

УДК 539.612: 678.01

© А. О. Поздняков, А. А. Евстапов, И. В. Лишевич

МИКРОФЛЮИДНЫЕ УСТРОЙСТВА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Применение композитных материалов при изготовлении микрофлюидных устройств позволяет получить функциональные элементы (каналы, реакторы, мембраны, фильтры и т. п.), обладающие заданными свойствами. В работе обсуждается вариант внедрения в полимерные материалы наноразмерных наполнителей как способ создания композитов, наиболее подходящих для получения микроструктур методом лазерной абляции.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы относительно недороги по сравнению с кремнием, стеклом, кварцем и позволяют создавать сложные конструкции для микрофлюидных устройств (многослойные, трехмерные, гибридные и т. п.), которые могут успешно использоваться для решения широкого круга задач, в том числе и в аналитической химии, и в биохимии [1–3]. На рис. 1 приведена возможная схема сборки подобного устройства с использованием технологии склеивания слоев с микроканалами. В этом случае целесообразно формирование в многослойной конструкции сквозных соединительных отверстий. Внедрение в полимерные материалы различного рода добавок и наполнителей позволяет изменять их тепло- и электропроводность, гидрофобность/гидрофильность, электропроводность, транспортные и прочие свойства, создавая возможность для изготовления функциональных элементов и структур (термокамер, мембран, проводящих дорожек и каналов). Кроме того, путем внедрения добавок и наполнителей можно получать материалы с заданными оптическими свойствами, что может использоваться при формировании микроструктур в этих материалах оптическими методами, в частности с помощью лазерных технологий. Относительно недорогим и оперативным способом формирования каналов и отверстий является метод лазерной абляции (ЛА) с использованием инфракрасных лазеров [4, 5]. Важной задачей для физического материаловедения и приборостроения, связанной с изготовлением подобных устройств, становится выбор полимерного материала, подходящего для их быстрого изготовления.

МЕТОД ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

При использовании метода ЛА формирование канала в полимере осуществляется сканированием

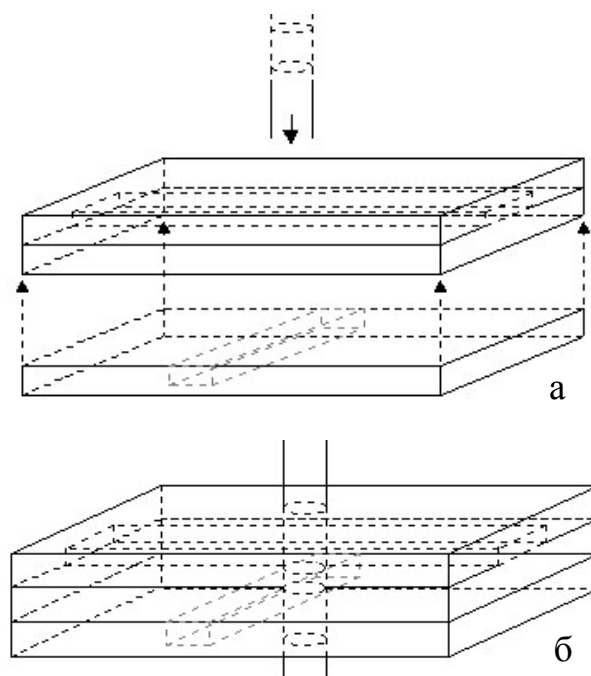


Рис. 1. Этапы сборки многослойного (трехслойного) чипа

лазерного луча с заданной скоростью по поверхности полимера в соответствии со схемой, показанной на рис. 2. При плотности энергии в луче E , превышающей некоторую пороговую плотность энергии ε , начинается удаление материала облучаемой подложки. Величина ε определяется термодинамическими свойствами выбранного полимера. Край канала представляет собой ту область облучаемой поверхности полимера, в которой пороговая плотность энергии и плотность энергии лазерного луча соизмеримы. Внутри и вне канала наблюдаются соответственно условия $E > \varepsilon$ и $E < \varepsilon$. Для известного характера распределения интенсивности луча, скорости его перемещения V и экс-

периментально измеренного значения ширины канала d (см. рис. 2) можно с достаточной точностью определить величину ε . Простота экспериментального сопоставления этой величины для разных полимеров, лимитируемая точностью фокусировки луча и точностью определения ширины канала, является важным достоинством методики в плане сравнительного изучения термостабильности полимерных систем и выбора полимерного материала.

