

mag. Lidija Tušek, univ. dipl. inž. teks.

doc. dr. Karin Stana-Kleinschek, univ. dipl. inž. teks.

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Inštitut za tekstilno kemijo, ekologijo in koloristiko, Laboratorij za obdelavo in preskušanje polimernih materialov, Smetanova 17, Maribor, e-pošta: lidija.tusek@uni-mb.si, karin.stana@uni-mb.si

red. prof. dr. Volker Ribitsch

Karl-Franzes Universität Graz, Institut für Chemie, Rheology und Kolloidforschung, Graz, Avstrija, e-pošta: volker.ribitsch@kfunigraz.ac.at

Modifikacije PA 6 z NH₃ plazmo

S plazmami modificiramo površinske lastnosti različnih materialov, tudi tekstilnih. Na površine lahko uvedemo dodatne ali nove funkcionalne skupine, jih prevlečemo s tankimi polimernimi filmi ali očistimo. V naši raziskavi smo z nizkotlačno amoniakovo plazmo obdelovali PA 6 folijo ter ovrednotili dosežene modifikacije površine v odvisnosti od časa obdelave (od 7 do 540 s). Z merjenjem stičnega kota smo ugotavljali izboljšanje hidrofилnosti površin, s potencialom zaradi pretoka smo spremljali spremembe površinskega naboja, z elektronsko spektroskopijo (XPS) smo analizirali kemijsko sestavo površin, z mikroskopijo atomskih sil (AFM) pa smo raziskovali topografijo površin. Rezultati so pokazali, da so modifikacije odvisne od časa obdelave. Pri obdelavi PA 6 z NH₃ plazmo dosežemo boljšo omočljivost, saj se stični koti zmanjšajo. Z daljšim časom obdelave na površini PA 6 nastaja vedno več funkcionalnih skupin, ki vsebujejo dušik, kar se poleg povečane vsebnosti dušika na površini folije kaže tudi v premiku izoelektrične točke (IET) k višjim pH vrednostim. Največji premik IET smo zasledili pri foliji, ki smo jo obdelovali 20 s (od pH 4,2 k 6,2). Če je čas obdelave daljši, plazma v večji meri uniči površino, pri čemer se s površine odstranjujejo razgradni delci, zato se vsebnost dušika zmanjša, stični koti se nekoliko povečajo in IET se pomakne nazaj k nižjim pH vrednostim (k pH 5,6 pri času obdelave 180 s). AFM slike neobdelane in obdelanih folij so pokazale, da se zaradi obdelave s plazmo na površino folij prosto odlagajo različno oblikovani delci, ki postajajo z daljšim časom obdelave številnejši in večji, srednja brapavost pa se zato poveča iz 4 nm (neobdelan vzorec) na 13,6 nm (čas obdelave 540 s).

Ključne besede: poliamid 6, NH₃ plazma, površinske modifikacije, amino skupine, zeta potencial, stični kot, XPS, AFM

Modifications of PA 6 Achieved by NH₃ Plasma

Plasmas are widely used to modify surface properties of various materials, including textiles. Additional or new groups are introduced to the surfaces, or the surfaces are coated with thin polymer films or special plasma cleaning of surfaces is carried out.

This work deals with low pressure NH₃ plasma treatment of PA 6 foils and the evaluation of surface modification as a function of treatment time (7 to 540 s). The introduced functionalities were observed by contact angle measurements (assessment of wettability), streaming potential measurements (surface charge), XPS analysis (nature of introduced functionalities), and AFM (surface topography). The results show that achieved modifications depend on treatment time. NH₃ plasma improves wettability of PA 6 reducing the contact angles. The introduction of N-containing groups is increasing with longer treatment time. The nitrogen content on the foil's surface is increased and the isoelectric point (IEP) is shifted toward higher pH values. The biggest shift of IEP was found when the treatment time was 20 s (from pH of 4,2 toward pH of 6,2). With longer treatment time, the negative plasma effect of surface destruction prevails over the positive effect of the introduction of functional groups. The nitrogen content, therefore, is reduced, contact angles are increased and IEP is shifted toward pH of 5,6 (treatment time of 180 s). AFM images of non-treated and treated samples show that plasma treatment causes loose debris on the surface, which become more numerous and larger with longer treatment time. The mean roughness is increased from 4 nm (non-treated sample) to 13,6 nm (treatment time of 540 s).

