

УДК 67.017 + 532.696

© Г. Е. Рудницкая, Т. А. Лукашенко, Я. С. Посмитная, А. Н. Тупик, А. А. Евстапов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ДЛЯ МИКРОФЛЮИДНЫХ ЧИПОВ

Одним из наиболее распространенных полимерных материалов, применяемых для создания микрофлюидных чипов, является полиметилметакрилат. Хотя этот полимер обладает требуемыми физико-химическими свойствами для решения многих прикладных задач в аналитической химии, медицине, биотехнологии, но его гидрофобность и отсутствие реакционно-способных групп на поверхности приводит к необходимости модификации. В работе представлены результаты исследований химических и физических методов обработки полиметилметакрилата с целью улучшения смачивания поверхности и создания условий для последующей организации функциональных групп.

Кл. сл.: полиметилметакрилат, модификация поверхности, микрофлюидный чип, гидролиз в кислой среде, плазменная обработка, ультрафиолетовое излучение, краевой угол

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие наметилась ярко выраженная тенденция использования в качестве материалов микрофлюидных устройств различных полимеров. Относительно невысокая стоимость полимерных материалов и процессов изготовления функциональных микроузлов структур в них при массовом производстве делает возможным создание недорогих микрофлюидных чипов для медицинской диагностики и биологических исследований. При изготовлении микрофлюидных устройств (чипов) применяются термопластичные (полиметилметакрилат, поликарбонат, полиимид и т. д.), терморезистивные (фоторезисты, фотоотверждаемые полимеры и др.) и эластомерные (полидиметилсилоксан) материалы [1]. Использование полимерных материалов упрощает процессы утилизации отработанных изделий. Для полимеров разработано множество доступных технологий формирования микроузлов [2, 3]. Выбранный метод изготовления для каждого полимера определяет минимальные размеры получаемых структур и аспектное соотношение (соотношение высоты (глубины) к ширине) микроузлов. Изделия из термопластичных полимеров обычно изготавливаются методом горячего тиснения, а из терморезистивных — методом литья. Некоторые методы (например, лазерная абляция) активно воздействуют на поверхность и приводят к изменению ее свойств, что необходимо учитывать при последующей обработке функциональных элементов микрофлюидного устройства.

Для полимерных материалов более простыми являются и способы герметизации каналов и реакторов. Обычно используются термическое связывание, склеивание полимерными композициями (в том числе и фото- или термоотверждаемыми клеями), ламинирование, герметизация скотчами и др.

К несомненным достоинствам полимеров следует отнести механическую прочность (особенно явно это выражено у термопластиков), высокую прозрачность в видимой и ближней УФ-области спектра, широкие возможности для модификации поверхностных свойств, хорошую биоустойчивость. Недостатками полимеров являются низкая теплопроводность, невысокая термическая устойчивость, низкая устойчивость к органическим растворителям и гидрофобность поверхности.

Выбор подходящего материала для микрофлюидного чипа и реализация требуемой методики анализа связаны с химией поверхности. Отсутствие на поверхности реакционноспособных функциональных групп является причиной низкой адгезии, что приводит к усложнению технологий герметизации чипа. Большинство доступных полимерных материалов обладает гидрофобными свойствами (плохо смачиваются водой и растворителями), характеризуется низкими значениями поверхностной энергии, что создает определенные трудности при заполнении растворами каналов и реакционных камер микрофлюидных чипов. Все это вызывает необходимость модификации поверхности полимеров для повышения ее гидрофильности [4]. Помимо этого, к общим задачам, решаемым при модификации поверхности, следует

отнести: блокирование неспецифического связывания белков, управление смачиванием поверхности, крепление (пришивка) к поверхности функциональных молекул [5] или полимерных слоев [6]. Модификация поверхностных свойств может быть достигнута различными способами: прививкой полимерных цепей на поверхности [7], химическим присоединением монослоев молекул [8] или физической адсорбцией молекул [9]. Модификация поверхности функциональных элементов в микрофлюидных устройствах является одним из важных этапов в процессе их изготовления, поэтому актуальными являются исследования, направленные на создание и совершенствование способов обработки поверхности материалов по таким критериям, как эффективность и длительность обработки, устойчивость приобретаемых свойств, трудоемкость процесса.

Для обработки поверхности полимерных материалов применяются физические и химические методы [10], а также разнообразные их сочетания. Химическая модификация поверхности предполагает химические превращения поверхностных функциональных групп, не затрагивающие основной объем [11]. Полимерным макромолекулам присущи все химические реакции, характерные для их низкомолекулярных аналогов. Поэтому при такой модификации используют известные химические реакции по функциональным группам или активным центрам в макромолекулах на поверхности полимера. Физические методы обычно связаны с применением лазерных излучений [12], различных видов плазмы [13–16], температурных воздействий [17], ионных пучков и т. д. Физические методы в некоторых случаях могут приводить к изменениям в химическом составе поверхности за счет удаления или добавления материала, а также проведения химических реакций (например, в плазме).

