

文章编号: 1671-6833(2021)03-0081-06

微流控材料环烯烃共聚物(COC)疏水性恢复实验研究

李洋¹, 郑艳萍¹, 梁帅², 舒海涛¹, 刘悦³, 徐刚¹

(1. 郑州大学 机械与动力工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 广东顺德创新设计研究院, 广东 佛山 528311; 3. 浙江大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要: 为了在不影响微流控芯片功能的前提下提高芯片的结构稳定性, 对芯片材料环烯烃共聚物(COC)进行表面研究。因空气等离子体处理后的COC高亲水性表面具有明显的时效性, 通过调整等离子体清洗功率、时间、放置温度等参数, 利用亲水处理后的时效性, 实现了COC疏水性的恢复, 并通过正交试验得到芯片微滴成功生成的最佳参数组合。结果表明: 使用该方法后, COC表面接触角实现了从 90° 到 $25^\circ \pm 2.1^\circ$ 再到 $83^\circ \pm 1.5^\circ$ 的亲疏水转换; 键合强度由不稳定提升到0.051 MPa; X光电子能谱与傅里叶红外光谱显示该处理过程仅对表面改性, 不会影响到材料本身的深层结构, 键合强度提高的主要原因是羟基、羧基、羰基等含氧官能团的引入, 最后通过微滴生成实验验证了所提方法在微流控装置中应用的可行性。

关键词: 疏水性恢复; 时效性; 等离子体处理; 环烯烃共聚物; 微流控

中图分类号: TB324 文献标志码: A doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2021.03.014

0 引言

低温等离子体表面改性属于干式工艺, 由于其无污染、成本低、活性高, 被广泛用于改善材料表面的亲水性、染色性、吸附性、生物相容性等^[1-2]。其对聚合物材料表面的改性作用主要体现在表面刻蚀、产生交联结构以及引入特定的官能团等方面^[3]。然而, 低温等离子体表面改性存在时效性问题^[4], 产生这种现象的主要原因是材料表面极性基团的重新排列以及分子链整体或部分的转动或平移^[5]。Morent等^[6]指出处理效果的衰退速度主要与分子链本身运动的难易、表面交联程度和放置环境有关。刘艳春等^[7]提出将 N_2 等离子体处理后的腈纶置于亲水环境中可明显降低其时效性。De Geyter等^[8]探讨了储存条件对经过等离子体处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜在空气中老化行为的影响, 利用低温储存和调整周围空气的相对湿度(RH)去抑制薄膜老化。时效性对于材料的表面处理是一种不良现象, 所以目前研究主要聚焦于避免材料表面处理后的时效问

题, 而利用并放大这种不良性质将之应用在微流控领域中的研究还未见报道。

环烯烃共聚物(COC)是制备微流控芯片的新型材料, 其本身良好的疏水性可以使油包水微滴稳定生成, 但芯片制造在盖片和基片热压键合时, 疏水特性降低了芯片键合强度, 甚至会出现微通道漏液的情况^[9]。本研究基于时效性产生机理, 通过控制COC材料等离子体处理的时间、功率, 以及处理后放置环境的温度、RH, 利用并逆向放大等离子体处理后的时效性, 使键合后的芯片微通道快速恢复到接近本征的表面特性, 键合强度有效提高的同时油包水微滴依然可以正常生成。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用COC材料(TOPAS 8007)为Topas Advanced Polymers GmbH公司生产, 是厚度小于1 mm的光学级非晶体片材, 具有高透明性、高光泽、高刚性、高强度、优良的生物适应性和化学惰性等优良特性, 玻璃化转变温度 $T_g = 78^\circ C$, 熔融

收稿日期: 2020-05-29; 修订日期: 2020-06-30

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(20A460023)

通信作者: 郑艳萍(1975—), 女, 河南平顶山人, 郑州大学副教授, 硕士, 主要从事结构损伤及破坏机理等研究, E-mail: ypzhang@126.com。

