

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### PLAZMATICKÁ POVRCHOVÁ MODIFIKACE A CHARAKTERIZACE POLY(ETHYLEN-*alt*- TETRAFLUORETHYLENU)

NIKOLA SLEPIČKOVÁ KASÁLKOVÁ,  
KRISTÝNA VÁCHOVÁ, PETR SLEPIČKA  
a VÁCLAV ŠVORČÍK

Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-  
technologická, Technická 5, 166 28 Praha  
nikola.kasalkova@vscht.cz

Došlo 7.8.15, přijato 2.10.15.

Klíčová slova: polymer, plazmatická modifikace,  
charakterizace, povrchové vlastnosti

#### Úvod

Poly(ethylen-*alt*-tetrafluorethylen) (ETFE) je semi-krystalický fluoropolymer, který v poslední době budí značnou pozornost díky své chemické odolnosti, širokému rozsahu pracovních teplot a recyklovatelnosti<sup>1</sup>. Jedná se o alternující („střídavý“) kopolymer ethylen a tetrafluorethylen. Toto uspořádání monomerů činí jeho chemické a fyzikální vlastnosti výrazně odlišnými od vlastností polyethylen a polytetrafluorethylen<sup>2</sup>. Jeho vysoká propustnost světla (90–97 %), široký rozsah pracovních teplot (–200 až 150 °C), vysoká pevnost v tahu a houževnatost, výborné tepelné vlastnosti, „nehořlavost“ (v případě požárů dochází k jeho smršťování a ne k tavení a odkapávání) ho činí velmi zajímavým materiálem v oblasti stavebnictví, ve kterém je ETFE používán ve formě jedno- či vícevrstevných opláštění (jako tzv. polštáře) ve fasádních systémech<sup>3–5</sup>. ETFE je vysoce odolný vůči chemikáliím, UV záření či korozi, má nízký stupeň krystalinity (33 % krystalické fáze). Vzhledem k jeho fyzikální a chemické odolnosti a stabilitě jde o zajímavý materiál, který může být použit např. v „iontoměničových“ membránách. Vysoká chemická inertnost je překážkou jeho možné následné chemické modifikace běžnými oxidačními činidly<sup>6</sup>.

Je známo, že použití ionizujícího záření je velmi efektivní metodou umožňující tvorbu reaktivních míst na povrchu fluorovaných polymerů. Při ozáření polymeru dojde k modifikaci materiálu. Dochází k narušení molekulární struktury, štěpení vazeb, tvorbě radikálů, síťování a oxidaci povrchu. Stupeň modifikace polymeru závisí na energii, druhu a intenzitě použitého záření. Proces modifikace ma-

teriálu zářením je ve velkém komerčně využíván jako velmi účinný prostředek ke zlepšení některých vlastností polymerů<sup>2,4,7</sup>. Modifikaci plazmatem, na rozdíl od jiných technik povrchové modifikace, lze použít jako komplexní techniku pro povrchovou úpravu polymerů zahrnující více dílčích procesů (leptání, ablace, zesíťování, tvorba reaktivních míst)<sup>8,9</sup>.

ETFE je používán také v potravinářském, leteckém a farmaceutickém průmyslu, ve zdravotnictví atd. V celé řadě aplikací je tento materiál vystaven ve „větší či menší míře“ záření<sup>10</sup>. Je tedy nezbytné studovat vliv záření na změny vlastností tohoto polymeru.

V této práci byl studován vliv plazmatického výboje na povrchové vlastnosti ETFE. Polymerní folie byla modifikována argonovým plazmatem při dvou odlišných výkonech, po dobu 20–240 s. Goniometricky byla studována povrchová smáčivost a doba nutná ke stabilizaci povrchu po expozici v plazmatu. Následně byly různými analytickými metodami studovány změny chemických a povrchových vlastností ETFE (rentgenová fotoelektronová spektroskopie, XPS, gravimetrie, mikroskopie atomových sil, AFM).