Keywords: polyamide 6, NH₃ plasma, surface modifications, amino groups, zeta potential, contact angle, XPS, AFM

1.0 UVOD

1.1 Kaj je plazma?

Plazma nastane pri delni ali popolni ionizaciji plinov oz. plinskih zmesi in vsebuje nabite in nevtralne delce, kot so: elektroni, ioni, atomi, molekule, prosti radikali, vzbujene molekule in fotoni [1]. Ioni in radikali nastanejo pri trkih molekul z elektroni ali ioni, fotoni pa so posledica relaksacij vzbujenih stanj in fotoionizacije. Število prostih elektronov je približno enako številu pozitivnih ionov, zato kaže plazma navzven nevtralni značaj. Ker so delci v plazmi (t.j. v ioniziranem plinu) električno nabiti, le-ta prevaja električni tok, zato jo včasih opisujejo tudi kot četrto agregatno stanje [2].

Glede na stopnjo ionizacije in glede na notranjo energijo ločimo dve vrsti plazme:

- hladno ali nizko-temperaturno, ki je termodinamsko neravnovesna, saj imajo atomi in molekule mnogo nižjo temperaturo kot elektroni in
- vročo ali visoko-temperaturno, ravnovesno plazmo, kjer imajo vsi delci v plazmi visoko temperaturo.

Plazma je najpogostejša oblika snovi v vesolju. Vse zvezde, vključno z našim soncem, medzvezdni in zgornji sloj planetnih atmosfer (ionosfera) se nahajajo v stanju plazme. Naravna plazma, je običajno zelo vroča in ima tako veliko energijo, da upari vsako snov, s katero pride v stik. V vakuumu se tvori tudi hladna plazma. Medtem ko je stanje plazme običajno za vesolje, se na površju Zemlje pojavlja v obliki bliskov, polarnege sija ipd.

V laboratoriju lahko ustvarimo hladno plazmo, tako da molekule plina obstreljujemo z elektroni. [3] Elektroni morajo imeti zadostno energijo, da lahko pride pri trku z nevtralno molekulo do vzbuditve, disociacije ali ionizacije le-te. Za ustvarjanje plazme torej potrebujemo izvir elektronov s primerno gostoto in energijo. Najustreznejši izvir takih elektronov je nizkotlačna razelektritev. Uporabimo lahko različne vrste razelektritev, za obdelavo polimernih materialov pa se največ uporablja visokofrekvenčna razelektritev z radijskimi ali mikrovalovi [1].

Pri trkih elektronov z molekulami plina prihaja do vzbujanj rotacijskih (kroženje atomov v molekuli) in vibracijskih stanj molekul (nihanje atomov v molekuli) ter preskokov elektronov iz nižje zasedene v višjo nezasedeno podlupino v atomu [3]. Ti trki povzročijo nastanek različnih delcev v plazmi. Na primer v kisikovi plazmi najdemo molekule v osnovnem stanju (O_2), pozitivno nabite molekule (O_2^+), negativno nabite molekule (O_2^-), vzbujene molekule in atome, atome v osnovnem stanju (O), pozitivno nabite atome (O^+), negativno nabite atome (O^-), dvakrat nabite atome (O^{2+}), ozon v osnovnem in vzbujenem stanju ter elektrone (e^-). Gostota in vrsta različnih delcev v plazmi je

odvisna od verjetnosti za njihov nastanek in verjetnosti za relaksacijo. Atomi in molekule prehajajo iz vzbujenega v osnovno stanje tako, da izsevajo svetlobni kvant, nabiti delci pa se ponovno kombinirajo (npr. $O_2^+ + O_2^- \rightarrow 2O_2$). Ponovna kombinacija se dogaja pretežno na stenah komore, zato je za stabilnost plazme pomembno, da zmanjšamo difuzijo delcev na stene, kar lahko storimo z uporabo magnetnega polja.

