمید بر سطح EPR به وسیله پرتو لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید امکان پذیر است و میزان پیوند خوردگی در طول موجی که آکریل آمید جذب بیشتری دارد افزایش پیدا می‌کند. همچنین آب سازگاری نمونه‌های اصلاح شده بهبود می‌یابد و میزان آن بستگی به درجه پیوند خوردن پلی آکریل آمید به سطح و مورفولوژی سطح نمونه‌های اصلاح شده دارد. مطالعات انجام شده توسط SEM نشان داد که پلی آکریل آمید پیوند خورده توسط پرتو لیزر مذکور در بعضی از نمونه‌های اصلاح شده در شرایط خاصی باعث تشکیل نوعی مورفولوژی ویژه با شکل فراکتال بر روی سطح الاستومر EPR می‌شود که این امر قابلیت تغییر میزان نواحی آبدوست به آزدا را بر روی سطح پلیمر افزایش می‌دهد. ما معتقدیم که پیوند خوردگی آکریل آمید روی سطح EPR به وسیله پرتو لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید از طریق تهیج ارتعاشی پیوندهای مونومر آکریل آمید یا شروع کننده‌های نوری انجام می‌شود و از مکانیسم جذب چند فوتونی پیروی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: لیزر ضربه‌ای CO₂، کوپلیمرشدن پیوندی، اصلاح سطحی، زیست سازگاری، مورفولوژی فراکتال

Keywords: CO₂ pulsed laser, graft copolymerization, surface modification, biocompatibility, fractal morphology

مقدمه

کشش متقابل پلیمر و سیالات بیولوژیکی بدن و سازگاری آن با سیستم حیاتی از جمله مسائل بسیار پیچیده و بفرنجی است که مهندسی پزشکی با آن روبروست. برای سازگاری پلیمرها با سیستم حیاتی بدن بسته به کاربرد آنها طراحی ویژه‌ای از نظر خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمر به ویژه خواص سطحی آن صورت می‌گیرد [۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶].

در سالهای اخیر پلیمرها به عنوان مواد حیاتی (biomaterial) کاربرد وسیع و همه جانبه‌ای در پزشکی از جمله ساخت اجزا و اعضای مصنوعی از قبیل پوست، رگ، گوش داخلی، عضله، غشای دریچه‌های مصنوعی قلب و استخوان و مفصل مصنوعی پیدا کرده‌اند. در تمام موارد یادشده پلیمر در محیط بیولوژیکی با سلولهای زنده در تماس خواهد بود [۱، ۲، ۳].

در این زمینه به چاپ رسیده است [۱۸ - ۹]. با وجود این، تحقیقات اندکی در مورد کوپلیمر کردن پیوندی (graft copolymerization) مونومرها روی سطح مواد پلیمری به کمک انرژی لیزر انجام شده است. پرتو لیزر مزیت‌های زیادی نسبت به سایر پرتوها دارد، به ویژه اینکه می‌توان با انتخاب طول موجی متناسب با حداکثر جذب شروع کننده نوری (photoinitiator) یا مونومر، طول موج لیزر را تنظیم و انرژی لازم را برای انجام فرایند به دست آورد، بدون اینکه بقیه اجزای تشکیل دهنده سیستم واکنش تحت تأثیر پرتو لیزر قرار گیرد. کسب انرژی زیاد در طول موجی خاص همراه با چسبیدگی فوتونها، امکان آغاز پلیمر شدن را در مدت زمان کوتاه فراهم می‌کند. با وجود این، لیزر پیوسته به علت ایجاد گرمای زیاد عامل تخریب سطحی و توده درون پلیمر می‌شود. ولی در مورد لیزر ضربه‌ای مدت زمانی که نمونه در معرض تابش پرتو لیزر قرار می‌گیرد کوتاه است (10^{-9} ثانیه) و از این رو با تنظیم فاصله بین ضربه‌ها (repetition rate) می‌توان تخریب گرمایی را کاهش داد.

پرتو لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید دارای انرژی زیاد و پهنای بزرگ پرتو می‌باشد و از گازهای غیر سمی برای ایجاد پرتو استفاده می‌شود. همچنین کارکردن با این نوع لیزر ساده و کم هزینه است، از این رو کارایی این نوع لیزر نسبت به سایر منابع لیزری بالاست. از جمله پلیمرهایی که از خواص مکانیکی خوبی برخوردار است و اصلاح سطحی آن به منظور بهبود زیست سازگاری مورد توجه بوده الاستومر EPR می‌باشد، به ویژه اینکه این الاستومر در مقابل پرتو لیزر کربن دی‌اکسید مقاومت خوبی از خود نشان می‌دهد. ضعف این الاستومر در پایین بودن سازگاری با آب، سیالات آبی و مواد آبدوست می‌باشد و به این دلیل کاربرد آن به عنوان یک ماده زیست سازگار در سیستم‌های حیاتی محدود است. در این پژوهش از یک لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید به عنوان منبع تهیه کننده برای پیوند زدن AAm، HEMA و NVP به طور جداگانه روی سطح EPR استفاده گردیده و معلوم شد که آب سازگاری پلیمر اصلاح شده بدون تغییر خواص مکانیکی پلیمر یاد شده بهبود می‌یابد. همچنین با روش‌های مختلف، ساختار سطح نمونه‌های اصلاح شده شناسایی و مورفولوژی (morphology) آنها مورد مطالعه قرار گرفته است.

آزمونه‌های بررسی زیست سازگاری نمونه‌های اصلاح شده نیز صورت گرفته است که در گزارش‌های بعدی نتایج آن ارائه خواهد شد.

تجربی

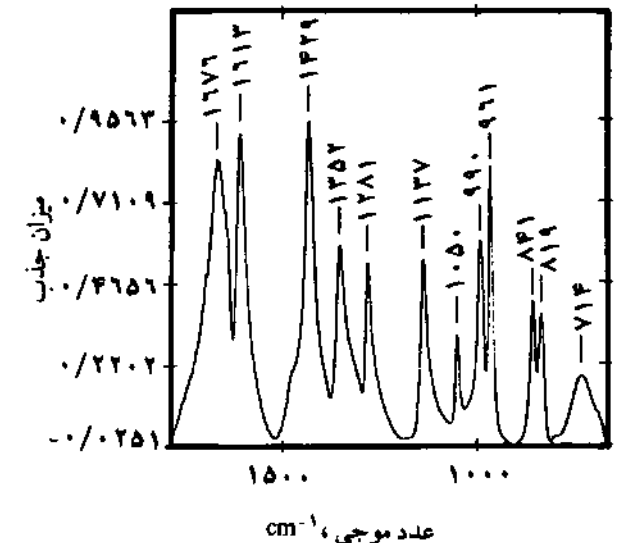
الف - مواد:

مونومر آکریل آمید (۹۹٪) از شرکت الدریج (Aldrich) تهیه و پیش از مصرف به وسیله کلروفرم تخلیص شد. از شروع کننده‌های نوری بنزوفنون (benzophenone) و مشتق بنزوفنون محلول در آب از شرکت سیباگیکی (Ciba Geigy) و یکی از مشتق‌های هالوژن دار تولوئن استفاده

در تحقیقات به عمل آمده توسط سایرین نشان داده شده است که حضور نواحی آبدوست و آبزدا در سطح پلیمرها برای تحقق زیست سازگاری (biocompatibility) آنها ضروری می‌باشد [۶، ۵]. در پژوهش‌هایی که ظرف دو دهه گذشته صورت گرفته سعی شده است که خواص سطحی بسیاری از پلیمرهای آبزدا از راه پیوند زدن مونومرهای آبدوست مثل آکریل آمید (AAm)، N - وینیل پیرولیدین (NVP) و ۲ - هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) به سطح پلیمر توسط پرتو گاما (γ) و فرابنفش (UV) و پرتو الکترونی (EB) اصلاح شده و در نتیجه سازگاری حیاتی حاصل شود. این روش‌ها ضمن داشتن مزایای نسبی دارای نواقصی هستند، زیرا به دلیل طولانی بودن زمان پرتو دهی و انرژی فوق العاده زیاد پرتوها آثار نامطلوبی بر ساختار و خواص مکانیکی پلیمر به ویژه در نواحی لایه‌های داخلی آنها، ایجاد می‌کنند.

پلی آکریل آمید چون سایر هیدروژل‌ها دارای خاصیت آبدوستی و خواص مناسب زیست سازگاری می‌باشد [۷]، ولی از معایب اصلی آن خواص مکانیکی ضعیف بعد از جذب آب و زل شدن است. برای حل این مشکل و در نتیجه بهبود کارایی این پلیمر، اتصال شیمیایی آن روی سطوح پلیمری آبزدا که دارای خواص مکانیکی خوبی هستند، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. طی چند سال گذشته گزارش‌های بسیاری در مورد پیوند زدن پلی آکریل آمید بر سطوح پلیمرهایی از قبیل الاستومر سیلیکون (PDMS) و الاستومر اتیلن پروپیلن - دیان (EPDM) به کمک پرتوهای پرتو لیزر مثل گاما منتشر شده است [۸].

