

بهبود خواص سطحی الاستومر پلی دی متیل سیلوکسان با لیزر: فنی نو برای تهیه پلیمرهای خون سازگار-۱

PDMS Surface Modification by Laser Irradiation: A Novel Technique for the Preparation of Blood Compatible Polymers-I

محمدتقی خراسانی^۱، حمید میرزاده^۱، پیتر سامز^۲

۱- مرکز تحقیقات پلیمر ایران، ۲- دانشگاه بروئل انگلستان

دریافت: ۷۴/۳/۶، پذیرش: ۷۴/۴/۶

چکیده

برای بهبود خون سازگاری الاستومر پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS)، سطح این پلیمر در دمای معمولی و در مجاورت هوا بدون استفاده از حساس کننده های نوری در معرض تابش پرتولیزر ضربه ای کربن دیوکسید قرار گرفته و تغییرات شیمیایی سطح اصلاح شده به کمک دستگاه بازتابندگی کلی تضعیف شده زیر فرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) و تجزیه انرژی تنگی پرتو ایکس (EDXA) بررسی شده است. در ضمن، شکل شناسی سطح نمونه ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی پوشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفته و میزان آزدایی نمونه ها از راه تعیین زاویه تماس قطره های آب با سطح نمونه های اصلاح شده اندازه گیری و با نمونه شاهد مقایسه شده است.

نتایج نشان می دهد که نسبت اتم اکسیژن به اتم سیلیسیم (O/Si) در زنجیر پلیمر لایه سطحی پس از پرتودهی افزایش قابل توجهی پیدا می کند که نشان دهنده اکسایش شدید در سطح نمونه های تابش دیده است. نتایج طیفهای ATR-FTIR نیز در توافق با نتایج مذکور نشان می دهد که سطح نمونه های تابش دیده دارای گروه های کربنات است که آن را از اکسیژن غنی ساخته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی وجود شکل شناسی ویژه ای را نشان می دهد. بدین ترتیب که سطح پلیمر اصلاح شده به صورت متخلخل و یکنواخت است. همچنین تغییرات زاویه تماس قطره آب با سطح، ماهیت ابر آزدایی سطح PDMS را تایید می کند. تجزیه گرمایی مکانیکی - دینامیکی (DMTA) هیچ گونه تغییری را در خواص مکانیکی فیلم PDMS بعد از پرتودهی به وسیله لیزر ضربه ای کربن دیوکسید نشان نمی دهد. با اندازه گیری ضریب اصطکاک معلوم می شود که نمونه های اصلاح شده ضریب اصطکاک بسیار کمتری نسبت به نمونه اصلاح نشده دارند.

واژه های کلیدی: لیزر ضربه ای CO_۲، اصلاح سطحی، ابر آزدایی، خون سازگاری، شکل شناسی

Key Words: CO_۲ pulse laser, surface modification, super-hydrophobicity, blood compatibility, morphology

مقدمه

باریک آن است که می توان آن را بر مبنای حداکثر جذب زیر فرمز نمونه تنظیم کرد. پرتولیزری با طول موج معین انرژی موثر برای انجام

استفاده از پرتولیزر برای انجام واکنشهای شیمیایی مزیت های زیادی در بر دارد [۱-۴]. یکی از مشخصات مهم پرتولیزر محدوده طول موج

با وجود این مزیتها پرتودهی مواد پلیمری با پرتولیزر پیوسته در سطح آنها ایجاد گرما می‌کند و ممکن است باعث تخریب سطح و توده داخلی پلیمر شود. در حالی که در لیزرهای ضربه‌ای (pulsed laser) زمان روشنایی لیزر بی‌نهایت کوتاه بوده (۱۰۰ ns) و تخریب گرمایی با تنظیم زمان تکرار ضربه‌ها (سرعت تکرار ضربه) به حداقل می‌رسد [۱-۵،۷].

الاستومر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) خواص بسیار برجسته‌ای دارد، مانند مقاومت گرمایی زیاد و مقاومت در برابر اوزون و مواد شیمیایی [۸،۹]. از این پلیمر به طور گسترده به عنوان ماده‌ای زیست سازگار در کاربردهای مختلف پزشکی استفاده می‌شود [۱۰،۱۱]. با وجود این، مقالاتی در مورد نارساییهای آن در کاربردهای بلندمدت گزارش شده است [۱۱].

گزارش شده است که پلیمرهای ابرآبدوست (super-hydrophilic) و ابرآزدا (super-hydrophobic) به ترتیب به

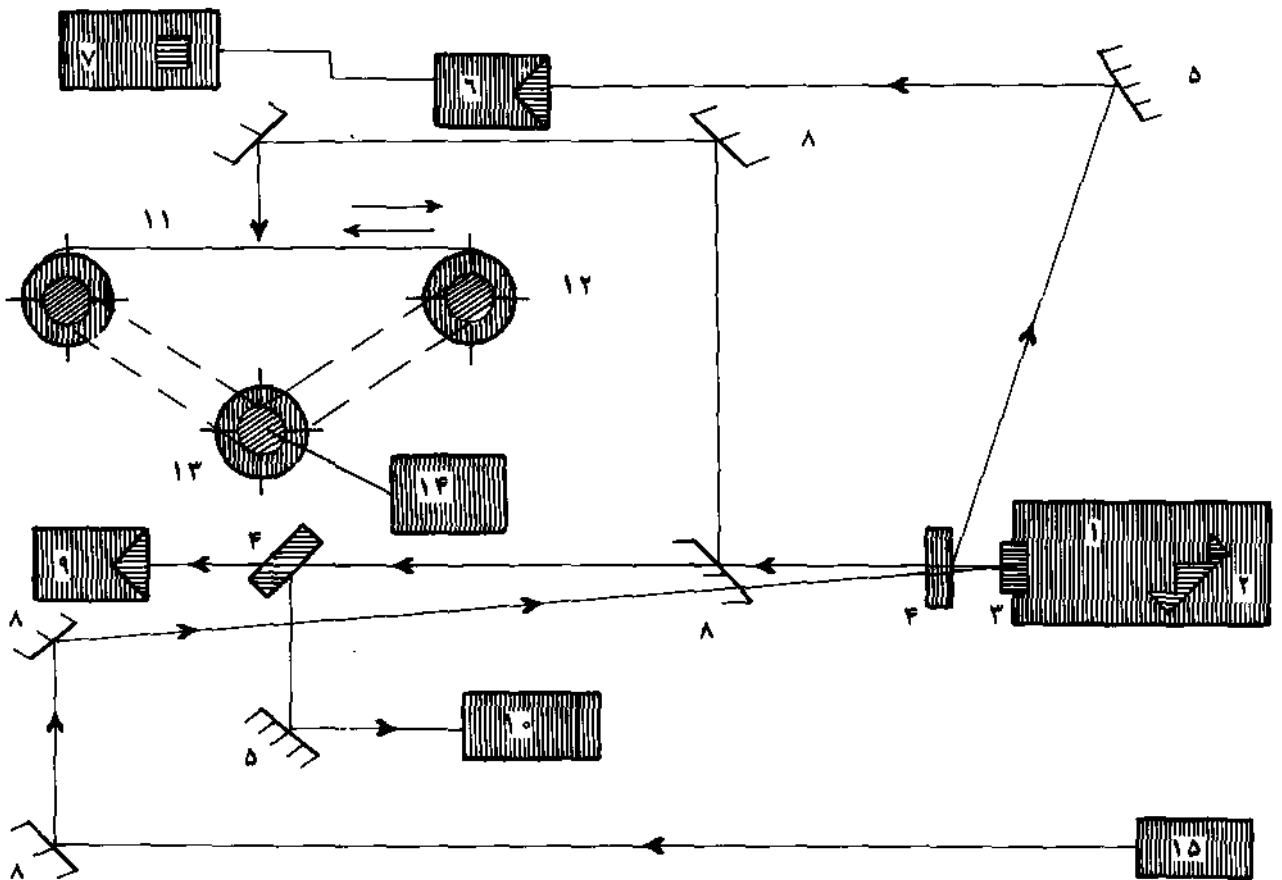
فرایند شیمیایی را فراهم می‌کند بدون اینکه لازم باشد کل سیستم واکنش تحت تاثیر قرار گیرد [۱،۲،۵]. از طرفی، بهبود خواص سطحی پلیمرها به وسیله لیزر یک روش مطمئن و بی‌نظیر است. در این روش تغییر قابل توجهی در خواص توده داخلی پلیمر ایجاد نمی‌شود [۲-۴،۶]. همچنین اصلاح سطح با استفاده از لیزر چندین مزیت دارد:

- اصلاح سطوح معین و خاص که با روشهای معمولی شیمیایی امکان پذیر نیست.

- بکر و عاری بودن سطوح اصلاح شده از مواد شیمیایی ناهمگن به دلیل تغییرات کم گروههای شیمیایی یا واکنشهای جانبی [۱-۴].

- نازکی قابل توجه لایه سطحی پلیمر اصلاح شده که به همین دلیل این سطوح کاملاً به توده داخلی چسبیده و متصل است و در واقع پس از تابش لیزری یک چند سازه (composite) جدید حاصل می‌شود.

- بهبود خواص سطح پلیمر و امکان تولید زیست سازگارهای پلیمری و پروتئهای پزشکی با این فن [۲-۴،۶].



شکل ۱ - نمودار لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید برای اصلاح سطح PDMS: (۱) لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید، (۲) توری ۱۵۰ L/mm، (۳) آینه ژرمانیم، (۴) بلور NaCl، (۵) آینه انعکاس کامل (شعاع ۲۰ cm)، (۶) آشکارساز فوتون، (۷) نوسان‌نمای ۵۰۰ مگاهرتز (۷۸۴۴)، (۸) آینه انعکاس کامل، (۹) قدرت‌سنج، (۱۰) آنالیزور طیف CO_۲، (۱۱) فیلم PDMS، (۱۲) قرقره دوار، (۱۳) جعبه تنظیم سرعت موتور، (۱۴) موتور، (۱۵) لیزر هلیوم - نئون.

تجربی

در این بخش وولکانش PDMS و روش پرتودهی به ترتیب بحث می‌شوند.

روشها و دستگاهها

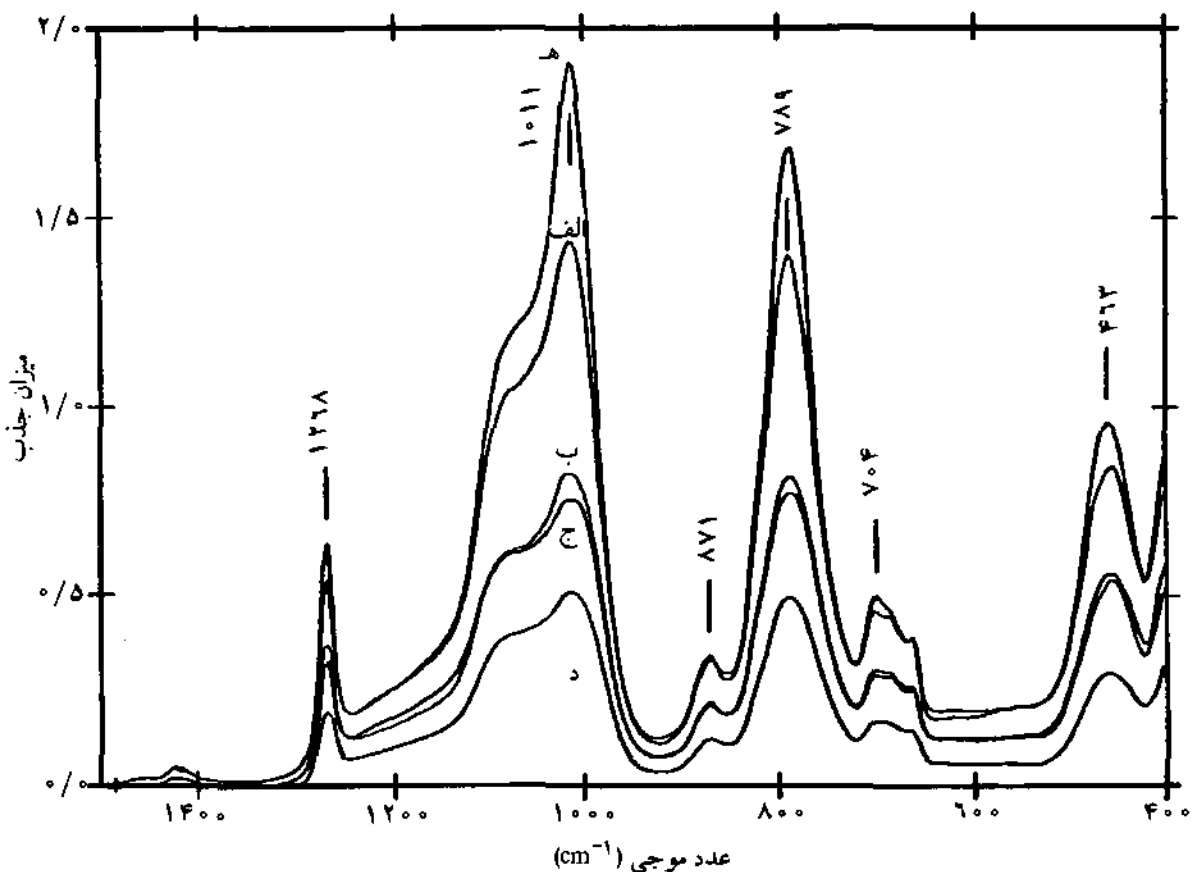
وولکانش PDMS

ابتدا الاستومر خام PDMS نوع طبی (Wacker - M ۳۰۹۰) با ۲ phr عامل پخت دی‌کومیل پروکسید (DCP) ۹۰٪ در دمای ۸۰°C به وسیله غلتک مخلوط شد. نمونه‌ای از آمیزه حاصل به ضخامت ۲mm تهیه و سپس توسط پرس گرمایی در دمای ۱۶۵°C به مدت ۵ دقیقه در قالب پخت شد.

