

ESTUDIO DE MOJABILIDAD Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA PDMS - VIDRIO EN DISPOSITIVOS MICROFLUÍDICOS

STUDY OF WETTABILITY AND CHARACTERIZATION OF THE PDMS - GLASS SYSTEM IN MICROFLUIDIC DEVICES

J. Luengo^a, C. Minazzoli^a, M.V.D'Angelo^{a,b}, M.A.Cachile^{a,b}, V.M.Freytes^{a,b,*}

^a Grupo de Medios Porosos – Facultad de Ingeniería-Universidad de Buenos Aires
Paseo Colon 850 – (C1063ACV) C.A.B.A – Argentina

^b CIC-CONICET

email: mfreytes@conicet.gov.ar

Recibido:15/12/16; aceptado: 15/02/17

Se estudió la mojabilidad de superficies de polidimetilsiloxano (PDMS) tratadas con plasma de aire. El PDMS es un elastómero de silicona atractivo como material de base para aplicaciones biomédicas de microfluidos, sin embargo en muchos casos la superficie hidrófoba del PDMS puede ser problemática. El tratamiento de la superficie con plasma de aire es uno de los métodos convencionales tanto para el sellado de los canales con vidrio, como para la activación de la superficie mejorando las condiciones de hidrofobicidad. En este trabajo la mojabilidad de los PDMS modificados se cuantificó mediante mediciones del ángulo de contacto, para aceite mineral y para agua, depositados sobre superficies de PDMS tratadas. Se analizó la variación del ángulo de contacto con el tiempo de exposición al plasma. Se estudió la estabilidad de las propiedades de mojado en el tiempo posterior al tratado de la superficie. Finalmente se estudió la movilidad de los fluidos de interés (aceite mineral y agua) en los canales de PDMS sellados con vidrio, estudiando la relación Caudal vs. Presión de inyección y comparando las superficies tratadas con aquellas que no fueron expuestas al plasma de aire.

Palabras clave: microfluídica, PDMS, mojabilidad.

The wettability of polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces treated with air plasma was studied. PDMS is an attractive silicone elastomer as the base material for biomedical microfluidic applications; however in many cases the hydrophobic surface of the PDMS can be problematic. Surface treatment with air plasma is one of the conventional methods for both the sealing of glass channels and, for surface activation by improving the hydrophobicity conditions. In this work, the wettability of the modified PDMS was quantified by contact angle measurements, for mineral oil and for water, deposited on surfaces of treated PDMS. The variation of the contact angle with the time of exposure to the plasma was analyzed. The stability of the wetting properties as a function of the time after treatment of PDMS surface was studied. Finally, we have analyzed the mobility of fluids like mineral oil and water in PDMS channels sealed with glass, by studying the relationship Caudal vs. Injection Pressure and comparing the treated surfaces with those that were not exposed to the air plasma.

Keywords: microfluidics, PDMS, wettability

I. INTRODUCCIÓN

Este trabajo explora la optimización de los procesos de fabricación de dispositivos para microfluídica basados en el sistema Polidimetilsiloxano (PDMS)-vidrio. Este sistema puede formar dispositivos de canales cerrados con alta capacidad de estanqueidad.

El PDMS se utiliza para la construcción de dispositivos microfluidicos usando el proceso de litografía y replicado de moldes¹. Los microcanales formados en el PDMS se sellan con vidrio mediante un proceso de sellado. Una de las técnicas más comúnmente utilizadas para obtener sellos irreversibles es mediante la exposición de las superficies a plasma de oxígeno. Los cambios en la textura de la superficie y la química que tiene lugar en estas exposiciones han sido ampliamente estudiados por muchos grupos de