Плазменная обработка поверхности в газовой среде является широко распространенным способом обработки полимеров. При этом модификация поверхности полимера осуществляется под воздействием ионов с высокой энергией, химически активных частиц и фотонов, генерируемых при разряде. Наблюдаются процессы очистки поверхности, абляции, химической функционализации и др. Достижимые эффекты при плазменной обработке зависят от различных параметров, таких как вид плазмы (при постоянном токе, радиочастотная, микроволновая), плотность мощности разряда, давление, скорость потока газовой смеси в камере и время обработки. Плазменная обработка полимеров в среде инертных газов (например, He и Ar) эффективна для создания свободных радикалов и не добавляет новых химических функциональных групп из газовой фазы. Как правило, плазмен-

ная обработка в среде H_2O или O_2 используется для создания полярных функциональных групп, которые могут значительно увеличить свободную энергию поверхности полимера [13, 18]. Основное преимущество методов плазменной модификации поверхности связано с тем, что достигается однородная обработка поверхности, а глубина модифицируемого слоя составляет несколько нанометров.

Воздействие плазмы на поверхность полимера меняет его контактные свойства (смачивание, адгезию, способность к склеиванию и т. п.). Наиболее важным в практическом отношении результатом воздействия низкотемпературной плазмы на полимерные материалы является изменение их адгезионных характеристик [19]. Обычно, улучшение адгезионных свойств полимеров под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа.

При воздействии плазмы на полимерные материалы в качестве ее активных компонентов могут быть возбужденные атомы и молекулы, радикалы, электроны и ионы, ультрафиолетовое (УФ) излучение, вызывающие процессы

- "механического" воздействия на поверхность частицами с высокой энергией;
- взаимодействия с газом плазмы;
- травления (удаления слоя полимера);
- разрыва связей с образованием полярных групп;
- изменения состава поверхностного слоя;
- плазменной полимеризации (выращивания или осаждения на поверхности слоя),

и др.

Все вышперечисленные физико-химические процессы наблюдаются при плазмохимической модификации одновременно, в различных сочетаниях и зависят от условий и режимов плазменной обработки, а также от обрабатываемого материала.

Экспериментальным критерием оценки гидрофильных / гидрофобных свойств поверхности является величина краевого угла θ (угла смачивания). Основываясь на измерениях краевого угла для полярной и неполярной жидкостей, можно рассчитать величину поверхностной энергии. Одним из экспрессных и информативных способов измерения угла смачивания при исследовании поверхностных свойств твердых тел, а также поверхностных свойств жидкостей является метод лежащей капли [20]. Наличие тех или иных функциональных групп на поверхности после обработ-

ки может быть оценено методами ИК-спектроскопии, в частности присутствие групп $-\text{OH}$ в полиметилметакрилате можно обнаружить по характеристическому пику поглощения в области 3450 см^{-1} [21].

В настоящее время в микрофлюидике одним из востребованных материалов является органическое (акриловое) стекло — полиметилметакрилат (ПММА), который обладает подходящими для решения многих прикладных задач физическими (теплопроводность), механическими (прочность), технологическими (возможность применения различных видов обработки и методов изготовления микроструктур) и коммерческими (доступность и низкая стоимость) характеристиками. В данной работе представлены результаты исследований химических и физических методов обработки полиметилметакрилата с целью улучшения смачивания и, следовательно, гидрофильности поверхности. Это важно для повышения адгезионной способности ПММА, достижения качественного и надежного связывания составных частей микрофлюидного чипа, а также для облегчения заполнения каналов и реакторов рабочими растворами.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Полиметилметакрилат — один из видов полимеров эфиров метакриловой кислоты, в макромолекуле которого одна боковая метильная группа $-\text{CH}_3$ непосредственно связана с атомом углерода основной цепи. Вторая боковая метильная группа $-\text{CH}_3$ связана с тем же углеродным атомом основной цепи через атом кислорода в группе $-\text{COO}$, образуя боковую группу $-\text{COOCH}_3$.

Крупнейшим российским производителем акрилового стекла является ОАО "Дзержинское оргстекло" [22]. Из предлагаемого ассортимента были выбраны следующие марки ПММА:

— ТОСП (ГОСТ 17622-72, ТУ 2216-271-05757593-2001) — классический пластифицированный полимер эфира метакриловой кислоты, изготовленный методом полимеризации в блоке. Температура размягчения (T_p) — $95 \text{ }^\circ\text{C}$, температура формования — $150\text{--}170 \text{ }^\circ\text{C}$. Эта марка оргстекла выпускается уже длительное время, и его свойства достаточно хорошо изучены [22].

— ТОСН (ГОСТ 17622-72, ТУ 2216-271-05757593-2001) — непластифицированное блочное акриловое стекло с добавлением светостабилизатора. Материал имеет высокую стойкость к нагрузкам и термохимическому воздействию и не предназначен для обработки методом формования. Температура размягчения (T_p) — $120 \text{ }^\circ\text{C}$ [22].

— АCRYMA[®]72 (ТУ 2216-030-55856863-2004), представляющий собой экструзионный акриловый

пластик. Материал пластичен и способен во время обработки выдерживать нагрузки. Температура размягчения (T_p) — $105 \text{ }^\circ\text{C}$, а температура формования — $150\text{--}155 \text{ }^\circ\text{C}$ [22].

Важной особенностью применения ПММА в микрофлюидных чипах является низкая адсорбция белков и ДНК на его поверхности. Полимер оптически прозрачен для видимого и ближнего УФ-диапазонов (коэффициент светопропускания достигает $92\text{--}93 \%$), имеет меньшую собственную флуоресценцию, чем другие полимеры (например, поликарбонат). Из ПММА можно сформировать изделия с микроструктурами (каналами, реакционными камерами и т. п.) [23], микроустройства для проведения ПЦР [24] и т. д. Применение ПММА для микрофлюидных устройств подробно рассмотрено в обзоре [25].