فیلم PDMS وولکانیده به ضخامت ۰/۳mm تهیه شد و سپس عمل استخراج توسط دستگاه سوکسله (Soxhlet extraction) با استفاده از حلال تولوئن - متانول (به نسبت حجمی ۶۰ به ۴۰) در دمای ۶۰°C به مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت. در مرحله بعد نمونه‌ها در آون خلاء تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند.

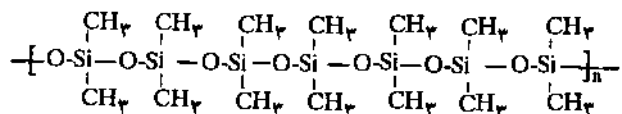
دلیل داشتن حداکثر و حداقل انرژی آزاد سطح (۷) خون‌سازگاری بسیار خوبی دارند. مشخص شده است که لخته به وسیله واکنش مواد موجود در خون و سطح پلیمر تشکیل می‌شود [۱۲]. به عبارت دیگر، جذب سطحی پروتئینها تا حد زیادی به انرژی سطح پلیمر بستگی دارد [۱۳، ۱۴].

در این پژوهش برای اصلاح خواص سطحی PDMS و تبدیل آن به یک پلیمر ابرآزدا از یک لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید با طول موج خاص استفاده شده است. با استفاده از این فن کاهش انرژی آزاد سطح برای بهبود خون‌سازگاری این پلیمر، بدون تغییر در خواص مکانیکی توده پلیمر، ممکن می‌شود. در ادامه آزمایشها سطح نمونه‌های پرتو دیده با فنون مختلف تجزیه و شناسایی شدند، همچنین شکل شناسی سطح مطالعه گردید. اشاره می‌شود که تاکنون هیچ‌گونه گزارشی در مورد اصلاح خواص سطحی PDMS به وسیله لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید برای افزایش خون‌سازگاری آن گزارش نشده است و بر اساس اطلاعات موجود، این کار برای اولین بار صورت گرفته است. در این گزارش فنی نو برای تهیه پلیمرهای خون‌سازگار ارائه می‌شود.



شکل ۲- طیف ATR-FTIR نمونه‌های PDMS پرتو دیده با لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید در طول موج $9/58 \mu\text{m}$ (1043 cm^{-1}): پس از (الف) ۱ ضربه، (ب) ۵ ضربه، (ج) ۱۰ ضربه، (د) ۱۵ ضربه و (ه) نمونه شاهد.

روش پرتودهی



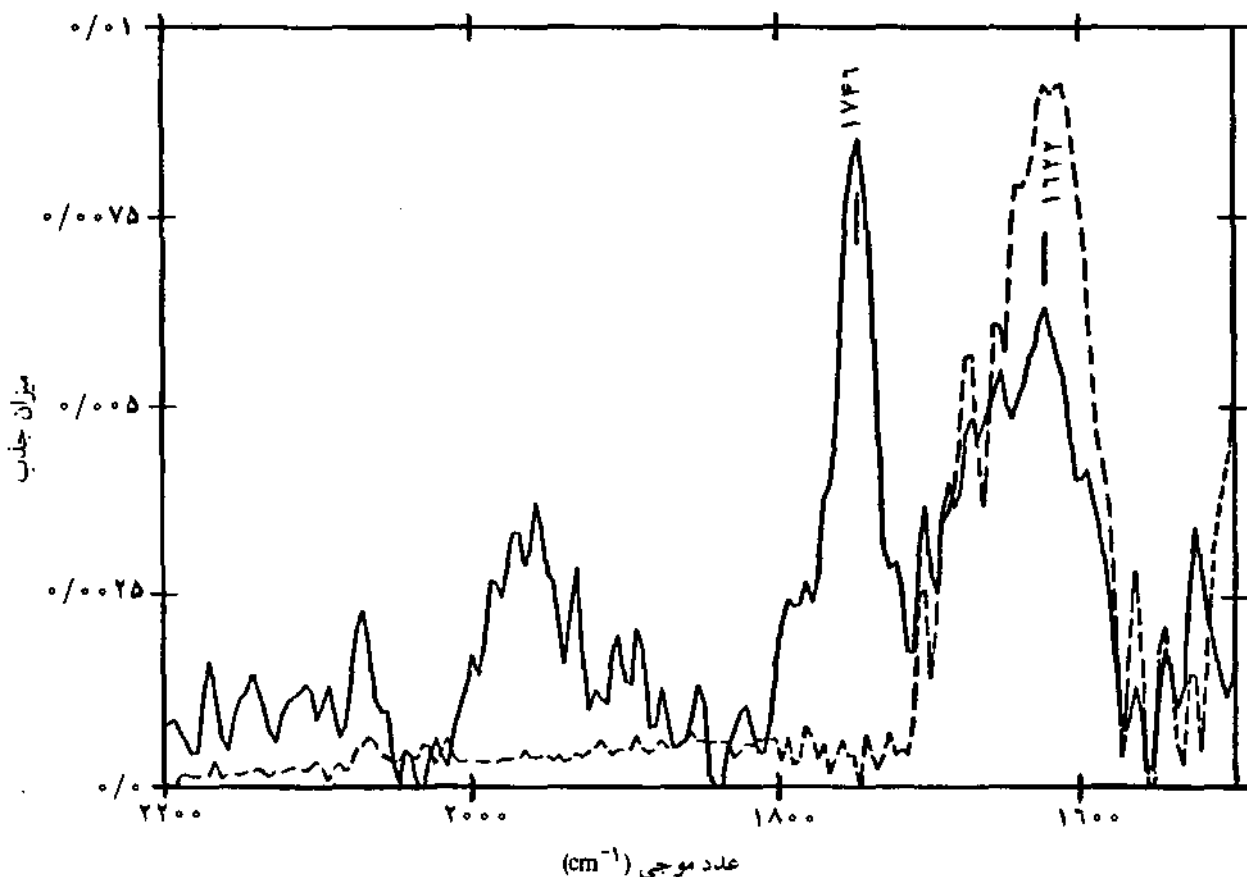
شکل ۳- ساختار الاستومر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS).