investigación utilizando una variedad de técnicas, tales como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotones de rayos X (XPS), de fuerza atómica (AFM), etc.²⁻⁴. La mayor parte de esta investigación indica que en general el PDMS contiene unidades repetidas $-O-Si(CH_3)_2-$, que en la exposición a plasma de oxígeno impulsa grupos silanol (Si-OH) a expensas de los grupos metilo ($-CH_3$). Como los grupos silanol son de naturaleza polar, hacen que la superficie expuesta se vuelva altamente hidrófila. Estos grupos silanol luego reaccionan con los de otra superficie, cuando dos de tales capas se ponen en contacto. Para ambos PDMS y vidrio, estas reacciones dan enlaces Si-O-Si después de la pérdida de una molécula de agua. Estos enlaces covalentes forman la base de un sello hermético irreversible. Típicamente, tales sellos pueden soportar 30-50 psi de presión de aire

y son prácticamente inseparables. Aunque los diversos esquemas para la formación de estos enlaces están muy bien estimados, no hay una regla general que prediga un conjunto de buenos parámetros de plasma para obtener un nivel razonable de resistencia de la unión. Como resultado, el campo de la microfabricación utilizando moldeo de polímero y proceso de unión por plasma, requiere de una gran cantidad de diferentes combinaciones de parámetros de exposición. A fin de garantizar la repetitividad en la fabricación se requiere un estudio de la optimización del proceso de sellado. Establecer un buen nivel de unión irreversible mejora la robustez de diseño durante la fabricación a gran escala de los diseños.

Este trabajo tiene por objetivo el estudio experimental de parámetros de prueba de la calidad del proceso de unión del sistema PDMS-vidrio que permitan desarrollar un protocolo de fabricación de dispositivos microfluídicos. Para ello se realizaron experiencias a fin de analizar la efectividad del sellado y la hidrofobicidad de las superficies alcanzada posterior a la exposición de las mismas a plasma de aire. Se estudió el ángulo de contacto de diferentes fluidos con la superficie antes y después del tratamiento y así como la movilidad de estos fluidos en los microcanales sellados.

II. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Se trabajó con dispositivos de microcanales diseñados utilizando un programa CAD (diseño asistido por computadora). Esto permite obtener una máscara 2D con el diseño de canales. La máscara se utiliza luego, en el proceso de fotolitografía que permite grabar el diseño sobre una oblea de silicio. Como resultado se obtiene un molde 3D de los canales formado por una resina fotosensible imprimado sobre la oblea de silicio en el proceso fotolitográfico, proceso que debe llevarse a cabo en una sala limpia.

El molde se replicará tantas veces como se necesite en PDMS. Este es un compuesto de organosilicio, sustancias conocidas como siliconas. Se obtiene a partir de una mezcla de Dimetil siloxano y el agregado de un catalizador. El procedimiento consiste en mezclar diez partes del polímero y 1 parte del catalizador, elastómero. Luego se vierte sobre el molde de silicio típicamente ubicado en una caja de petri. Durante la mezcla se forman burbujas de aire que son extraídas colocando la caja de Petri en un recipiente donde se hará vacío. Posteriormente se lo expone a una temperatura de 80°C durante 40 minutos para su polimerización, adoptando, al finalizar el proceso, una mayor consistencia.

El PDMS es despegado del molde, se perforan las entradas y salidas y se procede al sellado sobre un portaobjetos de vidrio.

En nuestro caso, el sellado sobre el portaobjeto se realiza limpiando y tratando las superficies con plasma de aire. Si bien existen sistemas de limpieza por plasma comerciales, en este caso se utilizó un dispositivo implementado en el laboratorio. Para ello se conectó un recipiente conteniendo las superficies a tratar a una

bomba de vacío (Dvr II Dosivac), el plasma se generó exponiendo dicho recipiente con muy baja presión de aire (típicamente entre 0,1 Torr y 2 Torr) a microondas. Se utilizó un microondas hogareño, la presión se midió con un vacuómetro CPS VG 200 digital. Finalmente las superficies de PDMS y vidrio expuestas al plasma se pegan quedando así conformados los canales donde circularan los fluidos entre el vidrio y el PDMS.

El dispositivo sellado se lo deja reposar un tiempo, t_r , y se procede a la inyección de los fluidos. La inyección se realiza mediante un sistema regulado por presión (Fluigent MFCS-EZ). El sistema es capaz de regular con alta precisión la presión de inyección de cada fluido en el dispositivo. El caudal a la salida de los microcanales es controlado por un medidor de caudal (Fluigent).

