

لایه نشانی مواد آلی توسط پلاسمای مایکروویو

شکری، بابک^۱؛ خراسانی، محمد^۱؛ شریفیان، مهدی^۲؛ حافظ خیابانی، ندا^۲^۱گروه فیزیک دانشگاه شهیدبهشتی، اوین، تهران^۲پژوهشکده لیزر و پلاسما دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

چکیده

پلیمریزاسیون پلاسمایی یک روش مفید برای نشان دادن پلیمر بر روی سطوح ذرات و مواد است که خصوصیات آن به طور قابل توجهی متفاوت با ویژگی های ترکیبی پلیمرهای خطی یا ارتباط عرضی است. از بخار متیل متاکریلات / گاز آرگون در فشار پایین و توسط پلاسمای مایکروویو (MW) غیر تعادلی برای نشان دادن یک لایه فیلم پلیمری بر روی سطوح خارجی ذرات سیلیکا استفاده شده است. در این آزمایش یک طراحی ویژه برای ساختن راکتور به کار گرفتیم. علاوه بر این، ورود مونومرها به طور موفقیت آمیزی توسط انتقال ماده مونومر به درون محفظه توسط عبور جریان گاز از درون ظرف حاوی مونومر انجام شد. فیلم پلیمری پلاسمایی توسط طیف سنج تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR) شناسایی گردید.

Deposition of organic materials by microwave plasma

Shokri, Babak^{1,2}; Khorasani, Mohammad¹; Sharifian, Mehdi²; Hafez Khiabani, Neda²¹Physics Department, Shahid Beheshti University, Tehran²Laser and Plasma research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran

Abstract

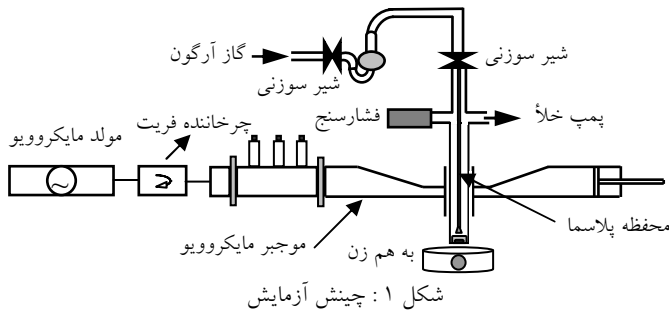
Plasma polymerization is a beneficial technique for polymer coating on the surfaces of particles and materials whose properties significantly differ from those of conventionally synthesized linear or cross-linked polymers. A methyl methacrylate/argon low pressure non-equilibrium microwave (MW) plasma was used to deposit a layer of polymer film on the outer surfaces of the silica particles. In this experiment we used a specific design for the fluidized bed reactor. Furthermore, entraining of the monomers into the reactor has been successfully set-up by purging of the monomer with carrier gas. The plasma-polymerized films were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR).

مقدمه

می شود [۲]، ولی روش های پلیمریزاسیون شیمیایی دیگر، جهت ایجاد پیوند عرضی نیاز به عامل پیوند دهنده دارند. به عبارت دیگر ذرات (با مقیاس میکرو و نانو) کاربردهای وسیعی در شاخه های مختلف صنعت مانند پرکردن مواد مرکب، نقاشی، بیوتکنولوژی و غیره دارند [۳-۴]. اصلاح سطح ذرات یکی از ابزار کلیدی است که جامعه فن آوری در قرن ۲۱ رابه پیش می برد. این بخش که بطور منحصر به فرد و علمی در حال رشد سریع است، بر روی ویژگی های سطح ذرات متمرکز می باشد [۵-۸]. اصلاح سطح برای گسترش کارایی ذرات توسط نشان دادن فیلم های پلیمری پلاسمایی، یک فن آوری رایج در حال رشد است [۹].