#### Experimentální část

##### Materiál, modifikace

K experimentům byla použita polymerní folie poly(ethylen-*alt*-tetrafluorethylen) (ETFE, tloušťka 25 μm, hustota 1,7 g cm<sup>-3</sup>, Goodfellow Ltd.). Povrch vzorků byl modifikován argonovým plazmatem v zařízení SPUTTER COATER 050 v režimu leptání za následujících podmínek: vzdálenost elektrod 50 mm, objem komory 240 cm<sup>3</sup>, čistota pracovního plynu 99,997 %, rychlost průtoku Ar 0,3 l s<sup>-1</sup>, výkon 3 a 8 W, doba modifikace 20–240 s.

##### Metody analýzy

Změna povrchové smáčivosti a doba nutná ke stabilizaci povrchu (stárnutí) modifikovaného vzorku byla studována metodou goniometrie. Měření kontaktního úhlu bylo provedeno na přístroji Surface Energy Evaluation System (SEES, Masarykova univerzita, Brno). Na vzorek byla automatickou pipetou (Transferpette Electronic Brand, Německo) umístěna kapka destilované vody o objemu 8,0 ± 0,2 μl (chyba měření kontaktního úhlu je ± 5 %). Hodnota kontaktního úhlu byla vyhodnocena trojbodovou metodou a programem přístroje SEES.

Následující analýzy byly provedeny na „vyzrálých“ vzorcích, jejichž povrch je stabilní (s dobou se nemění hodnota kontaktního úhlu).

Chemické složení povrchu vzorků bylo studováno XPS (Omicron Nanotechnology ESCAProbeP, zdroj záření

1486,7 eV, analyzovaná oblast  $2 \times 3 \text{ mm}^2$ ). Spektra byla měřena krokově s krokem 0,05 eV.

Metodou gravimetrie byla studována ablace vzorků. K vážení byly použity mikrováhy Mettler Toledo UMX2 Automated – S. Kvůli minimalizaci vlivu povrchového náboje na hmotnost vzorku byly vzorky před každým vážením „protaženy“ přes depolarizační bránu s vysokofrekvenčním polem. Ze zjištěných hodnot hmotnostních změn byla vypočítána tloušťka ablatované vrstvy vzorků.

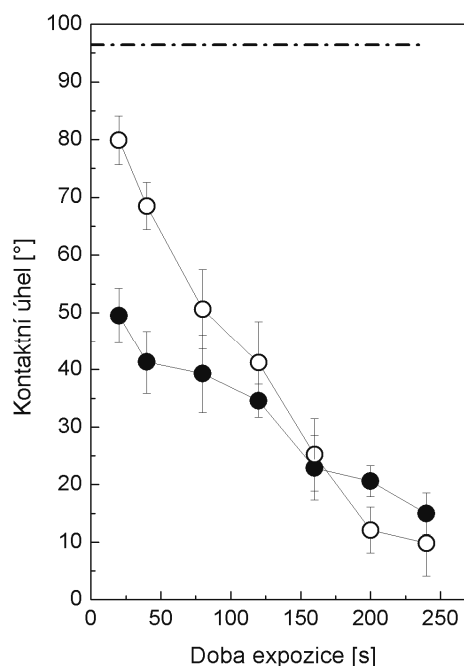
Povrchová morfologie a drsnost vzorků byla studována mikroskopii atomárních sil (Veeco CP II, Bruker Corp.). Všechny vzorky byly měřeny v „pokleповém“ režimu. Drsnost vzorku byla charakterizována veličinou  $R_a$  (střední drsnost povrchu). Tato veličina představuje aritmetický průměr odchylek Z-hodnot od střední hodnoty.

## Výsledky a diskuse

Plazmatická modifikace polymerních filmů způsobuje v povrchové vrstvě chemické změny a v závislosti na výkonu záření a době expozice i ablaci povrchu<sup>11,12</sup>. Chemické složení i povrch vzorků jsou ihned po modifikaci „nestabilní“ a s dobou od modifikace se dramaticky mění<sup>13–16</sup>. Průběh těchto změn resp. stabilizaci v průběhu stárnutí povrchu lze relativně snadno sledovat měřením hodnot kontaktního úhlu<sup>17</sup>.