В областях облучаемого полимера, в которых соблюдается условие $E > \varepsilon$ (т. е. внутри канала), происходят сложные процессы термического разложения полимера, в конечном итоге определяющие глубину канала h (рис. 2). Важно учитывать, что процессы карбонизации полимера при абляции могут существенным образом менять его тепло- и электропроводящие свойства [6]. В областях, в которых соблюдается условие $E < \varepsilon$ (т. е. вне канала), происходящие в полимере процессы главным образом определяются тепловыми свойствами полимера, например наличием у полимера температур размягчения и их значениями.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Можно предполагать, что свойства матрицы будут меняться при введении в нее таких наноразмерных наполнителей, как фуллерены и нанотрубки. Как известно, эти наполнители могут существенным образом модифицировать фотофизические, механические и прочие свойства полимеров [7–9]. Среди особенностей молекул фуллерена, которые определяют возможности оптимизации свойств полимеров важно отметить: 1) нанометровый размер молекул фуллерена (молекулярный диаметр фуллерена a составляет величину около 1 нм), 2) характерное для молекул фуллерена высокое значение сродства к электрону (2.7 эВ для C_{60}), 3) сопоставимость величины локальной флуктуации свободного объема в некоторых по-

лимерах с объемом молекулы фуллерена. При допущении возможности молекулярной дисперсии молекул фуллерена в полимерной матрице нанометровый размер молекулы фуллерена предполагает высокие значения удельной поверхности этого наполнителя (для сферических частиц $S_{уд} = 6/a$), достигающие величины около 10^8 см^{-1} , высокие значения объемной плотности и низкие величины межмолекулярных расстояний (несколько нанометров при концентрации молекул C_{60} в матрице ~ 1 масс. %). Таким образом, в случае достижения молекулярной дисперсии фуллерена в матрице возможна эффективная реализация непосредственных молекулярных контактов макромолекул матрицы с молекулами фуллерена, т. е. наиболее полная реализация воздействия электронно-акцепторных свойств этих молекул на термические и фотофизические свойства композита. Реализация молекулярной дисперсии фуллерена в матрице представляет собой непростую материаловедческую задачу.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Поскольку в методе лазерной абляции происходит термическое и фотохимическое воздействие на полимер, актуальным становится изучение механизмов термических превращений полимера под действием лазерного облучения [10, 11]. Важно отметить, что при воздействии лазера реализуется быстрый разогрев подложки. Моделирование эффекта температурного воздействия на полимер с помощью метода "вспышки" в сочетании с масс-спектрометрической регистрацией продуктов термодеструкции полимера — важный этап изучения механизмов ЛА полимеров. Проводимые нами исследования показывают, что температурное поведение композита полимер—фуллерен существенным образом определяется структурным состоянием фуллерена в матрице, типом взаимодействия макромолекула—фуллерен, скоростью нагревания образца и другими параметрами [12, 13].