همان طور که می دانیم پلیمریزاسیون پلاسمایی به عنوان یک روش اصلاح سطح مواد در صنعت و بیوپزشکی از اهمیت فراوانی برخوردار می باشد. در پلیمریزاسیون پلاسمایی، تبدیل مولکول های سبک (مونومرها)، به مولکول های سنگین (پلیمرها)، به کمک ذرات پراثری پلاسما مانند الکترون ها، یون ها و رادیکال ها امکان پذیر است. پلیمریزاسیون پلاسمایی از لحاظ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوت از پلیمریزاسیون مرسوم شامل رادیکال ها و یون هاست، حتی اگر مونومرهای مشابه در هر دو پلیمریزاسیون به کار گرفته شده باشد [۱]. روش های شیمیایی به زمان بیشتری نسبت به روش های پلاسمایی نیاز دارد. پلیمریزاسیون پلاسمایی سبب ایجاد پیوندهای عرضی، بدون استفاده عامل پیوند دهنده،

انضمام موجبر سطحی (Sairem, GMP 03 KED)، محفظه خلأ از جنس شیشه کوارتز، پمپ روتاری (Edwards)، فشارسنج پیرانی و شیرهای سوزنی، می‌باشد. تصویر چینش آزمایش در شکل ۱ آمده است.

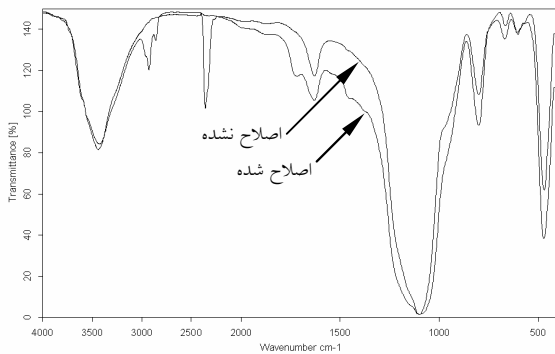


مولد میکروویو توسط چرخاننده فریت به بار متصل شده است. سپس امواج میکروویو به واسطه تنظیم کردن مقاومت ظاهری در امتداد موجبر به صورت امواج سطحی منتشر می‌شوند. برای دست یابی به شدت بالای میدان الکتریکی، از دو لوله فلزی کوتاه (ارتفاع ۲۰ سانتیمتر و قطر داخلی ۵ سانتیمتر) استفاده شده است که توسط ورود و خروج آب خنک می‌شوند. مولد میکروویو به طور شاخص برای کاربردهای پلاسمائی (حکاک، کندوپاش، منبع یون، تخلیه الکتریکی، لایه‌نشانی الماس، اصلاح سطح، پلیمریزاسیون پلاسمائی...)، صنعتی، پزشکی و کاربردهای علمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. به علاوه توان خالص روی بار (تخلیه پلاسمائی) توسط توان فرودی و بازتابی آشکارساز معین می‌شود. برای کاهش توان بازتابی از تطبیق امپدانس به کمک میله های تنظیم کننده استفاده می‌کنیم. تخلیه در محفظه خلأ (ساخته شده توسط آزمایشگر) ایجاد می‌گردد. راکتور پلاسمائی، شامل ستونی از جنس کوارتز به ارتفاع ۶۰ سانتیمتر و قطر داخلی ۵ سانتیمتر می‌باشد. این راکتور دارای قابلیت اصلاح سطحی ذرات زیرلایه است. پودرهای سیلیکاژل با قطر میانگین ذره‌ای ۵ میکرومتر به عنوان نمونه جهت اصلاح پلاسمائی مورد استفاده قرار گرفته است. ذرات خالص به طور شدید در پایین راکتور توسط به همزن مغناطیسی (شکل ۱) به هم زده می‌شوند تا سطح آنها تازه شده و در مجاورت پلاسما برای لایه نشانی سطحی یکنواخت قرار گیرند. از یک میله مغناطیسی