III. ENSAYOS DE MOJADO

Se realizaron ensayos de mojabilidad para determinar la influencia de la exposición al plasma de aire sobre el PDMS variando los tiempos de exposición. Para analizar la mojabilidad se estudió la evolución del ángulo de contacto del fluido con la superficie tratada con el tiempo y se llevaron a cabo estudios de movilidad de los fluidos en los microcanales.

Los ensayos se llevaron a cabo exponiendo las superficies al plasma tal como se indicó. Se reguló la presión de aire controlada por la bomba de vacío, comprobando que la presión final de aire alcanzada es una variable del proceso, diferentes presiones generan cambios en la intensidad del plasma, y esto afecta los niveles de sellado e hidrofobicidad final. Se comprobó que con presiones demasiado bajas ($<10^{-2}$ Torr) de aire no se obtienen resultados. No fue objeto de este trabajo un estudio sistemático de la influencia de la presión de aire para generar el plasma por lo que habiendo hecho una serie de experiencias preliminares se fijó una presión de trabajo de 1,3Torr.

Luego de tratadas las superficies, se midió el ángulo de contacto de la interfase entre diferentes sustancias (aceite mineral y agua), la superficie de PDMS y aire. Se siguió su evolución temporal a fin de evaluar la estabilidad de las condiciones de mojabilidad. Para esto se posicionó una lámina de PDMS tratado y sobre la misma se dispuso una gota de 10 μ l de los diferentes fluidos. Se tomaron fotos cada intervalos de tiempo fijos con una cámara de fotos Nikon D80 conectada a una PC. Sobre el conjunto de fotos se midió los ángulos de contacto con un programa de análisis de imagen (imageJ). El volumen de las gotas se controló con una micropipeta que garantizaba la repetitividad de la experiencia. Debemos remarcar que cada gota siempre está en contacto con PDMS tratado y con los sitios activos no modificados por el contacto con alguna especie distinta al aire.

En la tabla 1, se detallan las características de los fluidos utilizados. Las imágenes de las gotas sobre superficie de PDMS antes y después de ser tratadas con plasma de aire se observan en la figura 1, sobre estas

imágenes se procedió a la medición del ángulo de contacto.

TABLA 1: CARACTERÍSTICAS DE LOS FLUIDOS UTILIZADOS

Fluido	Viscosidad [cP]	Densidad [g/cm ³]
Agua	1,00±0,01	0,998±0,001
Vaselina	66±1	0,85±0,01

Como primer experiencia se fijó la presión de vacío dentro del recipiente y se varió el tiempo de exposición al plasma. Se realizan las experiencias para la misma presión de vacío en todos los casos, siendo la misma de 1,3 Torr.

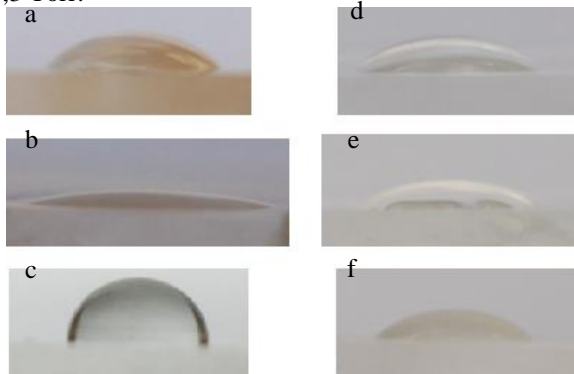


Figura 1 a,b,c . gotas de agua sobre superficie de PDMS, a) exposición al plasma de aire:1 seg. b) exposición: 2 seg. c) exposición: 3seg. 1 d,e,f. gotas de vaselina sobre superficie de PDMS, d) exposición al plasma de aire:1 seg. e) exposición: 2 seg. f) exposición: 3seg.