1.2 Obdelava polimernih površin s plazmo

Delci v plazmi imajo energijo, ki je primerljiva ali celo večja od energij vezi na površini materiala. Ko delec v plazmi trči ob polimerno površino, se lahko zgodi sledeče [4]:

- delec se odbije, pri čemer se verjetno nevtralizira,
- delec izbije elektron ali atom s površine,
- delec se »ujame« na površino,
- trk povzroči premestitev posameznih atomov, strukturne preureditve kristalne rešetke ali stehiometrične spremembe,
- trk povzroči kemijsko reakcijo,
- kombinacija zgoraj naštetih možnosti.

Obdelava s hladno plazmo se je izkazala kot izredno uporabna metoda za spreminjanje površinskih lastnosti polimernih materialov [5, 6]. V splošnem ločimo tri vrste reakcij med plazmami in polimeri [1, 5]:

- Površinske reakcije* so reakcije med delci v plazmi in površinskimi skupinami polimera ter reakcije zamreževanja skupin na površini polimera. Na površini polimera dobimo dodatne funkcionalne skupine. To dosežemo s plazmami na osnovi: argona, amoniaka, ogljikovega monoksida, ogljikovega dioksida, fluora, vodika, dušika, dušikovega dioksida, kisika in vode.
- Polimerizacija v plazmi* vodi do nastanka tankega filma na površini polimera. Kot monomere uporabljamo: metan, etan, C_2F_4 in C_3F_6 . Polimerizacija vključuje reakcije med delci plazme, reakcije med delci plazme in površinskimi skupinami polimera ter reakcije med površinskimi skupinami.
- S čiščenjem in jedkanjem* odstranjujemo površinske sloje polimera. S kemijskimi reakcijami ali jedkanjem jih pretvarjamo v lahko hlapne razgradne produkte. Plazme, ki vsebujejo kisik, uporabljamo za odstranitev organskih nečistoč, kot so oligomeri, antioksidanti in druga sredstva, ki se nahajajo na površini polimerov. Jedkanje se od čiščenja razlikuje le po večji debelini sloja, ki ga odstranimo. Za jedkanje so primerne plazme na osnovi kisika, fluora in drugih.

Amoniakova plazma

S plazmami, ki vsebujejo dušik, lahko izboljšamo hidrofilitnost, reaktivnost in biokompatibilnost polimernih površin. Obdelava polimerov z amoniakovo (NH₃) plazmo vodi do nastanka novih oz. dodatnih funkcionalnih skupin, kot so: amino (-NH₂), imino (-CH=NH), ciano (-C≡N) in druge. Z naknadno atmosfersko oksidacijo nastajajo tudi amido (-CONH₂) in druge skupine, ki vsebujejo kisik [1].

Poznanih je več primerov uspešne uporabe amoniakove plazme na polimerih. Uvedba dodatnih amino skupin na površino polietilenskih vlaken izboljša povezavo z naknadno nanesenimi epoksi smolami [7], pri polistirenu se poveča afiniteta do človeških celic [8].

1.3 Prednosti in slabosti obdelave s plazmo

Pomembna prednost obdelave s plazmo je v tem, da je uporabna za obdelavo površin praktično vseh materialov. Različne učinke dosežemo zelo enostavno – z zamenjavo plina ali plinske mešanice. Eden najpomembnejših ciljev obdelave polimerov (tudi vlaken) s plazmo je sprememba površinskih lastnosti in tako izboljšanje interakcijskih sposobnosti v smislu izboljšanja omakanja, adhezije, biokompatibilnosti in reaktivnosti. Površine lahko s plazmo obdelamo tudi z namenom zmanjšanja reaktivnosti. Plazma v zelo kratkem času modificira površinski sloj (okoli 10 nm), ne da bi vplivala na notranje sloje in posledično na mehanske lastnosti materiala.