سرعت تکرار ضربه از ۱/۰ تا ۱/۵ Hz در معرض پرتولیزر قرار گرفت. بعد از پرتودهی، نمونه‌ها از روی تسمه برداشته شدند. ابتدای نمونه‌ها با استون شسته شدند و سپس با استفاده از مخلوط استون و آب دوبار تقطیر شده به نسبت حجمی ۵۰ به ۵۰ در دمای ۸۰°C به مدت ۴۸ ساعت عمل شستشوی بعدی انجام گرفت. نمونه‌های شسته شده در آون خلاء در دمای ۵۰°C تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند. تجزیه و شناسایی سطح PDMS برای بررسی تغییرات سطح نمونه‌های پرتو دیده با روشهای زیر انجام گرفت:

۱- از روش بازتابندگی کلی تضعیف شده زیر قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) با منشور KRS-۵ و زاویه عبور ۴۵° استفاده شد. نوار

بهبود سطح PDMS توسط لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید با روش پیش‌اکسایش انجام شد. به این منظور یک دستگاه موتور قابل کنترل مجهز به تسمه نقاله ساخته شد، به طوری که پرتولیزر به طور عمودی و مستقیم به سطح فیلم PDMS که روی تسمه قرار داشت برخورد می‌کرد و هر دو طرف سطح PDMS پرتو می‌دید. بدین ترتیب تمام سطح فیلم پلیمر به وسیله لیزر ضربه‌ای در شرایط فشار و دمای محیط، در هوا و بدون استفاده از مواد شیمیایی و حساس‌کننده‌های نوری پرتودهی شد. در شکل ۱ چگونگی پرتودهی نمونه پلیمر با سیستم لیزر نشان داده شده است.

دستگاه لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید از نوع CO_۲ Laser، TEA-Lumonics-۱۰۳-۲ بود. طول موج پرتوها از ۹/۱ تا ۱۰/۶ μm (۹۴۳-۱۰۹۸ cm⁻¹) تنظیم شد. یکنواختی روشنایی پرتوها در هر ضربه با استفاده از یک نوسان‌نما (oscilloscope) در ۵۰۰ مگاهرتز ثبت گردید. هر نمونه در شرایط مشخص (قدرت پرتو از ۱ تا ۵ J/cm^۲)، طول موج از ۹/۱ تا ۱۰/۶ μm و



شکل ۴- طیف ATR-FTIR نمونه PDMS: (—) طیف نمونه پرتو دیده با یک ضربه به وسیله لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید در طول موج ۹/۵۸ μm (۱۰۴۳ cm⁻¹) و (---) نمونه شاهد.

ثبت گردید. ضریب ذخیره (E'') نشان دهنده شقی و ضریب اتلاف ($\tan \delta$) نشان دهنده خاصیت روان‌کشسانی الاستومر است.

۵- ابر آزدایی نمونه‌های اصلاح شده با روش اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ابتدا به وسیله میکروآپول قطره‌های آب در سه نقطه مجزا روی سطح مستقر و سپس با بزرگنمایی ۵۰ بعد از ۵ دقیقه از آنها تصویربرداری شد. هر آزمایش سه بار تکرار و میانگین محاسبه شد.

۶- ضریب اصطکاک سطح نمونه‌های PDMS شاهد و نمونه‌های پرتودیده با لیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید مطابق روش استاندارد ASTM D-1894 اندازه‌گیری شد. برای این منظور از دستگاه اندازه‌گیری ضریب اصطکاک مدل (Daventest Limited) استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل ۲ (الف تا ه) طیفهای ATR-FTIR نمونه‌های PDMS پرتودیده را به ترتیب بعد از دریافت ۱، ۵، ۱۰، ۵۰ و ۱۵ ضربه لیزر کربن دیوکسید نشان می‌دهد. طول موج به کار رفته مربوط به ماکسیم جذب پیوندهای Si-O-Si پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در 1011 cm^{-1} است. شدت پیک در این طول موج در نمونه‌های پرتودیده در مقایسه با نمونه شاهد کاهش پیدا کرده است. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، نوارهای جذبی در طول موجهای ۷۸۹، ۱۰۱۱، و 1268 cm^{-1} در نمونه اصلاح شده نیز کاهش نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش پیوندهای Si-O-Si و Si-CH₃ در زنجیر PDMS (شکل ۳) است. کاهش جذب در طول موج 1011 cm^{-1} و همچنین در نوارهای جذبی دیگر دلیل روشنی برای شکسته شدن زنجیرهای PDMS در سطح است.

همان‌طور که از شکل ۴ پیداست، نمونه PDMS پرتودیده به وسیله لیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید نوار جذبی قوی در ناحیه 1746 cm^{-1} مربوط به گروه کربنات (-O-COO-) نشان می‌دهد. این پیک در اثر پرتودهی سطح PDMS با لیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید به وجود می‌آید و با پرتودهی نمونه در محیط خنثی (اتمسفر N₂) مشاهده نمی‌شود و دلیل روشنی برای انجام واکنش اکسایش با پرتودهی لیزر در طول موج $9/58 \mu\text{m}$ (1043 cm^{-1}) روی سطح PDMS است. شکل ۵ شدت پیک در طول موج 1011 cm^{-1} نمونه‌های PDMS پرتودیده را نسبت به تعداد ضربه‌های پرتولیزر کربن دیوکسید نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، شدت این پیکها با افزایش تعداد ضربه‌های لیزر کاهش می‌یابد. این مشاهده با نتایج حاصل از تجزیه EDXA توافق دارد، زیرا درصد عنصر اکسیژن روی سطح نمونه‌های پرتودیده PDMS (شکل ۶ الف) در مقایسه با نمونه شاهد (شکل ۶ ب) افزایش نشان می‌دهد.

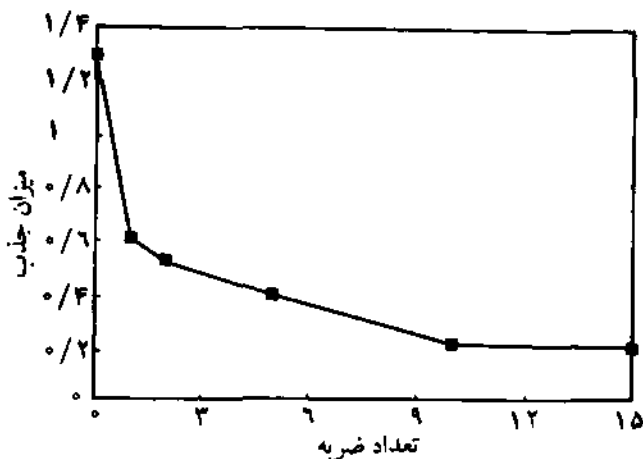
شکل ۷ ارتباط نسبت عناصر O/Si نمونه‌های پرتودیده را به

جذبی در 1011 cm^{-1} مربوط به گروه Si-O-Si پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان اندازه‌گیری شد. برای گرفتن طیفها دستگاه طیف‌نمای زیر قرمز تبدیل فوریه مدل بروکر ۸۸ (Bruker ۸۸-FTIR) مجهز به سیستم خلاء به کار گرفته شد. طیف‌گیری از نمونه‌ها با سرعت ۵۰ پویش (scan) در ثانیه انجام شد.

