

POVRŠINSKA MODIFIKACIJA POLIMERA POLITETRAFLUOROETILENA S H₂S-PLAZMO

Alenka Vesel, Rok Zaplotnik, Martina Modic

Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

ZNANSTVENI ČLANEK

POVZETEK

Uporaba žveplovih plazem za modifikacijo polimernih materialov je zelo redka in neraziskana. V prispevku opisujemo primer uporabe H₂S-plazme za modifikacijo polimera politetrafluoroetilen (PTFE), ki je izrazito inerten in ga z navadno kisikovo plazmo ni mogoče modificirati. Uporabnost opisanega postopka bi lahko bila za doseganje protitrombogenosti umetnih žil, izdelanih iz polimera PTFE, vendar so v tem primeru potrebne nadaljnje sistematizirane biološke raziskave.

Ključne besede: polimer PTFE, plazma H₂S, površinska modifikacija, funkcionalizacija

Surface modification of polymer polytetrafluoroethylene with H₂S plasma

ABSTRACT

The use of sulphur-containing plasmas for modification of polymeric materials is very rare and not sufficiently investigated. In this paper we describe the use of H₂S plasma for modification of the polymer polytetrafluoroethylene (PTFE) which is extremely inert and therefore difficult to modify by the use of regular treatment with oxygen plasma. The procedure described in this contribution can be applied to achieve antithrombogenic properties of artificial blood vessels made of PTFE polymer, but in this case further systematic biological research is necessary.

Keywords: polymer PTFE, H₂S plasma, surface modification, functionalization

1 UVOD

Polimeri se uporabljajo za različne aplikacije. Najpogosteje jih najdemo v avtomobilski industriji, elektroniki, uporabljajo se za embalažo, v medicini za razne pripomočke in telesne vsadke itd. Vendar pa je pri tem pogosto treba spremeniti njihove površinske lastnosti. Največkrat se za to uporabljajo plazme, ustvarjene v kisiku ali dušiku (O₂, CO₂, N₂, NH₃) ali njihovih mešanica z žlahtnimi plini, kot sta argon in helij. Obdelava v tovrstnih plazmah naredi površino hidrofilno. Kadar pa je potrebna hidrofobizacija površine, pa lahko vzamemo plazmo, ustvarjeno v plinu CF₄.

Plazme, ustvarjene v plinih, ki vsebujejo žveplo, so zelo malo raziskane, čeprav bi lahko tako plazmo uporabili za sulfonizacijo površine. Npr. v primeru SO₂-plazme (o čemer smo v Vakuumistu že pisali [1]) bi lahko na površino vezali različne žveplave funkcionalne skupine, za katere po nekaterih raziskavah obstaja možnost, da delujejo protitrombogene, kar bi lahko uporabili pri površinski modifikaciji umetnih žil.

Umetne žile so lahko narejene iz polimera PET (polietilentereftalat) ali PTFE (politetrafluoroeten). Površino polimera PET lahko s plazmo zlahka spre-

menimo (antitrombogene lastnosti lahko dosežemo že samo z obdelavo v čisti kisikovi plazmi [2]), medtem ko je površino polimera PTFE (ki je bolj znan pod imenom teflon) zelo težko spremeniti, ker je zelo inertna. Uporaba kisikove plazme ne da želenih rezultatov, zato moramo za njegovo površinsko modifikacijo uporabiti kakšno drugo plazmo [3].

Alternativa bi bila uporaba žveplave plazme, zato smo se namenili raziskati vpliv H₂S-plazme na površinsko obdelavo polimera PTFE. Medtem ko o SO₂-plazmi za modifikacijo polimerov obstaja vsaj nekaj objav [4–7], pa za primer uporabe H₂S-plazme za modifikacijo polimerov nismo opazili prav nobene objave. To je bil tudi eden izmed glavnih razlogov, zakaj smo se odločili za H₂S-plazmo.