همچنین در سال‌های اخیر پلیمر شدن مونومرها به وسیله پرتوهای لیزر ضربه‌ای و پیوسته توجه زیادی را به خود جلب کرده و مقاله‌هایی نیز



شکل ۱ - طیف FTIR مونومر آکریل آمید در ناحیه 1800 تا 650 cm^{-1}

شد. EPR نوع ویستالون ۸۰۸ (Vistalon 808) از شرکت اکسون (Exxon) با ۷۵٪ اتیلن برای تهیه نمونه‌های ولکانیده مصرف شد. فسفو تنگستیک اسید (PTA) از شرکت الدرپج تهیه گردید.

ب - تهیه نمونه‌های ولکانیده:

ابتدا الاستومر EPR خام به وسیله سیستم مخلوط کن درونی هاک - ۹۰ (Hacke-90) دردمای ۹۰°C برای مدت ۵ دقیقه نرم و سپس با ۲Phr دی کیومیل پراکسید ۹۰٪ (DCP) در دمای ۸۵°C روی غلتک مخلوط شد. عمل پخت توسط پرس گرمایی در ۱۶۰°C به مدت ۵ دقیقه در قالب انجام گرفت و فیلمهایی با ضخامت ۰/۱ تا ۱ mm و طول ۶ cm تهیه گردید. نمونه‌ها توسط دستگاه سوکسله (soxhlet) با استفاده از حلال تولوئن - متانول به نسبت حجمی ۶۰/۴۰ به مدت ۲۴ ساعت استخراج گردید. سپس عمل خشک کردن نمونه‌ها در آون خلاء تا رسیدن به وزن ثابت انجام گرفت.

ج - روش پرتو دهی و اندازه گیری مقدار پلیمر پیوند شده روی سطح نمونه‌ها:

پیوند زدن مونومر آکریل آمید روی سطح EPR به وسیله پرتو لیزر با استفاده از تکنیک ویژه انجام گرفت. برای این منظور از یک راکور استوانه‌ای از جنس پیرکس با پنجره نمک طعام استفاده شد. محلول آکریل آمید و سیستم شروع کننده نوری به درون راکور منتقل شدند، سپس نمونه با وزن مشخص توسط نگهدارنده شیشه‌ای به طور افقی در داخل محلول قرار گرفت و درون آن با عبور گاز نیتروژن خنثی شد و پرتو دهی با لیزر ضربه‌ای به طور مستقیم و عمود بر سطح افقی صورت پذیرفت. در حین کار، کل سیستم در برابر نورهای بیرونی محافظت می‌شد. دستگاه لیزر مورد استفاده از نوع CO₂ TEA Laser Lumonics-103-2 بود. طول موج پرتوها از ۹/۱ تا ۱۰/۶ μm تنظیم شد و قدرت آن بین ۵ J/cm² - ۱ قرار داشت. قدرت و یکواختی پرتو در هر ضربه در کل آزمایشها با قرار دادن کاغذ گرمایی در مسیر پرتو آزمون شد. همچنین یکواختی روشنایی پرتوها (Full width at half maximum) در هر ضربه با استفاده از یک نوسان نما (Oscilloscope) در ۵۰۰ مگاهرتز ثبت گردید. هر نمونه در شرایط انتخاب شده و مشخص (قدرت پرتو و سرعت تکرار ضربه) در معرض پرتو لیزر قرار گرفت و پس از آن بی‌درنگ از محلول خارج و با استون شستشو داده شد. آن گاه، عمل استخراج در مخلوط استون و آب دوبار تقطیر شده (به نسبت حجمی ۵۰/۵۰) دردمای ۸۰°C برای مدت ۲۴ ساعت با چهار بار تعویض محلول انجام شد. نمونه‌های استخراج شده در آون خلاء در ۵۰°C تا رسیدن به وزن ثابت نگهداری شد و عمل خشک شدن انجام گرفت.

برای اندازه گیری میزان کopolymer پیوند خورده روی سطح نمونه از معادله زیر استفاده شد.

$$GL = \frac{W_g - W_0}{s} \text{ mg/cm}^2$$

در این معادله (Graft Level) GL (بازده پیوند خوردن)، W₀ وزن اولیه نمونه قبل از اصلاح، W_g وزن نمونه اصلاح شده خشک و S مساحت سطح اولیه نمونه است. درصد جذب آب (water uptake) در نمونه‌های اصلاح شده با استفاده از معادله زیر اندازه گیری شد.

$$\text{درصد جذب آب} = \frac{W_w - W_0}{W_w - W_0} \times 100$$

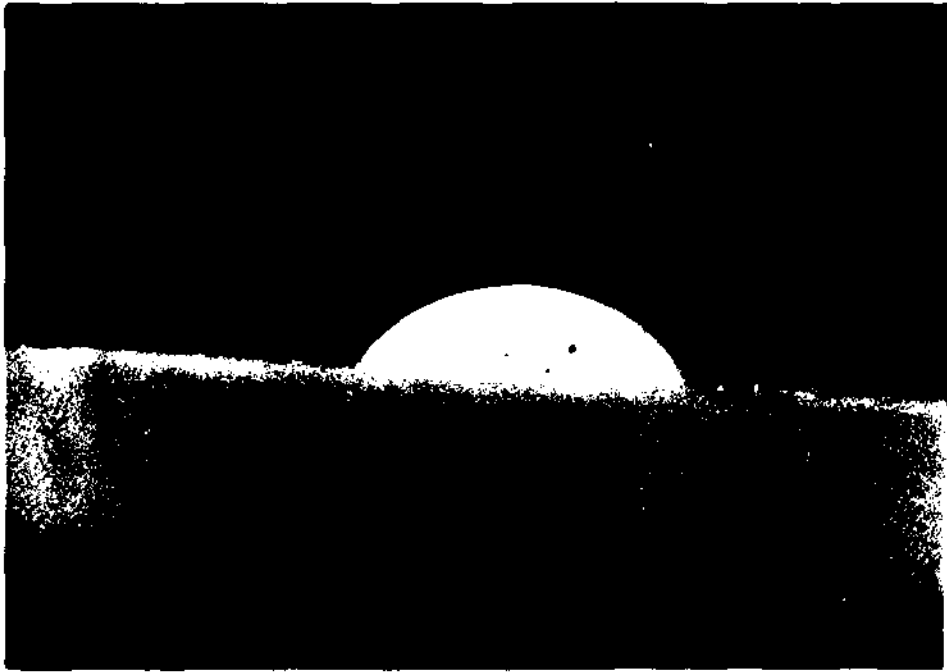
که در آن W_w وزن نمونه اصلاح شده‌ای است که به مدت ۳ روز در آب دوبار تقطیر شده نگهداری و سپس سطح آن بین کاغذ صافی با گذاشتن وزنه ۳۰۰ گرمی به مدت ۱۰ ثانیه خشک و توزین شده است.

د - شناسایی سطح نمونه‌ها:

۱ - برای اثبات پیوند خوردگی روی سطح نمونه از روش بازتابندگی کلی تضعیف شده، ATR-FTIR (attenuated total reflectance)، با منشور KRS-5 و زاویه عبور ۴۵ درجه استفاده شد. جذب حاصل در ناحیه طول موج ۱۶۶۶ cm⁻¹ - ۱۵۹۰ مربوط به گروه آمیدی (-OC-NH) کopolymer پیوندی پلی آکریل آمید روی سطح EPR است. به این منظور از جدول ۱ - درصد آب جذب شده و زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه‌های EPR اصلاح شده

طول موج اشعه پرتولیزر μm	نمونه شاهد	نمونه اصلاح شده		بازده کopolymer پیوندی mg/cm ²
		بدون حضور شروع کننده نوری	در حضور بنزوفنون	
۱۰/۲۲	الف	۲۲	—	۰/۵ (ج)
	ب	۷۷	—	
۱۰/۳۳	الف	۵۶	—	۰/۸ (د)
	ب	۸۹	—	
۹/۵۸	الف	—	۶۵	۱/۸ (ه)
	ب	۸۹	—	
۱۰/۶	الف	—	۵۵	۱/۳ (و)
	ب	۸۹	—	

(الف) درصد آب جذب شده نمونه‌های EPR اصلاح شده، (ب) زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه‌های EPR اصلاح شده، (ج) بدون حضور شروع کننده در طول موج ۱۰/۲۲ μm، (د) بدون حضور شروع کننده در طول موج ۱۰/۳۳ μm، (ه) در حضور هالوتولون در طول موج ۹/۵۸ μm و (و) در حضور بنزوفنون در طول موج ۱۰/۶ μm



شکل ۲- تصویر قطره آب مستقر روی سطح نمونه EPR اصلاح شده با آکریل آمید در غیاب شروع کننده نوری در طول موج $10/334\mu\text{m}$

دستگاه طیف بین مدل بروکر ۹۰ (FTIR - 90 - Bruker) مجهز به سیستم خلاء استفاده شد. طیف گیری از نمونه ها با سرعت ۵۰ پوش (scans) انجام شد.