۲- برای بررسی میکروسکوپی، ابتدا نمونه‌های اصلاح شده با استفاده از یک پوشش دهنده پرانسی پلارون (Polaron sputter coater) با طلا پوشش داده شدند. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی کمربریج‌اس - ۳۶۰ (Cambridge S-۳۶۰) با انرژی ۱۰ keV برای بررسی ساختار و شکل‌شناسی سطح و همچنین یکنواختی سطح نمونه‌های پرتودیده استفاده شد.

۳- فن تجزیه انرژی تفکیکی پرتو ایکس (EDXA) برای اندازه‌گیری عمق و یکنواختی و نسبت عناصر O/Si سطح نمونه‌ها به کار گرفته شد. از پنجره نازک برلیم (Be) و دستگاه EDXA مدل AN-10000 موجود روی سیستم SEM و ولتاژ ۵ تا ۶ کیلو ولت برای تهیه خط K_α عناصر کربن، اکسیژن و سیلیسیم موجود در زنجیر پلیمر PDMS استفاده شد.

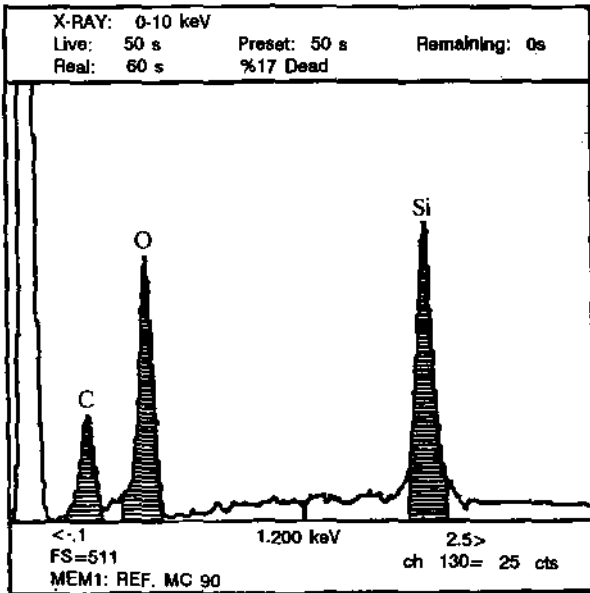
۴- خواص مکانیکی - دینامیکی نمونه‌های اصلاح شده و نمونه‌های شاهد به وسیله دستگاه تجزیه گرمایی مکانیکی - دینامیکی (DMTA) مدل (Polymer Laboratories) مطالعه و مقایسه شده‌اند. نمونه‌ها در حالت خمشی تک پایه (single cantilever) در ۱/۱۰ و ۱۰ Hz و از دمای ۱۰۰- تا ۱۰۰+ C مرتعش شدند. برای هر نمونه ضریب ذخیره (storage modulus) و ضریب اتلاف (tanδ) بر مبنای دما



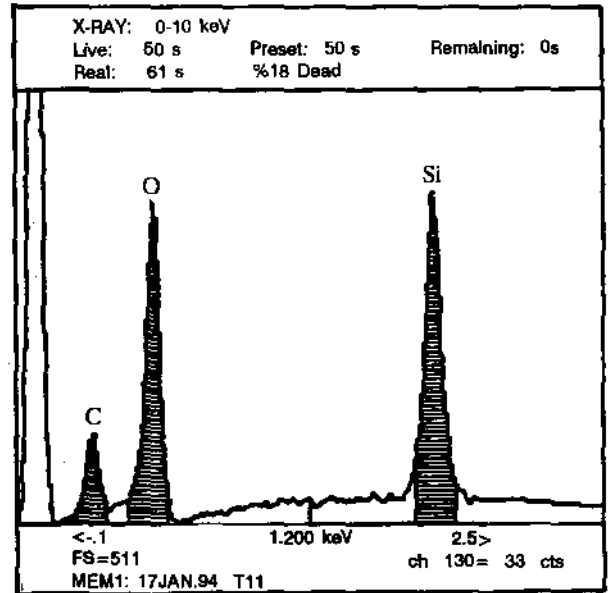
شکل ۵- تغییرات شدت جذب زیر قرمز پیوند Si-O-Si نمونه PDMS در طول موج 1011 cm^{-1} نسبت به تعداد ضربه‌های لیزر کربن دیوکسید.

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
CK	0.18	0.32	15	1046	844	2.18	34.74
OK	0.42	0.58	17	2485	1737	0.53	22.87
SIK	1.67	1.83	17	3327	2214	0.78	42.59

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
CK	0.18	0.32	15	932	505	2.18	27.00
OK	0.42	0.58	17	3124	2385	0.53	30.87
SIK	1.67	1.83	17	3746	2208	0.78	42.13



(ب)



(الف)

شکل ۶- تجزیه EDXA نمونه‌های PDMS: (الف) نمونه پرتودیده با سه ضربه پرتولیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید در طول موج $9/58 \mu\text{m}$ و (ب) نمونه شاهد.

پرتودیده افزایش می‌یابد و بعد از ۵ ضربه پرتولیزر این نسبت تقریباً ثابت باقی می‌ماند.

تجزیه EDXA و همچنین طیفهای ATR-FTIR نشان می‌دهند که واکنش بهبود خواص سطحی PDMS وقتی توسط لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید انجام می‌شود که طول موج پرتولیزر روی حداکثر طول موج جذب زیر قرمز PDMS تنظیم شده باشد.

معتقدیم که اصلاح سطح PDMS توسط لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید با برانگیختگی ارتعاشی پیوند Si-O-Si از طریق مکانیسم تفکیک چند فوتونی زیر قرمز (infrared multiphoton dissociation) انجام می‌شود [۱۹-۱۵، ۶]. برطبق این مکانیسم رادیکالهای تشکیل شده در اثر پرتودهی بالیزر ضربه‌ای به گروه (-CH₃) زنجیر PDMS منتقل می‌شود و این گروه در مراحل بعد و در اتمسفر اکسیژن به گروه‌های کربونیل و کربنات و گروه‌های اکسیژن دار دیگر، تبدیل می‌شود.