پروسه اصلاح سطح توسط پلاسما سرد برای اولین بار در سال ۱۹۶۰ توسعه یافت [۳-۴]. به علاوه، هنگامی که شرایط محیط پلاسما بهینه باشد، تخلخل می‌تواند بدون تغییر باقی بماند. این نکته مهم در موقعیت حاضر است، زیرا تخلخل در ذرات برای رشد سلول در ساختار داخلی ضروری است [۱۱]. این فرایند فقط خصوصیات سطحی و نه ویژگی‌های حجمی ماده را تغییر می‌دهد. فن‌آوری پلاسما یک پروسه در دمای اتاق و سازگار با محیط زیست است که مصرف انرژی را کاهش می‌دهد و غیره [۱۲]. فعالیت‌های بسیاری درباره کاربرد و جنبه عملی اکریلات و متاکریلات برای جدا کردن کروماتوگرافیک مواد شیمیایی وجود دارد [۱۳-۱۵]. پلیمریزاسیون پلاسمائی می‌تواند به عنوان یک روش جالب برای نشان دادن مواد مطلوب بر روی صفحات ذره سیلیکاژل به جای روش های مرسوم به کار رود. در تحقیق فوق ما می‌خواهیم این هدف را برای آماده کردن ذرات سیلیکاژل کاربردی مطلوب، آزمایش کنیم. روش تخلیه میکروویو با فرکانس ۲/۴۵ گیگا هرتز برای شکل دادن گروه‌های رادیکالی بر روی سطح ذرات سیلیکاژل به کار گرفته می‌شود و سپس متیل متاکریلات ($C_3H_6O_2$) بر روی آن پیوند داده می‌شود. باید به این نکته توجه شود که پلاسما میکروویو نسبت به منابع پلاسمائی دیگر دارای انرژی میانگین الکترون و چگالی انرژی بالاتر است. این پلاسما می‌تواند در گستره بزرگی از فشارها و سرعت‌های شارش گاز به مورد استفاده قرار بگیرد. مزیت کاربری آسان و راکتور بدون الکتروود که از خوردگی الکتروود و آلودگی جلوگیری می‌کند سبب می‌شود که روش پلاسما میکروویو نسبت به منابع دیگر پلاسمائی روش برتری باشد. پس از اصلاح با پلاسما میکروویو، از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) جهت شناسایی ذرات نشانده شده، استفاده شده است. آزمایش‌های FTIR با طیف سنج مادون قرمز (Karlsruhe) Bruker Tensor 27، انجام شده است.

روش آزمایش

تجهیزات آزمایشی به کار رفته برای لایه‌نشانی پلیمری به طور عمده شامل یک مولد میکروویو (۲/۴۵ گیگاهرتز و ۳۰۰-۳ وات) به



شکل ۳: نمودار طیف مادون قرمز ذرات اصلاح شده و نشده

باند های جذبی مربوط به پیوندهای شیمیایی برای حالت اصلاح شده در مقایسه با حالت اصلاح نشده، در جدول ۱ فهرست شده است.

جدول ۱. باندهای جذبی طیف سنج مادون قرمز فیلمهای پلیمری متیل متاکریلات

مربوط به پیوند	باند جذبی (cm ⁻¹)
کششی O-H	۳۵۰۰
کششی نامتقارن CH ₂	۲۹۲۵
کششی متقارن CH ₃	۲۸۵۸
خمشی CH ₂	۱۴۲۶
کششی گروههای استری C=O	۱۷۲۸
ارتعاشی کششی Si-O-Si	۹۶۹

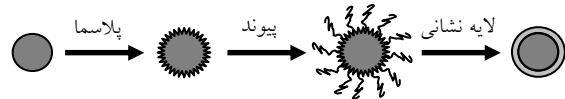
نتیجه گیری

به طور خلاصه، در این تحقیق فیلم متاکریلات بر روی ذرات سیلیکاژل توسط سیستم پلیمریزاسیون پلاسمای میکروویو نشانده شده است. پوشش دهی به طور تقریب در تمام ابعاد ذره یکنواخت است. چنین مشخصه‌هایی از پوشش دهی در ایجاد ساختارهای منحصر به فرد نانو و میکرو، در ایجاد خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و پزشکی و در روش‌های ترکیبی بدیع و پیشگام، ضروری است. پوشش های پلیمری اضافه شده توسط پلاسمای بر روی سطح پودر می‌تواند سبب کاهش به هم چسبیدگی نیز گردد.