指数 $32 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ ($260 \text{ }^\circ\text{C}$, 2.16 kg) ,片材分割成 $40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 大小备用;PDC-MG型等离子清洗机(400 W 晶控 13.56 MHz 射频功率源)为成都铭恒科技发展有限公司生产;去离子水取自密理博 DIRECT-Q3UV 超纯水系统, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下电导率为 $0.056 \text{ }\mu\text{s/cm}$ 。

1.2 实验过程

研究表明,等离子体处理后样品的时效性与放置环境的气氛压强无关,与温度湿度有关^[10],也就是与样品处理后所在的环境直接相关。这些因素限制了COC表面极性基团和分子链的翻转以及交联作用。准备好实验组与对照组各5个样品,将实验组与对照组样品在空气等离子体、真空度 60 Pa 、功率 60 W 下分别用等离子清洗机射频放电处理 1 s 、 5 s 、 10 s 、 20 s 、 0 s 的时间,置于不同的环境条件下。实验组样品置于 DHG-9240A 型恒温鼓风干燥箱中($70 \text{ }^\circ\text{C}$, $RH=11\%$),对照组样品置于室温环境下($22 \text{ }^\circ\text{C}$, $RH=53\%$)。经过不同时间后,对实验组和对照组的样品进行静态接触角的测量与记录。

1.3 测试与表征

(1) 接触角(CA)测量。采用量角法测量去离子水与COC片材之间的夹角,移液枪设置液滴大小为 $5 \text{ }\mu\text{L}$,每个试样测6个点,取平均值。

(2) X光电子能谱分析。通过X光电子能谱表征改性前后材料表面元素及新官能团的产生。仪器为美国 Thermo 公司的 escalab 250xi, Al $K\alpha$ 激发源,光电子发射角为 45° ,取样深度约为 100 \AA ,分析区域和真空度分别为 0.4 mm^2 和 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ Pa}$ 。

(3) 傅里叶红外光谱分析。采用天津港东科技发展股份有限公司生产的 FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪透射样本薄片,测试环境温度 $22 \text{ }^\circ\text{C}$, $RH=53\%$,扫描32次,分辨率 1.5 cm^{-1} 。

(4) 微滴生成测试。微滴生成验证实验在奥林巴斯 1X73 倒置显微镜下进行,动力泵采用苏州汶颢芯片科技有限公司生产的 WH-PMPP-15 型恒压泵。

(5) 芯片键合强度测试。键合强度由上海倾计仪器仪表科技有限公司生产的 QJ210 A 型胶黏剂粘结强度测试仪测定。

2 分析与讨论

2.1 COC 材料表面接触角变化

图1(a)为实验组,样本1、2、3、4、5分别代表

功率 60 W (空气气氛)时等离子体轰击时间为 1 s 、 5 s 、 10 s 、 20 s 、 0 s 的样品,图中不同灰度代表对应样品置于恒温干燥箱中保持时间不同。图1(b)为采用同样处理后置于室温下的对照组的表面接触角变化情况。不难看出,随着处理时间的延长,COC表面接触角都由 90° 逐渐降低到 25° ,明显改善了材料表面的润湿性。干燥箱中对疏水性的恢复效果要好于室温下,且等离子体处理的时间越短,对于疏水性的恢复效果就会越显著。在放置 24 h 时间段内,疏水性恢复程度较大,接触角升高最大达 53° ;当放置 48 h 后,疏水性恢复趋于平缓,接触角升高不超过 5° 。