En la figura 1 a se muestra una fotografía de una gota de agua sobre una superficie de PDMS expuesta a plasma de aire durante 1 seg, se observa que el tratamiento de la superficie no fue suficiente para cambiar la mojabilidad del agua. La figura 1b muestra una gota sobre una superficie tratada durante 2 segundo, tiempo suficiente para afectar notablemente las propiedades de mojado. Luego de 3 segundos de exposición, tal como se muestra en la figura 1c, la exposición es tal que la superficie presenta quemaduras, en este caso la superficie se muestra nuevamente no-mojante al agua.

Por otro lado, en las figuras 1 d, e y f se observa el ángulo de contacto entre una gota de vaselina y el PDMS, el cual no varía notablemente con el tiempo de exposición al plasma

A su vez se analizó la evolución temporal del cambio del ángulo de contacto entre una gota de agua y el PDMS, y entre una gota de vaselina y PDMS, luego del tratamiento de la superficie con plasma. Se tomaron fotografías de gotas de agua sobre la superficie de PDMS con un intervalo entre fotos de 15 minutos. Denominamos t_c , al tiempo posterior al tratamiento con plasma. Para cada instante se colocó una gota sobre un punto del PDMS sin utilizar y se fotografió, analizando luego el ángulo de contacto. Los resultados se observan en la figura 2. En este caso los ensayos se realizaron para una presión de vacío de 1,3 Torr y el tiempo de exposición al plasma fue de 2 segundos.

En la figura 2 se observa que el ángulo de contacto entre el agua y el PDMS, es prácticamente 0, inmediatamente después del tratamiento con plasma, la superficie del PDMS se vuelve hidrófila debido a la polaridad de los grupos silanol desarrollados durante la irradiación. Alrededor de 90 minutos después del tratamiento, la superficie comienza a recuperar su hidrofobicidad, este tiempo se señala en la figura 3 como t_c . Las principales razones de esta recuperación hidrofoba son la reorientación de los grupos polares de la superficie hacia el interior⁵, la difusión de especies preexistentes de bajo peso molecular (LMW) desde el interior hacia la superficie⁶ y la condensación de los grupos hidroxilo⁷. Se observa que aproximadamente a $t_c=3$ hs. la superficie recupera totalmente sus condiciones de hidrofobicidad. Las condiciones estables de mojado del sistema PDMS-agua, se dan para $t_c < 90$ min (condición hidrofílica) o para $t_c > 90$ min (condición hidrofóbica).

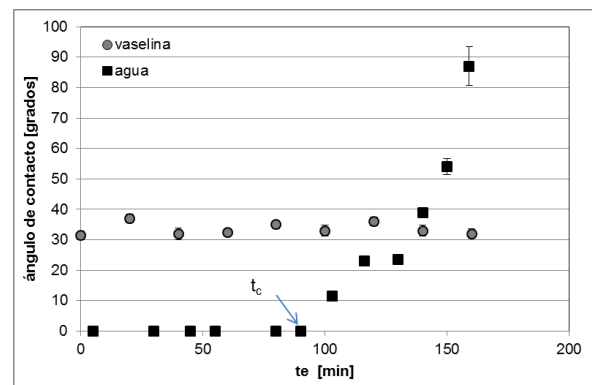


Figura 2. Gráfico de ángulo de contacto en función del tiempo, t_e , posterior al tratamiento de la superficie de PDMS con plasma de aire. ■ agua, ●vaselina.

En el caso de la vaselina, no se observan cambios significativos en el ángulo de contacto respecto del PDMS, esto se debe principalmente al carácter no-polar de este fluido.

IV. MOVILIDAD DE LOS FLUIDOS.

Se llevaron a cabo experiencias, para estudiar la dependencia del caudal con la presión, para fluidos (vaselina y agua) de diferentes características, circulando en microcanales de sección rectangular de 150µm por 80µm. Existen pocos estudios de superficies de PDMS en dispositivos unidos y sellados. La mayoría de los estudios se realizan usando membranas delgadas de PDMS que no están unidas entre sí para formar un típico dispositivo microfluídico. El propósito principal de estas experiencias de movilidad es realizar un estudio de modificación superficial de un dispositivo microfluídico totalmente unido y funcional.