Modificiranje s plazmo ima ekološke prednosti pred klasičnimi kemijskimi modifikacijami, predvsem zaradi zmanjšanja uporabe kemikalij. V določenih primerih je plazma edina možnost za modificiranje površinskih lastnosti (npr. hidrofiliranje fluoroogljikovih materialov).

Obdelava s plazmo je zelo zapleten proces iz več razlogov. Tehnološka izvedba naprav za ustvarjanje plazme in obdelovanje z njo je razmeroma zapletena in predvsem zaradi zahteve po vakuumu draga. Vpra-

šanje dimenzioniranja naprav, v katerih bi lahko obdelovali velike vzorce, kot je na primer tkanina običajne širine, še ni povsem rešeno, problematična pa je tudi kontinuirna obdelava [9, 10]. Kljub temu je na tržišču nekaj tovrstnih naprav [11]. V plazmi nastopajo različni delci, zato je obdelavo praktično nemogoče omejiti na uvedbo samo določene funkcionalne skupine. Številne možnosti za interakcijo delcev v plazmi in s polimernimi površinami otežujejo natančno definiranje fizikalnih in kemijskih lastnosti plazme.

Površinske modifikacije s plazmo moramo razumeti kot dinamično ravnotežje dveh tekmovalnih procesov:

- 1) uvajanja funkcionalnih skupin na površino in
- 2) degradacije zgornjega sloja [6].

To narekuje skrbno izbiro parametrov obdelave s plazmo.

V splošnem velja, da se lahko koncentracija uvedeni funkcionalnih skupin spreminja s časom in okoliščinami skladiščenja po obdelavi [1]. Funkcionalne skupine, ki jih ustvarimo na obdelani površini, imajo določeno stopnjo mobilnosti in težijo k migraciji s površine v notranjost materiala [12]. Pri obdelavi se na površini tvorijo radikali, ki lahko povzročijo naknadne reakcije. Pri skladiščenju na zraku potečejo tudi številne oksidacijske reakcije, ki spreminjajo naravo površine [12]. Učinki, ki jih dosežemo z obdelavo s plazmo, torej niso popolnoma trajni.

1.4 Uporaba plazme v tekstilstvu

S plazmo lahko obdelujemo različne tekstilne materiale, tako naravne kot sintetične. Obdelava s plazmo lahko pomeni alternativo mokrih postopkov predobdelave tekstilij, pa tudi nekaterih postopkov apretiranja. V preglednici 1 so predstavljene možnosti uporabe različnih vrst plazme na tekstilnih materialih.

Upoštevati je potrebno, da morajo biti materiali, ki jih želimo obdelati s plazmo, ustrezno pripravljene. Vse tuje snovi na površini (oligomeri, predilna olja, antistatična, avivirna sredstva ...) lahko spremenijo

Preglednica 1: Nekaj primerov uporabe plazme na tekstilnih materialih [13]

Učinek	Materiali	Plin v plazmi oz. dodatek
zmanjšanje polstenja	volna	O ₂
zmanjšanje mečkanja	volna, bombaž, svila	impregnacija v dimetilsulfoksidu, nato obdelava z N ₂ plazmo
antistatična obdelava	sintetični materiali	klor-(klormetil)dimetilsilan
povečanje hidrofilitnosti	sintetični materiali	O ₂ , NH ₃ , zrak
hidrofobna obdelava	bombaž in njegove mešanice	siloksan, fluorogljikove spojine
oleofobna obdelava	bombaž in njegove mešanice	perfluorakrilati
izboljšanje obarvljivosti	volna, bombaž, PES, PA	O ₂ , SiCl ₄ , Ar
UV-zaščita	bombaž/PES	heksametildisiloksan
ognjevarna obdelava	bombaž, sintetični materiali	monomeri na osnovi fosforja

kemijsko naravo plazme [10]. Če uvedemo funkcionalne skupine na površino teh sredstev, dosežemo slabše končne učinke, ker se pri pranju odstranijo. V določenih primerih, npr. pri hidrofobiranju, je pomembno tudi, koliko vlage vsebuje material, ki ga želimo obdelati. Pri obdelavi s fluorogljikovo plazmo adsorbirana vlaga na površini materiala prehaja v plazmo, kisikove spojine v njej pa poslabšajo hidrofobni učinek na obdelanem materialu.