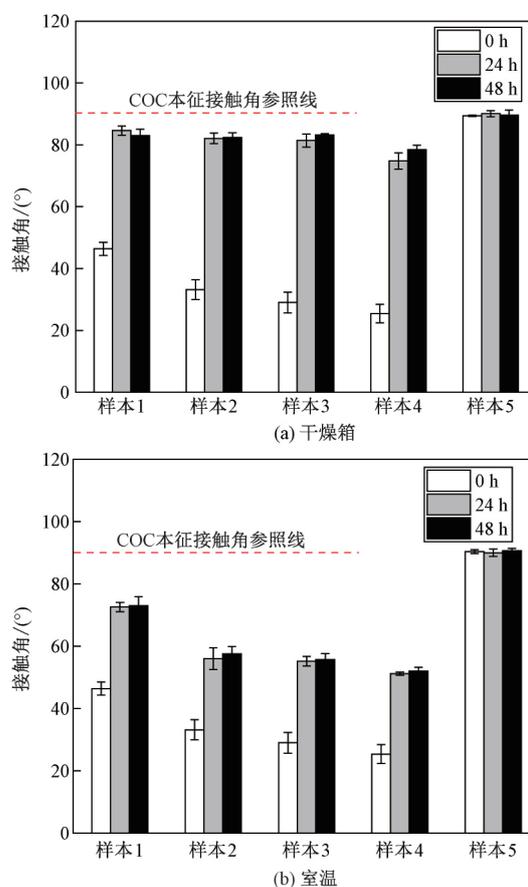


图1 干燥箱和室温下的COC时效性对比
Figure 1 Comparison of timeliness of COC in drying oven and at room temperature

将实验组和对照组的样本4进一步延长处理时间,接触角变化如图2所示。同样在处理功率 60 W 、时间 20 s 条件下,刚处理的COC表面能最高,因此接触角在 $0 \sim 24 \text{ h}$ 之内变化最为显著。置于恒温干燥箱中的样本接触角相对于室温下升高更加明显,接触角从 25° 升高到 80° 左右,率先达到临界点。因为任何高分子材料表面都有将能量降至最低点以保持最稳定结构的趋势,在高温

环境下分子运动更加剧烈,这种趋势会更加迅速,最后到达动态平衡。而置于室温下的样本疏水性恢复缓慢,符合高分子材料等离子体处理后的时效性曲线,0~24 h 接触角升高 26°,其后每天升高均小于 5°,达到临界点时间更久。

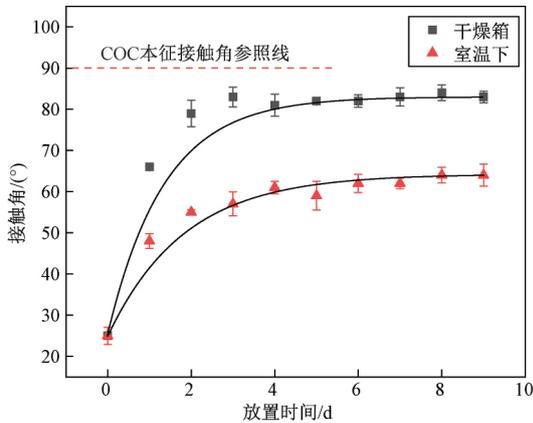


图2 不同环境下的 COC 表面老化规律
Figure 2 Aging law of COC surface in different environments

2.2 XPS 分析

对空气等离子体处理前后的 COC 表面进行表面化学组成分析。如图 3(a), 未经过处理的 COC 表面只出现一个明显的 C 峰, 对此时的 C1s

进行分峰拟合, 在 284.8 eV 处出现一个单峰, 这来源于 C—C/C—H, 如图 3(b) 所示。这是因为 COC 由乙烯和降冰片烯按一定比例共聚得到, 只含有 C、H 两种元素, 化学键以 C—C、C—H 为主。如图 3(c) 经过空气等离子体在功率 60 W、时间 20 s 条件下处理后, XPS 宽谱图中新出现了 O、N 峰, 这表明在 COC 表面引入了大量的 O 元素与少量的 N 元素。再对此时的 C1s 进行分峰拟合, 在 286.2 eV 和 288.2 eV 处分别出现含量为 7.2% 和 4.8% 的 C—O 和 C=O 峰, 如图 3(d) 所示。这表明空气等离子体处理后, COC 的表面形成了—OH、—COOH、—C=O 等, 含氧官能团的大量引入提升了 COC 表面自由能, 是表面润湿性提高的主要原因。润湿性的提高可以有效提升芯片键合后的粘结性, 进而提升键合强度。