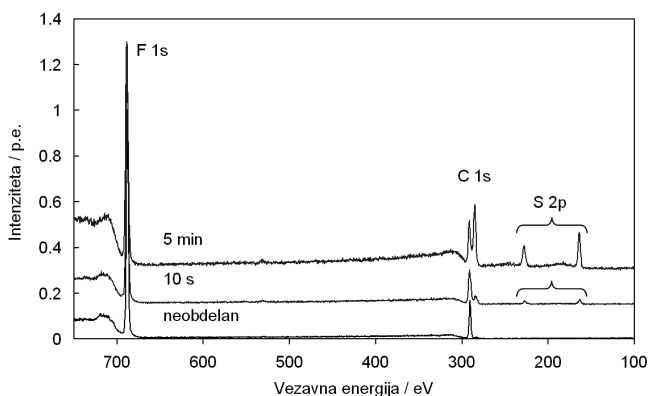
2 EKSPERIMENTALNI DEL

Vzorci polimera PTFE s strukturno formulo –CF₂–CF₂– (Goodfellow) smo obdelovali v radiofrekvenčni (RF) plazmi, ustvarjeni v kremenovi cevi dolžine 80 cm in premera 4 cm. Nominalna moč generatorja, ki deluje pri frekvenci 13,56 MHz je bila 150 W, tako da je bila razelektritev ustvarjena v tako imenovanem E-načinu [8]. Vzorec se je nahajal v tuljavi s šestimi ovoji. V razelektritveno cev, ki je bila črpšana z Rootsovo črpalko, smo vpuščali plin H₂S, tako da je bil tlak plina 30 Pa. Vzorce smo v plazmi obdelovali različno dolgo časa, od 10 s pa do 5 min. Ker v H₂S-plazmi nastane razgradnja H₂S na H₂ in S, se sčasoma notranje površine razelektritvene cevi umažejo z žveplanim nanosom. Zato smo vsakič pri menjavi vzorca cev predhodno očistili s H₂S-plazmo.

Za karakterizacijo plazme pred obdelavo vzorcev in po njej smo uporabili optično emisijsko spektroskopijo (spektrometer Avantes AvaSpec-3648-USB2 s spektralno ločljivostjo 1 nm).

Po plazemski obdelavi smo obdelane vzorce analizirali z metodo XPS (rentgenska fotoelektronska spektroskopija), s katero smo ugotovljali kemijsko stanje površine, in AFM (mikroskop na atomsko silo), s katerim smo analizirali morfološke spremembe površine.

XPS-analize smo opravili z monokromatskim izvirom rentgenskih žarkov Al_{Kα} z energijo 1486 eV. Posneli smo pregledne spektre površine, iz katerih smo izračunali koncentracije elementov, ter visoko ločljive spektre ogljika, iz katerih smo ugotovili vrste



Slika 1: Pregledni XPS-spektri polimera PTFE pred obdelavo v H₂S-plazmi in po njej za 10 s in 5 min

funkcionalnih skupin na površini. Pregledni XPS-spektri so bili posneti z energijo prehoda elektronov skozi analizator 186 eV in korakom po 0,4 eV, medtem ko so bili visoko ločljivi spektri posneti z energijo 29,35 eV in korakom 0,125 eV. Ker so vzorci nepredvodni, smo uporabili nevtralizator.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Na **sliki 1** je prikazana primerjava preglednih XPS-spektrov površine polimera PTFE pred obdelavo v H₂S-plazmi in po njej. Koncentracije elementov, ki so bile izračunane iz spektrov na **sliki 1**, so prikazane v **tabeli 1**. Na neobdelanem polimeru sta bila dva za PTFE značilna vrhova, ki pripadata ogljiku (C 1s) in fluoru (F 1s). Kisika na neobdelanem vzorcu kljub izpostavljenosti zraku ni bilo opaziti. Po izpostavitvi vzorca H₂S-plazmi se pojavita dodatna vrhova, ki pripadata žveplu S 2p. Pri kratkotrajni obdelavi (10 s) je bila njegova koncentracija izredno majhna, in sicer zgolj $x = 3,2 \%$ (**tabela 1**).

Z daljšim časom obdelave (5 min) koncentracija žvepla naraste, vendar je še zmeraj zgolj $x = 8,7 \%$.

Videti je, da je koncentracija žvepla na površini polimera PTFE dokaj stabilna, saj z metodo XPS po štirih dneh staranja ni bilo mogoče zaznati občutnega zmanjšanja koncentracije žvepla (**tabela 2**). V **tabeli 1** lahko za plazemsko obdelan polimer opazimo še eno njegovo lastnost: koncentracija fluora se po obdelavi zmanjša, medtem ko se ogljika poveča.

