

# اصلاح خواص سطحی الاستومر EPR برای بهبود سازگاری با سیستمهای حیاتی توسط پیوند زنی لیزری مونومرهای HEMA، AAM و NVP؛ ۲- مونومرهای HEMA و NVP

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

حمید میرزاده<sup>۱</sup>، علی اصغر کباب<sup>۲</sup>، محمد تقی خراسانی<sup>۳</sup>، رابرت برفورد<sup>۴</sup>

۱ و ۳- مرکز تحقیقات پلیمر ایران، ۲- دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۴- دانشگاه نیوساوت ویزل استرالیا.

دریافت: ۱۰/۲/۷۶، پذیرش: ۱۷/۴/۷۳

## چکیده

برای بهبود زیست سازگاری الاستومر غیرقطبی اتیلن - پروپیلن (EPR) وولکانیده، مونومرهای آبدوست ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات (NEMA) و N- وینیل پیرولیدون (NVP) بر روی سطح این الاستومر پیوند زده شدند. از پرتو لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید به عنوان منبع برانگیختگی استفاده شد. آثار آغازگرهای نوری مختلف و محلول آبی نمک مور (فروآمونیم سولفات) و همچنین فاصله زمانی بین ضربه‌ها و نیز تغییرات قدرت لیزر، روی بازده پیوند خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. در این مقاله درباره واکنش پیوند خوردن و مشخصات فیزیکی نمونه‌های پیوند خورده بحث می‌شود.

سطح نمونه‌های اصلاح شده با روشهای بازتابندگی کلی تضعیف شده زیر فرمز تبدیل فوری (ATR-FTTR) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و همچنین روش تجزیه انرژی تکلیکی پرتو ایکس (EDXA) مورد بررسی قرار گرفت. معلوم شد که آب سازگاری نمونه‌های اصلاح شده در مقایسه با نمونه‌های شاهد بهبود می‌یابد. تجزیه گرمایی مکانیکی - دینامیکی (DMTA) نمونه‌های اصلاح شده EPR نسبت به نمونه‌های اصلاح نشده تغییر قابل توجهی را در خواص مکانیکی آنها نشان نمی‌دهد. در این مقاله برای واکنش پیوند خوردن مونومرهای مذکور با لیزر به سطح EPR مکانیسی پیشنهاد کرده‌ایم. ما اعتقاد داریم که مولکولهای آغازگر نوری یا مونومرها برانگیخته می‌شوند و در حین یک فرایند برانگیختگی چند فوتونی زیر فرمز (IRMPE) پیوند مولکولهای برانگیخته شکسته می‌شود. نمک مور، پیوند خوردن مونومر به وسیله پرتو لیزر را تشدید می‌کند.

پیوند خوردن توسط پرتو لیزر بدون منطبق کردن طول موج پرتو با حداکثر جذب پیوند مونومر یا آغازگر نوری ناممکن است. آغازگرهای نوری بنزوفنون (BP) و آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AZBN) می‌توانند بازده پیوند خوردگی را افزایش دهند. معلوم شد که بهترین فرکانس فاصله زمانی بین ضربه‌ها برای افزایش بازده پیوند خوردگی، ۵/۰ هرتز است. پیوند خوردن HEMA روی سطح الاستومر EPR به وسیله پرتو لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید و در غلظت پایین HEMA نوعی مورفولوژی ویژه با شکل فراکتال را روی سطح EPR تشکیل می‌دهد. تاکنون این نوع مورفولوژی با پیوند خوردن NVP روی سطح الاستومر EPR مشاهده نشده است.

واژه‌های کلیدی: اصلاح سطحی، لیزر ضربه‌ای، CO<sub>2</sub>، HEMA، NVP، EPR

Key Words: surface modification, CO<sub>2</sub> pulsed laser, HEMA, NVP, EPR

## مقدمه

می شود که در این طول موج الاستومر EPR جذبی ندارد و به همین علت در مدت پرتو دهی پیوند خوردن تخریب نمی شود. به علاوه، اثر سیستمهای مختلف آغازگرهای نوری، غلظت مونومر، فاصله زمانی بین ضربه ها و شدت پرتولیزر روی بازده پیوند خوردگی بررسی و سطح نمونه های اصلاح شده با روشهای مختلف مطالعه شده است. در اینجا بررسی پیوند زدن این مونومرها روی سطح الاستومر EPR به وسیله لیزر ضربه ای کربن دیوکسید برای نخستین بار گزارش می شود.

## تجربی

## مواد

HEMA و NVP (از شرکت الدرپج) با عبور از یک ستون  $Al_2O_3$ ، خالص سازی شدند. بنزوفنون و آزوبیس ایزوبوتیرونتریل از شرکت سیباگیگی (Ciba Geigy) تهیه و به عنوان آغازگرهای نوری مصرف شدند. الاستومر EPR نوع ویستالون ۸۰۸ (Vistalon 808) با ۷۵٪ اتیلن و گرانیروی مونی ۴۵ در  $125^{\circ}C$ ، به شکل ولکانیده مورد استفاده قرار گرفت [۲۱]. تراهیدروفوران (THF) و استون (Acetone) از شرکت مرک (Merck) تهیه شدند. برای جلوگیری از پلیمر شدن زودرس در حین تهیه محلول، از اثر نورهای بیرونی جلوگیری به عمل آمد. در طی پرتو دهی، کاهش pH در حدود ۰/۲ بود، یعنی برای سیستم (HEMA) از ۳/۴ تا ۳/۲ و سیستم NVP از ۴/۳ تا ۴/۱ کاهش داشت. همچنین هیچ گونه تغییر دما در حین پرتو دهی محلول مشاهده نشد.

## روش پیوند زنی

کوپلیمر کردن پیوندی HEMA و NVP روی سطح EPR به وسیله لیزر ضربه ای کربن دیوکسید با تکنیک ویژه ای انجام شد. طول موج پرتو در  $10/6 \mu m$  تنظیم شد و قدرت آن بین  $5-2 J/cm^2$  بسته به فرکانس انتخاب شده برای برانگیختن مولکولها قرار داشت. محلولهای HEMA و NVP، سیستم آغازگر نوری BP/THF و استون AZBN/ (استون و THF در طول موج  $10/6 \mu m$  جذب ندارند) و نمونه الاستومر خشک پس از توزین به راکتور شیشه ای استوانه ای شکل از جنس پیرکس منتقل شد. نمونه ها به طور افقی درون محلول قرار گرفتند و اکسیژن موجود در محلول با عبور گاز نیتروژن به مدت ۱۰ دقیقه تخلیه شد. پرتو دهی سیستم موجود توسط پرتو لیزر ضربه ای کربن دیوکسید (با استفاده از دستگاه ۲ - ۱۰۳ - CO<sub>2</sub> laser - TEA - Lumonics) انجام گرفت. روش کار به این ترتیب بود که هر نمونه به طور جداگانه در شرایط

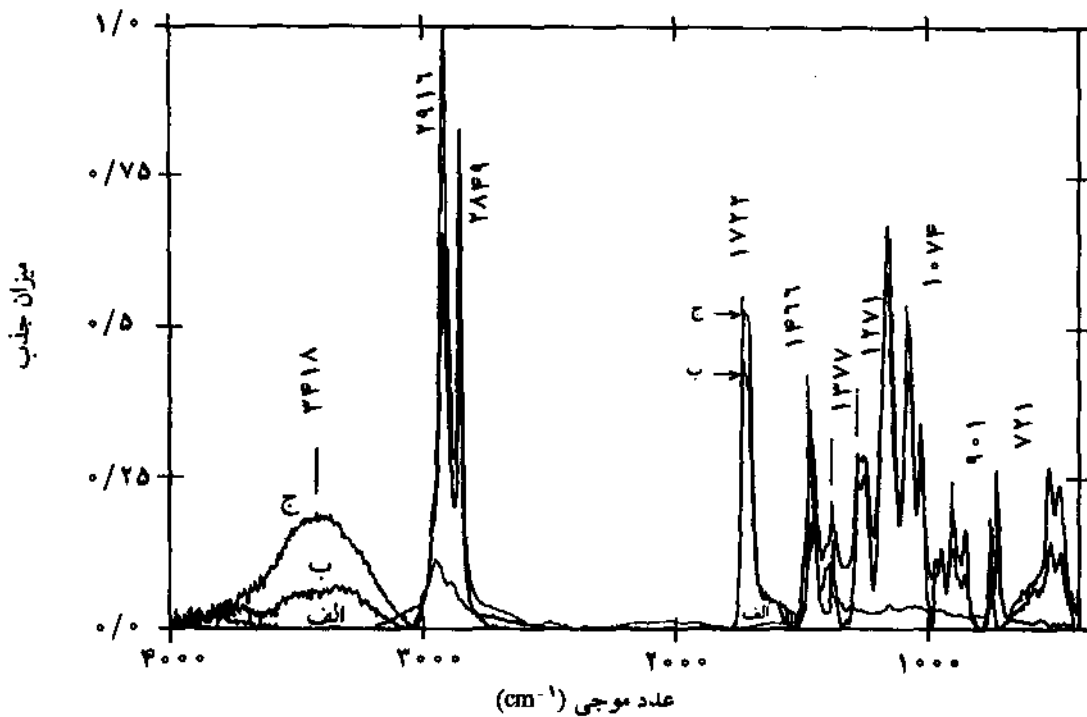
پلیمر کردن مونومرهای وینیلی با استفاده از انواع مختلف لیزر در سالهای اخیر گزارش شده است (۱۱-۱۱). پلیمر کردن توسط لیزر چندین مزیت دارد که مهمترین آن امکان تنظیم پرتولیزر روی یک طول موج خاص است. طول موجی که در آن پیوند ویژه ای از مونومر یا آغازگر نوری بیشترین جذب را دارد و این خود عامل شروع پلیمر شدن است و به این ترتیب در حین واکنش انرژی تلف نمی شود. برای امید کردن پلی آمیداسید از پرتو لیزر کربن دیوکسید به طور موفقیت آمیزی استفاده شده است. در اثر برخورد پرتولیزر با گروه های انتهایی مولکول، حالت ارتعاش پیوند تشدید می شود که عامل تفکیک در امید کردن است [۱۲]. تفکیک چند فوتونی زیر قرمز (infrared multiphoton dissociation) مواد مختلفی مانند دی اتیل اتر (DEE)، ترکیبهای تری نیتروالکان، اتیل و متیل استات گزارش شده است [۱۳-۱۵]. همچنین تفکیک چند فوتونی زیر قرمز نمونه اتیل وینیل اتر (EVE) مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۶].