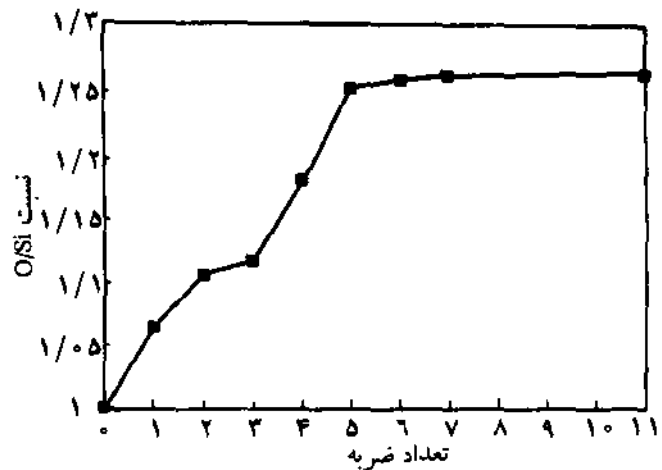
طرح احتمالی واکنش اکسایش سطح PDMS توسط پرتولیزر

در زیر نشان داده شده است:

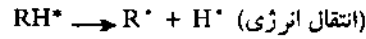
۱- مرحله آغازی



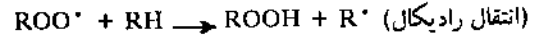
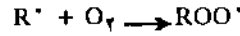
تعداد ضربه‌های لیزر نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل پیداست با افزایش تعداد ضربه‌ها، نسبت عناصر O/Si روی سطح نمونه‌ها



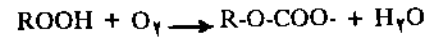
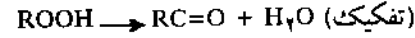
شکل ۷- تغییرات نسبت عناصر O/Si نمونه پرتودیده با افزایش تعداد ضربه‌های لیزر کربن دی‌اکسید در طول موج $9/58 \mu\text{m}$ (1.043cm^{-1}).



۲- مرحله انتشار



۳- مرحله پایانی

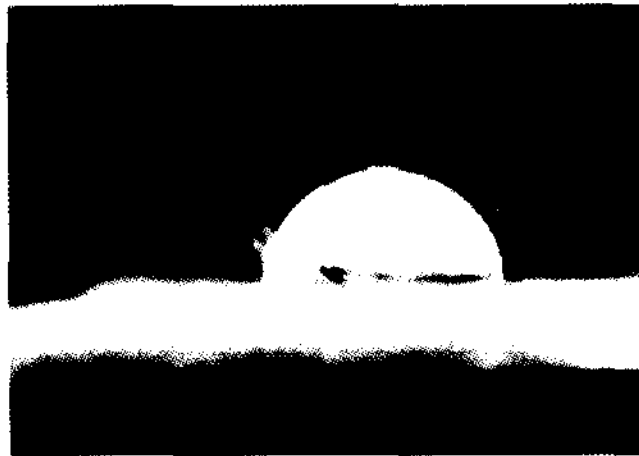


از میان واکنشهای اکسایش ممکن برای توضیح نتایج، احتمال انجام واکنشهای ۱، ۲، و ۳ توسط پرتولیزر روی سطح PDMS بیشتر است. با وجود این، به صراحت نمی‌توان گفت که واکنشهای بالا تنها واکنشهای ممکن اکسایش سطح است، زیرا شناسایی تمام واکنشها ممکن نیست.

برای مطالعه خواص مکانیکی توده پلیمر، نمونه‌های اصلاح شده PDMS با دستگاه تجزیه گرمایی مکانیکی - دینامیکی (DMTA) آزمایش شدند. تغییرات ضریب ذخیره E' و ضریب اتلاف $(\tan \delta)$ نسبت به دما برای نمونه‌های اصلاح شده و شاهد در شکل ۸ الف و ب به ترتیب نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود $\tan \delta_{max}$ و E' برای نمونه PDMS اصلاح شده (شکل ۸ الف) و شاهد (شکل ۸ ب) در ناحیه دمایی آزمایشها، یکسان است. E' و $\tan \delta$ هر دو ارتباط مستقیم به ساختار مکانیکی توده پلیمر دارند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد E' معرف شقی و $\tan \delta$ معرف خاصیت روان‌کشسانی الاستومر است. با توجه به شکل ۸ می‌توان نتیجه گرفت که علی‌رغم تغییر خواص در نواحی سطحی، ساختار توده پلیمر و در نهایت خواص مکانیکی نمونه‌های اصلاح شده توسط پرتولیزر نسبت به نمونه شاهد تغییر

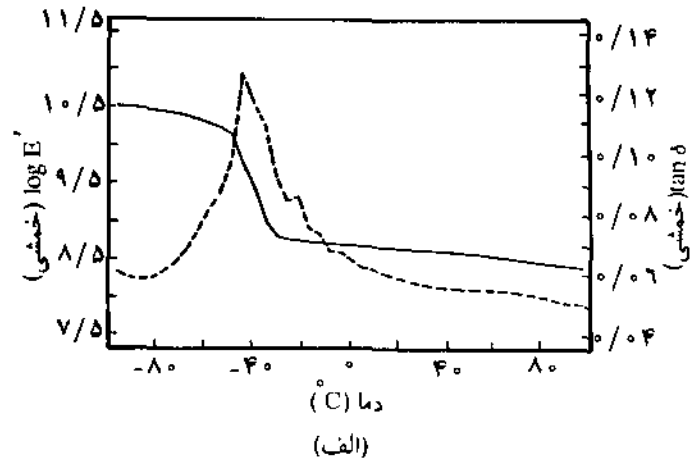
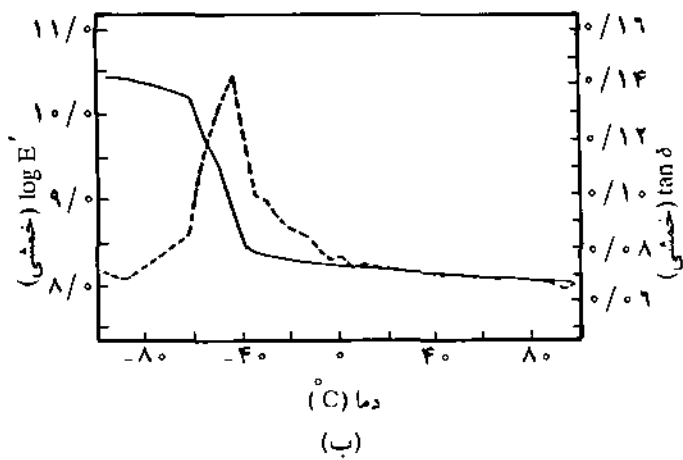


(الف)



(ب)

شکل ۹- زاویه تماس قطره آب با سطح PDMS (الف) نمونه پرتودیده با سه ضربه لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید در طول موج $9/58 \mu m$ و $(1043 cm^{-1})$ و (ب) نمونه شاهد.