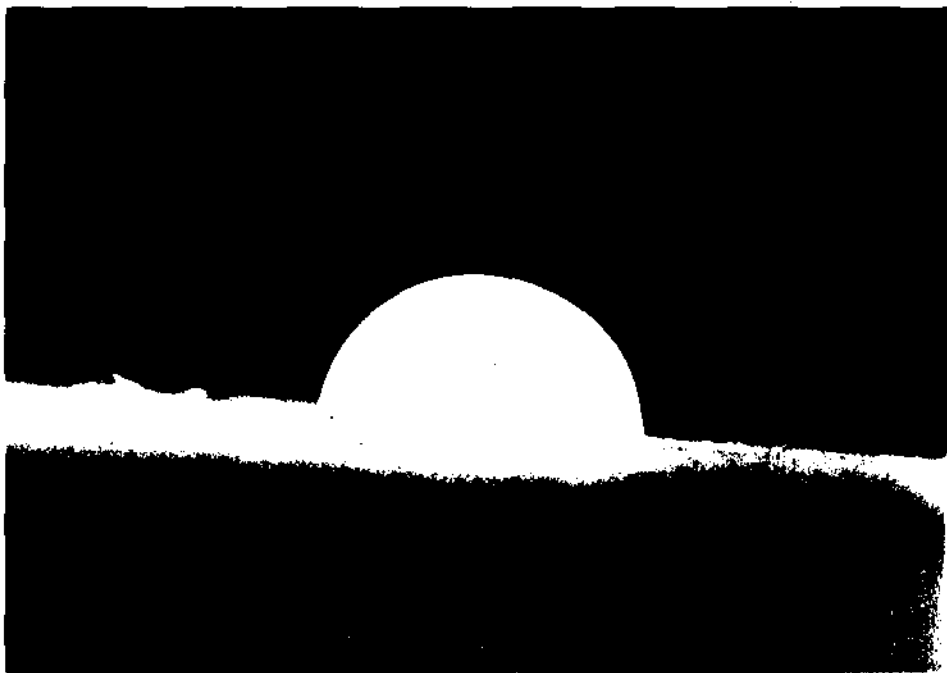
۲- برای بررسی توسط طیف بین الکترونی پوشی (SEM)، ابتدا نمونه های اصلاح شده با استفاده از یک پوشش دهنده

(Polaron Sputter) با طلا پوشش داده شدند. از دستگاه طیف بین الکترونی کمبریج - اس - ۳۶۰ (Cambridge - S - 360) با انرژی ۱۰ کیلوولت برای بررسی ساختار سطح و مورفولوژی آن استفاده شد.

۳- تکنیک تفکیک انرژی اشعه ایکس (energy dispersive X-ray analysis) برای اندازه گیری عمق

دستگاه طیف بین مدل بروکر ۹۰ (FTIR - 90 - Bruker) مجهز به سیستم خلاء استفاده شد. طیف گیری از نمونه ها با سرعت ۵۰ پوش (scans) انجام شد.

۲- برای بررسی توسط طیف بین الکترونی پوشی (SEM)، ابتدا نمونه های اصلاح شده با استفاده از یک پوشش دهنده



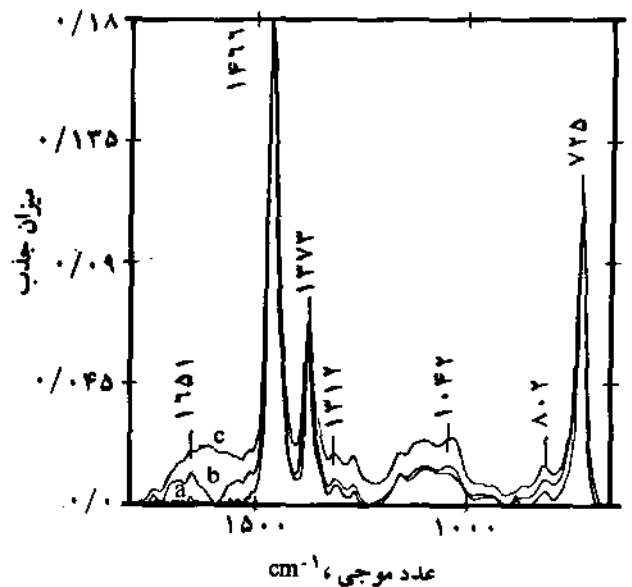
شکل ۳- تصویر قطره آب مستقر روی سطح نمونه EPR شاهد

و تکنواختی زنجیرهای پلی آکریل آمید پیوند خورده روی سطح پلیمر مورد استفاده قرار گرفت. از پنجره نازک برلیم (Be) و دستگاه EDXA مدل (AN-10000) موجود روی سیستم SEM و ولتاژ ۶-۵ کیلو ولت برای تهیه خط $K\alpha$ عناصر اکسیژن، نیتروژن و کربن استفاده شد. چند نمونه اصلاح شده که دارای اشکال ویژه فراکتالی بودند در محلول ۴٪ فسفو تنگستیک اسید (PTA) به مدت ۴ ساعت رنگ آمیزی شیمیایی و به وسیله SEM بررسی شدند.

۴- آب سازگاری نمونه‌های اصلاح شده با روش اندازه گیری زاویه تماس قطره با سطح نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ابتدا به وسیله میکروآمپول قطره‌های آب در سه نقطه مجزا روی سطح مستقر و سپس با بزرگنمایی ۴۰ از آنها تصویر برداری شد.

نتایج و بحث

طیف عبوری FTIR مونومر آکریل آمید در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طوری که در طیف مشخص است، این ماده در طول موجهای $9/5\mu\text{m}$ ، $10/24\mu\text{m}$ و $10/33\mu\text{m}$ جذب دارد. در طول موج $10/33\mu\text{m}$ مقدار جذب ۶۰٪ بیش از طول موج $10/24\mu\text{m}$ است. از این رو عمل پیوند زنی سیستم پیوند زنی (grafting system) توسط ضربه‌های لیزری در طول موجهای



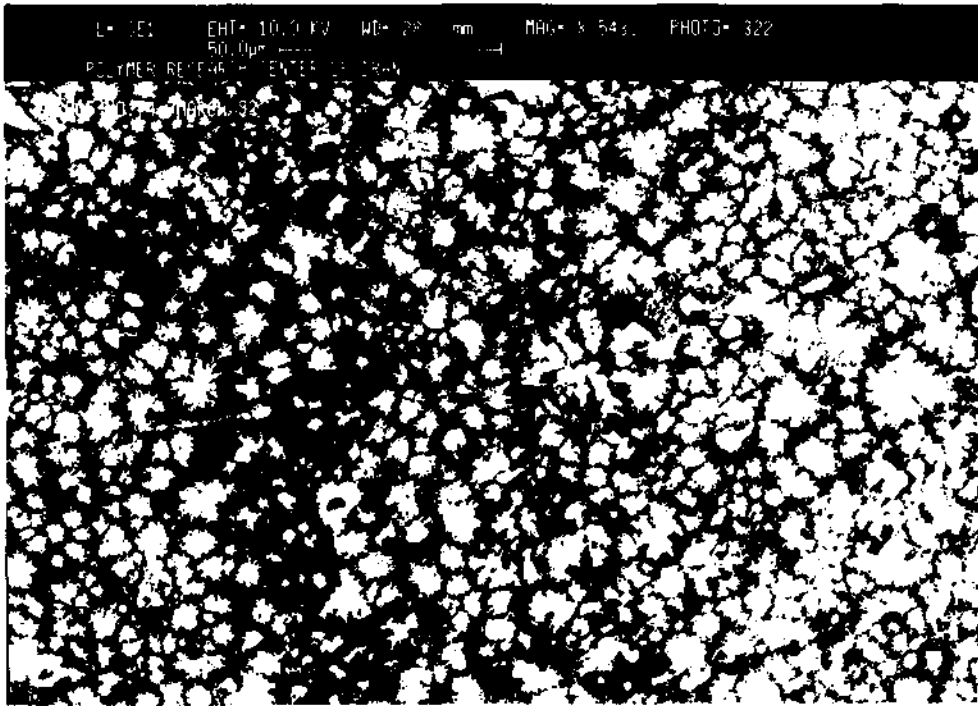
شکل ۴- مقایسه طیفهای ATR-FTIR:

(a) نمونه EPR شاهد، (b) نمونه اصلاح شده با آکریل آمید در غیاب شروع کننده نوری در طول موج $10/24\mu\text{m}$ و (c) در طول موج

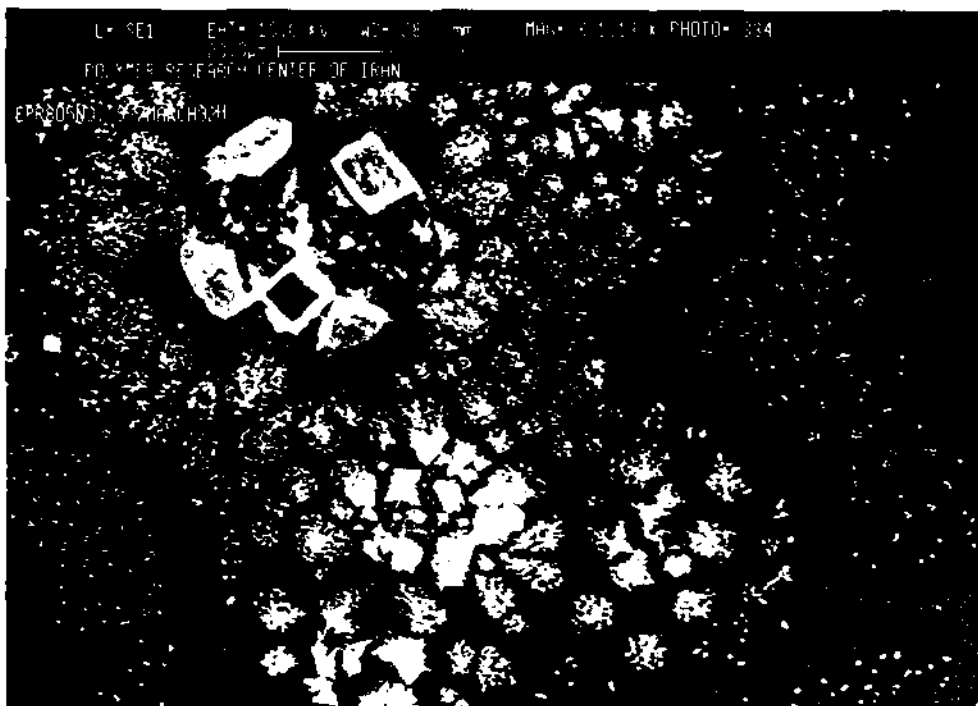
$10/33\mu\text{m}$



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه EPR شاهد



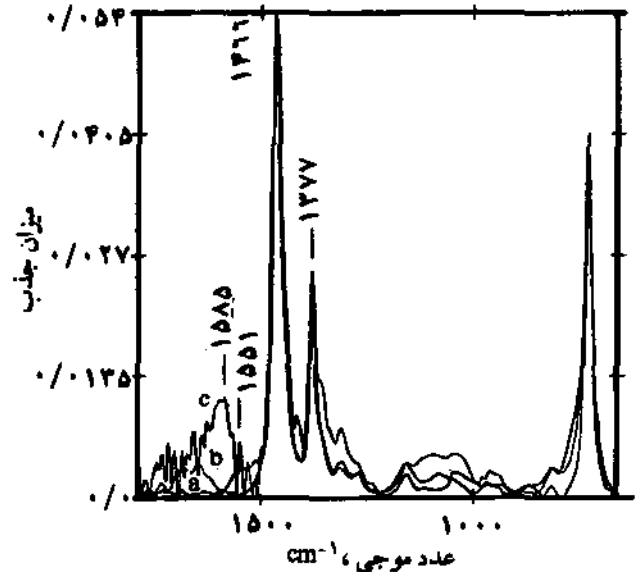
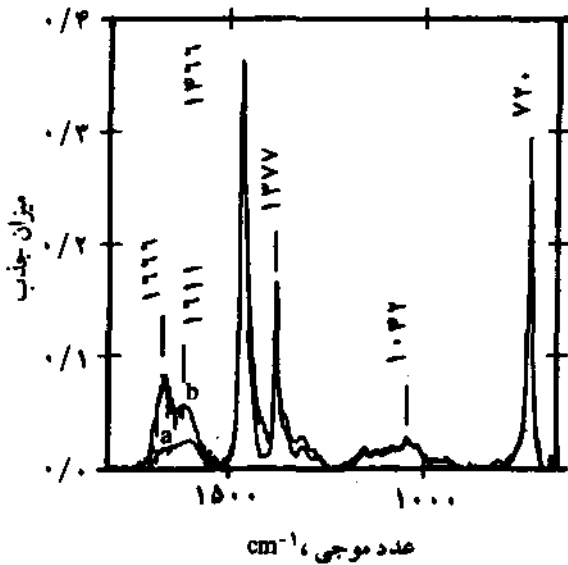
شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه EPR اصلاح شده با آکریل آمید و بدون شروع کننده نوری در طول موج $10/22\mu\text{m}$



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه EPR اصلاح شده با آکریل آمید و بدون شروع کننده نوری در طول موج $10/24\mu\text{m}$

بیشتری نسبت به $10/24\mu\text{m}$ برخوردار است، این مقدار زیادتر است. نسبت درصد جذب آب برای نمونه‌های اصلاح شده در طول

که مقدار کوپلیمر شدن پیوندی به مقدار جذب انرژی لیزر آکریل آمید بستگی دارد و در طول موج $10/22\mu\text{m}$ که آکریل آمید از جذب



شکل ۸- مقایسه طیفهای ATR-FTIR:

شکل ۹ - مقایسه طیفهای ATR-FTIR نمونه‌های EPR (a) نمونه اصلاح شده با آکریل آمید در غیاب نمک مور و (b) نمونه اصلاح شده با آکریل آمید در حضور نمک مور

(a) نمونه EPR شاهد، (b) نمونه اصلاح شده در غیاب حساس کننده نوری و در طول موج $10/24\mu\text{m}$ و (c) نمونه اصلاح شده در حضور $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ، در طول موج $10/24\mu\text{m}$

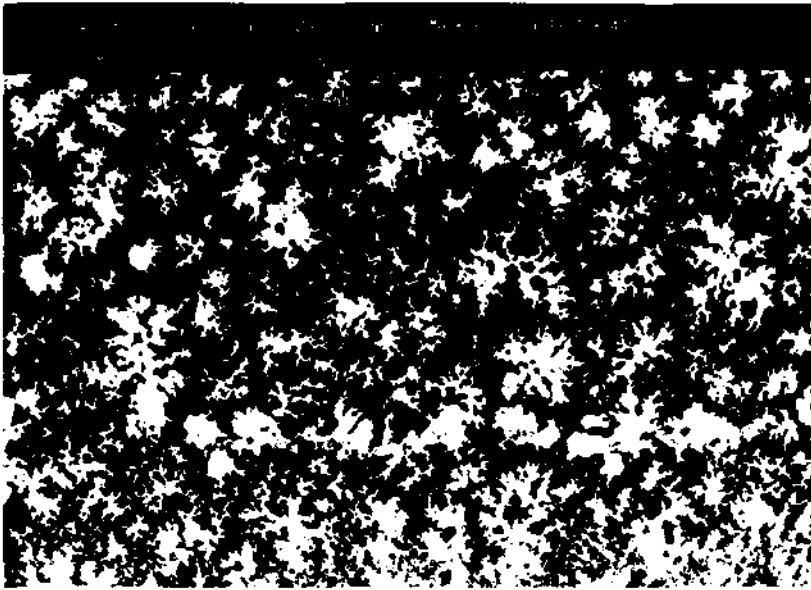
(شکل ۹). هافمن (Hoffman) و همکارانش با پرتو دهی نمونه‌های مختلف توسط پرتوهای گاما در حضور نیترات مس این نتیجه را تأیید کرده‌اند [۲۵].

یکی از ویژگی‌های پیوند خوردگی آکریل آمید به وسیله پرتولیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید، تشکیل فراکتال* توسط زنجیرهای پلی آکریل آمید روی سطح EPR می‌باشد که تاکنون در هیچ مقاله‌ای به آن اشاره نشده است (شکل‌های ۶ و ۱۰ و ۱۹). مابین نوع تجمع ملکولهای پلی آکریل آمید رابنه اثر پرتولیزر یاد شده و ماهیت زنجیرهای پلی آکریل آمید که تمایل به تجمع دارند نسبت می‌دهیم. قبلاً گزارش شده است که آکریل آمید و پلیمر آن قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی را دارند و تجمع مذکور ناشی از تشکیل همین پیوندهاست [۲۹-۲۶]. به نظر ما فراکتالها با مکانیسم تجمع خوشه‌ای (cluster - cluster aggregation) از راه پیوند هیدروژنی بین زنجیرهای پلی آکریل آمید تشکیل می‌شوند.