معلوم شده است که مولکولهای برانگیخته توسط تفکیک چند فوتونی زیر قرمز، طول عمر کافی دارند و انرژی ارتعاشی بی نظم شدن قبل از تفکیک را مجاز می سازد. تفکیک مولکولهای سیکلو هگزن و ۴،۱- سیکلو هگزادی ان و همچنین هگزا هیدرو ۱،۳،۴،۵- تری نیترو ۴،۱- تری آزین (RDX) توسط فرایند تفکیک چند فوتونی با استفاده از لیزر کربن دیوکسید گزارش شده است [۱۷ و ۱۸]. به علاوه، فیلمهای پلی ایمید در حضور هوا با تابش پرتولیزر کربن دیوکسید حکاکی شده اند [۱۹]. چندین تجربه مشابه دیگر در مقاله ای با عنوان تفکیک چند فوتونی مولکولهای چند اتمی، مرور شده است [۲۰].

کاربرد مفید لیزر ضربه ای کربن دیوکسید برای پلیمر کردن و پیوند زدن مونومرهای وینیلی مانند آکریل آمید (AAM) روی سطح الاستومر EPR در کارهای اخیر مولفان گزارش شده است [۲۱].

پلیمر HEMA و NVP به عنوان جاذب آب (هیدروژل) شناخته شده اند و خواص خوب زیست سازگاری و آبدوستی دارند [۲۲]. بهبود زیست سازگاری برای توازن نقاط آبدوست و آبزدا روی سطح نمونه ضروری است [۲۳ و ۲۴]. در هر حال، عیب این پلیمرها، ضعیف شدن خواص مکانیکی آنها پس از تورم در آب است. برای جبران این ضعف معمولاً مونومرهای قطبی را روی سطح یک پلیمر بستر که خواص مکانیکی خوب دارد، پیوند می زنند [۲۵].

در این مقاله پیوند زدن مونومرهای HEMA و NVP روی سطح EPR گزارش می شود. این الاستومر خواص مکانیکی بسیار خوبی دارد و از نظر شیمیایی نیز یک ماده خنثی است. برای عمل پیوند زدن طول موج پرتو لیزر روی حداکثر جذب مونومر یا آغازگر نوری تنظیم



شکل ۱ - طیفهای بازتابندگی کلی تضعیف شده زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های EPR اصلاح شده با HEMA در حضور BP و در حلال THF به وسیله ضربه‌های لیزری با طول موج  $10/6\mu\text{m}$  و فرکانس  $0/5\text{Hz}$ : (الف) EPR اصلاح نشده، (ب) EPR پیوند شده با HEMA و (ج) هومو پلیمر HEMA

#### روش تجزیه

خواص دینامیکی - مکانیکی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده توسط دستگاه تجزیه گرمایی دینامیکی - مکانیکی، (Polymer Laboratories) DMTA مقایسه و مطالعه شد. به این ترتیب که نمونه‌ها توسط دستگاه یادشده به شیوه خمشی (bending mode) در فرکانس  $1/0/1$  و  $10\text{Hz}$  از دمای  $100^\circ\text{C}$  - تا  $50^\circ\text{C}$  ارتعاش پیدا کردند. آن گاه، برای هر نمونه مدول ذخیره (storage modules) و ضریب اتلاف انرژی ( $\tan \delta$ ) نسبت به دما ثبت شد.

#### روشهای شناسایی سطح نمونه‌های اصلاح شده

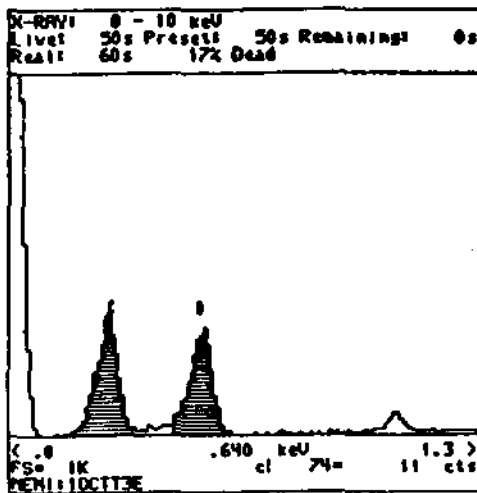
الف - طیف نمونه‌ها به وسیله دستگاه ATR - FTIR (نوع FT - IR 88 - Bruker) مجهز به سیستم تخلیه هوا و کریستال KRS-5 که با زاویه  $45^\circ$  در مقابل اشعه زیر قرمز قرار می‌گرفت به دست آمد. هر طیف با  $50$  پوشش تهیه شد.

طول موج جذب در ناحیه  $1712$  تا  $1728\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه استری پلیمر HEMA پیوند خورده و ناحیه  $1585$  تا  $1670\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه آمیدی پلیمر NVP پیوندخورده روی

مشخص لیزر (شدت تابش و فاصله زمانی بین ضربه‌ها)، زمان معین پرتو دهی (۵ تا ۱۰ دقیقه) و شرایط خاص محلول در معرض پرتو لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید قرار می‌گرفت. نمونه‌ها با ابعاد  $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 3\text{mm}$  ضخامت  $0/3\text{mm}$  و متصل به یک نگهدارنده شیشه‌ای دایره‌ای شکل درون محلول قرار می‌گرفتند. بعد از پایان پرتو دهی، نمونه‌ها از محلول خارج می‌شدند و سپس هومو پلیمر چسبیده به آنها به وسیله یک اسفنج نرم با محلول  $50/50$  استون و آب پاک می‌شد. آن گاه، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در محلول استون و آب قرار می‌گرفتند تا شسته شوند و بعد با محلول استون و آب دوبار تقطیر شده (به نسبت حجمی  $50/50$ ) در  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۷۲ ساعت عمل استخراج انجام می‌شد تا هومو پلیمر و مواد رسوب کرده روی نمونه‌ها پاک شوند. عمل خشک کردن نمونه‌های شسته شده در آون خلاء در دمای  $50^\circ\text{C}$  تا رسیدن به وزن ثابت انجام می‌گرفت.

بازده پیوند خوردگی با اندازه‌گیری نسبت وزن هیدروژل پیوندخورده به واحد سطح پلیمر اولیه به دست آمد [۲۶]. همچنین میزان جذب آب با روش ارائه شده در مراجع ۲۱ و ۲۶ اندازه‌گیری شد.