Изменение температуры размягчения при введении пластификатора обусловлено тем, что пластификатор увеличивает свободный объем в системе и экранирует полярные группы, препятствуя образованию связей полимер—полимер, что приводит к снижению температуры размягчения [26]. Отсутствие пластификатора в ПММА ТОСН определяет более высокую стойкость данного материала к механическим нагрузкам и к термохимическому воздействию по сравнению с ПММА АCRYMA[®]72 и ТОСП.

Для исследований были подготовлены образцы ПММА марок ТОСП, ТОСН и АCRYMA[®]72 размером $24 \times 24 \times 1 \text{ мм}$ (длина \times ширина \times высота).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

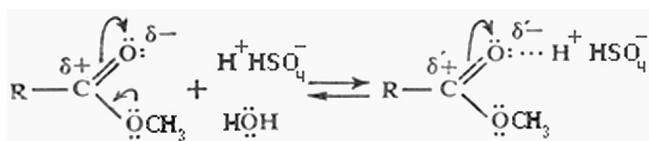
Модификация поверхности ПММА методами "мокрой" химии была направлена на введение в боковую цепь $-\text{COOCH}_3$ полимера реакционно-активных групп, а именно гидроксильных $-\text{OH}$. Появление на поверхности полимеров гидроксильных групп ($-\text{OH}$) в силу их высокой химической реакционной способности не только влияет на улучшение свойств смачиваемости, но является важным фактором для выбора дальнейших способов модификации. Так, например, это делает возможным последующее использование химии силанов. После введения поверхностных гидроксильных групп проведение реакций с органосиланами позволяет получать на поверхности разнообразные функциональные группы, например аминогруппы ($-\text{NH}_2$), сульфгидрильные группы ($-\text{SH}$) и др.

В качестве критерия, определяющего степень смачивания поверхности полимера, нами выбрана величина краевого угла (θ), обычно измеряемого гониометрическим методом. Величина угла смачивания определяется действием двух сил: силы

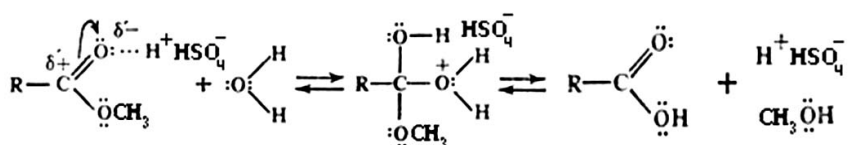
поверхностного натяжения жидкости и силы адгезии. В методе лежащей капли с помощью дозирующего устройства капля жидкости с известным поверхностным натяжением помещается на твердую поверхность. Диаметр капли должен быть в интервале 2–5 мм, что гарантирует независимость значений краевого угла от диаметра. Для очень малых капель будет велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости (формируются сферические капли), а в случае больших капель начинают доминировать силы гравитации.

В экспериментах объем капли составлял 20 мкл.

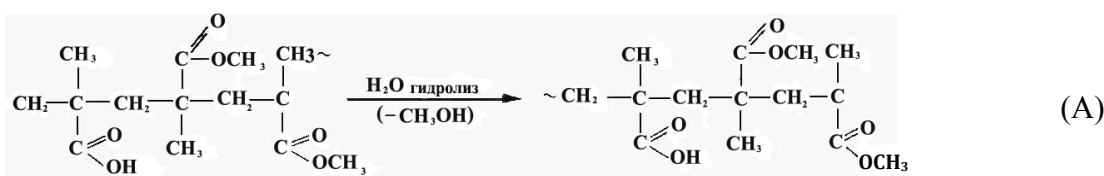
Среди возможных химических способов получения гидроксильных групп на поверхности ПММА наиболее изученными и простыми в реализации являются реакция гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот в кислой среде и реакция гидрирования сложных эфиров карбоновых кислот [27]. Реакция с водой катализируется кислотами, которые активируют молекулу сложного эфира (протонирование):



В присутствии воды идет гидролиз и образуется карбоновая кислота:



Если реакция гидролиза протекает на поверхности ПММА, то схематично ее можно представить следующим образом [26] (схема А):



Следует также учитывать, что при повышении концентрации кислоты возможно протекание побочных реакций. Так, гидролиз в растворе серной кислоты может сопровождаться сульфированием поверхности с образованием на ней сульфогрупп [28].

В работе [29] реакция гидролиза в кислой среде была использована для модификации поверхности ПММА при изготовлении микрочипов. После 20 мин обработки 3 М раствором серной кислоты при 60 °С было достигнуто уменьшение величины краевого угла для капли воды (76 ± 4° — для необработанного материала; 69 ± 1° — после модификации), что свидетельствует о повышении гидрофильности поверхности.

Для описания смачивания смешанных поверхностей, содержащих гетерогенные участки с размерами, приближающимися к размерам молекул, в работе [30] предложено уравнение Израелашвили и Ги:

$$(1 + \cos \theta)^2 = f_1(1 + \cos \theta_1)^2 + f_2(1 + \cos \theta_2)^2, \quad (1)$$

$$f_1 + f_2 = 1,$$

где f_1 и f_2 — доли поверхности, занимаемые участками с углами смачивания θ_1 и θ_2 соответственно. Например, рассматривая исходную поверхность как смесь гидроксильных ($\theta_1 = 0^\circ$) и метиленовых ($\theta_2 = 100^\circ$) групп, из уравнения (1) получим, что угол смачивания воды 10° соответствует наличию на поверхности ~ 98 % гидроксильных и ~ 2 % метиленовых групп, тогда как увеличение угла смачивания до 50° дает ~ 60 % гидроксильных групп и ~ 40 % метиленовых групп соответственно [11].