Najbolj intenzivne so raziskave uporabe plazme na volnenih materialih [9, 14–16]. O₂ in He/Ar plazma uvedeta kisik na površino volne in PA 6 v obliki –OH in –COOH skupin. Takšna površina je hidrofilna: CF₄ plazma pa uvede na površino fluorove atome v obliki –CF₃ in –CF₂– skupin, kar povzroči hidrofobnost površine [14]. Obdelava volne z O₂ plazmo poveča navze-manje kislih, bazičnih in direktnih barvil [15]. Na volneni pletenini, ki so jo obdelovali z zračno, kisikovo in argonovo plazmo, so ugotovili, da vse tri plazme izboljšajo sposobnost omakanja, nabrekanja in globino barve naknadno potiskanih vzorcev [16]. Alkalna topnost s plazmo obdelane volne se poveča, kar nakazuje določene poškodbe volne pri takšni obdelavi.

2.0 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Namen raziskave in izbira materiala

V raziskavi smo z nizkotlačno amoniakovo plazmo obdelovali PA 6 folijo ter ovrednotili dosežene modifikacije površine v odvisnosti od časa obdelave (od 7 s do 9 min). S potencialom zaradi pretoka smo spremljali spremembe površinskega naboja, z merjenjem stičnega kota smo določili hidrofilitnost površin, z elektronsko spektroskopijo (XPS) smo analizirali kemijsko sestavo površin, z mikroskopijo atomskih sil (AFM) pa smo raziskovali topografijo površin.

Predstavljena raziskava je del širše zastavljene raziskovalnega dela o modifikacijah in površinsko adsorpcijskih značilnostih PA 6. Zaradi primerljivosti rezultatov in lažje aplikacije izbranih analiznih metod smo kot testni material izbrali PA 6 folije z debelino 100 μm proizvajalca BASF (Nemčija). Naši preliminarni rezultati obdelave PA 6 filameta kažejo na podobne učinke NH₃ plazme, vendar se je filament pokazal kot težaven analizni material.

Pred obdelavo s plazmo smo jih očistili z destilirano vodo in etanolom.

2.2 Obdelava z NH₃ plazmo

Obdelavo smo izvedli v računalniško vodeni napravi proizvajalca Roth&Rau (Nemčija), ki je sestavljena iz dvojne vakuumske komore (ena služi za obdelavo, druga za vstavljanje vzorca), sistema za vzpostavljane vakuuma, enote za mikrovalovno vzbujanje plazme z

ECR in masnega spektrometra za kontrolo plina. Procesni parametri so bili naslednji: pretok plinastega NH₃: 15 m³/min, tlak: 3,8 x 10⁻³ mbar, efektivna moč mikrovalov: 600 W. Čas obdelave smo spreminjali med 7 in 540 s.

Vzorcev po obdelavi s plazmo nismo čistili.

2.3 Uporabljene analizne metode

Stične kote med kapljico vode in polimerno površino smo določili na napravi za merjenje stičnega kota G 40 proizvajalca Krüss (Nemčija). Kapljico vode smo položili na folijo z brizgalko ter jo nato povečevali in zmanjševali. Izmerili smo dve vrsti dinamičnih stičnih kotov:

a) pri povečevanju kapljice (*advancing contact angle*) in

b) pri zmanjševanju kapljice (*receding contact angle*).

Razlika med obema kotoma je histereza stičnega kota, ki se najpogosteje pojavi kot posledica hrapavosti in/ali heterogenosti površine. Podrobnejši opis metode je moč najti v literaturi [17]. Predstavljeni so rezultati, ki so povprečne vrednosti 10 meritev.