Závislost kontaktních úhlů (KU, měřeny 5 min po modifikaci) na době expozice polymeru v plazmatu při různých výkonech je uvedena na obr. 1. Z něj je patrné, že s rostoucí dobou expozice dochází k poklesu hodnot kontaktního úhlu. To znamená, že povrch polymeru se stává polárnějším díky degradaci makromolekulárních řetězců a následně tvorbě polárních kyslíkatých skupin ze zbytkové atmosféry v reaktoru nebo následnou oxidací vzniklých radikálů na vzduchu<sup>18–20</sup>. Dále je z obr. 1 zřejmé, že po expozici vyšší energií (8 W) je pokles KU výraznější než po expozici 3 W.

Změny kontaktního úhlu modifikovaných vzorků ETFE v závislosti na době stárnutí (tj. době od modifikace vzorků) pro časy expozice 20–240 s a výkon plazmatu 3 a 8 W, které byly porovnány s KU původního polymeru, jsou na obr. 2, v jehož levé části jsou uvedeny závislosti KU modifikovaného ETFE při nižším (3 W), vpravo při



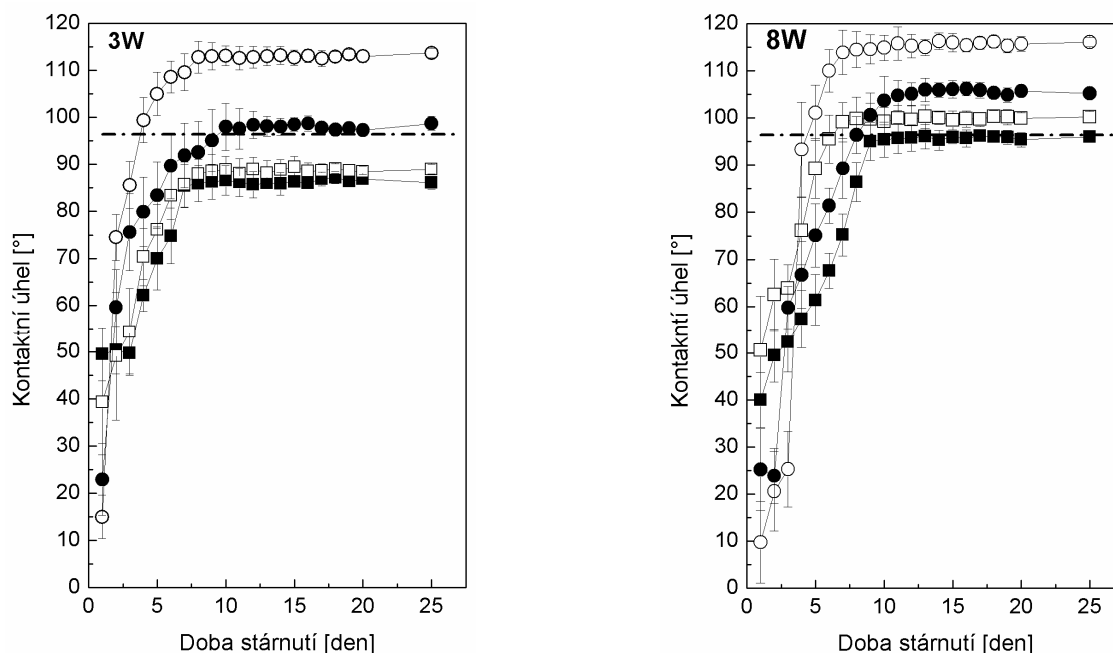
Obr. 1. Závislost kontaktních úhlů (měřeny 5 min po modifikaci) na době expozice ETFE v plazmatu při výkonu ● 3 W a ○ 8 W; ——— původní