В данной работе образцы ПММА промывали в этиловом спирте в ультразвуке в течение 10 мин, высушивали при комнатной температуре. Обработку в 3 М серной кислоте проводили

Табл. 1. Изменения угла смачивания образцов ПММА разных марок после химической обработки

№	Способ обработки	ТОСП		ТОСН		АСРУМА	
		θ , град	f_1^*	θ , град	f_1^*	θ , град	f_1^*
1	Необработанные	81 ± 2 ($n = 22$)	–	82 ± 2 ($n = 22$)	–	78 ± 2 ($n = 22$)	–
2	Обработка 3 М H_2SO_4	77 ± 3 ($n = 20$)	6 %	75 ± 2 ($n = 20$)	11 %	72 ± 2 ($n = 19$)	10 %
3	Обработка 3 М H_2SO_4 (дву- кратная)	77 ± 3 ($n = 22$)	6 %	74 ± 3 ($n = 28$)	12 %	73 ± 1 ($n = 16$)	8 %
4	Обработка 3 М H_2SO_4 при 80 °С	–	–	74 ± 2 ($n = 27$)	12 %	–	–
5	Обработка 1 М NaOH (водный раствор)	80 ± 2 ($n = 15$)	1.5 %	77 ± 3 ($n = 26$)	7 %	77 ± 1 ($n = 18$)	1.5 %
6	Обработка 1 М NaOH (водно- спиртовой раствор)	65 ± 5 ($n = 15$)	26 %	66 ± 4 ($n = 15$)	25 %	78 ± 3 ($n = 25$)	0
7	Обработка алюмогидридом ли- тия	67.5 ± 0.3 ($n = 7$)	25 %	–	–	–	–

Примечание. f_1^* — доля модифицированных поверхностных групп, полученных в результате обработки поверхности образцов ПММА

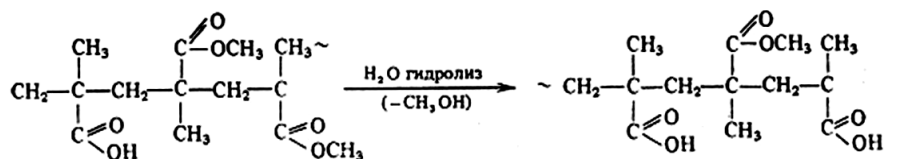
при температуре 70 °С в суховоздушном термостате в течение 30 мин. Далее образцы тщательно промывали в дистиллированной воде и высушивали при комнатной температуре. Измерение углов смачивания методом лежащей капли проводили на экспериментальной установке, собранной на основе цифрового микроскопа. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Угол смачивания для образцов ПММА марок ТОСН и АСРУМА в результате обработки 3 М H_2SO_4 уменьшился на 7° и 6° соответственно, в то время как для марки ТОСП только на 4°.

Используя формулы (1), оценивали долю поверхностных групп (гидроксильных), полученных в результате модификации, которая приводила к уменьшению угла смачивания, т. е. усилению гидрофильных свойств. Таким образом, при обработке 3 М H_2SO_4 образцов ПММА марок ТОСП, ТОСН и АСРУМА эти доли составляли 6, 11 и 10 % соответственно. ПММА марки ТОСП оказался

наиболее стойким к обработке методом кислотно-го гидролиза материалом.

Известно, что для полимеров не характерно полное превращение реагирующих функциональных групп вследствие специфики полимерного состояния вещества [28]. Поэтому для увеличения степени превращения реагирующих групп $-OCH_3$ было предложено ввести в технологический процесс вторую стадию гидролиза при тех же условиях, с промежуточной промывкой. Первая стадия протекала по схеме (А). Поскольку на поверхности исходного ПММА ТОСП присутствуют поры субмикронных размеров, модифицируемую поверхность необходимо тщательно промыть для удаления из приповерхностного слоя полимера следов серной кислоты и продуктов реакции, которые могут адсорбироваться в порах на поверхности. Затем, не высушивая (чтобы не удалять с поверхности реагент — молекулы воды), сразу провести вторую стадию гидролиза:



При этом, т. к. часть поверхности уже модифицирована группами $-OH$, имеющими меньшие размеры, чем исходные группы $-OCH_3$, должно происходить улучшение доступа молекул воды и серной кислоты к труднодоступным участкам

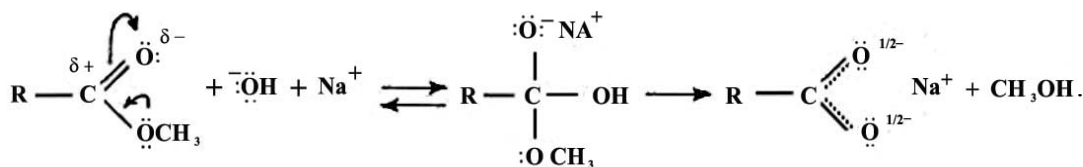
поверхности, которые не вступили в реакцию при первой стадии гидролиза, и, как следствие, — увеличение поверхностной концентрации групп $-OH$.