S potencialom zaradi pretoka smo spremljali spremembe površinskega naboja. Meritve smo opravili na napravi EKA proizvajalca Anton Paar (Avstrija). Določali smo zeta potencial v odvisnosti od pH. Kot elektrolit smo uporabili 0,0003 N KCl, pH pa smo urejali z 0,1 N NaOH oz. 0,1 N HCl. Zeta potencial smo določili iz potenciala zaradi pretoka z upoštevanjem Smoluchowski enačbe:

$$\zeta = \frac{U_s}{\Delta p} \frac{\eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \frac{L}{Q} \frac{1}{R} \quad (1)$$

kjer je ζ zeta potencial, U_s potencial zaradi pretoka, Δp hidrodinamična tlačna razlika v celici, η viskoznost tekočine, ϵ je dielektrična konstanta tekočine, ϵ_0 je dielektrična konstanta praznega prostora, L je dolžina kanala, Q je prečni presek in R električna upornost. Natančnejši opis metode je moč najti v literaturi [18]. Vsi podani rezultati so povprečne vrednosti 4 meritev.

Kemijsko sestavo površine smo določili z elektronsko spektroskopijo (XPS) na napravi ESCALab 220i proizvajalca VG Scientific (Velika Britanija). Zanimali so nas signali za ogljik (1s), kisik (1s) in dušik (1s). Uporabili smo tudi specifično markiranje amino skupin. Vzorce smo izpostavili param 4-trifluorometil-benzaldehida (TFBA), ki reagira samo z –NH₂ skupinami in analizirali kemijsko sestavo površine. Signal za fluor (1s) pripišemo amino skupinam na površini vzorca, pri čemer so trije atomi fluora ekvivalentni eni amino skupini. Metoda je natančno opisana v literaturi [19].

Površinsko topografijo vzorcev smo opazovali z mikroskopijo atomskih sil (AFM). Metoda je bila predstavljena tudi v Tekstilcu [20]. Meritve smo izvedli na

napravi NanoScope Dimension 3100 proizvajalca Digital Instruments (ZDA). Za tehniko izmeničnega dotikanja smo uporabili ustrezno ročico s tipalom iz silicija z dolžino 228 μm, prožnostno konstanto 1,5 – 6,3 N/m in resonančno frekvenco 63 – 100 kHz. Za predstavitev smo izbrali tiste slike, ki prikazujejo najbolj tipične vzorce na določeni površini.

Z AFM smo določili tudi hrapavost površin. V ta namen smo uporabili tri parametre:

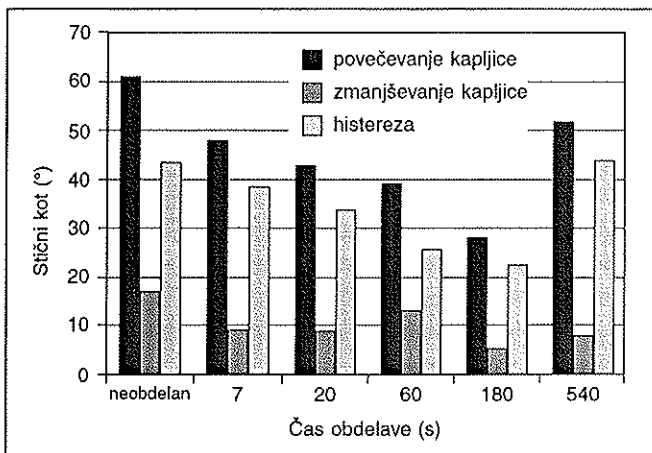
- a) Z vrednost, ki je vertikalna razdalja med najnižjo in najvišjo točko na izbrani površini,
- b) standardni odklon Z vrednosti, ki ga označimo kot RMS in
- c) srednjo hrapavost Ra, ki jo podaja enačba:

$$Ra = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(x, y)| dx dy \quad (2)$$

kjer je f(x,y) površina relativna na centralno površino, L_x in L_y pa dimenzije te površine [20].