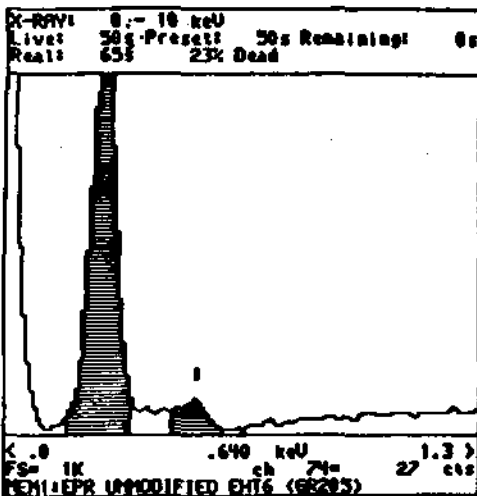
WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS
C	.17	.33	17
O	.45	.58	14



(الف)

GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
2561	2153	1.01	62.67
2234	1583	.82	37.33

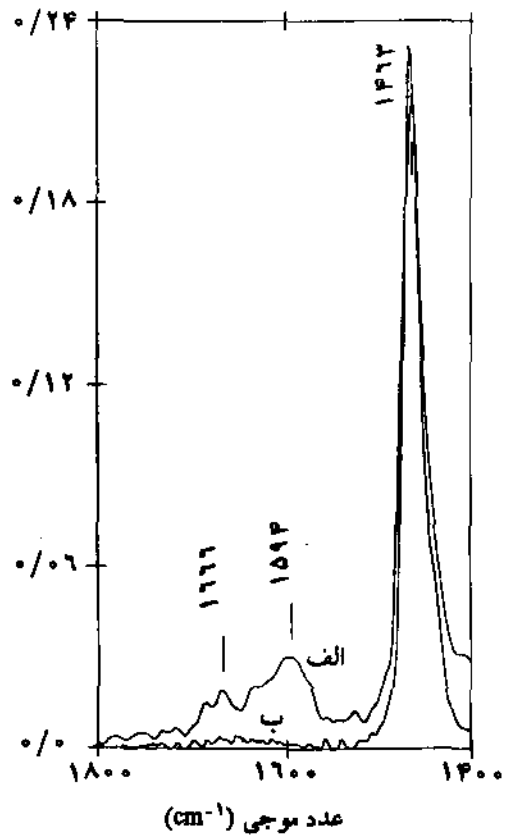
WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS
C	.17	.33	17
O	.45	.58	14



(ب)

GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
9856	7655	1.01	97.12
1071	280	.82	2.88

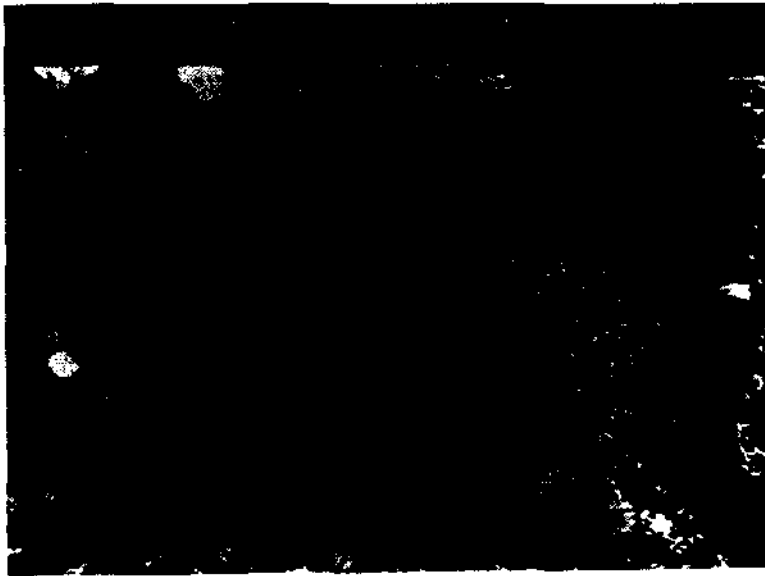
شکل ۳- تجزیه انرژی تفکیکی پرتو ایکس در نواحی آبدوست نمونه‌های EPR: (الف) اصلاح شده با HEMA در حضور BP، در حلال THF و در طول موج  $10/\mu\text{m}$  و (ب) نمونه اصلاح نشده.



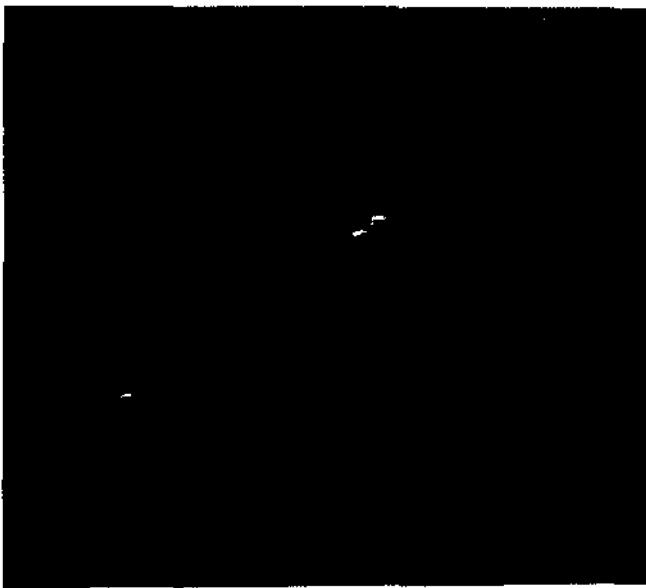
شکل ۲- طیفهای بازتابندگی کلی تضعیف شده زیر قرمز تبدیل فوری نمونه‌های EPR اصلاح شده با NVP در حضور AZBN و در حلال استون به وسیله ضربه‌های لیزری با طول موج  $10/\mu\text{m}$  و فرکانس  $0.5/\text{Hz}$ : (الف) EPR پیوند شده با NVP و (ب) EPR اصلاح نشده.

سطح EPR است.

ب- مطالعات شکل شناسی سطح (morphology) به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی پوشی (SEM) انجام گرفت. سطح نمونه‌ها توسط پوشش دهنده پلارون اسپاتر (Polaron Sputter) با طلا پوشش داده شدند. برای مطالعه مورفولوژی سطح از دستگاه SEM (نوع ۳۶۰ - Cambridge S) با ۱۰ کیلو ولت انرژی الکترون استفاده شد. ج- از روش تجزیه انرژی تفکیکی پرتو ایکس، EDXA (Energy dispersive x-ray analysis) برای تجزیه عناصر سطح و اندازه‌گیری عمق پیوند خوردگی و همچنین مطالعه یکپارختی سطح نمونه‌های اصلاح شده با HEMA و NVP استفاده شد. به این منظور از پنجره نازک برلیوم (Be) و دستگاه EDXA (مدل ۱۰۰۰۰-AN) موجود روی سیستم SEM استفاده شد. د- آب سازگاری نمونه‌های اصلاح شده با روش اندازه‌گیری زاویه



الف



ج



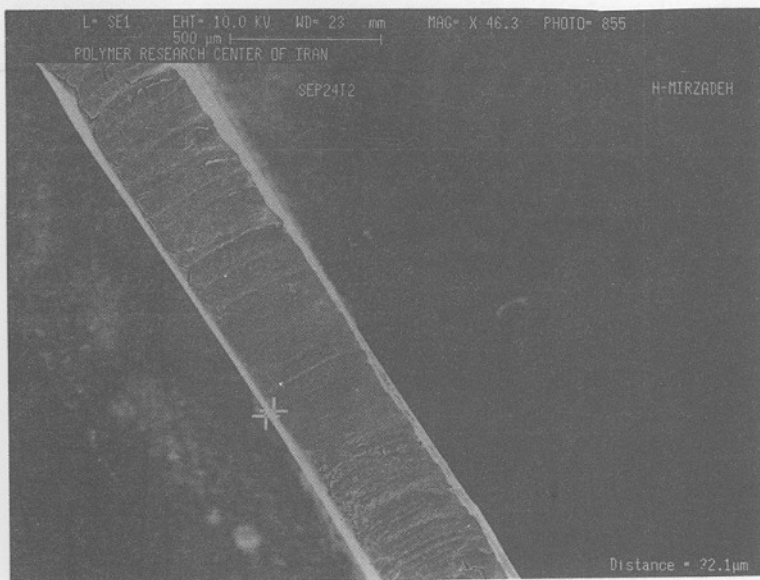
ب

شکل ۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی پویشی نمونه‌های EPR: (الف) نمونه EPR اصلاح شده با HEMA، (ب) نمونه EPR اصلاح شده با NVP و (ج) نمونه EPR اصلاح نشده.

#### نتایج و بحث

طیفهای ATR - FTIR نمونه‌های اصلاح شده EPR با HEMA و NVP در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. جذب در ناحیه  $1722$ ،  $1666$  و  $1594$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه‌های کربونیل و هیدروکسیل پلیمر HEMA و گروه‌های آمیدی