برای به هم زدن ذرات استفاده شده است. ورود مونومرها از ظرف حاوی مونومر به درون محفظه پلیمریزاسیون پلاسمائی توسط عبور جریان گاز از درون مایع و ایجاد حباب انجام می‌شود. وارد شدن گاز و مونومر توسط دو شیر سوزنی هنگامی که فشار محفظه با فشار سنج پیرانی نشان داده می‌شود، کنترل می‌گردد. پارامتر اصلی محل ورودی گاز واکنش کننده در راکتور است. قبل از اصلاح پلاسمائی و ورود گاز و بخارهای مونومر به محفظه راکتور، فشار پایه درون راکتور به کمتر از ۱۰^{-۲} میلی‌بار می‌رسد. از جریان گاز آرگون و بخار مونومر برای به بالا پرتاب کردن ذرات استفاده می‌شود. در حین آزمایش‌ها، فشار و توان تخلیه به ترتیب در ۲ میلی‌بار و ۱۰۰ وات ثابت نگه داشته شد. شارش گاز محفظه، به گونه‌ای بود که فشار داخل راکتور در زمانی که ظرف محتوی مونومر خالی بود، ۰/۸ میلی‌بار باشد. زمان اصلاح پلاسمائی ۳۰ دقیقه بود.

نتایج و بحث

مکانیسم واکنش می‌تواند این گونه توصیف شود: (شکل ۲ را ببینید).



شکل ۲: مکانیسم واکنش پلیمریزاسیون

پلاسمای به سطح ذرات سیلیکاژل برخورد می‌کند و سطوح آن‌ها را فعال می‌کند. سپس تعدادی رادیکال بر روی سطح آن تشکیل می‌شود. هنگامی که رادیکال‌ها با مونومرهای متیل متاکریلات واکنش می‌دهند، پلیمر متیل متاکریلات، بر روی سطوح ذرات سیلیکاژل پیوند می‌خورد.

برای آنالیز فیلم‌های پوشش داده شده، آزمایش طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، بر روی ذرات پوشش دهی شده انجام گرفت، که در شکل ۳ نشان داده شده است.

منابع

- [۱] P.K. Chu, J.Y. Chen, L.P. Wang, and N. Huang, *Materials Science and Engineering*, (2002), R **36**, 143.
- [۲] M. Ohno, K. Ohno, and Junkichi Sohma, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, (1987), **25**, 1273.
- [۳] F. Bretagnol, M. Tatoulian, F. Arefi Khonsari, G. Lorang, and J. Amouroux, *Reactive and Functional Polymers* (2004), **61**, 221
- [۴] J. Pichal, J. Koller, L. Aubrecht, T. Vatuna, P. Spatenka, and J. Wiener, *Czech. J. Phys.* (2004), **54**, 828.
- [۵] P. He, D. Shi, J. Lian, L. M. Wang, Rodney C. Ewing, W. V. Ooij, W. Z. Li, and Z. F. Ren, *Appl. Phys.* (2005), *Lett* **86**, 043107.
- [۶] R. W. Siegel, *Nanostruct. Mater.* (1993), **3**, 1.
- [۷] C. D. Stucky and J. E. MacDougall, *Science*, (1990), **247**, 669.
- [۸] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* (1995), **6**, 3.
- [۹] J. G. Calderon, A. Harsch, G. W. Gross, and R. B. Timmons, *J. Biomed. Mater. Res.* (1998), **42**, 597.
- [۱۰] Yasuda H. *Plasma Polymerization*. Boston: Academic Press (1985).
- [۱۱] M. L. Steen, W. C. Flory, N. E. Capps, and E. R. Fisher, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 2749.
- [۱۲] D. Shi, P. He, Jie Lian, Lumin Wang, and Wim J. van Ooij, *J. Mater.* (2002), *Res*, **17**, 2555.
- [۱۳] X. Shu, L. Chen, B. Yang, Y. Guan, *Journal of Chromatography A*, (2004), **1052**, 205.
- [۱۴] T. Caykaraa, S. Sirin Alaslana, M. Gurub, H. Bodugozc, and O. Guvenc, *Radiation Physics and Chemistry*, article in press.
- [۱۵] Zh. Jiang, N. W. Smith, P. D. Ferguson, and M. R. Taylor, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, (2007), **70**, 39.