2.3 傅里叶红外分析

图 4 显示在 2 832~2 989 cm⁻¹ 区域有一组宽的饱和 C—H 强伸缩振动吸收峰, 指纹区 1 039~1 465 cm⁻¹ 区域为 C—H 面内弯曲振动以及 C—C 骨架振动, 717~931 cm⁻¹ 区域为烯烃 C—H 面外弯曲振动, 这反映了 COC 的主要分子结构组成。而处理前后 a、b、c 3 条谱线没有明显的特征吸收峰变化, 这恰好间接证明等离子体处理材料

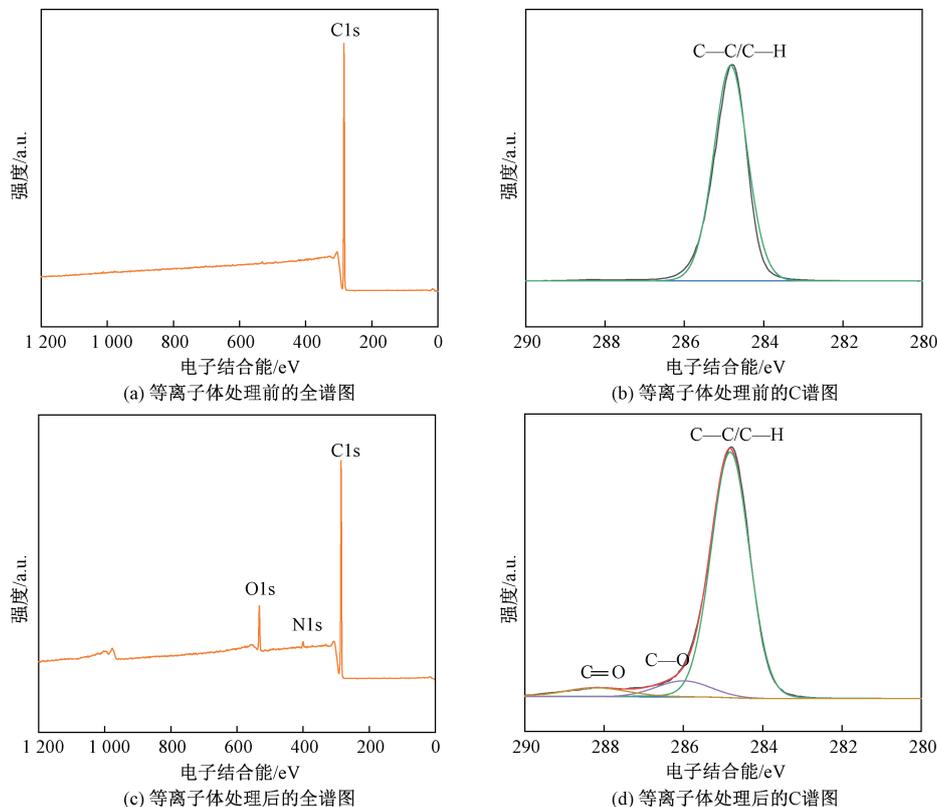


图3 空气等离子体处理前后 COC 的 X 光电子能谱

Figure 3 X-ray electron spectroscopy of COC before and after air plasma treatment

的特点,即仅对表面改性,不会影响材料本身的深层结构,这与刘杨等^[11]研究结果一致。经过干燥箱处理后的红外光谱特征峰未发生明显变化,说明在设定参数范围内进行疏水性恢复同样不会影响COC材料的整体结构。

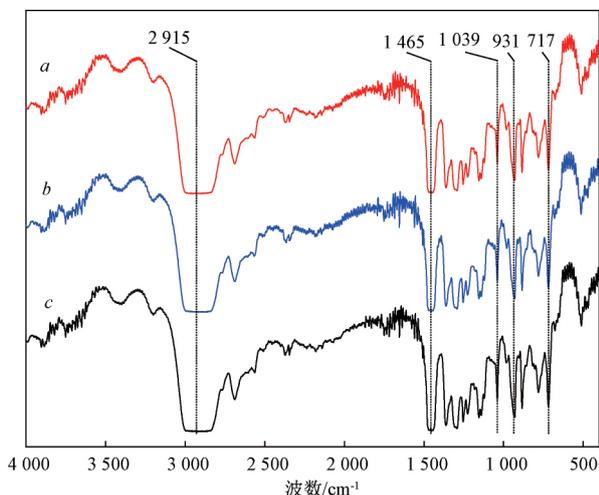


图4 COC未处理(a)、亲水处理(b)、疏水处理(c)的傅里叶红外光谱

Figure 4 FTIR of COC without treatment (a), hydrophilic treatment (b) and hydrophobic treatment (c)