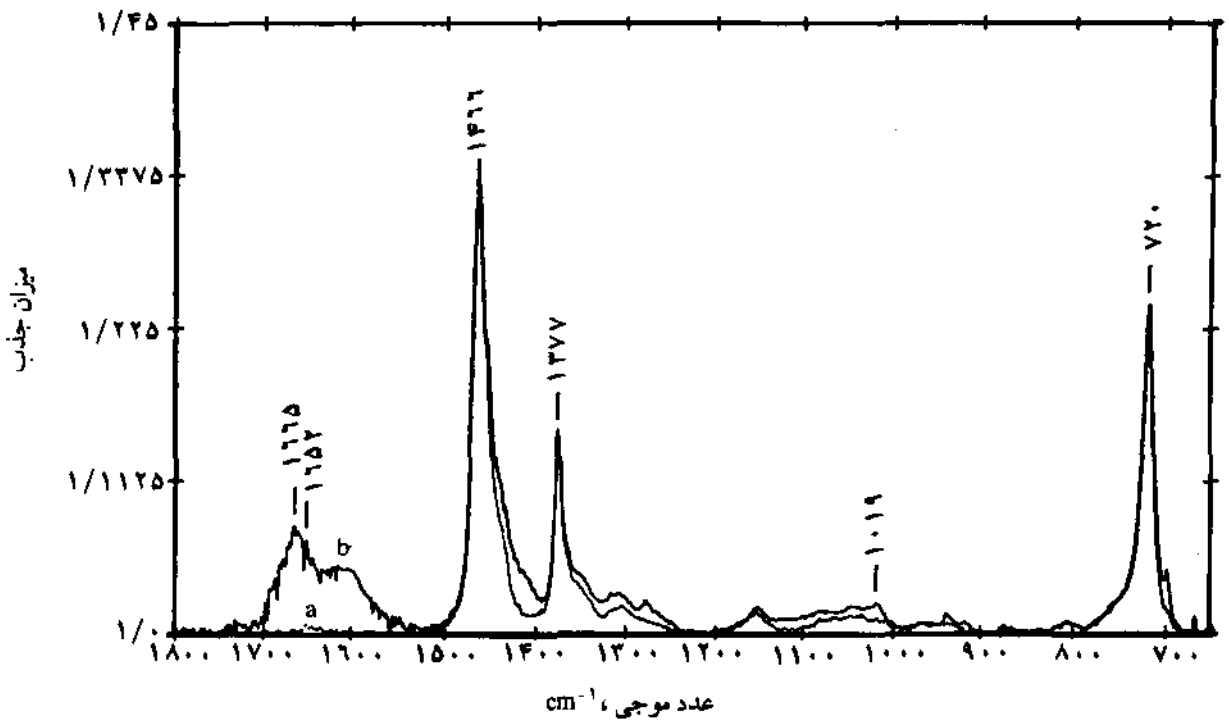
*فراکتال (Fractal) از کلمه فرکتوس (Fractus) به معنی شکسته و نامنظم مشتق شده است. این اشکال دارای هندسه خاصی هستند که از هندسه اقلیدسی تبعیت نمی‌کنند و اخیراً تحقیقات زیادی در مورد پدیده‌های فراکتال در زمینه‌های زیستی، پلیمرها و زمین شناسی و ... انجام و گزارش شده است.

موج $10/24\mu\text{m}$ تقریباً معادل نسبت شدت جذب IR آکریل آمید در این دو طول موج و بیان کننده ارتباط بازده پیوند خوردگی آکریل آمید به طول موج پرتو لیزر می‌باشد (جدول ۱). آزمایشهای تأثیر پذیری پرتو لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید در آمید کردن پلی آمید اسید و تجزیه پیوند کربن - کربن و کربن - هیدروژن دی اتیل اتر، تری نیترو آلکان، اتیل متیل استات و اتیل وینیل اتر توسط محققین زیادی از جمله ایازوف (Ilyusov)، بوتلر (Butler)، وودتک (Wodtk)، هینستا (Hinsta)، هویسگن (Huisken)، و برانون (Brannon) مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج منتشر شده از طرف آنها حاکی از این است که عمل آمید کردن و شکست پیوند در طول موجی از لیزر صورت می‌گیرد که مواد یاد شده جذب قوی داشته باشند [۲۴-۱۹].

جایگزین کردن آب به وسیله محلول آبی نیترات مس 0.05M و تابش دهی با پرتوهای لیزر در طول موج $10/24\mu\text{m}$ نیز نشان می‌دهد که میزان کوپلیمر شدن پیوندی AAm روی سطح EPR افزایش می‌یابد. طیف ATR-FTIR مربوط به EPR اصلاح شده در حضور نیترات مس در شکل ۸ نشان داده شده است. این اثر به کاهش هموپلیمر شدن آکریل آمید به وسیله یون مس نسبت داده می‌شود. مشابه همین اثر با جایگزینی نمک مور (سولفات فروآمونیاکی) مشاهده شد



شکل ۱۰ - تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه EPR اصلاح شده با آکریل آمید و در حضور بنزوفنون در طول موج $10/6\mu\text{m}$



شکل ۱۱ - مقایسه طیفهای ATR-FTIR نمونه‌های EPR: (a) شاهد و (b) نمونه اصلاح شده با آکریل آمید در حضور بنزوفنون

پرتودهی سیستم با پرتوهای لیزر در طول موج $10/6\mu\text{m}$ بدون تغییر پارامترهای قبلی انجام شد. با توجه به جذب قوی بنزوفنون در طول موج $10/6\mu\text{m}$ بازده پیوند خوردگی آکریل آمید روی سطح EPR افزایش می‌یابد. این نتیجه‌گیری را می‌توان با مقایسه طیف ATR-FTIR

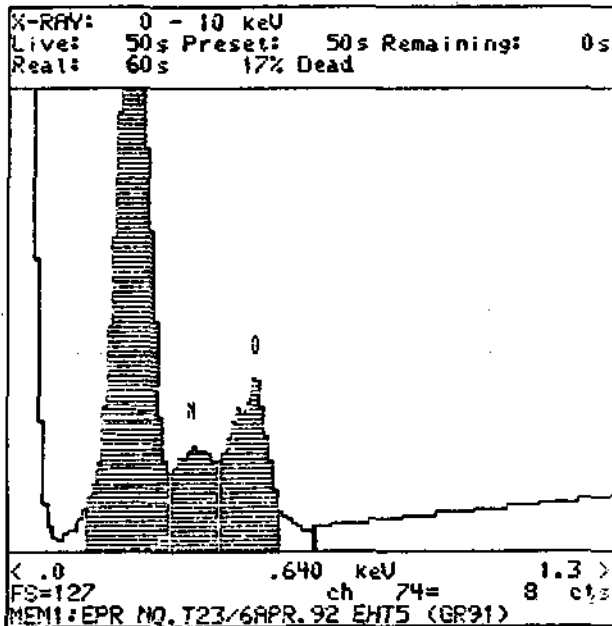
برای بررسی اثر شروع کننده‌های نوری از محلول بنزوفنون در ۵ میلی‌لیتر استون (فاقد جذب در طول موج $10/6\mu\text{m}$) استفاده شد. این ماده در ناحیه طول موجی که جذب آکریل آمید ضعیف است، حداکثر جذب پرتورا دارد.

جذب چندفوتونی به وسیله پرتولیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید و واکنش مولکولهایی که در ناحیه IR جذب ضعیف دارند گزارش شده است [۳۲-۳۷].

برای اندازه‌گیری ضخامت بخش پیوند خورده روی سطح EPR، یک برش مقطعی از نمونه اصلاح شده در سیستم حاوی بنزوفنون محلول در آب (water soluble benzophenone) در طول موج پرتو $10/\mu\text{m}$ تهیه شد و سپس توسط فسفوتگستیک اسید (PTA) رنگ آمیزی (staining) و به وسیله میکروسکوپ الکترونی پوشی بررسی گردید. عکس میکروسکوپی نمونه اصلاح شده در شکل ۱۵ و برش مقطعی آن در شکل ۱۶ نشان داده شده است. ضخامت بخش پیوند خورده در حدود $27\mu\text{m}$ می‌باشد.