Как показали результаты исследований, для всех марок ПММА двукратная обработка не принесла ожидаемого результата: угол смачивания практически не изменился по отношению к одностадийному варианту (см. табл. 1).

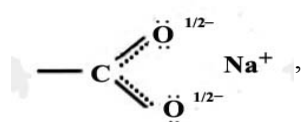
Вследствие большей стойкости ПММА ТОСН к термохимическим воздействиям можно дополнительно провести данную реакцию для этого полимера при более высоких температурах с целью увеличения скорости гидролиза. Проведение реакции гидролиза в кислой среде при повышенной до

80 °С температуре, как следует из результатов, представленных в табл. 1, не изменило смачиваемости поверхности этой марки полимера.

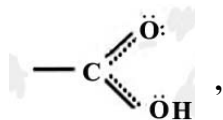
В работе [31] для повышения степени гидрофильности поверхности было предложено использовать обработку ПММА в щелочной среде. Взаимодействие сложных эфиров со щелочами также является хорошо изученной реакцией, достаточно простой при практической реализации. При этом происходит гидролиз сложного эфира и получается соль карбоновой кислоты [27]:



Таким образом, после воздействия щелочи на поверхности ПММА должны присутствовать группы



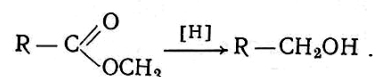
тогда как в ходе гидролиза в кислой среде на поверхности ПММА образуются группы



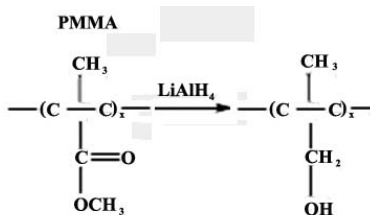
что может затруднить последующую силинизацию поверхности, поскольку катион Na^+ имеет больший радиус и обладает меньшей подвижностью по сравнению с протоном H^+ .

В исследованиях образцы полимеров помещали в 1 М водный или водно-спиртовой (50 % этанол) раствор гидроксида натрия и оставляли на 24 ч при комнатной температуре. Обработанные пластинки тщательно промывали и высушивали при комнатной температуре. Результаты (см. табл. 1) показывают, что обработка в водном растворе щелочи мало влияет на свойства смачивания поверхности образцов всех трех марок ПММА. Обработка в водно-спиртовом растворе NaOH приводит к значительным изменениям поверхностных свойств образцов марок ТОСП и ТОСН (угол смачивания уменьшается на 16°). Доля модифицированных поверхностных групп составила 25–26 %. Для марки АСРУМА изменений свойств поверхности после аналогичной обработки не обнаружено.

Известно, что при гидрировании сложных эфиров карбоновых кислот получаются первичные спирты. Гидрирование осуществляется молекулярным водородом в присутствии катализатора (Ni) или водородом в момент выделения, образующимся при растворении металлического натрия в спиртах. Мягкими реагентами гидрирования являются комплексные гидриды металлов, например боргидрид натрия $NaBH_4$ и алюмогидрид лития $LiAlH_4$ [27]:



В работе [21] предложена универсальная методика химической модификации ПММА на основе реакции гидрирования ($LiAlH_4$) и химии силанов. Авторы отмечают, что контактный угол смачивания в результате модификации значительно уменьшался (с 68.4° для необработанного ПММА до 32.7° после обработки):



В наших исследованиях 16 г алюмогидрида лития растворяли в 100 мл диэтилового эфира. Образец ПММА марки ТОСП помещали в приготовленный раствор на 24 ч. Промывали в диэтиловом эфире, затем — в дистиллированной воде в ультразвуке по 10 мин и высушивали при комнатной температуре. После обработки поверхности

Табл. 2. Изменения угла смачивания образцов ПММА разных марок после обработки плазмой в среде кислорода и ультрафиолетовым излучением

№	Способ обработки	ТОСП		ТОСН		ACRYMA	
		θ , град	f_1^*	θ , град	f_1^*	θ , град	f_1^*
1	Необработанные	81 ± 2 ($n = 22$)	—	82 ± 2 ($n = 22$)	—	78 ± 2 ($n = 22$)	—
2	Обработка плазмой O ₂ , 1 мин	40 ± 2 ($n = 15$)	67 %	45 ± 4 ($n = 15$)	60 %	44 ± 2 ($n = 15$)	59 %
3	Обработка плазмой O ₂ , 1.5 мин	38 ± 2 ($n = 15$)	70 %	38 ± 1 ($n = 15$)	70 %	37 ± 2 ($n = 15$)	70 %
4	Обработка УФ излучением, 15 мин	73 ± 3 ($n = 25$)	12 %	75 ± 4 ($n = 26$)	11 %	71 ± 3 ($n = 26$)	12 %
5	Обработка УФ излучением, 60 мин	78 ± 2 ($n = 22$)	5 %	80 ± 3 ($n = 18$)	3 %	69 ± 2 ($n = 16$)	15 %

Примечание. f_1^* — доля модифицированных поверхностных групп, полученных в результате обработки поверхности образцов ПММА

ПММА угол смачивания уменьшился на 13.5° и составил $67.5 \pm 0.3^\circ$ (табл. 1).

Были проведены исследования по изучению воздействия физических методов обработки полимеров (воздействие кислородной плазмой, ультрафиолетовое излучение) на их поверхностные свойства.