vyšším výkonu (8 W). Z obr. 2 je rovněž patrné, že ihned po plazmatické modifikaci výrazně klesne KU u všech exponovaných vzorků. Tento pokles je způsoben degradací polymerního řetězce a oxidací povrchové vrstvy<sup>19,20</sup>. V průběhu stárnutí vzorků („stabilizace povrchu“) dochází k postupnému nárůstu KU u všech modifikovaných ETFE. Tato změna je způsobena reorientací části oxidovaných polymerních řetězců v mezích volného objemu polymeru<sup>21</sup>. Vzorek lze považovat za zestárlý či vyzrálý (povrch za stabilní), pokud se hodnota kontaktního úhlu v rámci chyby měření nemění. K zestárnutí vzorků modifikovaných při nižším výkonu (3 W) dochází v závislosti na době expozice ETFE v plazmatu mezi 8. a 11. dnem. V případě vzorků modifikovaných při 8 W je k vyzrání vzorků potřeba kratší doba, cca 6–9 dní. Jak je patrné z obr. 2, hodnota KU zestárlych vzorků je silně závislá na době modifikace

Tabulka I

Atomární koncentrace prvků (C, F, O a N) stanovená metodou XPS v původním ETFE a ETFE modifikovaným plazmatem po dobu 240 s při výkonu 3 a 8 W

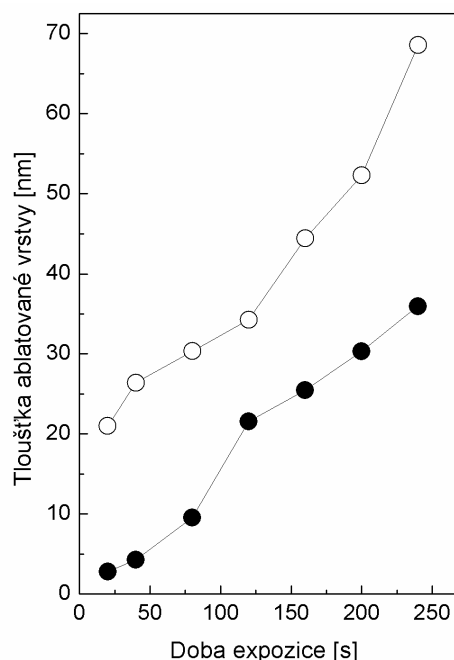
Vzorek	Koncentrace prvků (at. %)			
	C (1s)	F (1s)	O (1s)	N (1s)
Původní	41,2	58,8	–	–
3W 240s	62,2	18,3	17,5	2,0
8W 240s	63,3	12,9	22,4	1,4



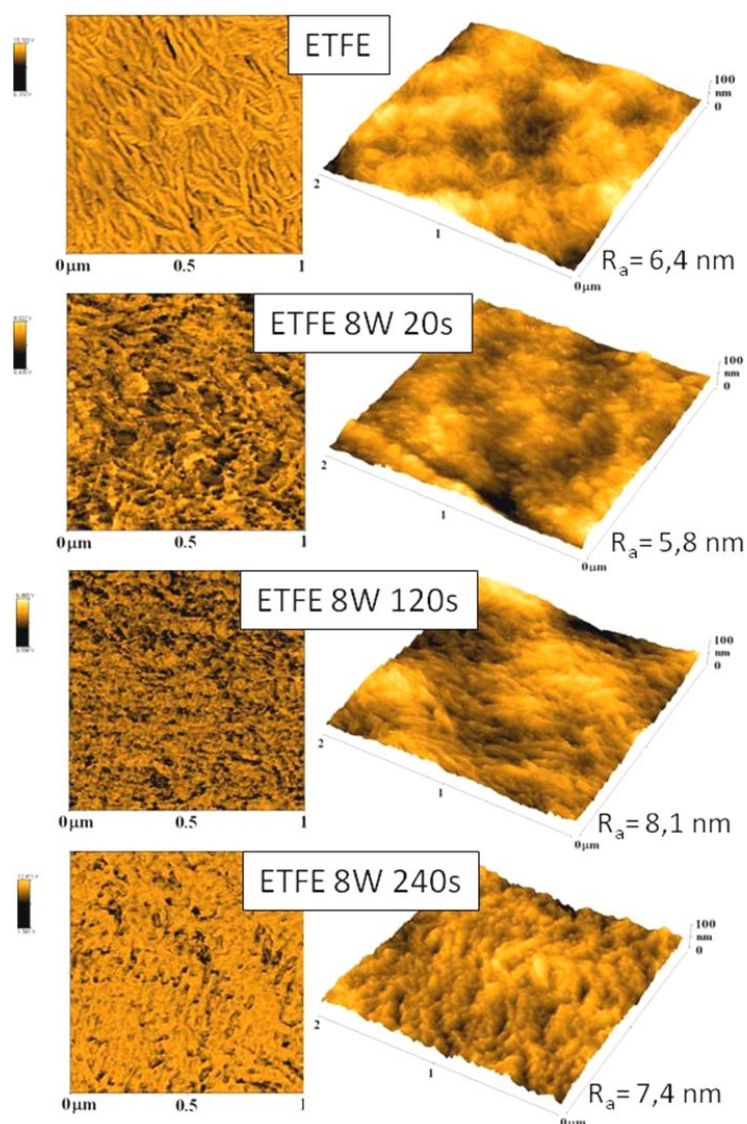
Obr. 2. Závislost kontaktních úhlů na době od expozice (stárnutí) ETFE pro původní polymer a polymer modifikovaný plazmatem o výkonu 3 W (vlevo) a 8 W (vpravo) po dobu 20–240 s; ○ 240 s, ● 160 s, □ 80 s, ■ 20 s, - - - původní