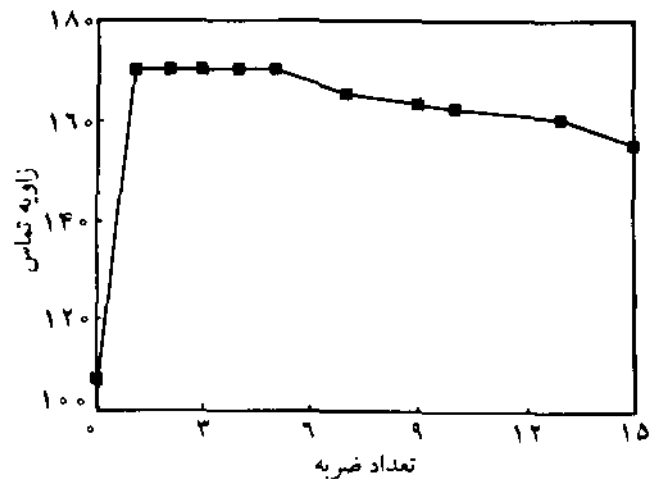
شکل ۸- تغییرات ضریب ذخیره (—) و ضریب اتلاف انرژی (---) برای PDMS (الف) نمونه پرتودیده با سه ضربه لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید در طول موج $9/58 \mu m$ و $(1043 cm^{-1})$ و (ب) نمونه شاهد.

نمی‌کند که از مزیت‌های روش لیزری نسبت به سایر روش‌هاست [۲]. تغییر آیزدایی نمونه اصلاح شده و شاهد در شکل ۹ الف و ب به ترتیب نشان داده شده است.

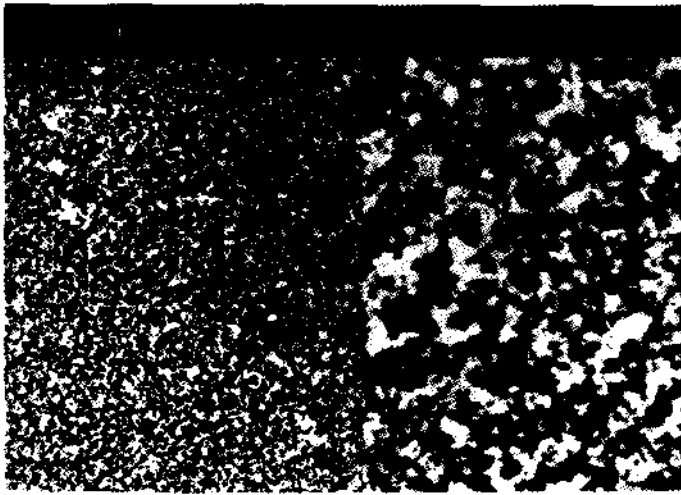
تغییرات زاویه تماس قطره آب نسبت به افزایش تعداد ضربه‌های پرتولیزر در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل پیداست، زاویه تماس قطره آب با سطح پلیمر با ازدیاد تعداد ضربه‌های پرتولیزر افزایش می‌یابد و پس از ۵ ضربه پرتولیزر این زاویه سیر نزولی پیدا می‌کند. از این آزمایش می‌توان نتیجه گرفت که خواص سطحی نمونه‌های PDMS پرتودیده نسبت به نمونه شاهد تغییر می‌کند و یک سطح ابرآزدا به دست می‌آید. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، علت آیزدایی سطح پلیمر شاید به دلیل حضور گروه‌های -O-COO- باشد که بار منفی دارند و در تماس قطره آب با اتم اکسیژن نوعی دافعه (repulsion) ایجاد می‌شود که مانع از پخش شدن قطره آب روی سطح پلیمر می‌گردد، هرچند که تداخل سطح نیز می‌تواند اثر زیادی بر آیزدایی آن داشته باشد [۲۰]. زنگ و سایر پژوهشگران گزارش کرده‌اند که نمونه پلیمر خون‌سازگار (پروتز عروقی) دارای گروه‌های -O-COO- در سطح پلیمر بوده و به شدت آیزداست [۲۱].

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی در شکل ۱۱ الف و ب نشان داده شده است. این تصویرها همگنی و یکنواختی تداخل یا حفره‌های ایجاد شده روی سطح نمونه‌های PDMS را توسط لیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید نشان می‌دهند. تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه شاهد نیز برای مقایسه در شکل ۱۱ ج ارائه شده است. پهنای حفره‌ها در محدوده $1\mu\text{m} - 0.5\mu\text{m}$ است.

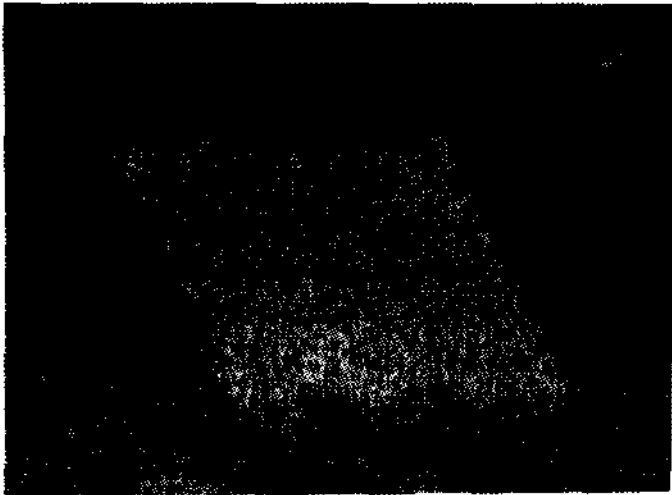
اتسوها تا و پژوهشگران دیگر گزارش کرده‌اند که وجود



شکل ۱۰ - تغییرات زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه‌های پرتودیده PDMS نسبت به تعداد ضربه‌های لیزر کربن دیوکسید در طول موج $9/58\mu\text{m}$ (1.043cm^{-1}).



(الف)



(ب)



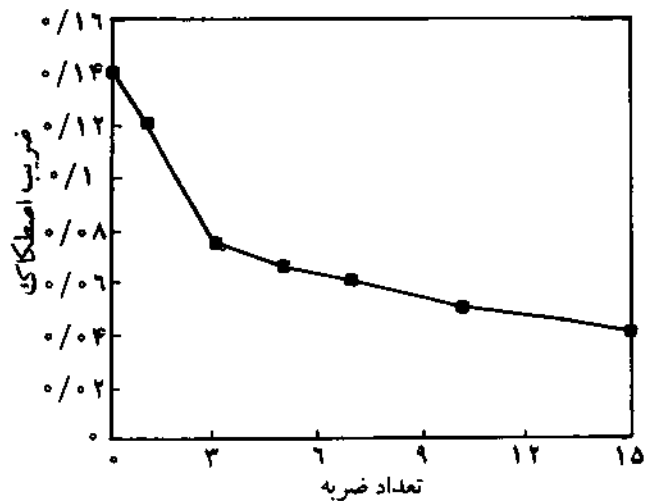
(ج)

شکل ۱۱ - تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی PDMS: (الف) نمونه پرتودیده با سه ضربه پرتولیزر کربن دیوکسید در طول موج $9/58\mu\text{m}$ (1.043cm^{-1}); (ب) نمایش یکنواختی خلل و فرج سطح نمونه پرتودیده و (ج) نمونه شاهد.