Плазменная обработка образцов ПММА в среде кислорода осуществлялась на установке DENIER ZEPHO (Германия) при частоте 13.56 МГц, мощности 45 Вт, остаточном давлении — около 1 мбар. Результаты изменения углов смачивания после плазменной обработки приведены в табл. 2.

Обработка ультрафиолетовым (УФ) излучением при низком давлении рабочего газа позволяет направленно изменять физико-химические свойства поверхности ПММА, не затрагивая при этом свойств материала полимера в объеме и не вызывая заметного нагрева полимера [32].

Для воздействия на образцы ПММА ультрафиолетовым (УФ) излучением использовали УФ-ртутную лампу сверхвысокого давления с шаровой колбой ДРШ 250-3 (250 Вт) в спектральном диапазоне 250–350 нм в течение 15 и 60 мин. Расстояние 10 см.

Обработка УФ-излучением в течение 15 мин привела к уменьшению угла смачивания для ПММА всех марок на $7-8^\circ$ (табл. 2). Дальнейшее увеличение длительности обработки до 60 мин восстанавливает гидрофобные свойства поверхности ТОСП и ТОСН почти до исходных значений в отличие от марки ACRYMA, для которой гидрофильные свойства продолжали усиливаться, но незначительно.

Результаты, представленные в табл. 2, подтверждают, что воздействие плазмы существенно изменяет характер поверхности образцов полимера всех марок, придавая им гидрофильные свойства. При обработке в течение 1 мин угол смачивания уменьшается до $40-45^\circ$. Доля модифицированных поверхностных групп, способствовавших гидрофилизации поверхности, составила 59–67%. При увеличении времени обработки в плазме до 1.5 мин угол смачивания достигает $37-38^\circ$, а доля модифицированных групп — 70%. С точки зрения практического использования модифицированных полимеров важным является сохранение гидрофильности в течение длительного времени. Исследования показали, что хранение образцов после плазменной обработки в герметично закрытых камерах в течение недели приводит к изменениям свойств поверхности. Так, угол смачивания для ПММА марки ТОСП возрастает на 9° , для ТОСН — только на 1° , для ACRYMA — на 3° . Хранение обработанных образцов ТОСП в течение недели на воздухе при комнатной температуре привело к увеличению угла смачивания на 15° .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из химических способов обработки ПММА следует отметить реакцию гидролиза в щелочной среде. При использовании водно-спиртового раствора гидроксида натрия для образцов марок ТОСП и ТОСН наблюдали уменьшение угла смачивания до $65-66^\circ$, доля модифицированных поверхностных групп составила 25–26%. Но ПММА марки ACRYMA оказался устойчивым к этому способу обработки.

Наиболее значительные изменения свойств поверхности образцов ПММА марок ТОСП, ТОСН и АCRYМА были получены при воздействии плазмы в среде кислорода. Поверхность изменяла гидрофобные свойства на гидрофильные, что подтверждалось изменением угла смачивания, который уменьшался до 37–38°. При этом доля модифицированных поверхностных групп достигала 70 %. Угол смачивания поверхности обработанных образцов при их хранении в герметично закрытой камере менялся в течение недели (для ТОСП — на 9°, для ТОСН — на 1°, для АCRYМА — на 3°).