ETFE v plazmatu. Bylo zjištěno, že s rostoucí dobou expozice vzorků v plazmatu roste výrazně i hodnota KU zestárých vzorků. V případě ETFE modifikovaného při nižším výkonu bylo zjištěno, že při krátkých dobách expozice (20 až 80 s) je KU zestárého vzorku nižší než KU původního ETFE. Při delších dobách expozice (120 a 160 s) byl KU zestárého vzorku srovnatelný s KU původního ETFE a při dlouhých expozičních časech (200 a 240 s) došlo k výraznému nárůstu KU ve srovnání s původním ETFE. V případě modifikace při vyšším výkonu záření byly zjištěny odlišné výsledky. Krátkodobou modifikací (20–40 s) byly získány vzorky, jejichž KU byl po zestárnutí srovnatelný s KU původního ETFE. KU vzorků modifikovaných po delší dobu (80–240 s) dosahoval vždy vyšší hodnoty než původního ETFE. Z uvedených závěrů je patrné, že vhodně zvolenými podmínkami modifikace (doba expozice a výkon) lze významně ovlivnit hodnotu kontaktního úhlu a tím i smáčivost povrchu vzorků.

Změny chemického složení povrchové vrstvy byly studovány metodou XPS. V tab. I jsou uvedeny atomární koncentrace vybraných prvků na původním ETFE a ETFE modifikovaném po dobu 240 s při výkonu 3 a 8 W. Vzhledem k tomu, že původní ETFE neobsahuje kyslík, je z tab. I patrné, že ke zvýšení koncentrace kyslíku v povrchové vrstvě dochází vlivem působení plazmatického záření na povrch ETFE. Tento výsledek potvrzuje naše předchozí tvrzení týkající se oxidace povrchové vrstvy, nárůstu KU a následné restrukturalizace povrchu. Z tab. I je zřejmé, že v XPS spektru byl po expozici polymeru v plazmatu detegován i dusík, který se na aktivovaný po-



Obr. 3. Závislost tloušťky ablatované vrstvy na době expozice ETFE v plazmatu při výkonu ● 3 W a ○ 8 W



Obr. 4. Fázový mód (levý sloupec) a 3D snímky (pravý sloupec) ETFE a ETFE modifikovaného plazmatem při výkonu 8 W po dobu 20, 120 a 240 s. Hodnota drsnosti  $R_a$  reprezentuje aritmetický průměr odchylek od střední (nulové) plochy

vrch navázal buď v reaktoru nebo následně po vytažení vzorku na „vzduch“<sup>22</sup>. Dále bylo zjištěno, že plazmatickou modifikací dochází k výraznému snížení obsahu fluoru v modifikované vrstvě. Tento pokles je způsobený u fluorovaných polymerů štěpením chemických vazeb (C-C, C-F i C-H) dopadajícím Ar plazmatem<sup>18</sup>, což se projeví ablací povrchové vrstvy (viz dále).