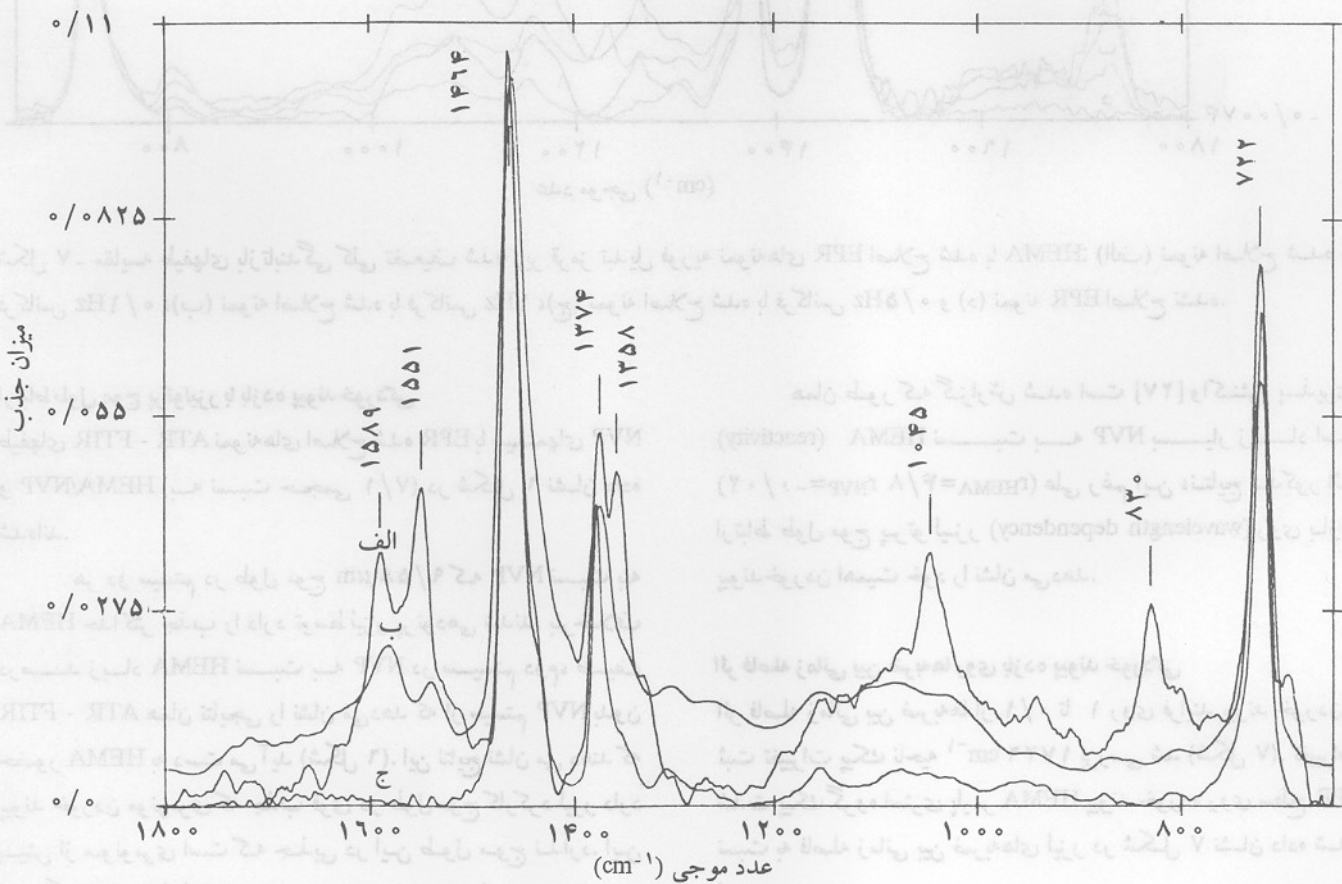
تماس قطره با سطح نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور قطره‌های آب به وسیله میکروآمپول در سه نقطه مجزا روی سطح مستقر شدند و سپس با بزرگنمایی ۴۰ از آنها تصویربرداری شد. اعداد به دست آمده برای حداقل سه آزمایش برای نمونه یکسان میانگین گرفته شد.



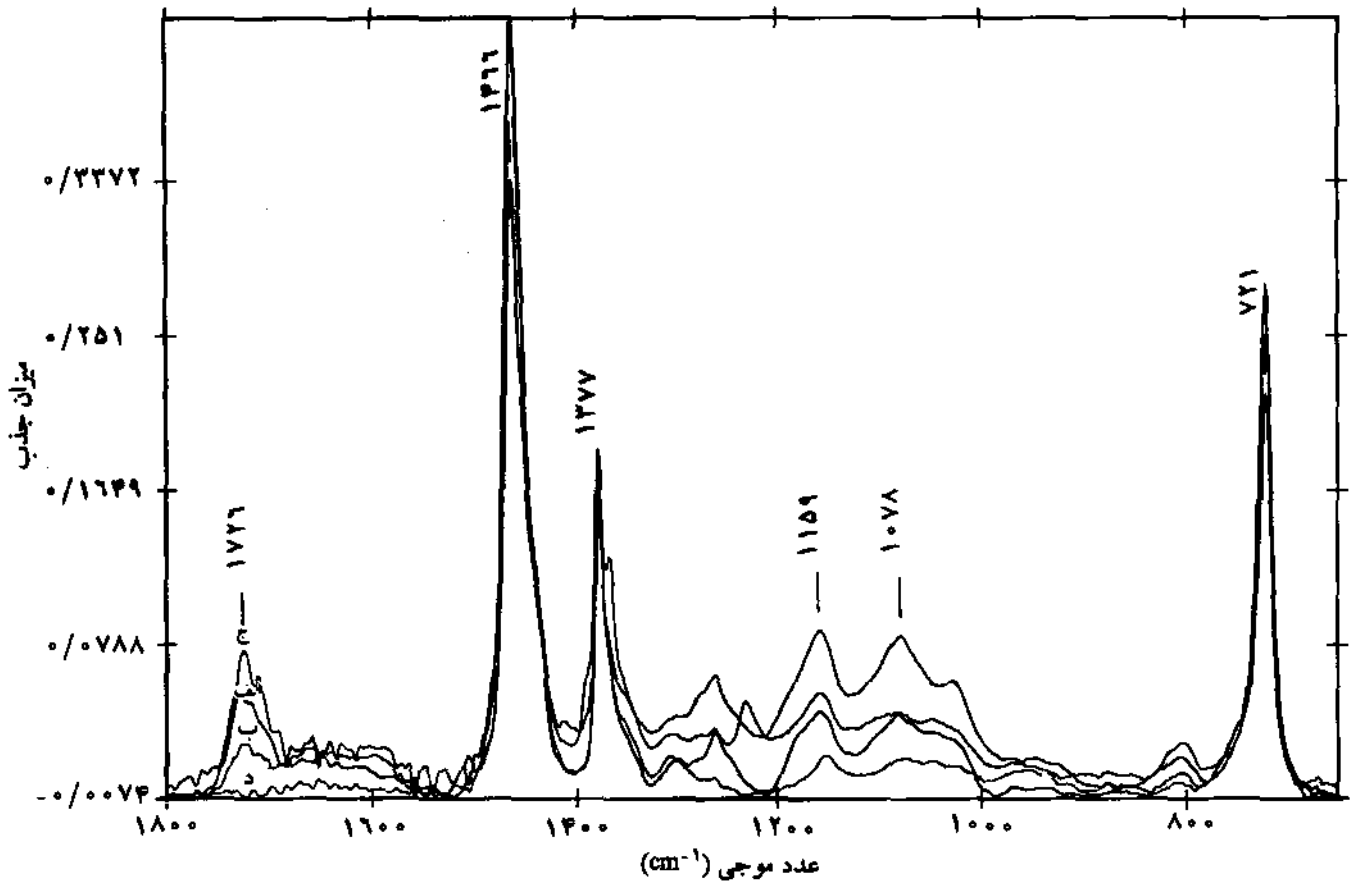
شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی پوشی نواحی آبدوست نمونه EPR اصلاح شده با HEMA.

پلیمر NVP است. به علاوه، پیکهای مشخصه دیگری در طیف ظاهر شده است که در طیف نمونه شاهد وجود ندارند. این مشاهدات با نتایج حاصل از تجزیه نمونه‌ها با روش EDXA توافقی دارند. زیرا، درصد اکسیژن سطح EPR اصلاح شده با HEMA در مقایسه با نمونه شاهد بیشتر است و تقریباً معادل با درصد اکسیژن پلیمر خالص HEMA است (شکل ۳، الف و ب).

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پوشی نمونه‌های EPR اصلاح شده با HEMA و NVP و همچنین نمونه شاهد در شکل ۴ (الف تا ج) نشان داده شده است. برای اندازه‌گیری عمق پیوند خوردگی، برش مقطعی از نمونه اصلاح شده با HEMA تهیه و به وسیله SEM بررسی شد. عمق پیوند خوردگی در نواحی آبدوست که محل پیوند خوردن هیدروژل است در حدود ۱۷ تا  $23\mu\text{m}$  است (شکل ۵). متوسط عمق پیوند خوردگی ۱۰ نمونه اصلاح شده دیگر در حدود  $20\mu\text{m}$  است.



شکل ۶- مقایسه طیفهای بازتابندگی کلی تضعیف شده زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های EPR اصلاح شده: (الف) نمونه اصلاح شده با NVP در طول موج  $9/5\mu\text{m}$ ، (ب) نمونه اصلاح شده با سیستم HEMA/NVP با نسبت حجمی ۷/۱ در طول موج  $9/5\mu\text{m}$  و (ج) نمونه EPR اصلاح نشده.



شکل ۷- مقایسه طیفهای بازتابندگی کلی تضعیف شده زیر فرمز تبدیل فوریه نمونه‌های EPR اصلاح شده با HEMA: (الف) نمونه اصلاح شده با فرکانس ۱ Hz، (ب) نمونه اصلاح شده با فرکانس ۱ Hz، (ج) نمونه اصلاح شده با فرکانس ۵ Hz و (د) نمونه EPR اصلاح نشده.