В качестве практически важных примеров рассмотрим спектры термодесорбции фуллерена C_{60} и продуктов терморазложения матриц, полученные при быстром нагревании в вакууме перспективных для микрофлюидных приложений композиционных покрытий полиимид (ПИ/ C_{60}) (рис. 3, а) и полиметилметакрилат (ПММА/ C_{60}) (рис. 3, б). Из рис. 3, а видно, что десорбция фуллерена из композиционных пленок ПИ/ C_{60} имеет две разрешенные стадии (зависимость 2), которые наблюдаются при температурах, меньших температур терморазложения ПИ-матрицы. Кинетика термического разложения матрицы регистрируется высокотемпературной стадией зависимости полного ионного тока (зависимость 1). Естественно полагать,

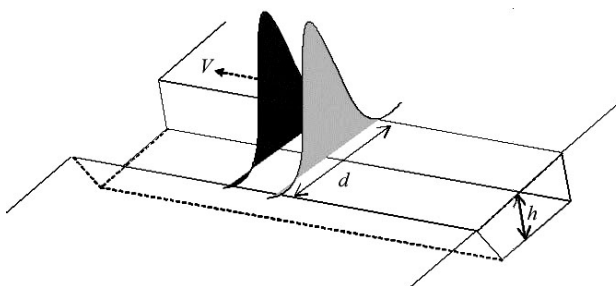


Рис. 2. Формирование канала лазерным лучом, имеющим гауссово распределение интенсивности. Стрелкой указано направление перемещения луча со скоростью V

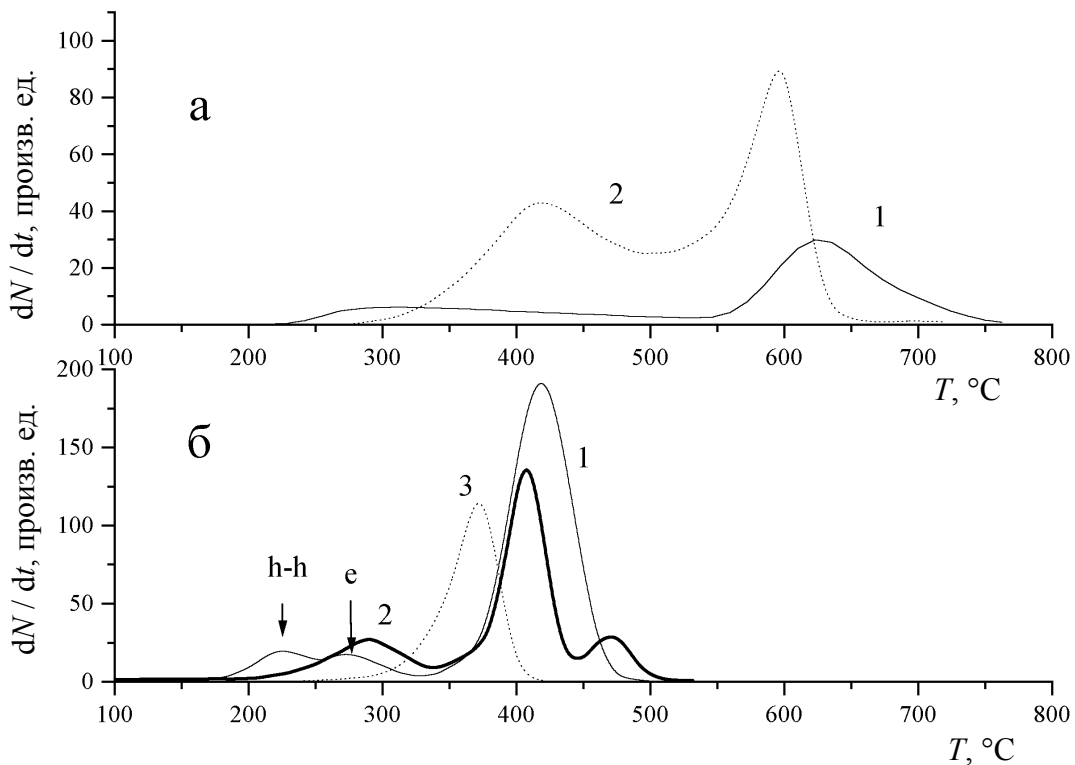


Рис. 3. Спектры термодесорбции при нагревании в вакууме.