Je známo, že modifikace polymerů v plazmatu vede v závislosti na použitém výkonu a době modifikace k ablací povrchové vrstvy polymeru<sup>22</sup>. Tento jev lze dobře studovat mikrogravimetrií na základě změny hmotnosti vzorku před a po plazmatické modifikaci při znalosti jeho hustoty. Úbytek hmotnosti lze poté přepočítat na tloušťku ablatované vrstvy. Na obr. 3 je uvedena závislost tloušťky ablatované vrstvy na době expozice vzorků v plazmatu. Podle

očekávání bylo zjištěno, že množství ablatovaného materiálu se zvyšuje (*i*) s rostoucí dobou expozice polymeru a (*ii*) s rostoucím výkonem plazmatického záření.

Ablace povrchu polymeru by se měla/mohla projevit i na změně jeho povrchové morfologie. Povrchová morfologie a drsnost polymeru způsobená plazmatickým zářením byla studována metodou AFM. Na obr. 4 jsou uvedeny fázové a 3D snímky povrchu původního ETFE a ETFE modifikovaného plazmatem po dobu 20–240 s při výkonu 8 W. Současně jsou na obr. 4 uvedeny i hodnoty povrchové drsnosti  $R_a$ . Je patrné, že vlivem modifikace spojené s ablací dochází na povrchu ETFE k výrazným změnám v povrchové morfologii. Působení plazmatu vede k fragmentaci lamelárních struktur a výraznému zvýšení členitosti povrchu, která roste s rostoucí dobou expozice

v plazmatu. Současně dochází i ke změnám v povrchové drsnosti. Při krátké době expozice (20 s) dochází ve srovnání s původním ETFE ke snížení drsnosti povrchu. S rostoucí dobou expozice polymeru v plazmatu drsnost narůstá. Pro nejdelší dobu expozice (240 s) ETFE byl zaznamenán velmi mírný pokles drsnosti v důsledku vysoké degradace (ablace) povrchu. V případě ETFE modifikovaného při nižším výkonu (3 W) byly změny v povrchové morfologii méně výrazné. Při dlouhé expoziční době (240 s) nedochází k tak výrazné fragmentaci lamelární struktury jako při modifikaci vyšším výkonem (8 W). Povrchová drsnost ETFE modifikovaného při výkonu 3 W při krátké době expozice (20 s) ve srovnání s původním ETFE klesá a s rostoucí dobou modifikace se zvyšuje.

## Závěr

Bylo zjištěno, že plazmatickou modifikací ETFE lze výrazně ovlivnit povrchové vlastnosti. Ihned po skončení působení plazmatického výboje dojde k výraznému poklesu hodnot kontaktního úhlu (narůstá smáčivost). S rostoucí dobou od modifikace (stárnutí) se kontaktní úhel mění – dramaticky narůstá. Jeho konečná hodnota je závislá na parametrech modifikace. Expozice polymeru v plazmatu způsobuje oxidaci povrchové vrstvy, která je způsobená nárůstem obsahu kyslíku v povrchové vrstvě ETFE. Plazmatická modifikace způsobuje ablaci povrchu a tím významně mění povrchovou morfologii a drsnost ETFE. Dochází k fragmentaci lamelární struktury, která se zvyšuje s rostoucí dobou expozice a rostoucím výkonem plazmatického záření. Z uvedených závěrů je patrné, že vhodně zvolenými parametry modifikace lze zásadně ovlivnit výsledné povrchové vlastnosti ETFE. Metodou plazmatické modifikace je možné připravit povrch s vlastnostmi vyžadovanými pro jeho konkrétní aplikace.