#### ارتباط طول موج پرتولیزر با بازده پیوند خوردگی

طیفهای ATR - FTIR نمونه‌های اصلاح شده EPR با سیستمهای NVP و HEMA/NVP (به نسبت حجمی ۱/۷) در شکل ۶ نشان داده شده‌اند.

هر دو سیستم در طول موج  $9/58 \mu\text{m}$  که نسبت به HEMA حداکثر جذب را دارد توسط لیزر پرتودهی شدند. برخلاف درصد زیاد HEMA نسبت به NVP در سیستم دوم، طیف ATR - FTIR همان نتایج را نشان می‌دهد که از سیستم NVP بدون حضور HEMA به دست می‌آید (شکل ۶). این نتایج نشان می‌دهند که پیوند خوردن مونومری که جذب قوی در طول موج کارکرد لیزر دارد بیش از مونومری است که جذبی در این طول موج ندارد. این نتیجه‌گیری (ارتباط طول موج به پیوند خوردن مونومر) در پیوند خوردن آکریل آمید روی سطح EPR توسط همین مولفان گزارش شده است [۲۱].

همان طور که گزارش شده است [۲۷] واکنش پذیری HEMA (reactivity) نسبت به NVP بسیار زیاد است ( $r_{\text{HEMA}}=4/8$ ،  $r_{\text{NVP}}=0/02$ ) علی‌رغم این، نتایج مذکور اثر ارتباط طول موج پرتولیزر (wavelength dependency) روی بازده پیوند خوردن اهمیت خود را نشان می‌دهد.

#### اثر فاصله زمانی بین ضربه‌ها روی بازده پیوند خوردگی

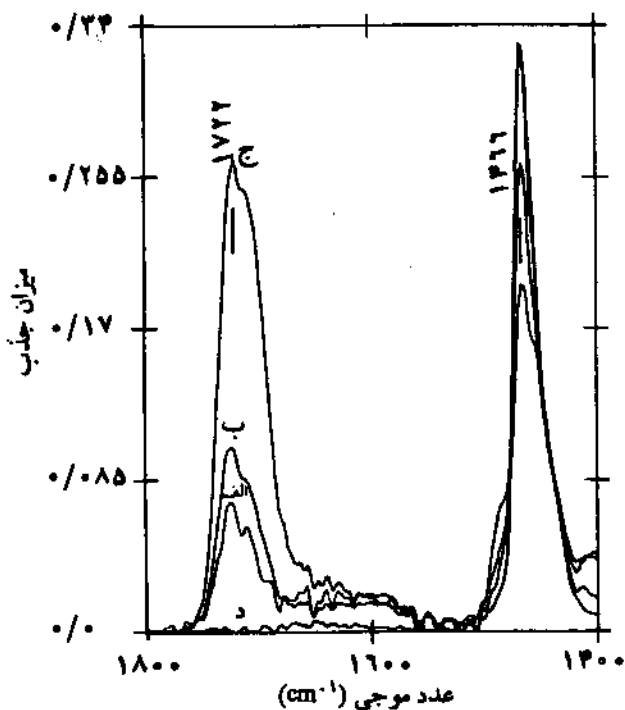
اثر فاصله زمانی بین ضربه‌ها از ۱ تا ۱۰ روی فرایند پیوند خوردن با ثبت تغییرات پیک ناحیه  $1726 \text{ cm}^{-1}$  بررسی شد (شکل ۷). تغییرات شدت پیک گروه استری پلیمر HEMA پیوند خورده روی سطح EPR نسبت به فاصله زمانی بین ضربه‌های لیزر در شکل ۷ نشان داده شده است.

به دلیل برداشت هیدروژن از مولکولهای EPR توسط رادیکال مولکولهای فعال موجود در سیستم پیوند زنی، کاهش جذب پیوند C-H

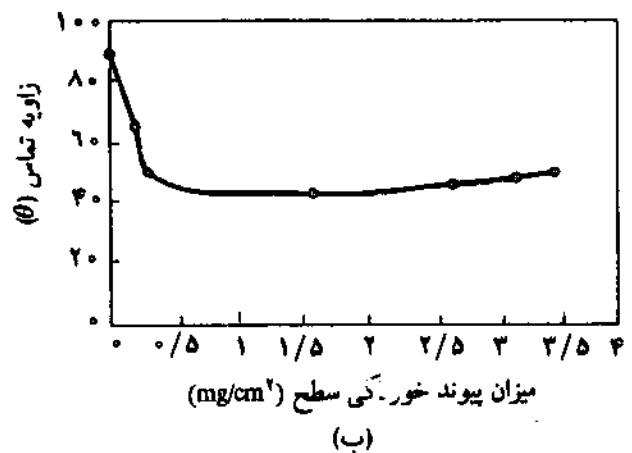
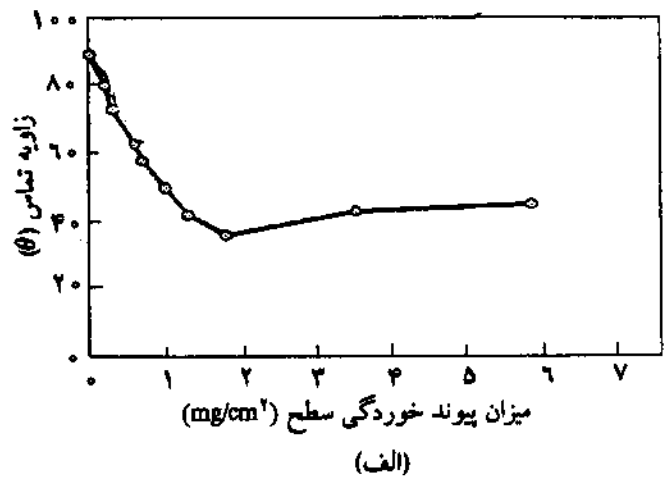
در شکل ۷ مشاهده می‌شود، شدت پیک‌های نمونه‌ای که در فرکانس  $0/5\text{Hz}$  ضربه لیزر دیده برجسته است و اثر فرکانس مفید ضربه لیزر را روی بازده پیوند خوردگی نشان می‌دهد. افزایش فرکانس ضربه لیزر از  $0/1$  تا  $0/5\text{Hz}$ ، افزایش مقدار پیوند خوردگی را به دنبال دارد و در نتیجه شدت پیک ATR - FTIR آن بیشتر است. کاهش بازده پیوند خوردگی در  $0/1$  در مقایسه  $0/5\text{Hz}$ ، ناشی از کاهش فاصله زمانی بین ضربه‌های پرتو لیزر و در نتیجه کاهش سرعت مرحله آغازی واکنش است. با وجود این، مشاهده می‌شود که فرکانس ضربه‌های لیزر با بازده پیوند خوردگی یک رابطه خطی ندارد. کاهش بازده پیوند خوردگی در بالاتر از  $0/5\text{Hz}$  به سرعت زیاد ترکیب رادیکالهای مرحله انتشار نسبت داده می‌شود که به وسیله رادیکالهای آغازگر جدید انجام می‌شود [۹]. این نتیجه‌گیری برای پیوند زدن آکریل آمید (AAm) روی سطح EPR به وسیله لیزر ضربه‌ای کرن دیوکسید هم به دست آمده است [۲۹].

آبدوستی نمونه‌های اصلاح شده

آبدوستی نمونه‌های EPR اصلاح شده با HEMA با افزایش پیوند



شکل ۹ - مقایسه طیف‌های بازتابندگی کلی تضعیف شده زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های EPR اصلاح شده با HEMA در طول موج  $10/6\mu\text{m}$  (جذب HEMA) و قدرت لیزری: (الف)  $1/5\text{J/cm}^2$ ، (ب)  $3\text{J/cm}^2$ ، (ج)  $5/5\text{J/cm}^2$  و (د) نمونه EPR اصلاح نشده.



شکل ۸ - تغییرات زاویه تماس نسبت به بازده پیوند برای نمونه‌های EPR اصلاح شده با: (الف) HEMA، (ب) NVP به وسیله ضربه‌های لیزری با طول موج‌های به ترتیب  $10/6\mu\text{m}$  و  $9/58\mu\text{m}$  و با فرکانس  $0/5\text{Hz}$  و قدرت لیزری  $3\text{J/cm}^2$ .