а — композиционное покрытие ПИ/ C_{60} : 1 — скорость десорбции всех летучих продуктов из образца; 2 — скорость десорбции C_{60} . Концентрация C_{60} ~ 2 масс. %, скорость нагревания ~ $80\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{c}^{-1}$.

б — покрытия ПММА и ПММА/ C_{60} : 1 — скорость десорбции мономера ММА при нагревании чистого ПММА; 2 — скорость десорбции мономера ММА при нагревании композиционного покрытия ПММА/ C_{60} ; 3 — скорость десорбции C_{60} из композиционного покрытия ПММА/ C_{60} . Концентрация C_{60} ~ 2 масс. %, скорость нагревания ~ $80\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{c}^{-1}$.

что менее высокотемпературная стадия десорбции фуллерена соответствует выходу из матрицы молекул, находящихся в матрице в наиболее диспергированном состоянии. Как было показано в работе [14], присутствие молекул фуллерена в матрице меняет реакцию композита ПИ/ C_{60} на лазерный луч по сравнению с чистым полимером, что выражается в повышении порога абляции композита (ε ~ $2.3\text{ Дж}/\text{см}^2$ и ~ $4\text{ Дж}/\text{см}^2$ для соответственно чистого ПИ и композита).

Термодесорбционные зависимости, полученные для систем на основе ПММА (ПММА получен методом радикальной полимеризации, M_n ~ 10^6), указывают на изменение кинетики выделения мономера ММА при нагревании композита ПММА/ C_{60} (зависимость 2) по сравнению с чистым ПММА (зависимость 1). Обращает на себя

внимание перераспределение интенсивности низкотемпературных стадий выхода ММА, относимых к деструкции, инициированной по местам присоединения мономеров типа голова-к-голове (h-h, температура максимума T^{\max} ~ $220\text{ }^{\circ}\text{C}$) и по конечным группам (e, T^{\max} ~ $260\text{ }^{\circ}\text{C}$) [15], некоторое снижение T^{\max} стадии выделения ММА, относимой к разрывам цепи по закону случая (~ $390\text{ }^{\circ}\text{C}$) и возникновение высокотемпературной стадии при T^{\max} ~ $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ для фуллеренсодержащего ПММА по сравнению с чистым ПММА. Отметим, что фуллерен сохраняется в образце вплоть до температуры начала разложения цепей по закону случая (T^{\max} ~ $390\text{ }^{\circ}\text{C}$), поскольку де-

сорбция фуллерена завершается при температурах выше ~ 400 °С (зависимость 3, рис. 3, б). Одностадийность зависимости 3 и ее расположение в сравнительно низкотемпературной области могут свидетельствовать о высокой степени дисперсности фуллерена C_{60} в ПММА [16]. Таким образом, механизм термического разложения ПММА в присутствии фуллерена претерпевает существенные изменения по сравнению со случаем чистого ПММА, что необходимо учитывать на практике при оптимизации условий ЛА и приготовления композитов.

Еще раз отметим, что, поскольку метод ЛА представляет собой подход, сочетающий термическое и фотохимическое воздействия на подложку, изучение комплекса обсужденных в статье вопросов является важной составляющей в разработке методов формирования каналов в микрофлюидных чипах.