Исследования проводились при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН № 9 "Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов", проект "Микрофлюидные чипы для анализа биомолекул методами электрофореза", и Федеральной целевой программы "Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014 годы)" ФМБА, проект "Разработка методик регистрации результатов цифровой полимеразной цепной реакции и технологий создания микрочиповых устройств для ее постановки". А также программы поддержки ведущих университетов РФ (субсидия 074-U01).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alrifaiy A., Lindahl O.A., Ramser K. Polymer-based microfluidic devices for pharmacy, biology and tissue engineering // *Polymers*. 2012. Vol. 4. P. 1349–1398.
2. Becker H., Gartner C. Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2008. Vol. 390, N 1. P. 89–111.
3. Lee S.-J. J., Sundararajan N. Microfabrication for microfluidics. MA, Norwood: ARTECH House Inc, 2010. 280 p.
4. Ledesma-Aguilar R., Nistal R., Hernandez-Machado A., Pagonabarraga A. Controlled drop emission by wetting properties in driven liquid filaments // *Nature Materials*. 2011. Vol. 10. P. 367–371.
5. Witters D., Vergauwe N., Vermeir S. et al. Biofunctionalization of electrowetting on dielectric digital microfluidic chips for miniaturized cell-based applications // *Lab Chip*. 2011. Vol. 11. P. 2790–2794.
6. Курочкин В.Е., Евстапов А.А., Буляница А.Л. и др. Разработка микрочиповых устройств для проведения ПЦР в геле // *Научное приборостроение*. 2010. Т. 20, № 4. С. 127–131.
7. Wu D., Zhao B., Dai Z., Qin J., Lin B. Grafting epoxy-modified hydrophilic polymers onto poly (dimethylsiloxane) microfluidic chip to resist nonspecific protein adsorption // *Lab Chip*. 2006. Vol. 6. P. 942–947.
8. Grainger D.W., Greef C.H., Gong P., Lochhead M.J. Current microarray surface chemistries // *Methods in Molecular Biology*. 2007. Vol. 381. P. 35–57.
9. Carlborg C.F., van der Wijngaart W. Sustained superhydrophobic friction reduction at high liquid pressures and large flows // *Langmuir*. 2011. Vol. 27. P. 487–493.
10. Muck A., Svatos A. Chemical modification of polymeric microchip devices // *Talanta*. 2007. Vol. 74. P. 333–341.
11. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
12. Stratakis E., Ranella A., Fotakis C. Biomimetic micro/nanostructured functional surfaces for microfluidic and tissue engineering applications // *Biomicrofluidics*. 2011. Vol. 5. 013411. P. 31.
13. Kitova S., Minchev M., Danev G. Soft plasma treatment of polymer surfaces // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005. Vol. 7, N 1. P. 249–252.
14. Brown L., Koerner T., Horton J.H., Oleschuk R.D. Fabrication and characterization of poly (methylmethacrylate) microfluidic devices bonded using surface modifications and solvents // *Lab Chip*. 2006. Vol. 6. P. 66–73.
15. Vesel A., Mozetic M. Surface modification and ageing of PMMA polymer by oxygen plasma treatment // *Vacuum*. 2012. Vol. 86, N 6. P. 634–637.
16. Chai J., Lu F., Li B., Kwok D. Y. Wettability Interpretation of Oxygen Plasma Modified Poly (methyl methacrylate) // *Langmuir*. 2004. V. 20, N 25. P. 10919–10927.
17. Mathur A., Roy S.S., Tweedie M. et al. Characterisation of PMMA microfluidic channels and devices fabricated by hot embossing and sealed by direct bonding // *Curr. Appl. Phys.* 2009. Vol. 9. P. 1199–1202.
18. Jafari M., Dorrani D. Surface modification of PMMA polymer in the interaction with oxygen-argon RF plasma // *Journal of Theoretical and Applied Physics*. 2011. V. 5, N 2. P. 59–66.
19. Tennico Y.H., Koesdjojo M.T., Kondo S. et al. Surface modification-assisted bonding of polymer-based microfluidic devices // *Sensors and Actuators B*. 2010. Vol. 143. P. 799–780.
20. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
21. Cheng J.-Y., Wei C.-W., Hsu K.-H. Direct-write laser micromachining and universal surface modification of PMMA for device development // *Sensors and Actuators B*. 2004. Vol. 99, N 1. P. 186–196.
22. Оргстекло — информация о продукции. URL: (<http://dzor.com/>).
23. Mathur A., Roy S.S., Tweedie M. et al. Characterisation of PMMA microfluidic channels and devices fabricated by hot embossing and sealed by direct bonding // *Curr. Applied Physics*. 2009. Vol. 9, N 6. P. 1199–1202.
24. Yao L., Liu B., Chen T., Liu S., Zuo T. Micro flow-through PCR in a PMMA chip fabricated by KrF excimer laser // *Biomed Microdevices*. 2005. Vol. 7, N 3. P. 253–257.
25. Chen Y., Zhang L., Gang C. Fabrication, modification and application of Poly (methyl methacrylate) microfluidic chips // *Electrophoresis*. 2008. Vol. 29, N 9. P. 1801–1814.
26. Кулезнев В.Н., Шеринев В.А. Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.-технологических вузов. М.: Высш. шк., 1988. 312 с.

27. *Нейланд О.Я.* Органическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1990. 751 с.
28. *Ильин В.А.* Краткий справочник гальванотехника. СПб.: Политехника, 1993. 256 с.
29. *Brown L., Koerner T., Horton J.H., Oleschuk R.D.* Fabrication and characterization of poly (methylmethacrylate) microfluidic devices bonded using surface modifications and solvents // *Lab on Chip*. 2006. Vol. 6, N 1. P. 66–73.
30. *Israelachvili J.N., Gee M.L.* Contact angles on chemically heterogeneous surfaces // *Langmuir*. 1989. Vol. 5. N 1. P. 288–289.
31. *Шляпников Ю.М.* Разработка методов иммобилизации и детекции фрагментов ДНК на микрочипах. Автореф. дисс ... канд. хим. наук. М., 2010. 22 с.
32. *Peth C., Barkusky F., Mann K.* Near-edge x-ray absorption fine structure measurements using a laboratory-scale XUV source // *Journal of Physics D: Appl. Physics*. 2008. Vol. 41, N 10. 105202.

Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург (Рудницкая Г.Е., Лукашенко Т.А., Посмитная Я.С., Тулик А.Н., Евстапов А.А.)

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Посмитная Я.С., Евстапов А.А.)

Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий РАН (Евстапов А.А.)

Контакты: *Евстапов Анатолий Александрович, an_evs@mail.ru*

Материал поступил в редакцию: 23.05.2014

UDK 67.017 + 532.696

PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS FOR SURFACE MODIFICATION OF POLY METHYL METHACRYLATE MICROFLUIDIC CHIPS

**G. E. Rudnitskaya¹, T. A. Lukashenko¹, Y. S. Posmitnaya^{1,2},
A. N. Tupik¹, A. A. Evstrapov^{1,2,3}**

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, RF*

²*University ITMO, RF*

³*Saint-Petersburg Academic University — Nanotechnology Research and Education Center RAS, RF*

One of the most common polymeric materials used to fabrication the microfluidic chips is polymethylmethacrylate. Although the polymer has the desired physical and chemical properties for many applications in analytical chemistry, medicine, biotechnology, but its hydrophobicity and lack of reactive groups on the surface leads to a modification. The paper presents the results of studies of chemical and physical processing methods to improve the surface wetting and create conditions for the subsequent organization of functional groups.