Con el equipamiento descrito en la sección II, se llevaron a cabo experiencias utilizando por cada medición un único fluido que circuló por un microcanal lineal de sección rectangular como se describió. En la salida del mismo se conectó un caudalímetro "Fluigent" con interfase en una computadora, para leer el caudal del fluido circulante. Y cada fluido fue inyectado con el

equipo con control de presión. La experiencia se realizó tanto para el agua como vaselina de manera independiente. Además, se analizó la dependencia caudal vs presión para ambos fluidos con y sin el efecto del plasma sobre la superficie de los canales donde circulan los mismos.

En la Figura 3 se observa la relación entre caudal y presión en el caso del agua. Los puntos cuadrados corresponden a la experiencia realizada con un microcanal tratado con plasma y en condiciones de mojabilidad correspondientes a los primeros 90 minutos posteriores al tratamiento tal como se señala en la sección 1.3. $t < t_c$. Mientras que los puntos circulares refieren a experiencias en condiciones de mojabilidad correspondientes a tiempos mayores a 3 hs. $t > t_f$ (ver figura 3).

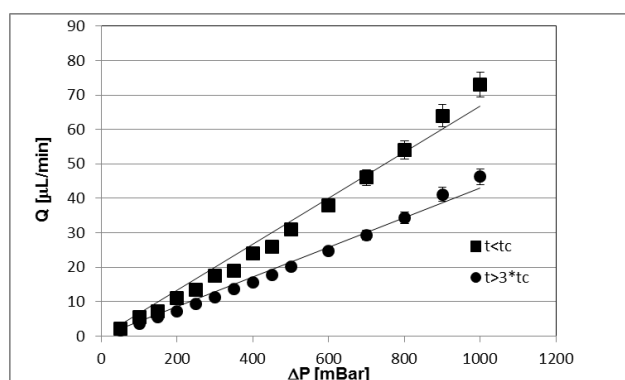


Figura 3. Curvas de Caudal, Q vs. ΔP , en el caso del agua, para superficies con diferentes condiciones de mojabilidad.

Se puede ver en ambos casos que al aumentar la presión con la que se inyecta el fluido su caudal aumenta linealmente, consecuentemente con la ley de Poiseuille, que para un canal de sección rectangular se escribe⁸:

$$Q = [F(h,w)/(12 \eta L)] * \Delta P \quad (1)$$

Donde F es un factor de forma que depende de h , la altura del microcanal y w su ancho; L es la longitud que atraviesa el fluido, η es la viscosidad, Q es el caudal y ΔP la diferencia de presión que hace circular el fluido. Como se observa la ley de Poiseuille no tiene en cuenta el valor del ángulo de contacto del fluido respecto de la superficie, sin embargo esta ley no tiene en cuenta efectos capilares que pueden despreciarse en la macroescala pero que son fundamentales en la microescala. Estos efectos son los responsables del aumento de la pendiente para un fluido mojante respecto de uno que no lo es, con las mismas condiciones de viscosidad. Debemos entonces destacar que este efecto es propio de la microescala.

En la Figura 4 observamos la curva de Q vs. ΔP para el caso de la vaselina. En este caso, las mediciones con caudalímetro presentan mayor error debido a la respuesta del mismo a fluidos muy viscoso. Incluso a bajas presiones (caudales) este equipamiento no tiene una respuesta confiable. Las mediciones del mismo se presentan a efectos de comparar los datos obtenidos para el agua en las mismas condiciones. Teniendo en

cuenta esto y considerando las barras de error, no se aprecian diferencias significativas entre las curvas correspondientes a $t > t_c$ y $t < t_c$, lo que es consecuente con la invariabilidad del ángulo de contacto de la vaselina respecto del PDMS tratado y sin tratar tal como se observó en la sección anterior. Las pendientes de las rectas de vaselina y agua en igual condición de mojabilidad ($t < t_c$) se muestran en la tabla 2, el cociente entre las mismas es de aproximadamente 65 que es igual al cociente entre viscosidades de ambos fluidos.