Tabela 1: Sestava površine polimera PTFE (v množinskih deležih, $x\%$) po obdelavi v H₂S-plazmi 10 s in 5 min

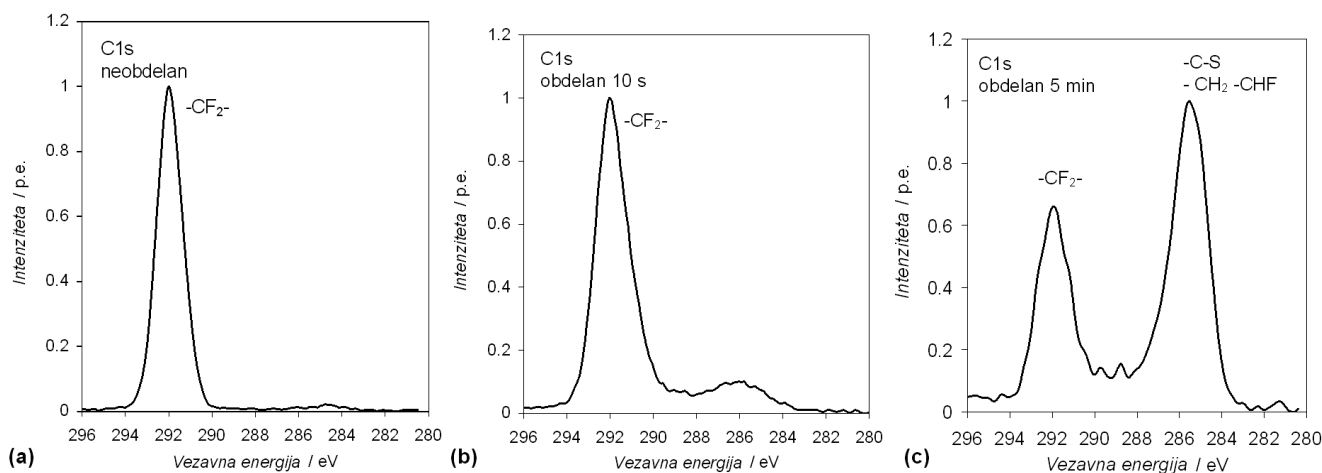
| PTFE | C | F | S | O | S/C | F/C |
|-----------|------|------|-----|-----|------|-----|
| neobdelan | 31,3 | 68,7 | | | 0 | 2,2 |
| 10 s | 38,1 | 57,1 | 3,8 | 1,0 | 0,10 | 1,5 |
| 5 min | 52,0 | 38,2 | 8,7 | 1,1 | 0,17 | 0,7 |

Tabela 2: Sestava površine polimera PTFE, ki je bil obdelan v H₂S-plazmi 10 s in 5 min, po štirih dneh staranja na zraku (v množinskih deležih, $x\%$)

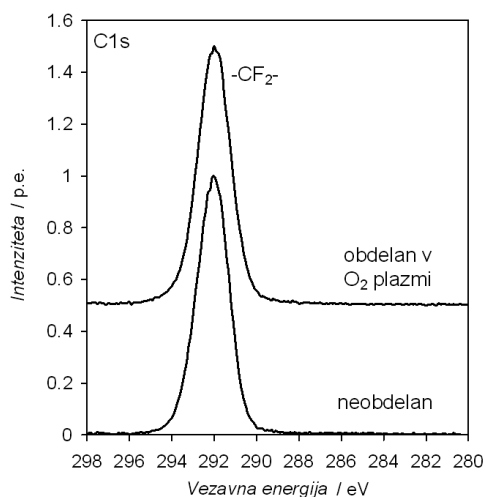
| Staranje (4 d) | C | F | S | O | S/C | F/C |
|----------------|------|------|-----|-----|------|-----|
| 10 s | 42,7 | 52,3 | 3,7 | 1,3 | 0,09 | 1,2 |
| 5 min | 44,8 | 45,1 | 8,5 | 1,5 | 0,19 | 1,0 |