فوتونی انجام می‌شود. نمونه‌های پرتودیده، کاهش قابل توجهی در خاصیت آبرزایی نشان می‌دهند از جمله اینکه ضریب اصطکاک نمونه‌های اصلاح شده نسبت به نمونه شاهد نیز به شدت کاهش می‌یابد. همچنین مشخص شد که این تغییرات به تعداد ضربه‌های پرتولیزر بستگی دارند. ساختار توده پلیمر و همچنین خواص مکانیکی آن در اثر پرتودهی توسط لیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید تغییر نمی‌کند.

مراجع

- 1 Decker C. and Moussa K.; *Radiation Curing of Polymer Materials ACS Symposium Series*; Hoyle C.E. and Kinstle J.F (Ed.); **417**,446, 1990.
- 2 Mirzadeh H., Katbab A.A., Khorasani M.T. and Burford R.P.; *Die Angewandete Makromolekular Chemie.*; **15**,23, 1994.
- ۳- میرزاده حمید، کتاب علی‌اصغر، خراسانی محمدتقی، برفوردر ابرت، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال ششم، شماره ۱، صفحه ۴، اردیبهشت ۱۳۷۲.
- ۴- میرزاده حمید، کتاب علی‌اصغر، خراسانی محمدتقی، برفوردر ابرت، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال هفتم، شماره ۳، صفحه ۱۶۰، آبان ۱۳۷۳.
- 5 Sadhir R.K., Smith G.D.B. and Castle P.M.; *Biomaterials*; **30**,589, 1992.
- 6 Mirzadeh H., Khorasani M.T., Katbab A.A., Burford R.P., Soheili Z., Golestani A. and Goliaei B.; *Biomaterials*; 16,4,1995.
- 7 Pascal P., Napper D.H., Gilbert R.G., Piton M.C. and Winnik M.A.; *Macromolecules*; **23**, 5116, 1990.
- 8 Morton M.; *Rubber Technology*; Third ed., 375, Reinhold, New York, 1987.
- 9 Brydson J.A.; *Rubber Chemistry*; Third ed., Applied Science, London, 396-406, 1978.
- 10 Park J.B. and Lakes R.S.; *Biomaterials, An Introduction*; Second ed., 2-3, 158-159, Plenum Press, New York, 1992.
- 11 Neu T.R., Vander Mel H.C., Busscher H.J., Dijk F. and Verkerke G.J.; *Biomaterials*; **14**,459, 1993.
- and Horbett T.A. (Eds.), Plenum Press, New York, 135-147, 1984.
- 13 Ranter B.D., Hoffman A.S., Hanson S.R., Harker L.A. and



شکل ۱۲- تغییرات ضریب اصطکاک نمونه PDMS پرتودیده نسبت به تعداد ضربه‌های لیزر کربن دیوکسید.

تخلخل روی سطح پلیمر و همچنین خاصیت آبرزایی، از عوامل مهم موثر بر خون و بافت‌سازگاری سطوح پلیمری است [۱۲، ۲۲، ۲۳]. در گزارش دیگری نتایج بررسی خون‌سازگاری نمونه‌ها منتشر خواهد شد. موضوع جالب توجه دیگر این است که وقتی سطح PDMS توسط لیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید پرتودهی می‌شود، سطح نمونه بسیار لغزنده می‌گردد که این خصوصیت با اندازه‌گیری ضریب اصطکاک نمایان می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، ضریب اصطکاک نمونه لاستیک PDMS شاهد در حدود ۰/۱۴ است. ولی، با انجام پرتودهی توسط لیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید این مقدار به شدت کاهش می‌یابد، به طوری که با پرتودهی ۱۵ ضربه پرتولیزر مقدار ضریب اصطکاک به ۰/۰۳۵ می‌رسد که نشان دهنده کاهش زیاد چسبندگی سطح الاستومر PDMS در اثر پرتودهی است. این ویژگی یعنی کاهش چسبندگی برای پروتزهای خونی بسیار ضروری است.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهند که به وسیله پرتولیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید می‌توان ساختار سطحی PDMS را بدون استفاده از حساس‌کننده‌های نوری اصلاح کرد. سطوح اصلاح شده دارای حفره‌های همگن و یکنواخت در حدود چند صد نانومتر است. سطح الاستومر PDMS وقتی به وسیله پرتولیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید اصلاح می‌شود که طول موج لیزر منطبق بر حداکثر جذب IR این پلیمر باشد. ما معتقدیم که اصلاح سطح PDMS توسط لیزر ضربه‌ای کربن دیوکسید با برانگیختگی ارتعاشی پیوند Si-O-Si از راه مکانیسم شکست چند

- 19 Wodtke A.M., Hinsta E.J. and Lee Y.T.; *J.Phys. Chem.*; **90**,3549, 1986.
- 20 Schmidt J.A. and Andreas Von Recum F.; *Biomaterials*; **13**, 1059, 1992.
- 21 Zhang Z., King M.W., Guidoin R., Therrien M., Pezolet M., Adont A., Ukpabi P. and Helene M.; *Biomaterials*; **15**, 483, 1994.
- 22 Otsuhata K., Razzak M.T., Casranares R.L., Tabata Y., Ohashi F. and Takeuchi A.; *Radiat. Phys. Chem.*; **25**,537, 1985.
- 23 Mathew J., Liu S.Q. and Kodaman M.; *Biomaterials*; **13**, 1051, 1992.
- Wiffen J.D.; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*; **66**, 363, 1979.
- 14 Coleman D.L., Gregonis D.E. and Andrade J.A.; *J. Biomed. Mater. Res.*; **16**,38,1982.
- 15 Zhao Y., Hinsta E.J. and Lee Y.T.; *J. Phys. Chem.*; **88**, 801, 1988.
- 16 Hinsta E.J., Wodtke A.M. and Lee Y.T.; *J. Phys. Chem.*; **92**, 5387, 1988.
- 17 Pola J., Beckers H. and Burger H.; *Chem. Phys. Lett.*; **178**, 192, 1991.
- 18 Pola J., Vitek J., Polyakov Y.P., Guselnikov L.E., Matreycher P.M., Bashkirova S.A., Tlaskal J. and Mayer R.; *J. Appl. Organomet. Chem.*; **5**,56, 1991.