2.4 接触角变化主要机理

空气等离子体亲水处理后接入基团的成键方式如图5所示,R基可以是等离子体本身的活性基团,也可以是活性基团结合高分子表面受轰击后处于激发态的活性粒子形成的新基团。等离子体亲水处理时,R基代表—OH、—COOH、—C=O等极性基团,材料表面分子链发生断裂并且活化后接入大量这类基团,大幅提升表面能,接触角由本征的90°降低到25°,亲水性得到明显改善。然后进行干燥箱放置处理,由于箱中较高的温度和较低的RH,使得亲水效能的时效性显著。在这种高温低湿的环境中,COC材料表面的极性基团发生翻转^[12],以及分子链的再交联使得表面自由能降低至新的动态平衡状态^[6],接触角由25°上升到83°,从而实现疏水性的恢复。

3 正交实验优化

3.1 正交表设计

等离子体处理后COC材料表面亲水性的时效性受诸多因素影响。不同处理时间和功率下材料表面的时效性不同^[13]。处理后样品在不同放置环境下的时效性也不同,与气氛压强无关,与温度湿度有关,也就是与样品等离子体处理后所处的环境直接相关。这些因素都是通过影响COC表

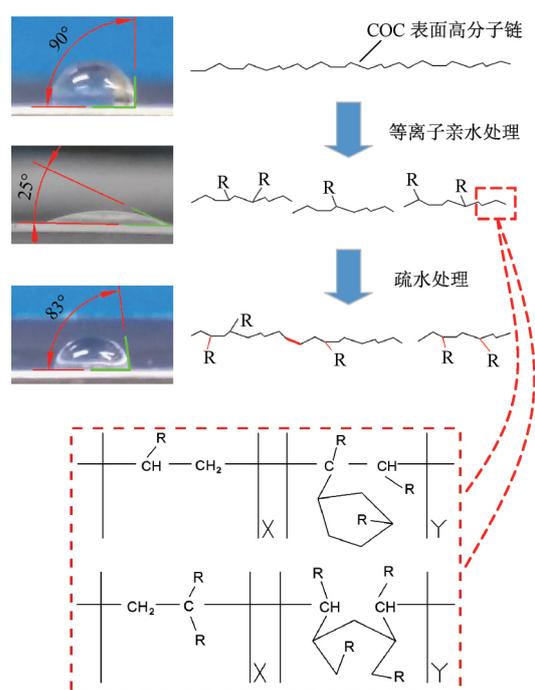


图5 接触角变化机理

Figure 5 Mechanism of contact angle change

面极性基团和分子链的翻转以及交联作用来影响时效性。所设计的65、66、67℃3个温度梯度下的RH经测量差别可忽略,因此提取主要因素为等离子体处理功率、等离子体处理时间、处理后样品放置温度以及放置在固定温度下的时长,按 $L_9(3^4)$ 正交表进行实验,设计见表1。

表1 因素水平表

Table 1 Factor level table

水平	处理	处理	放置	放置
	功率/W	时间/s	温度/℃	时长/h
	因素A	因素B	因素C	因素D
1	20	5	65	48
2	30	10	66	72
3	40	15	67	96

值得说明的是,等离子体处理过程中要减小对材料表面的物理刻蚀,否则不利于材料表面的疏水性恢复,因此处理功率不宜过大,时间不宜过长。处理后样品放置温度要低于COC材料的玻璃化转变温度78℃,并不是越高越好,实验过程中发现COC芯片微变形温度上限为67℃,这可能与注塑过程中的应力残余有关。