Ker je za H₂S-plazmo značilno, da nastane razgradnja molekule H₂S na vodik in žveplo [9–12], je bilo potrebno nadalje raziskati, ali je žveplo, ki smo ga zaznali na površini, vezano na polimer ali gre zgolj za njegov nanos na površini. Zato smo posneli visoko ločljive spektre ogljika C 1s, ki so prikazani na **sliki 2**. Na **sliki 2** lahko opazimo, da nastane po obdelavi polimera PTFE v H₂S-plazmi izrazita sprememba. Že po kratkotrajni obdelavi (**slika 2b**) se pojavi poleg glavnega vrha pri 292 eV, ki pripada skupinam –CF₂–, nov vrh pri energiji okoli 285,5 eV. Ta vrh lahko pripišemo bodisi skupinam C–S bodisi skupinam –CH₂–CHF–[13, 14]. Z daljšim časom obdelave se ta vrh močno poveča in postane izrazitejši od prvotnega (**slika 2c**).

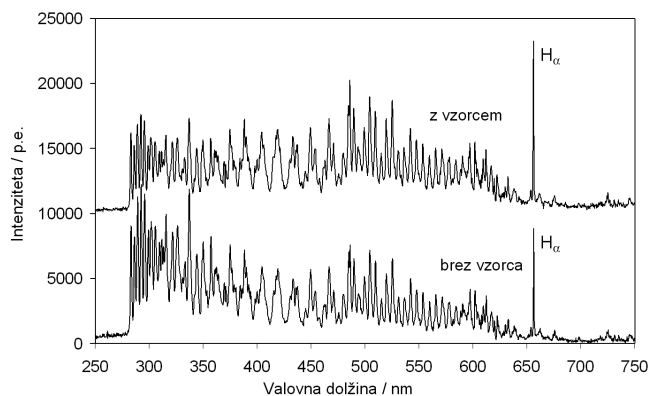
Nastanek novega vrha nas je nekoliko presenetil, saj je polimer PTFE znan kot zelo inerten in ga je s



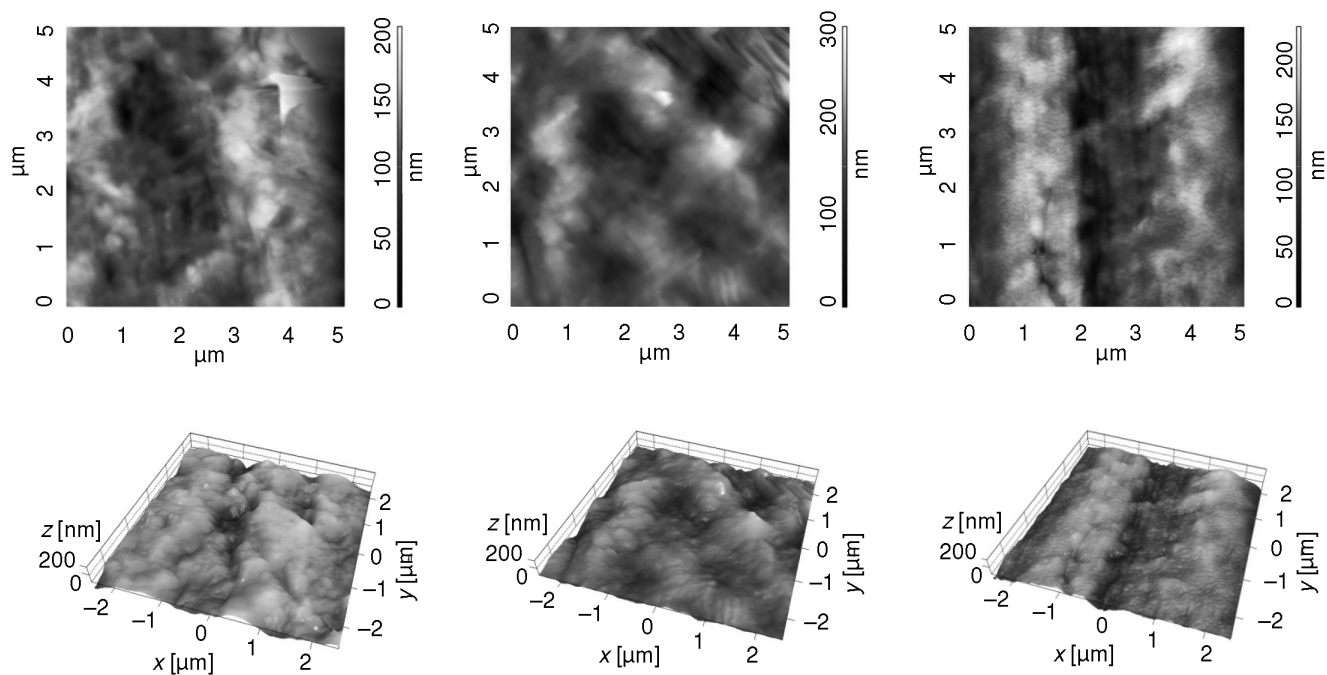
Slika 2: Primerjava XPS-spektrov ogljika polimera PTFE: neobdelan (a) in obdelan v H₂S-plazmi za 10 s (b) ter 5 min (c)