Keywords: polymethylmethacrylate, surface modification, microfluidic chip, the hydrolysis in acidic medium, plasma treatment, ultraviolet radiation, contact angle

REFERENCES

1. Alrifaiy A., Lindahl O.A., Ramser K. Polymer-based microfluidic devices for pharmacy, biology and tissue engineering. *Polymers*, 2012, vol. 4, pp. 1349–1398.
2. Becker H., Gartner C. Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, vol. 390, no. 1. pp. 89–111.
3. Lee S.-J. J., Sundararajan N. Microfabrication for microfluidics. MA, Norwood, ARTECH House Inc, 2010, 280 p.
4. Ledesma-Aguilar R., Nistal R., Hernandez-Machado A., Pagonabarraga A. Controlled drop emission by wetting properties in driven liquid filaments. *Nature Materials*, 2011, vol. 10, pp. 367–371.
5. Witters D., Vergauwe N., Vermeir S. et al. Biofuncio-

- nalization of electrowetting on dielectric digital microfluidic chips for miniaturized cell-based applications. *Lab Chip*, 2011, vol. 11, pp. 2790–2794.
6. Wu D., Zhao B., Dai Z., Qin J., Lin B. Grafting epoxy-modified hydrophilic polymers onto poly (dimethylsiloxane) microfluidic chip to resist nonspecific protein adsorption. *Lab Chip*, 2006, vol. 6, pp. 942–947.
 7. Grainger D.W., Greef C.H., Gong P., Lochhead M.J. Current microarray surface chemistries. *Methods in Molecular Biology*, 2007, vol. 381, pp. 35–57.
 8. Carlborg C.F., van der Wijngaart W. Sustained superhydrophobic friction reduction at high liquid pressures and large flows. *Langmuir*, 2011, vol. 27, pp. 487–493.
 9. Muck A., Svatos A. Chemical modification of polymeric microchip devices. *Talanta*, 2007, vol. 74, pp. 333–341.
 10. Stratakis E., Ranella A., Fotakis C. Biomimetic micro/nanostructured functional surfaces for microfluidic and tissue engineering applications. *Biomicrofluidics*, 2011, vol. 5, 013411, pp. 31.
 11. Kitova S., Minchev M., Danev G. Soft plasma treatment of polymer surfaces. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005, vol. 7, no. 1, pp. 249–252.
 12. Brown L., Koerner T., Horton J.H., Oleschuk R.D. Fabrication and characterization of poly (methylmethacrylate) microfluidic devices bonded using surface modifications and solvents. *Lab Chip*, 2006, vol. 6, pp. 66–73.
 13. Vesel A., Mozetic M. Surface modification and ageing of PMMA polymer by oxygen plasma treatment. *Vacuum*, 2012, vol. 86, no. 6, pp. 634–637.
 14. Chai J., Lu F., Li B., Kwok D. Y. Wettability Interpretation of Oxygen Plasma Modified Poly (methyl methacrylate). *Langmuir*, 2004, v. 20, no. 25, pp. 10919–10927.
 15. Mathur A., Roy S.S., Tweedie M. et al. Characterisation of PMMA microfluidic channels and devices fabricated by hot embossing and sealed by direct bonding. *Curr. Appl. Phys.*, 2009, vol. 9, pp. 1199–1202.
 16. Jafari M., Dorrnian D. Surface modification of PMMA polymer in the interaction with oxygen-argon RF plasma. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 2011, v. 5, no. 2, pp. 59–66.
 17. Tennico Y.H., Koesdjojo M.T., Kondo S. et al. Surface modification-assisted bonding of polymer-based microfluidic devices. *Sensors and Actuators B*, 2010, vol. 143, pp. 799–780.
 18. Cheng J.-Y., Wei C.-W., Hsu K.-H. Direct-write laser micromachining and universal surface modification of PMMA for device development. *Sensors and Actuators B*, 2004, vol. 99, no. 1, pp. 186–196.
 19. Mathur A., Roy S.S., Tweedie M. et al. Characterisation of PMMA microfluidic channels and devices fabricated by hot embossing and sealed by direct bonding. *Curr. Applied Physics*, 2009, vol. 9, no. 6, pp. 1199–1202.
 20. Yao L., Liu B., Chen T., Liu S., Zuo T. Micro flow-through PCR in a PMMA chip fabricated by KrF excimer laser. *Biomed Microdevices*, 2005, vol. 7, no. 3, pp. 253–257.
 21. Chen Y., Zhang L., Gang C. Fabrication, modification and application of Poly (methyl methacrylate) microfluidic chips. *Electrophoresis*, 2008, vol. 29, no. 9, pp. 1801–1814.
 22. Brown L., Koerner T., Horton J.H., Oleschuk R.D. Fabrication and characterization of poly (methylmethacrylate) microfluidic devices bonded using surface modifications and solvents. *Lab on Chip*, 2006, vol. 6, no. 1, pp. 66–73.
 23. Israelachvili J.N., Gee M.L. Contact angles on chemically heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 1989, vol. 5, no. 1, pp. 288–289.
 24. Peth C., Barkusky F., Mann K. Near-edge x-ray absorption fine structure measurements using a laboratory-scale XUV source. *Journal of Physics D: Appl. Physics*, 2008, vol. 41, no. 10, 105202.

Contacts: *Evstrapov Anatoly Alexandrovich*,
an_ews@mail.ru

Article arrived in edition: 23.05.2014