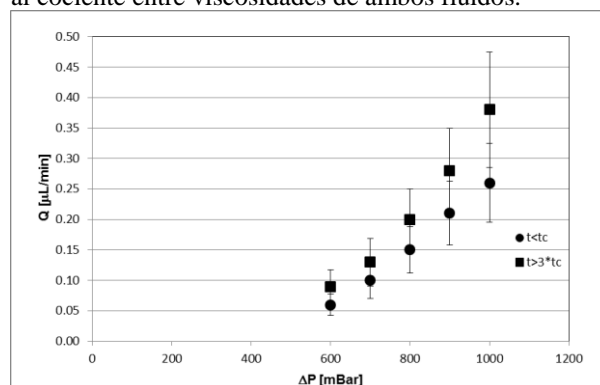


Figura 4. Curvas de Caudal, Q , en función de ΔP . Para vaselina, para superficies con diferentes condiciones de mojabilidad, dadas por el tratamiento con plasma.

TABLA 2: PENDIENTES DE LAS CURVAS Q VS ΔP , AGUA Y VASELINA ($T > T_C$).

Fluido	Pendientes Q vs. ΔP
Agua ($t > t_c$)	$0,046 \pm 0,001$
Vaselina	$0,00030 \pm 0,00005$

V. CONCLUSIONES.

Se llevó a cabo un estudio experimental de las propiedades de mojado del sistema PDMS-vidrio, comúnmente utilizado en microfluídica. El estudio se realizó a fin de caracterizar el sistema, sellado con técnicas de limpieza por plasma de aire.

Estudiando el ángulo de contacto de dos sustancias (agua y vaselina), de características polares bien diferenciadas respecto de superficies de PDMS. El estudio se realizó comparando superficies de PDMS tratadas con plasma de aire y sin tratar. Como es bien conocido los líquidos polares como el agua no mojan la superficie hidrofóbica de PDMS sin tratamiento, luego del tratamiento la superficie se vuelve hidrofílica y el ángulo de contacto es prácticamente cero, no se observó cambio en el caso de la vaselina. Se encontró que la superficie recupera sus características hidrofóbicas un tiempo posterior al tratamiento, se caracterizó este tiempo, determinando las condiciones de estabilidad del ángulo de contacto del agua respecto del PDMS.

Paralelamente se llevó a cabo un estudio de la movilidad de los fluidos en microcanales, tanto para el agua como para la vaselina, en condiciones hidrofobas e hidrofílicas. Se encontró que en el caso hidrofílico la curva de caudal vs. presión para el agua presenta una mayor pendiente, esto es debido a efectos capilares

propio de los sistemas microfluídicos, y es una característica a tener en cuenta que no se presenta en sistemas en mayores escalas con longitudes por encima de la longitud capilar.

VI. REFERENCIAS

- 1 - J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. Wu, O. J. A. Schueller and G.M. Whitesides, *Electrophoresis*, **21**, 27-40 (2000).
- 2 - H. J. Hettlich, F. Ottenbach, C. H. Mittermayer, R. Kaufmann, and D.Klee, *Biomaterials*, **12**, 521–524 (1991)
- 3- S. A. Campbell, *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, 2nd ed. Oxford, U.K.: Oxford University Press (2001).
- 4- L. D. Eske and D. W. Galipeau, *Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspect*, **154**, 33–51, (1999)
- 5- M. Morra, E. Occhiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey and D. Johnson, *Journal of Colloid And Interface Science*, **137** 11-24 (1990).
- 6- D. Bodas and C. Khan-Malek, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **123**, 368-373 (2007).
- 7- A. Toth, I. Bertoti, M. Blazso, G. Banhegyi, A. Bogнар and P. Szaplanczay, *Journal of Applied Polymer Science*, **52**, 1293-1307 (1994).
- 8- Bruus, H. in “Microscale Acoustofluidics”, Laurell, T. and Lenshof, A.,Ed., *The Royal Society of Chemistry*, (2015).