در ناحیه  $1466\text{cm}^{-1}$  و  $721\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. در فاصله زمانی بین ضربه‌های پرتو لیزر، رادیکالهای آغازگر تولید می‌شوند (مدت زمان ضربه در حدود  $10^{-9}$  تا  $10^{-10}$  sec است). بخشی از این رادیکالها مرحله انتشار واکنش را به وجود می‌آورند، در حالی که بخشی دیگر در اثر ترکیب با یکدیگر یا با رادیکالهای مرحله انتشار واکنشهای پایان را سبب می‌شوند. با شروع ضربه جدید و تشکیل رادیکالهای جدید و افزایش ترکیب رادیکالها با یکدیگر، جمعیت رادیکالهای زنده کاهش می‌یابد. درجه انتشار (۷p) رادیکالهایی که در این فاصله زمانی ترکیب می‌شوند مقدار معینی است که به سرعت تکرار ضربه‌های پرتو لیزر، غلظت مونومر و ضریب سرعت انتشار (Kp) بستگی دارد [۲۸]. همان طور که



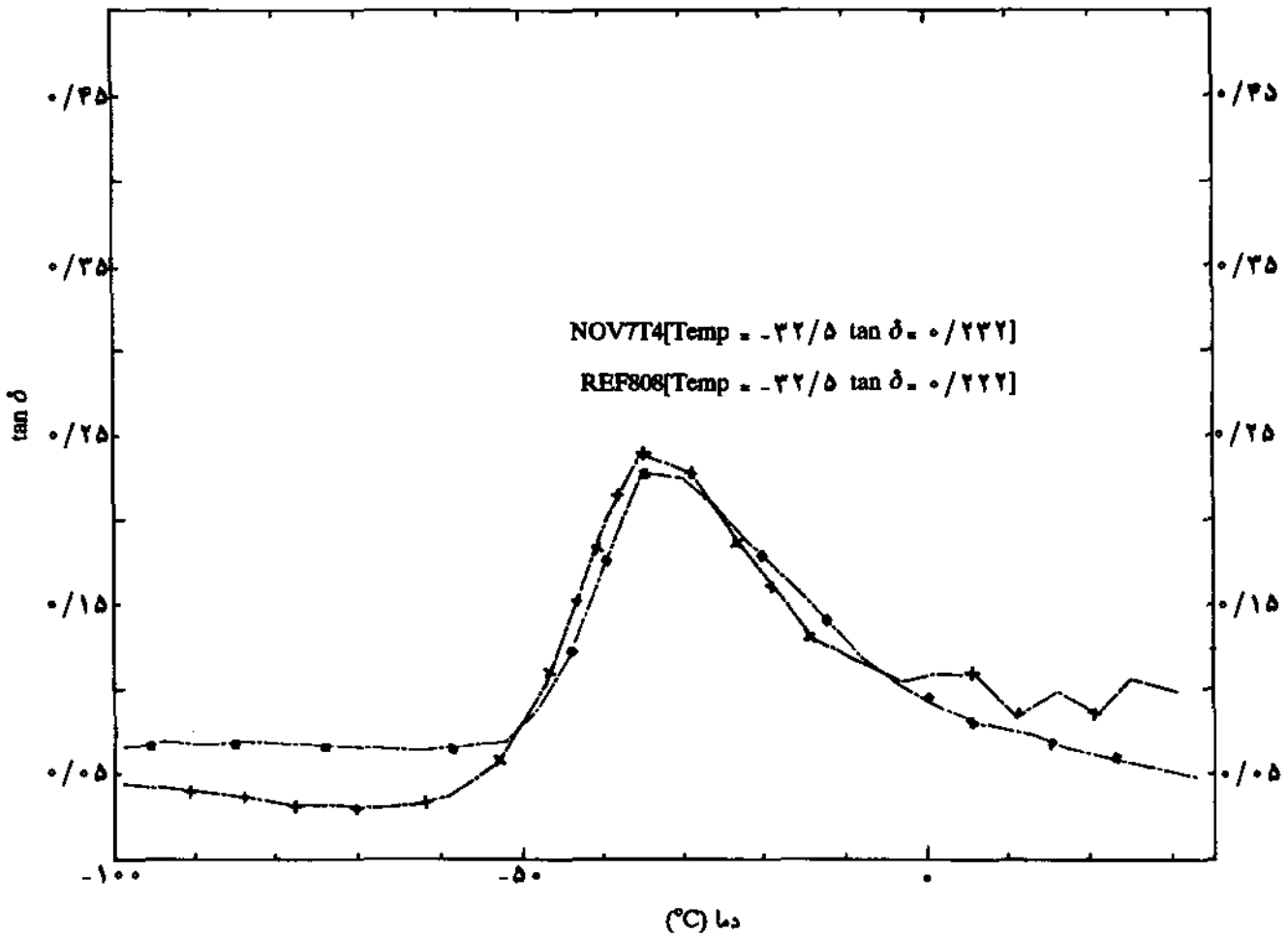
نوع نمونه	EPR پیوند خورده با HEMA		نمونه اصلاح نشده EPR
	در حضور BP	در حضور AZBN	
درصد آب جذب شده	۴۵	۴۲	۰/۱۹
زاویه تماس ( $\theta$ )	۳۶	۴۱	۸۹
بازده پیوند خوردگی ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	۱/۸	۰/۸	۰

است.

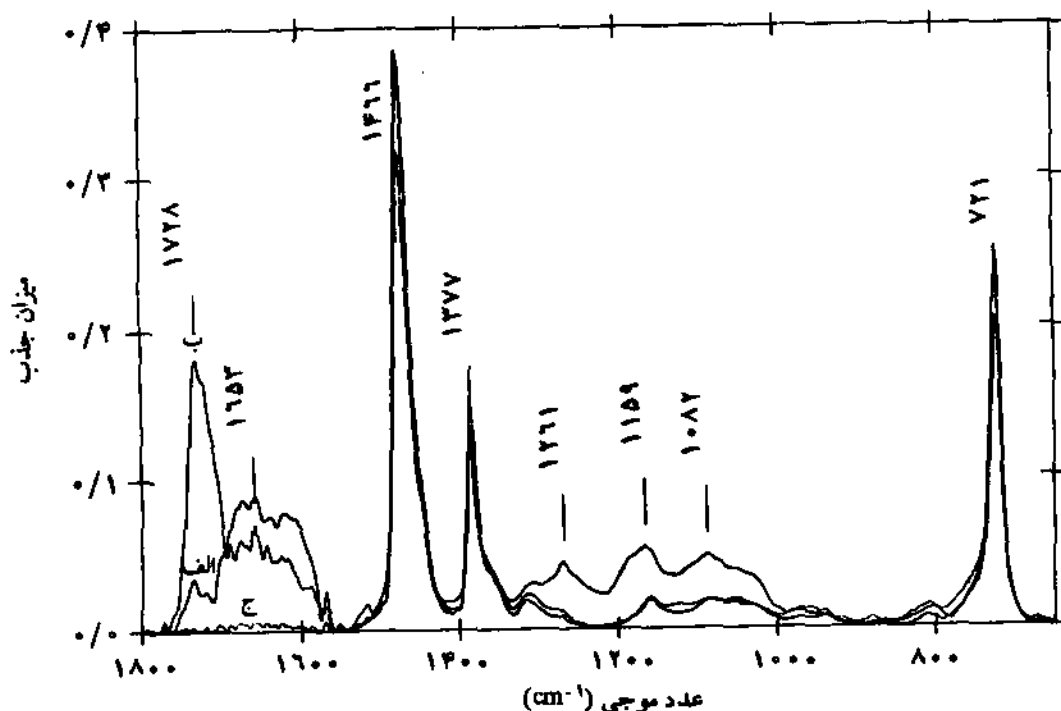
خوردگی پلیمر HEMA افزایش می‌یابد (جدول ۱). اندازه زاویه تماس قطره با سطح EPR و درصد آب جذب شده و همچنین بازده پیوند خوردگی، در جدول مذکور نشان داده شده است. از داده‌های جدول ۱ و شکل ۸ (الف و ب) و همچنین شکل‌های ۱ تا ۳ معلوم می‌شود که پیوند خوردگی سطح باعث تغییر آبدوستی نمونه‌ها شده و شیمی سطح نمونه EPR آن‌ها را نیز تغییر می‌دهد. اعداد نشان داده شده در جدول متوسط اندازه گیری ۳ بار آزمایش برای نمونه‌های یکسان

اثر تغییر قدرت لیزر روی بازده پیوند خوردگی

افزایش قدرت لیزر ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) باعث افزایش درجه پیوند خوردگی مونومرهای HEMA روی سطح پلیمر EPR می‌شود و این اثر با نسبت تغییرات جذب در  $1722 \text{cm}^{-1}$  برای نمونه‌های اصلاح شده با HEMA در شکل ۹ نشان داده شده است. بنابراین می‌توان با افزایش



شکل ۱۰- تغییرات  $\tan \delta$  (مدول از دست رفته) نسبت به دما: (x) نمونه اصلاح شده با HEMA و (●) نمونه EPR اصلاح نشده.



شکل ۱۱ - مقایسه طیفهای بازتابندگی کلی تضعیف شده زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های EPR اصلاح شده با HEMA در طول موج  $10/6\mu\text{m}$ : (الف) نمونه اصلاح شده با HEMA بدون نمک مور، (ب) نمونه اصلاح شده با HEMA در حضور نمک مور  $0/005\text{M}$  و (ج) نمونه EPR اصلاح نشده.

اصلاح شده توسط لیزر ضربه‌ای تغییری نکرده است.

قدرت لیزر بدون افزایش غلظت مونومر نسبت به افزایش درجه پیوند خوردگی نمونه‌ها اقدام نمود.