3.2 优化实验结果分析

根据正交实验设计原则,将未键合的COC芯片的盖片和基片分9组等离子体处理后键合成完整芯片,放入干燥箱中,设置相对应的温度和保温时间,处理后对9块芯片依次做接触角测量和键

合强度拉伸测试。

由表2可知,COC芯片进行亲疏水转变的最佳条件为:处理功率20 W,时间10 s条件下处理后,置于66℃恒温干燥箱中48 h。分析极差值可知,等离子体处理时间在所探究参数范围内

对实验结果影响程度最大,等离子体处理功率次之。亲水处理后的芯片键合强度明显改善,不会再出现拉伸测试过程中易脱离的情况,键合强度都在0.037 MPa以上,可以满足芯片稳定性要求。

表2 $L_9(3^4)$ 正交试验表及结果

Table 2 $L_9(3^4)$ orthogonal test table and results

水平	处理功率/W 因素 A	处理时间/s 因素 B	放置温度/℃ 因素 C	放置时长/h 因素 D	键合强度/MPa	接触角/ (°)	综合得分
1	20	5	65	48	0.037	83	70
2	20	10	66	72	0.050	81	73.6
3	20	15	67	96	0.054	75	44.6
4	30	5	66	96	0.038	81	61.9
5	30	10	67	48	0.056	79	68.4
6	30	15	65	72	0.057	71	27.2
7	40	5	67	72	0.044	77	46.5
8	40	10	65	96	0.063	72	38.4
9	40	15	66	48	0.066	70	30
K_1	62.733	59.467	45.200	56.133			
K_2	52.500	60.133	55.167	49.100			
K_3	38.300	33.933	53.167	48.300			
极差/R	24.433	26.200	9.967	7.833			

3.3 疏水处理前后微滴生成情况

将得到的最佳实验参数应用在芯片上。基片、盖片键合之前在功率20 W、时间10 s条件下进行等离子体处理,键合后一组进行微滴生成实验验证,另一组放入恒温干燥箱,设置66℃、定时48 h进行疏水性恢复,处理完成后进行微滴生成实验验证。奥林巴斯显微镜下的结果表明:未进行疏水处理的芯片,由于其亲水性的通道在试剂通入2 s后发生了油水层流现象(图6(a));而放入干燥箱中的芯片,宽为70 μm的微通道疏水性得到了很好的恢复,在交叉口处的上下通道油相可以截断水相,整个过程都可以正常生成油包水微滴,从而满足芯片的功能要求(图6(b))。这证明了所提方法的有效可行性。

4 结论

(1) 利用正交实验,得出处理功率20 W、处理时间10 s、空气气氛等离子体处理条件下,COC表面通过66℃烘箱处理48 h疏水性能恢复最佳。同样参数处理下的芯片微滴可以成功生成,通过数据优化,芯片键合强度稳定提升至0.051 MPa,不再出现易脱离的情况,且芯片微滴正常生成。

(2) 通过接触角测量、XPS分析、傅里叶红外分析等手段,对等离子体改性COC材料的机理与

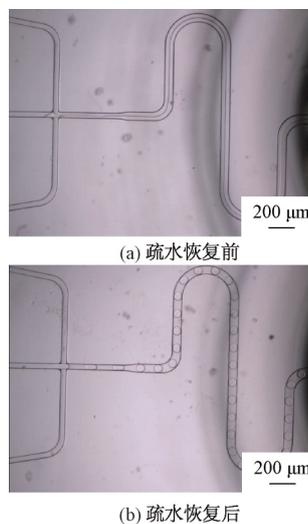


图6 疏水恢复前后芯片微滴生成情况

Figure 6 Droplet generation of chip before and after hydrophobic recovery

时效性变化做出进一步探究。提出改变前期等离子体处理时间和功率、处理后放置环境进行COC材料表面疏水性恢复的方法,可降低键合温度和时间,节省能源且易于实现,易于工业化批量生产,对微流控芯片的制造具有重要意义。

(3) 所提方法不仅限于COC材料,也适用于其他应用于微流控芯片的高分子聚合材料,效率高且成本低廉,值得进一步探索和研究。

参考文献:

- [1] PARK S J ,SOHN H J ,HONG S K ,et al. Influence of atmospheric fluorine plasma treatment on thermal and dielectric properties of polyimide film [J]. Journal of colloid and interface science 2009 ,332(1) : 246-250.
- [2] 周彩荣,于欣,杨勇高,等.常压 DBD 等离子体法气相苯加氢反应的研究[J].郑州大学学报(工学版),2012,33(4):116-120.
- [3] 杨超,邱高.等离子体表面技术和在有机材料改性应用中的新进展[J].高分子材料科学与工程,2001,17(6):30-34.
- [4] 王振欣,梁小平,王月然,等.低温等离子体改性效果时效性的研究进展[J].纺织学报,2011,32(2):149-154.
- [5] LE Q T ,PIREAU J J ,CAUDANO R. XPS study of the PET film surface modified by CO₂ plasma: effects of the plasma parameters and ageing [J]. Journal of adhesion science and technology ,1997 ,11(5) : 735-751.
- [6] MORENT R ,De GEYTER N ,LEYS C ,et al. Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air ,helium and argon at medium pressure [J]. Surface and coatings technology ,2007 ,201(18) : 7847-7854.
- [7] 刘艳春,陆大年.腈纶等离子体表面改性的时效性[J].印染,2006,32(19):10-11,15.
- [8] DE GEYTER N ,MORENT R ,LEYS C. Influence of ambient conditions on the ageing behaviour of plasma-treated PET surfaces [J]. Nuclear instruments and methods in physics research section B: beam interactions with materials and atoms ,2008 ,266(12/13) : 3086-3090.
- [9] JENA R K ,YUE C Y ,ANAND L. Improvement of thermal bond strength and surface properties of cyclic olefin copolymer (COC) based microfluidic device using the photo-grafting technique [J]. Sensors and actuators B: chemical 2011 ,157(2) : 518-526.
- [10] BODAS D ,RAUCH J Y ,KHAN-MALEK C. Surface modification and aging studies of addition-curing silicone rubbers by oxygen plasma [J]. European polymer journal ,2008 ,44(7) : 2130-2139.
- [11] 刘杨,吕新颖,陶岩,等.木粉/聚乙烯复合材料的等离子体表面处理:等离子体处理时间对复合材料表面特性的影响[J].高分子学报,2010(6):782-787.
- [12] SANCHIS M R ,CALVO O ,FENOLLAR O ,et al. Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film [J]. Polymer testing 2008 ,27(1) : 75-83.
- [13] ATAEEFARD M ,MORADIAN S ,MIRABEDINI M ,et al. Investigating the effect of power/time in the wettability of Ar and O₂ gas plasma-treated low-density polyethylene [J]. Progress in organic coatings ,2009 ,64(4) : 482-488.

Hydrophobicity Recovery Study for COC Materials Based on Microfluidic

LI Yang¹, ZHENG Yanping¹, LIANG Shuai², SHU Haitao¹, LIU Yue³, XU Gang¹

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Guangdong Shunde Innovative Design Institute, Foshan 528311, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to improve the structural stability of the chip without affecting the function of the chip, the surface of the chip material COC (cyclic olefin copolymer) was studied. The highly hydrophilic surface of COC material after air plasma treatment has obvious timeliness. By adjusting parameters such as plasma cleaning power, time and placement temperature, the timeliness after hydrophilic treatment could be amplified and the recovery of COC hydrophobicity could be realized. The experimental results showed that: using this method, the contact angle of COC surface changed from 90° to 25°±2.1° and then to 83°±1.5°. The bonding strength increased from instability to 0.051 MPa. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) showed that the treatment process only modified the surface and did not affect the deep structure of the material itself. The main reason for the improvement of bonding strength was the introduction of oxygen-containing functional groups such as hydroxyl, carboxyl and carbonyl. Finally, the feasibility of this method in microfluidic devices was verified by droplet generation experiments.

Key words: hydrophobicity recovery; timeliness; plasma treatment; cycloolefin copolymers; microfluidics