همچنین از یک مشتق هالوژن دار تولوئن با جذب قوی در طول موج $9/58\mu\text{m}$ به عنوان شروع کننده نوری استفاده شد. به این ترتیب که محلول این ماده در استون (فاقد جذب در $9/58\mu\text{m}$) به محلول آبی ۲۰٪ وزنی آکریل آمید حاوی نمونه EPR اضافه و کل سیستم در معرض تابش پرتولیزر با شدت $1\text{J}/\text{cm}^2$ و در طول موج $9/58\mu\text{m}$ قرار گرفت. طیفهای ATR-FTIR این نمونه و نمونه شاهد در شکل ۱۷ و نتایج تجزیه عنصری EDXA و SEM آن در شکلهای ۱۸ و ۱۹ نشان داده شده‌اند. درصد جذب آب و زاویه تماس (θ - angle) قطره با سطح الاستومر در جدول ۱ ارائه شده است.

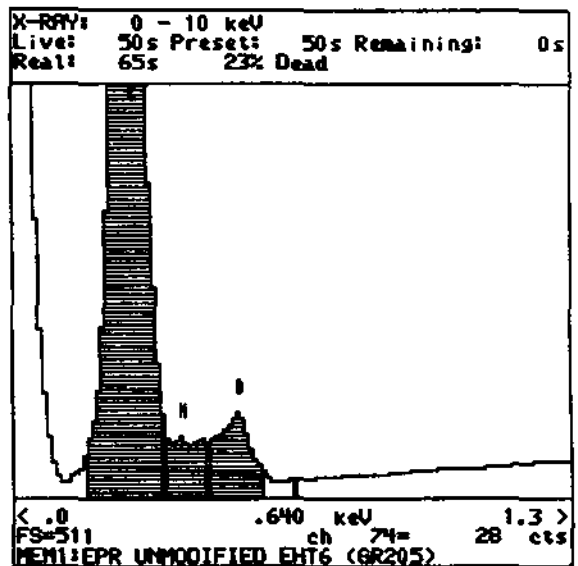
MEM1: EPR NO. 223 / 6 APR. 92	START	END	ENTS	(GRS1)	GROSS	NET	EFF.	SAGE
WINDOW LABEL	keV	keV	WIDTH CHANS	INTEGRAL	INTEGRAL	INTEGRAL	FACTOR	TOTAL
C	.17	.33	17	1688	1211		.79	73.14
N	.34	.44	11	295	42		3.42	10.99
O	.45	.58	14	457	198		1.05	18.87



شکل ۱۳ - تجزیه EDXA نمونه EPR اصلاح شده با آکریل آمید در حضور بنزوفنون در طول موج $10/\mu\text{m}$

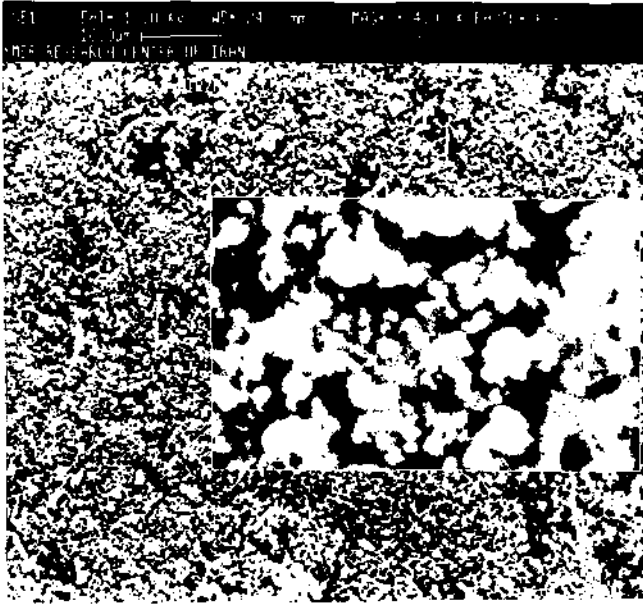
نمونه اصلاح شده در شکل ۱۱ تأیید کرد. این نتایج توافق کامل با نتایج حاصل از تجزیه EDXA دارد، زیرا نمونه‌ای که در طول موج $10/\mu\text{m}$ در حضور بنزوفنون عمل کوپلیم شدن پیوندی روی سطح آن انجام گرفته است درصد نیتروژن و اکسیژن بیشتری در طیف EDXA نسبت به شاهد نشان می‌دهد (شکل ۱۲ و ۱۳). همچنین افزایش میزان جذب آب از ۴۲٪ به ۵۵٪، نیز این نتیجه‌گیری را اثبات می‌کند (جدول ۱). تغییرات مورفولوژی سطح نمونه اصلاح شده توسط بنزوفنون و با استفاده از پرتولیزر در طول موج $10/\mu\text{m}$ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که پیوند پلیمر آکریل آمید روی سطح EPR به وسیله پرتولیزر ضربه‌ای به مقدار زیادی به طول موج پرتو با بستگی دارد و بازده واکنش با افزودن موادی که در این طول موج جذب قوی دارند، افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد که پلیمر شدن و پیوند خوردگی آکریل آمید روی سطح EPR به وسیله پرتولیزر با ارتقای انرژی ارتعاشی پیوندهای آکریل آمید یا مواد افزودنی از راه مکانیسم جذب چندفوتونی (multi photon) انجام می‌شود. انرژی ارتعاشی پیوندهای آکریل آمید یا شروع کننده نوری در اثر جذب چندفوتونی به تراز بالاتر ارتقا می‌یابد و پیوند خوردگی آکریل آمید روی سطح EPR انجام می‌شود. در شکل ۱۴ مکانیسم واکنشهای مذکور پیشنهاد شده است. مکانیسم واکنش مولکولهایی نظیر SF_6 با سیلیسیم از راه ارتقای انرژی ارتعاشی پیوندها و جذب چند فوتونی به وسیله پرتولیزر کربن دی‌اکسید گزارش شده است [۳۰]. وابستگی واکنش مولکولها به طول موج پرتولیزر به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است [۳۱]. با استفاده از شروع کننده‌های نوری مانند C_6F_6 و THF، از راه مکانیسم

MEM1: EPR UNMODIFIED EHT6 (GR205)	START	END	WIDTH	GROSS	NET	EFF.	SAGE	SAGE
WINDOW LABEL	keV	keV	CHANS	INTEGRAL	INTEGRAL	FACTOR	TOTAL	RATIO
C	.17	.33	17	9856	7455		.77	73.66
N	.34	.44	11	836	46		3.42	10.99
O	.45	.58	14	1971	289		1.05	4.64

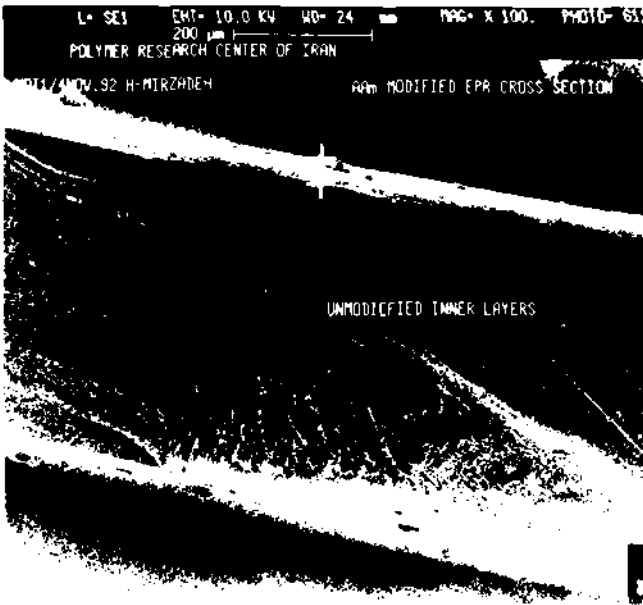


شکل ۱۲ - تجزیه EDXA نمونه EPR شاهد

۱- آغاز

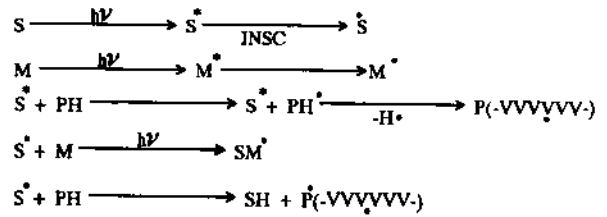


شکل ۱۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه EPR اصلاح شده با آکریل آمید در حضور مشتق بتروفنون محلول در آب در طول موج

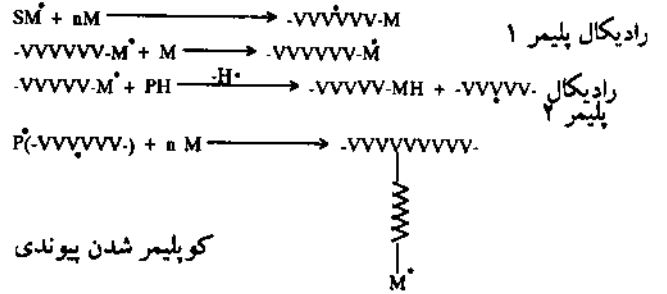


شکل ۱۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی برش مقطعی نمونه EPR اصلاح شده با آکریل آمید در طول موج $10/6 \mu\text{m}$ و در حضور بتروفنون محلول در آب که به وسیله فسفو تنگستیک اسید (PRA) رنگ آمیزی شده است.