#### الرنمکهای فلزی

محلولهای HEMA و پلیمر HEMA در pH حدود  $3/4$  در آب غیر یونی می‌باشند. با وجود این، در محلولهای الکلی این دو ترکیب به علت تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی، مولکولها تمایل زیادی به تجمع دارند، به طوری که تشکیل اجتماع مولکولی به صورت دimer و غیره را می‌دهند. به نظر می‌رسد که این اثر عامل افزایش ضریب سرعت مرحله انتشار (Kp) است. به همین دلیل افزایش یونهای فلزی مانند  $\text{Cu}^{++}$  و  $\text{Fe}^{++}$  به سیستم پیوندزنی، سرعت هموپلیمر شدن را کاهش می‌دهد و باعث افزایش بازده پیوند خوردگی می‌شود [۳۰].

طیفهای ATR - FTIR نمونه شاهد و نمونه اصلاح شده‌ای که در حضور نمک مور (Mohr's salt) (فروآمونیم سولفات)  $0/005\text{M}$  پیوند خورده است در شکل ۱۱ نشان داده شده است. پیک ناحیه  $1728\text{cm}^{-1}$  افزایش بازده پیوند خوردگی را در حضور این نمک نشان می‌دهد. مکانیسم عمل اثر نمک به این صورت پیشنهاد شده است که یونهای فلزی به علت داشتن اوربیتالهای ته پر نشده می‌توانند الکترونها را

#### اثر پرتو دهی لیزر روی خواص دینامیکی - مکانیکی EPR

نقطه ضعف سیستمهای پرتو دهی پراثرژی مانند گاما و پرتو الکترونی (EB) به عنوان منبع برانگیختگی برای پیوند زدن پیوندی سطح پلیمرها، تغییر خواص مکانیکی پلیمر بستر است. در حالیکه با استفاده از لیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید و تنظیم طول موج پرتو در حداکثر جذب مونومر یا آغازگر نوری و حداقل جذب پلیمر بستر، این ضعف را برطرف کرد به این منظور نمونه‌های EPR اصلاح شده به وسیله لیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید با روش DMTA مورد آزمایش قرار گرفتند. تغییرات  $(\tan \delta)$  نسبت به افزایش دما برای نمونه‌های اصلاح شده EPR با HEMA در شکل ۱۰ مقایسه شده‌اند. روشن است که دمای پیکهای  $(\tan \delta)$  نمونه‌های EPR و شاهد یکسان است. از این رو، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) این دو نمونه یکسان است. چون تغییرات  $(\tan \delta)$  بیان کننده رفتار خفیدگی مکانیکی الاستومر است. می‌توان نتیجه گرفت که بدلیل عدم تغییرات پارامترهای مذکور خواص مکانیکی بستر نمونه

از رادیکالهای مرحله انتشار دریافت کنند و زنجیر پلیمر را پایان دهند [۳۱]. در نتیجه، هومو پلیمر شدن در محلول نسبتاً کند می‌شود. در صورتی که نزدیک سطح پلیمر بستر که عمل پیوند خوردن در آنجا انجام می‌شود تأثیر یونهای فلزی کم می‌شود. البته نمک مور هم هموپلیمر شدن و هم عمل پیوند زدن HEMA را کاهش می‌دهد ولی اثر آن روی کاهش هموپلیمر شدن شدیدتر است.

#### مطالعه مورفولوژی سطح

پلیمر شدن HEMA سریع است و در نتیجه مولکولهای آن به سرعت مجتمع می‌شوند. همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی نیز در جهت یابی تشکیل پلیمر موثر است [۲۸]. این نتیجه گیری برای پلیمر شدن AAm هم گزارش شده است [۲۱]. از این رو، نتیجه پیوند خوردگی آکریل آمید و HEMA توسط پرتولیزر ضربه‌ای کرین دیوکسید تشکیل فراکتال توسط زنجیرهای این پلیمرها روی سطح EPR است (شکل ۴ الف). با افزایش غلظت HEMA و AAm، فراکتالهای حجیمتر می‌شوند که این اثر نیز به خاصیت تجمع پذیری (associative) پلیمرهای HEMA و AAm نسبت داده می‌شود (شکل ۴ الف). با پیوند زدن مونومر NVP روی سطح EPR این نوع مورفولوژی مشاهده نشد (شکل ۴ ب).

با پیوند زدن HEMA یا AAm روی سطح EPR و تشکیل فراکتالهای حاصل از آنها، نقاط آبدوست روی سطح EPR آبزدا به وجود می‌آید. شکل و اندازه این فراکتالها را می‌توان با تغییر پارامترهای لیزر و همچنین غلظت مونومرها کنترل کرد و از این رو، می‌توان نسبت سطح آبدوست به آبزدا را تغییر داد.

وجود نواحی قطبی و غیرقطبی روی سطح پلیمر نقش مهمی را در میزان زیست سازگاری پلیمر ایفا می‌کند [۲۳ و ۲۴]. همان طور که در شکل ۴ الف نشان داده شده است، سطح نمونه‌های اصلاح شده با HEMA دارای نواحی آبدوست و آبزداست و از این رو، زیست سازگاری آنها را می‌توان بهینه کرد. پژوهش در زمینه بهینه سازی زیست سازگاری EPR انجام شده که مقالات آن زیر چاپ است.

#### مکانیسم تفکیک چند فوتونی زیرقوتمز

چنانچه انرژی پرتولیزر IR در یک طول موج خاص منطبق بر سطح انرژی ارتعاشی پیوندی ویژه در یک مولکول باشد، به علت جذب پرتو و تشدید ارتعاش، پیوند مورد نظر شکسته شده و در فرایند پلیمر شدن شرکت می‌کند. یکی از بهترین روشها در واکنشهای شیمیایی انتخابی در سیستمهای محلول، ایجاد برهم کنش و تشدید (resonance) بین پرتولیزر IR و حالت ارتعاشی گروههای موجود در مولکول است.

که پس از شکستن پیوند، پلیمر شدن نوری انجام می‌شود. به عبارت دیگر، برخورد شدید پرتولیزر با مولکولهای ویژه در فرکانسی خاص که انتخابی است عامل تفکیک پیوند در آنها می‌شود زیرا، به طور موثر دهها فوتون به مولکولها برخورد می‌کند و جذب آنها می‌شود. این مکانیسم یک برانگیختگی پاشنده (dispersive) است [۲۰].

در پایتترین ناحیه، مولکولها از سطح انرژی چرخشی - ارتعاشی بسا جذب انرژی تشدیدگر وابسته به شدت (Intensity-dependent resonant) برانگیخته می‌شوند تا اینکه شدت ارتعاش حالت پایه افزایش می‌یابد و انرژی لازم برای بی نظم شدن به دست می‌آید. در این شبه پیوستار (quasi-continuum) مولکولها با برانگیختگی مرحله به مرحله ناهمدوس (incoherent) به سطح انرژی بالا و بالاتر ارتقا می‌یابند. وقتی انرژی مولکول به بالاتر از سد تفکیک آنها برسد، تخریب مولکول و ارتقای انرژی مولکول به سطح بالاتر با هم رقابت می‌کنند [۱۵].

ما اعتقاد داریم پلیمر شدن HEMA و NVP به وسیله لیزر ضربه‌ای کرین دیوکسید با مکانیسم IRMPD انجام می‌شود. نمودار واکنش پیوند زدن HEMA و NVP روی سطح EPR مشابه مکانیسم AAm در مقاله قبلی نشان داده شده است [۲۱].

#### نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده مشخص می‌شود که پیوند زدن HEMA و NVP روی سطح EPR به وسیله لیزر ضربه‌ای کرین دیوکسید در حضور یونهای فلزی و آغازگرهای نوری نظیر سیستم BP/THF و AZBN/Acetone یا بدون آنها بازده بالایی دارد. این روش به ویژه برای تهیه نمونه‌های اصلاح شده زیست سازگاری با نواحی آبدوست و آبزدا، مناسب است. به طور کلی، نتایج به دست آمده به این قرارند:

۱- HEMA, NVP با استفاده از پرتولیزر ضربه‌ای کرین دیوکسید به عنوان منبع برانگیختگی روی سطح EPR پیوند می‌خورند. به شرط اینکه طول موج لیزر با ماکسیمم جذب HEMA یا NVP مطابق و تنظیم شود.

۲- یون آهن  $Fe^{2+}$  با غلظت  $0.05 M$  با کاهش سرعت هموپلیمر شدن به طور قابل توجهی بازده پیوند خوردگی را روی سطح EPR افزایش می‌دهد.

۳- مورفولوژی سطح نمونه‌های اصلاح شده را می‌توان با تغییر پارامترهای لیزر و سیستم آغازگر نوری و همچنین غلظت یون فلز کنترل کرد.

۴- با افزودن آکريلاتهای چندعاملی مانند TMPTA به سیستم پیوند زنی، بازده پیوند خوردگی افزایش می‌یابد.