*Autoři děkují za finanční podporu GA MZ v projektu 15-33018A a GA ČR v projektu P108/12/1168.*

## LITERATURA

- Hu J., Chen W., Zhao B., Wang K.: *Constr. Build. Mater.* 75, 200 (2015).
- Minamisawa R. A., Abidzina V., De Almeida A., Budak S., Tereshko I., Elkin I., Ila D.: *Nucl. Instrum. Methods B* 261, 715 (2007).
- Charbonneau L., Polak M. A., Penlidis A.: *Constr. Build. Mater.* 60, 63 (2014).
- Robinson-Gayle S., Kolokotroni M., Cripps A., Tanno S.: *Constr. Build. Mater.* 15, 323 (2001).
- Bessey R. P.: *Dizertační práce*, Brigham Young University, Provo, USA 2012.
- Zen H. A., Ribeiro G., Geraldés A. N., Souza C. P., Parra D., F., Lugão A. B.: *Radiat. Phys. Chem.* 84, 136 (2013).
- Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Van der Mullen J.: *Spectrochim. Acta B* 57, 609 (2002).
- Borcia C., Punga I. L., Borcia G.: *Appl. Surf. Sci.* 317, 103 (2014).
- Morent R., De Geyter N., Desmet T., Dubruel P., Leys C.: *Plasma Processes Polym.* 8, 171 (2011).
- Minamisawa R. A., De Almeida A., Budak S., Abidzina V., Ila D.: *Nucl. Instrum. Methods B* 261, 1159 (2007).
- Řezníčková A., Kolská Z., Hnatowicz V., Stopka P., Švorčík V.: *Nucl. Instrum. Methods B* 269, 83 (2011).
- Slepičková Kasálková N., Slepička P., Bačáková L., Sajdl P., Švorčík V.: *Nucl. Instrum. Methods B* 307, 642 (2013).
- Švorčík V., Hnatowicz V., Stopka P., Bačáková L., Heitz J., Ryssel H.: *Radiat. Phys. Chem.* 60, 89 (2001).
- Slepička P., Vasina A., Kolska Z., Luxbacher T., Macková A., Malinský P., Švorčík V.: *Nucl. Instrum. Methods B* 268, 2111 (2010).
- Siegel, J., Řezníčková A., Chaloupka A., Slepička P., Švorčík V.: *Radiat. Eff. Defects Solids* 163, 779 (2008).
- Slepička P., Trostová S., Slepičková Kasálková N., Kolská Z., Sajdl P., Švorčík V.: *Plasma Processes Polym.* 9, 197 (2012).
- Slepička P., Siegel, J., Lyutakov O., Švorčík V.: *Chem. Listy* 106, 875 (2012).
- Řezníčková A., Kolská Z., Hnatowicz V., Švorčík V.: *J. Nanopart. Res.* 13, 2929 (2011).
- Kasálková N., Makajová Z., Pařízek M., Slepička P., Kolářová K., Bačáková L., Hnatowicz V., Švorčík V.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 24, 743 (2010).
- Lupínková S., Výborný K., Benkocká M., Slepičková Kasálková N., Švorčík V., Kolská Z.: *Chem. Listy* 108, 237 (2014).
- Švorčík V., Kolářová K., Slepička P., Macková A., Novotná M., Hnatowicz V.: *Polym. Degrad. Stab.* 91, 1219 (2006).
- Michaljaníčková I., Slepička P., Slepičková Kasálková N., Sajdl P., Švorčík V.: *Vacuum* 107, 184 (2014).

**N. Slepičková Kasálková, K. Váchová, P. Slepička, and V. Švorčík** (*Institute of Solid State Engineering, University of Chemical Technology, Prague*): **Surface Plasma Modification and Characterization of Poly(ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene)**

Plasma discharge was used to modify the ETFE surface properties. The changes induced by various plasma power and exposure time were determined by goniometry, gravimetric analysis and atomic force microscopy. It was found that a significant decrease of contact angle after plasma exposure is connected with the surface oxygen increase. Plasma treatment also induced a significant ablation of ETFE and fragmentation of its lamellar structure. The disruption of the lamellar structure was more pronounced for higher plasma power. It was found that by varying plasma power and exposure time it is possible to induce selective surface changes which can subsequently be used for various tissue engineering applications.