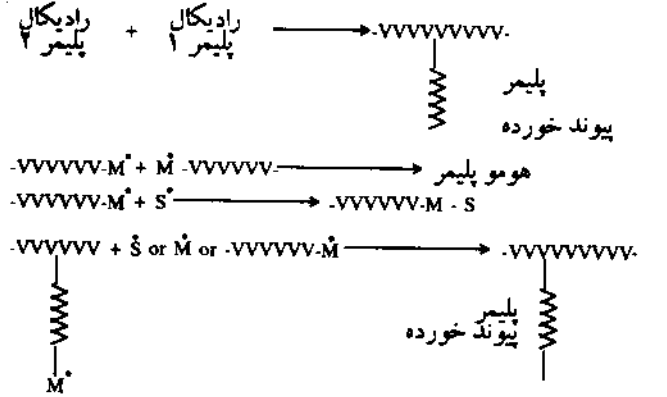
نهایت میزبان آبدوستی و آب‌زدایی (hydrophilicity - hydrophobicity ratio) سطح نمونه را، که نقش مهمی در سازگاری پلیمرها با سیستم‌های حیاتی دارد کنترل کرد [۵، ۶].



۲- انتشار



۳- پایان



شکل ۱۴- مکانیسم واکنش‌های پیوندزنی لیزری آکریل آمید به سطح EPR: M مونومر، S شروع کننده نوری و P پلیمر.

به دلیل جذب قوی این ماده در طول موج $9/5 \mu\text{m}$ ، پیوند خوردگی آکریل آمید در کمتر از چند دقیقه شروع می‌شود و سرعت آن به بالاترین حد خود می‌رسد. بازه پیوند خوردگی برخلاف جذب ضعیف مونومر آکریل آمید در این طول موج قابل ملاحظه است. میزان آبدوستی نمونه اصلاح شده در این سیستم بالاست و این امر به پیوند خوردگی آکریل آمید روی سطح EPR مربوط می‌شود. نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل‌های ۶ و ۱۰ و ۱۹ مشاهده می‌شود اندازه فراکتالها و خوشه‌های آنها بستگی به میزان جذب انرژی پرتو لیزر دارد. بنابراین، می‌توان گفت که یکی از مهمترین مزیت‌های این نوع لیزر نسبت به سایر تکنیک‌های تابش از قبیل γ ، UV، EB این است که با این سیستم می‌توان مورفولوژی سطحی را کنترل و در

نتیجه گیری

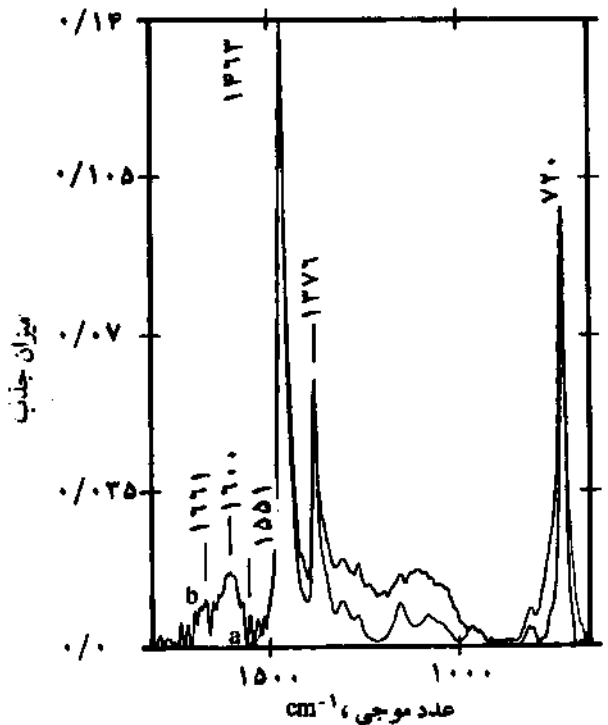
نتایج به دست آمده نشان می دهند که پیوند خوردگی آکریل آمید روی سطح EPR را می توان بدون استفاده از شروع کننده های نوری و به وسیله پرتوی لیزر ضربه ای کربن دیوکسید و با به کارگیری طول موج جذب مونومر در ناحیه IR انجام داد. اگر سیستم در طول موجی که مونومر جذب قوی دارد پرتو دهی شود، میزان پلیمر شدن و پیوند خوردگی به طور قابل توجهی افزایش می یابد. معلوم شد که با استفاده از شروع کننده های نوری که جذب قوی در ناحیه طول موج پرتوی لیزر دارند، میزان پیوند خوردگی آکریل آمید افزایش می یابد. به نظر می رسد که واکنش آکریل آمید با سطح EPR به وسیله پرتوی لیزر ضربه ای کربن دیوکسید به طول موج تهیج مونومر یا شروع کننده های نوری بستگی دارد. این نتایج ارتباط زیاد کوپلیمر شدن پیوندی را به طول موج پرتوی لیزر ضربه ای کربن دیوکسید بیان می کند. یکخواختی، تعداد و شکل فراکتالهای تشکیل شده پلی آکریل آمید روی سطح EPR به رفتار تجمع خطی پلی آکریل آمید و ماهیت پرتوی لیزر ضربه ای و طول موج آن و عوامل دیگر بستگی دارد. نکته قابل توجه اینکه به دلیل مزیت این روش نسبت به سایر روشهای پیوندزنی رادیویی (radio grafting) امکان تنظیم میزان نواحی آبدوست به آیزدا روی سطح پلیمر به خوبی به وجود می آید.

قدردانی:

از مرکز تحقیقات پلیمر ایران، مرکز تحقیقات لیزر وابسته به سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه شرکت ملی نفت ایران و مرکز تحقیقات جهاد سازندگی که با در اختیار گذاشتن تجهیزات خود امکان انجام این پژوهش را فراهم آوردند و همکاری خانم مهندس صفری شکرالهی کارشناس مرکز تحقیقات پلیمر و آقای مهندس فریدون سلطان مرادی معاونت مرکز تحقیقات لیزر ایران صمیمانه قدردانی می شود.

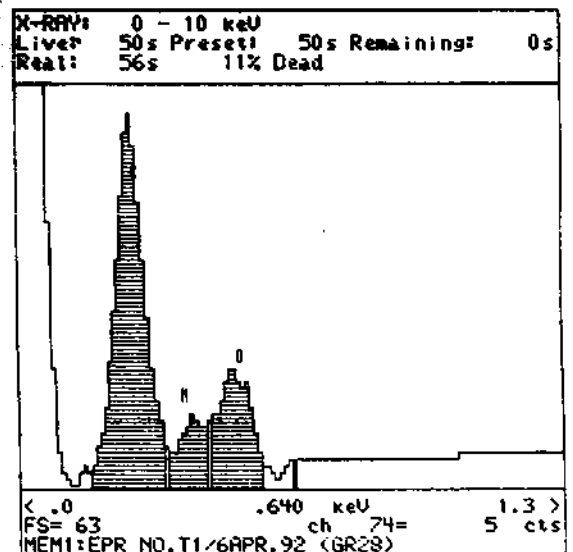
مراجع

- [1] Hoffman, A. S., Nato Asiser. Ser. E, *Polym. Biomaterial*, **106**, 1-14, (1986).
- [2] Andrade, J. D., Hlady, V., *Advances in Polymer Science* 79 Springer - Verlag, 1-63, (1986).
- [3] Brash, J. L. and Horbett, T. A. (eds), *ACS, Symposium Series 343*, ACS, Washington DC, (1987).
- [4] Coleman, D. L., Greyonis, D. E., and Andrade, J. D., *J. Biomed. Mater. Res.*, **16**, 381-9, (1982).
- [5] Ratner B. D. and Hoffman A. S. et al., *J. Polym. Sci. Polymer Symposium*, **66**, 363-375, (1979).