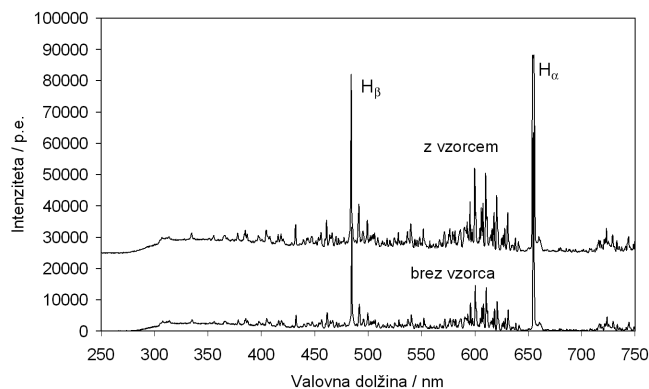
Slika 3: Primerjava XPS-spektrov ogljika polimera PTFE: neobdelan (spodnja krivulja) in obdelan v kisikovi plazmi (zgornja krivulja) [3]



Slika 4: OES-spekter H₂S-plazme brez vzorca (spodnja krivulja) in med obdelavo polimera PTFE (zgornja krivulja)



Slika 6: 2D- in 3D-slike AFM površine neobdelanega vzorca (levi sliki) in obdelanih vzorcev 10 s (sredinski sliki) ter 5 min (desni sliki)



Slika 5: OES-spekter H₂-plazme brez vzorca (spodnja krivulja) in med obdelavo polimera PTFE (zgornja krivulja)

plazmo težko modificirati. Na primer naši prejšnji poskusi modifikacije polimera PTFE s kisikovo plazmo (**slika 3**), ki se sicer najbolj pogosto uporablja za površinsko modifikacijo polimerov [15], so bili popolnoma neuspešni, saj nismo zaznali niti najmanjše spremembe na površini [3].

Da bi lažje pojasnili, zakaj je nastala sprememba vrha ogljika na **sliki 2** po plazemski obdelavi, smo posneli optični emisijski spekter (OES) plazme. Najboljša razlaga za nastanek sprememb je jedkanje vzorca, pri čemer razbijemo posamezne vezi v polimeru, nastali manjši produkti pa se pri tem desorbirajo s površine in zaidejo v plazmo, kar bi lahko zaznali na OES-spekttru.

Značilni primer OES-spektra H₂S-plazme je prikazan na **sliki 4** (spodnja krivulja). Zgornja krivulja

na **sliki 4** pa prikazuje značilen spekter med obdelavo vzorca. Med spektroma ni opaziti kakšnih bistvenih razlik. Prav tako ni opaziti fluorovih linij, ki bi nakazovale, da je prišlo do jedkanja fluora s površine polimera, vendar je treba tu opozoriti, da se molekularni pasovi CF₂ in CF pojavijo v UV-območju med 200 nm in 400 nm in se tako prekrivajo z vrhovi, ki pripadajo H₂S-plazmi. Emisijski vrhovi fluorovih atomov se pojavijo v območju med 560 nm in 780 nm, vendar so verjetno prešibki, da bi jih opazili, saj jih v E-načinu razelektritve težko opazimo tudi v čisti CF₄-plazmi.