- 11 R.K. Sathir and J.D.B. Smith, *J. Poly. Sci. A: Polymer Chemistry* **30** (1992) 589.
- 12 S.G. Il'yasov, N. Kalvina, G.A. Kyulyan, V.F. Moskalenko and E.P. Ostapchenko, *Sov. J. Quant. Electron* **4** (1975) (10) 1287.
- 13 L.J. Butler, R.J. Buss, R.J. Brudzynski and Y.T. Lee, *J.Phys.Chem.* **87** (1983) (25) 5106.
- 14 A.M. Wodtke, E.J. Hintsa and Y.T. Lee, *J.Phys. Chem.* **90** (1986) 3549.
- 15 E.J. Hintsa, A.M. Wodtke and Y.T. Lee, *J.Phys. Chem.* **92** (1986) 5379.
- 16 F. Huisken, D. Krajnovich, Z. Zhang, Y.R. Shen and Y.T. Lee, *J.Phys.Chem.* **78** (1983) 3806.
- 17 X. Zhao, R.E. Continetti, A. Yokoyama, E.J. Hintsa and Y.T. Lee, *J.Phys.Chem.* **91** (1989) 4118.
- 18 X. Zhao, E.J. Hintsa and Y.T. Lee, *J.Chem. Phys.* **88** (1988) (2) 801.
- 19 J.H. Brannon and J.R. Lankard, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) (18) 1226.
- 20 P.A. Schulz, A.S. Sudbo, D.J. Krajnovich, H.S. Kwok, Y.R. Shen and Y.T. Lee, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **30** (1979) 379.
- ۲۱ - حمید میرزاده، علی اصغر کتباب، رابرت برفور "اصلاح خواص سطحی الاستومر EPR برای بهبود سازگاری با سیستم‌های حیاتی توسط پیوندزنی لیزری مونومرهای HEMA, AAm, NVP" - ۱ - مونومر آکریل آمید (AAM)، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال ششم، شماره اول، اردیبهشت ۱۳۷۲، علمی و پژوهشی.
- 22 B.D. Ratner and A.S. Hoffman, "Synthetic Hydrogels for Biomedical Applications" Andrade J.D., ed., *ACS Symposium Series*, **31** (1976) 1.
- 23 B.D. Ratner and A.S. Hoffman, S.R. Hanson, L.A. Harker, J.D. Whiffen, *J. Polym. Sci. Polymer symposium* **66** (1979) 363.
- 24 F.H. Royce, B.D. Ratner and T.A. Horbertt, "Biomaterials: Interfacial Phenomena and Applications." Cooper S.L and Peppas N.A. ed., *ACS Symposium Series* **199** (1982) 453.
- 25 A.S. Hoffman, *Radiat. Phys. Chem.* **9** (1977) 207.
- ۵ - خواص مکانیکی الاستومر EPR بعد از پیوندزنی HEMA و NVP روی سطح آن به وسیله پرتولیزر تغییر نمی‌کند، همان طور که در نمودار DMTA نشان داده شده است.
- ۶ - پیوند زدن HEMA روی سطح EPR به وسیله پرتولیزر ضربه ای کرین دیوکسید، موجب تشکیل فراکتالها روی سطح می‌شود. اشاره می‌شود که این نوع مورفولوژی روی سطح EPR پیوند خورده با مونومر NVP مشاهده نشد.
- ۷ - زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه اصلاح شده در مقایسه با نمونه شاهد کوچکتر است. که نشان دهنده آبدوستی بیشتر نمونه اصلاح شده با لیزر می‌باشد.
- ۸ - پیوند زدن HEMA و NVP به وسیله پرتولیزر ضربه ای کرین دیوکسید به مقدار زیادی به طول موج پرتو بستگی دارد (wavelength dependency).
- ۹ - مولکولهای HEMA و NVP یا آغازگرهای نوری مانند BP و AZBN از راه مکانیسم تفکیک چندفوتونی IR (IRMPE) برانگیخته می‌شوند.
- قدردانی: بدینوسیله از همکاریهای خانم مهندس شکرالهی و آقای مهندس سلطانمرادی تشکر و قدردانی می‌شود.
- مراجع
- 1 G.E. Frigerio and A. Stefanini, *Lettere Al Nuovo Cimento* **2** (1971)(15) 810.
- 2 D.J. Lougnot and J.P. Fouassier, *Makrom. Chem., Rapid Commun.* **4** (1983) 11.
- 3 C. Decker, *J. Coat Tech.* **56** (1984) 29.
- 4 R.K. Sathir, G.D.B. Smith, and P.M. Castle, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **23** (1985) 411.
- 5 C. Decker and K. Moussa, *Radiation Curing of Polymeric Materials*, John Wiley N.Y. (1990) 439.
- 6 O. Olaj and I. Bitai, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **9** (1988) 275 .
- 7 W. Kesting, D. Knittel and E. Schollmeyer, *Angew Makromol. Chem.* **182** (1990) 177.
- 8 C. Decker and A.D. Jenkins, *Macromolecules*, **18** (1985) 1241.
- 9 C.E. Hoyle, C.H. Chang and M.A. Trapp, *Macromolecules* **22** (1989) 3607.
- 10 J.P. Fouassier and S.K. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* **44** (1992) 1779.

- 26 A.A. Katbab, R.P. Burford, J.L. Garnett, Radiat. Phys. Chem. **39** (1992)(3) 293.
- 27 H. Mirzadeh, A.A. Katbab, R.P. Burford, Radiat. Phys. Chem. special issue of 8th IMRP **42** (1993)(1-3)53.

- 28 P. Pascal, D.H. Napper, R.G. Gilbert, M.C. Piton and M.A. Winnik, Macromolecules **23** (1990) 5161.
- 29 E. Collinson, F. Dainton, D. Smith, G. Trudel and S. Tazuke, Discuss. Faraday Soc. **29** 188 (1960).

## Jesse H. Day

## جس هارولد دی

جس هارولد دی، در ۲۷ اکتبر ۱۹۱۶ در بند اورگان متولد شد. وی پس از فارغ التحصیلی از دبیرستان جفرسون، در کالج رید ثبت نام کرد و در سال ۱۹۴۲ مدرک لیسانس خود را از آنجا دریافت کرد. جس برای ادامه تحصیل در مدرسه علوم کاربردی کسه (case) ثبت نام کرد و در آنجا روی پلیمری شدن امولسیون وینیل کلرید تحقیق کرد. وی درجه دکترای خود را در سال ۱۹۴۸ دریافت کرد.

جس در سال ۱۹۴۸ سمت استادیاری شیمی دانشگاه اوهایو را پذیرفت و در ۱۹۸۵ به عنوان استاد تمام وقت بازنشسته شد. وی همچنین به عنوان رئیس گروه (۶۲-۱۹۵۸)، دانشیار و معاون کالج علوم و هنرها (۷۱-۱۹۶۴) و استاد میهمان در دانشگاه آیداهو (۱۹۶۴)، خدمت کرد.

جس از دوران دبیرستان به شیمی علاقه مند شد. وی شغل عیار را شغلی تعریف می کرد که شخص حتی اگر یک میلیون دلار هم داشته باشد همان شغل را ادامه دهد و او یک شغل تمام عیار را برای حدود نیم قرن به عهده داشت و اینک مانند بسیاری از شیمیدانان بدون اینکه آزمایشگاهی داشته باشد، به عنوان یک تاریخ نویس خدمت می کند. وی تاریخچه ای طولانی از انجمن مهندسان پلاستیک (SPE) و دبیرستان جفرسون نوشته است. وی از معدود کسانی است که بیش از دو مقاله مروری برای مجلات مروری شیمی نوشته است.

جس دی به اتفاق ال اس شاو و پاول رید ویرایش و چاپ بولتن اخبار SPE را که در سال ۱۹۴۵ به SPE News تغییر نام یافت به عهده داشت. در حال حاضر نام این مجله Plastics Engineering است که هزاران عضو انجمن مهندسان پلاستیک ماهانه آن را دریافت می دارند. دی تا سال ۱۹۵۹ با همکاری بس جانسون با عنوان دبیر اجرایی به ویراستاری ادامه داد.

بدیهی است که همزمان با تدریس تمام وقت ویراستاری مجله طی روزهای اولیه تشکیل SPE، که با همکاری همسرش انجام می شد، کار ساده ای نبود. بسی جانسون همراه با آد میرال هیمان ریکاور و چند تن دیگر عضو افتخاری SPE بودند که دی عضو برجسته این انجمن نام گرفت. اسامی سایر پیشگامان پلاستیک هری دوبوا، گوردون کلین، و چارلز ویندینگ بود.

جس هارولد دی، علاوه بر اینکه عضو برجسته انجمن مهندسان پلاستیک بود، عضویت انجمن شیمی آمریکا، فرهنگستان علوم اوهایو و انجمن استادان دانشگاههای آمریکا و چند مؤسسه علمی دیگر را به عهده داشت.

جس هارولد دی به ورزش، مثبت کاری، عکاسی، شجره نویسی و موسیقی علاقه داشت که نشان دهنده ابعاد گسترده شخصیت وی به عنوان یک دانشمند علوم پلیمر است.

Polymer News, Vol.13, No. 11, 1988