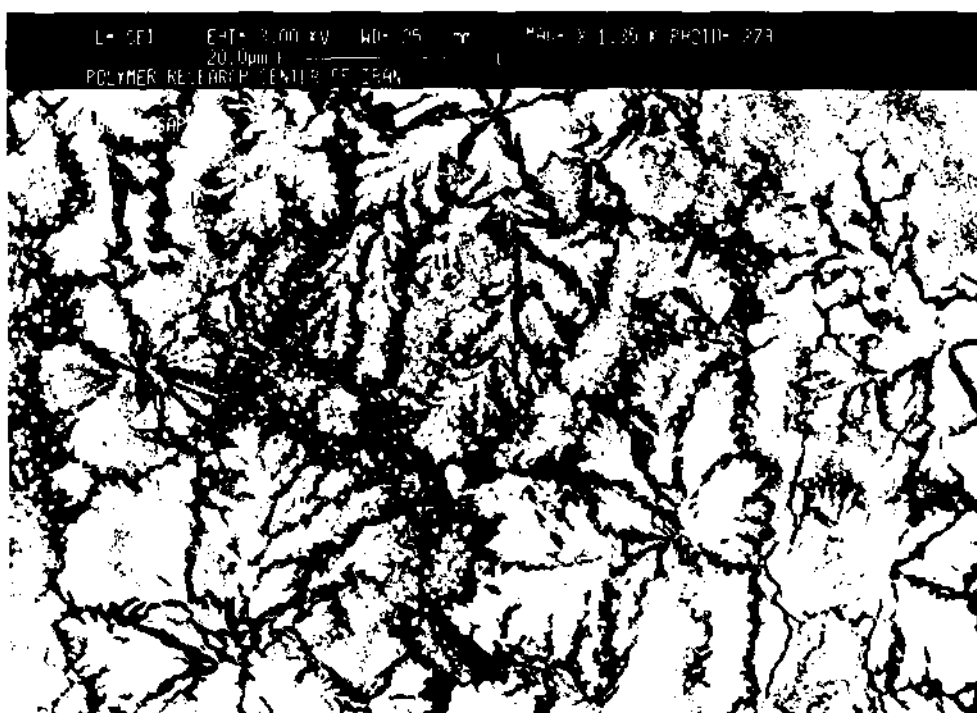


شکل ۱۷ - طیف ATR-FTIR نمونه EPR: (a) شاهد و (b) نمونه اصلاح شده با آکریل آمید در حضور هالوتولون در طول موج $9/5 \mu\text{m}$

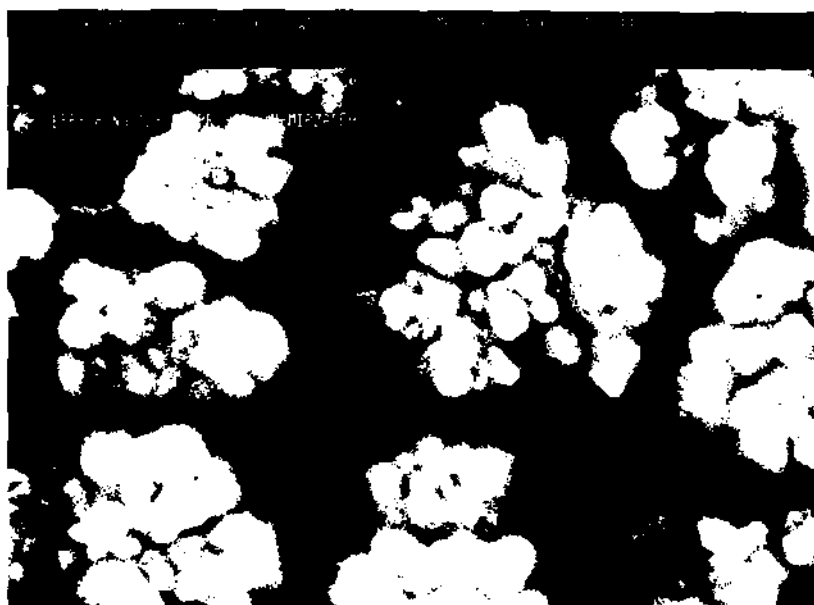
WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH keV	CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	BAG TOTA
C	.17	.33	17		486	359	.78	72.4
H	.34	.44	11		88	16	3.42	13.5
O	.45	.58	14		178	52	1.85	13.0



شکل ۱۸ - تجزیه EDXA نمونه EPR اصلاح شده با آکریل آمید در حضور هالوتولون در طول موج $9/5 \mu\text{m}$



شکل ۱۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه EPR اصلاح شده با آکریل آمید در حضور هالوتولون در طول موج $9/5 \mu m$



شکل ۲۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه EPR اصلاح شده با آکریل آمید در حضور بنزوفنون

- [23] Ilyasov, S. G., Kalvina, N., Kyulyan, G. A., Moskalenko, V. F., and Ostapechenko, E. P., *SOV. J. Quant. Electron*, **4**, (10), 1287 - 1288, (1975).
- [24] Wodtke A. M., Hinst, E. J., and Lee Y. T., *J. Phys. Chem.* **90**, 3549 - 3558, (1986).
- [25] Hoffman, A. S., Schmer, G., Horbett, T. A., Ratner, B. D., Teng, L. N., Harris, C., Kraft, W. G., Khaw, B. N. L., Ling, T. T., and Mate, T. P., *Preparation and Application of Radiation Grafted Hydrogels as Bio - materials*. ACS, Org. Coat. Plast. Chem. *Abst.* **34** (1), 568-573, (1974).
- [26] Susi, H., *Structure and Stability of Biological Macromolecules*, Timasheff, S. N., Fasman, G. D., Eds, Marcel Dekker, New York, Chapter 7, (1969).
- [27] Badger, R. M., Rubalcava, H., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **40**, 12, (1954).
- [28] Chapiro, A., *Pure Appl. Chem.*, **30**, 77, (1972).
- [29] Chapiro, A., Percec. Spritzer, L., *Eur. Polym. J.*, **11**, 59, (1975).
- [30] Chuang, T. J., *J. Chem. Phys.*, **74**, 1453-1460, (1981).
- [31] M. Kawai, *CO₂ Laser Induced Surface Reaction., Studies in Surface and Catalysis Photochemistry on Solid Surface* **47**, Elsevier, 329-338, (1989).
- [32] Speiser, S., Grunwald, E., *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 438, (1980).
- [33] Duignan, M. T., Grunwald, E., Speiser, S., *J. Phys. Chem.*, **87**, 4387, (1983).
- [34] Duignan, M. T., Garcia, D., Grunwald, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7281, (1981).
- [35] Mele, A., Salvetti, F., Molinari, E., Terranova, M. L., *J. Photochem.*, **32**, 265, (1986).
- [36] Koga, Y., Serino, R. M., Chem., R., Keehm, P. M., *J. Phys. Chem.*, **91**, 298, (1987).
- [37] Steinfeld, J. I., "Laser-Induced Chemical Reactions: Survey of the Literature." In *Laser-Induced Chemical Processes*, ed. by Jeffery I. Steinfeld (New York: Plenum Press, 1981), 243-267, (1965-1979).
- [6] Royce F. H., Ratner, B. D., and Horbett T. A., *Biomaterials: "Interfacial Phenomena and Applications."* Cooper S. L., and Peppas, N.A., ed., *ACS Symposium Series*, **199**, 453-462, (1982).
- [7] Ratner, B. D. and Hoffman, A. S., "Synthetic Hydrogels for Biomedical Applications." Andrade J. D., ed., *ACS Symposium Series*, **31**, 1-36, (1979).
- [8] Katbab, A. A., Burford, R. P., Garnett, J. L., *Radiat. Phys. Chem.*, **39** (3), 293, (1992).
- [9] Hoyle, C. E., Chang, C. H., *Trap, M. A. Macro - molecules.*, **22**, 3607-3611, (1989).
- [10] Decker, C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2451, (1983).
- [11] Decker, C., *J. Coat. Tech.*, **56**, 29, (1984).
- [12] Decker, C., *J. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **25**, 303, (1984).
- [13] Olaj, O., Bitai, I., *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 275, (1988).
- [14] Sadhir, R. K., Smith, J. D. B., Castle, P. M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1315, (1983).
- [15] Olaj, O., Bitai, I., *Angew. Mackromol. Chem.*, **155**, 177, (1987).
- [16] Hoyle, C. E., Hensel, R. D., Grubb, M. B., *J. Radiat. Curing.*, **11** (4), 22, (1984).
- [17] Pascal, P., Napper, D. H., Gilbert, R. G., Piton, M. C., Winnik, M., *A. Macromolecules*, **211** (23), 5161, (1990).
- [18] Brannon, J. H., Lankard, J. R., *J. Appl. Phys. Lett.*, **48**, 18, 1226, (1986).
- [19] Brannon, J. H., and Lankard, J. R., *Appl. Phys. Lett.*, **48** (18), 1226 - 128, (1986).
- [20] Butler, L. J., Buss, R. J., Brudzynski, and Lee, Y. T., *J. Phys. Chem.*, **87** (25), 5106 - 5113, (1983).
- [21] Hints, E. J., Wodtke, A. M., and Lee, Y. T., *J. Phys. Chem.*, **92**, 5379 - 5387, (1988).
- [22] Huisken, F., Krajnovich, D., Zhang, Z., Shen Y. R. and Lee Y. T., *J. Phys. Chem.*, **78**, 3806, (1983).