Благодарности. Авторы выражают благодарность программе ОФН РАН "Новые материалы и структуры": проект "Механизмы формирования и свойства мембран, изготовленных из полимер-фуллереновых композиций" и РФФИ (грант № 03-01-39003 GFEN_a) за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spaks D. et al. Lam-on-a-Chip System for Measuring Fluid Density and Chemical Concentration // Proceedings of μ TAS 2003 Seventh International Conference on Micro Total Analysis Systems "Micro total analysis system 2003" / Eds.: M. Allen Northrup, Klavs F. Jensen, D. Jed Harrison. Squaw Valley, California, USA, October 5–9, 2003. V. 1 & 2. CD.
2. Oosterbroek, R.E., Van Den Berg A. Lab-on-a-Chip: Miniaturized Systems for (Bio) Chemical Analysis and Synthesis. Elsevier Science, 2003. 450 p.
3. Rotting O., Ropke W., Becker H. and Gartner C. Polymer Microfabrication Technologies // Microsyst. Technol. 2002. N 8. P. 32–36.
4. Madou M.J. Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturisation, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, 2002. 752 p.
5. Snakenborg D., Klank H. and Kutter J.P. Microstructure Fabrication with a CO_2 Laser System // J. Micromech. Microeng. 2004. N 14. P. 182–189.
6. Walther H.G. et al. Probing Thermal Conductivity Variations in Excimer Laser Irradiated Polyimide Foils // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 7540–7543
7. Ong P.P. et al. Laser Desorption Mass-spectrometric Study of Fullerene Coalescence and Aggregation in Reactive and Non-reactive Polymer Films // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58, N 12. P. 2051–2056.
8. Cai H., Yan F.Y., Xue Q.J. Investigation of Tribological Properties of Polyimide/Carbon Nanotube Nanocomposites // Materials science and engineering, A, Structural materials properties microstructure and processing. 2004. V. 364 (1-2), N 15. P. 94–100.
9. Pozdnyakov A.O., Kudryavtsev V.V., Friedrich K. Sliding Wear of Polyimide- C_{60} Composite Coatings // Wear. 2003. V. 254. P. 501.
10. Колонтаров Л.И., Бекмухамедов А.Т. Сравнительное исследование лазерной и термической деструкции полимеров методом масс-спектрометрии // Высокомолекулярные соединения. 1991. Т. 33(А), № 9. С. 1986–1991.
11. Новиков Н.П., Холодилов А.А. Разрушение термопластиков под воздействием мощных тепловых потоков // Механика полимеров. 1971. № 1. С. 122–130.
12. Pozdnyakov A.O., Baskin B.L., Pozdnyakov O.F. Fullerene C_{60} Diffusion in Thin Layers of Amorphous Polymers: Polystyrene and Poly(α -methylstyrene) // Tech. Phys. Lett. 2004. V. 30, N 10. P. 839–842.
13. Pozdnyakov A.O., Ginzburg B.M., Maricheva T.A., et al. Thermally Stimulated Desorption of C_{60} and C_{70} Fullerenes from Rigid-Chain Polyimide Films // Phys. of the Sol. State. 2004. V. 46, N 7. P. 1371–1375.
14. Евстратов А.А., Поздняков А.О., Горный С.Г., Юдин К.В. Формирование края микроразмерного канала в полиимидах методом лазерной абляции // Письма в ЖТФ. 2005. В печати.
15. Lomakin S.M., Zaikov G.E. Pyrolysis and Carbonization of Cross-Linked PMMA // Intern. J. Polymeric. Mater. 1995. V. 27. P. 223–230.
16. Гинзбург Б.М. и др. Структура фуллерена C_{60} в матрице ПММА // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46, № 2. С. 295–303.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Поздняков А.О., Евстратов А.А.)

СПБ ГПУ, кафедра "Физика металлов и компьютерные технологии в металловедении" (Лишевич И.В.)

Материал поступил в редакцию 31.03.2005.

MICROFLUIDIC DEVICES IN VIEW OF THE POLYMERIC COMPOSITES TECHNOLOGY

A. O. Pozdnyakov, A. A. Evstrapov, I. V. Lishevich¹

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

¹St. Petersburg State Polytechnical University, Department of Physics of Metals and Computer Technology Application in Metal Science

Application of composite materials in microfluidic devices allows fabrication of functional elements (channels, reactors, membranes, filters, etc.) with specified properties. The paper presents a method of incorporation of nanoscale fillers into polymeric materials to prepare composites most suitable for obtaining microstructures by laser ablation.