Tukaj velja omeniti še eno možnost, in sicer da H₂S-plazma lahko reagira ne samo s fluorovimi atomi iz polimera, temveč tudi z ogljikom, kjer bi lahko prišlo do nastanka CSH_x-radikalov, ki pa jih je v tako bogatem spektru, kot ga ima H₂S-plazma, prav tako ne moremo zaznati. Zato nam na žalost optična emisijska spektroskopija ni dala zadovoljivega odgovora, kaj se dejansko dogaja na površini med obdelavo vzorcev.

Ker molekula H₂S v plazmi disociira na radikale HS, H in S, smo nadalje skušali ločiti vpliv posameznih radikalov na morebitno jedkanje. Zato smo eksperiment ponovili še v čisti vodikovi plazmi, da bi ugotovili, ali lahko z atomi vodika jedkamo površino. Rezultat je prikazan na **sliki 5**. Tudi tukaj ne opazimo razlike v spektru plazme z vzorcem ali brez njega, zato lahko sklenemo, da so vodikovi radikali prešibki, da bi prišlo do jedkanja površine. Tako kot mogoči kandidat ostanejo le še radikali SH.

Če bi v plazmi prihajalo do izrazitejšega jedkanja površine, bi se to moralo poznati na morfologiji površine. Zato smo površino vzorcev analizirali z metodo AFM, rezultati pa so prikazani na **sliki 6**. Ker je površina polimera PTFE zelo nehomogena, je bilo težko posneti dobre AFM-slike. Kljub temu se da iz AFM-slik razbrati, da se hrapavost pri daljših časih obdelave poveča, saj postane na površini vzorca,

obdelanega 5 min, opazna drobna vzorčasta struktura, tako da je v plazmi očitno tudi jedkanje.

4 SKLEPI

Prikazali smo primer uporabe dokaj nepoznane H₂S-plazme za modifikacijo polimernih materialov. Uporabili smo polimer PTFE, ki je dokaj inerten in ga je težko modificirati. Na osnovi rezultatov površinske karakterizacije z metodama XPS in AFM polimera PTFE po obdelavi v H₂S-plazmi lahko sklenemo, da je bil postopek modifikacije uspešen, saj je prišlo tako do kemijskih kot morfoloških sprememb na površini.

5 LITERATURA

- [1] G. Primc, R. Zaplotnik, A. Vesel, *Vakuumist*, 32 (2012), 18–24
- [2] M. Modic, I. Junkar, K. Stana-Kleinschek, R. Kostanjšek, M. Mozetič, *Plasma Processes and Polymers*, 11 (2014), 596–605
- [3] A. Vesel, M. Mozetic, A. Zalar, *Surf. Interface Anal.*, 40 (2008), 661–663
- [4] K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H.J. Griesser, *Plasma Process. Polym.*, 6 (2009) 583–592.
- [5] A. Holländer, S. Kröpke, *Plasma Process. Polym.*, 7 (2010), 390–402
- [6] K. Fatyeyeva, F. Poncin-Epaillard, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 31 (2011), 449–464
- [7] M. C. Coen, B. Keller, P. Groening, L. Schlapbach, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002), 5077–5083
- [8] R. Zaplotnik, A. Vesel, M. Mozetič, *Epl-Europhys. Lett.*, 95 (2011), 55001
- [9] V. Dalaine, J. M. Cormier, S. Pellerin, P. Lefauchaux, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998), 1215–1221
- [10] T. Nunnally, K. Gutsol, A. Rabinovich, A. Fridman, A. Starikovskiy, A. Gutsol, R. W. Potter, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 34 (2009), 7618–7625
- [11] E. L. Reddy, V. M. Biju, C. Subrahmanyam, *Appl. Energ.*, 37 (2012), 2204–2209
- [12] G.-B. Zhao, S. John, J.-J. Zhang, J. C. Hamann, S. S. Muknahallipatna, S. Legowski, J. F. Ackerman, M. D. Argyle, *Chem. Eng. Sci.*, 62 (2007), 2216–2227
- [13] T. Vrlinič, A. Vesel, U. Cvelbar, M. Krajnc, M. Mozetič, *Surf. Interface Anal.*, 39 (2007), 476–481
- [14] N. Vandencastele, H. Fairbrother, F. Reniers, *Plasma Process. Polym.*, 2 (2005), 493–500
- [15] A. Vesel, *Inform. Midem*, 38 (2008) 257–265