3.0 REZULTATI IN RAZPRAVA

PA 6 folijo smo obdelovali z NH₃ plazmo 7, 20, 60, 180 in 540 s. Na sliki 1 so prikazani rezultati meritev stičnega kota v odvisnosti od časa obdelave v NH₃ plazmi. Neobdelan vzorec ima najvišje vrednosti stičnih kotov, izmerjenih pri povečevanju (60,9°) in zmanjševanju kapljice (17,2°), kar pomeni, da gre za najbolj hidrofobno površino izmed vseh analiziranih vzorcev. Obdelava v NH₃ plazmi pri vseh uporabljenih časih zniža stične kote, ker funkcionalne skupine, ki jih s to obdelavo uvedemo na površino, prispevajo k boljši omočljivosti PA 6. Na sliki 1 je opaziti minimum stičnih kotov pri vzorcu, ki smo ga obdelovali 180 s. Podaljšanje časa obdelave na 540 s negativno vpliva na vrednost stičnih kotov. Kot pri povečevanju kapljice znaša že 51,9°. Pri najdaljšem času obdelave imamo

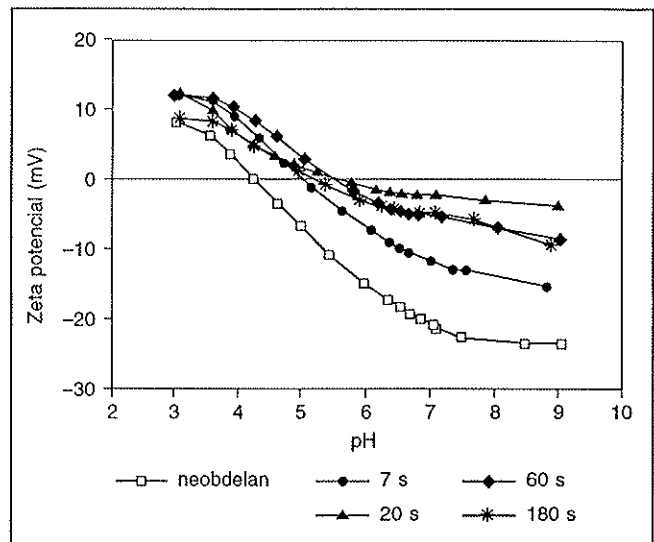


Slika 1: Vpliv časa obdelave z amoniakovo plazmo na stični kot

tudi največjo histerezo stičnega kota, kar nakazuje največjo površinsko hrapavost oz. njeno največjo heterogenost. Pri tako dolgem času obdelave s plazmo, proces degradacije zgornjega sloja prevlada nad procesom uvajanja funkcionalnih skupin na površino.

Z meritvami stičnega kota smo ugotovili, da dosežemo optimalne rezultate obdelave z NH₃ plazmo s časi, ki niso daljši od 180 s. Zanimala nas je predvsem narava uvedenih funkcionalnih skupin, zato smo izbranim vzorcem določili zeta potencial (ζ) v odvisnosti od pH. Rezultate prikazuje slika 2.

PA 6 kaže amfoterno naravo zaradi vsebnosti amino in karboksilnih skupin. V alkalnem mediju disociirajo karboksilne skupine, kar povzroči negativen ζ (-23,6 mV pri pH 9). V kislem mediju kaže PA kationski značaj zaradi disociacije amino skupin ζ (8,1 mV pri pH 3). V izoelektrični točki (IET) pri pH 4,2 je ζ enak 0. Zaradi obdelave z NH₃ plazmo se IET premakne k višjim pH vrednostim, kar dokazuje prisotnost dodatnih pozitivnih skupin na površini, negativna vrednost ζ pri pH 9 pa se zmanjšuje, kar nakazuje, da so modificirane površine manj hidrofobne. Tak trend zasledimo vse do časa obdelave 20 s, kjer dosežemo največji premik IET k višjim pH vrednostim (6,2) in največje zmanjšanje negativnega ζ pri pH 9 (-4,3 mV).



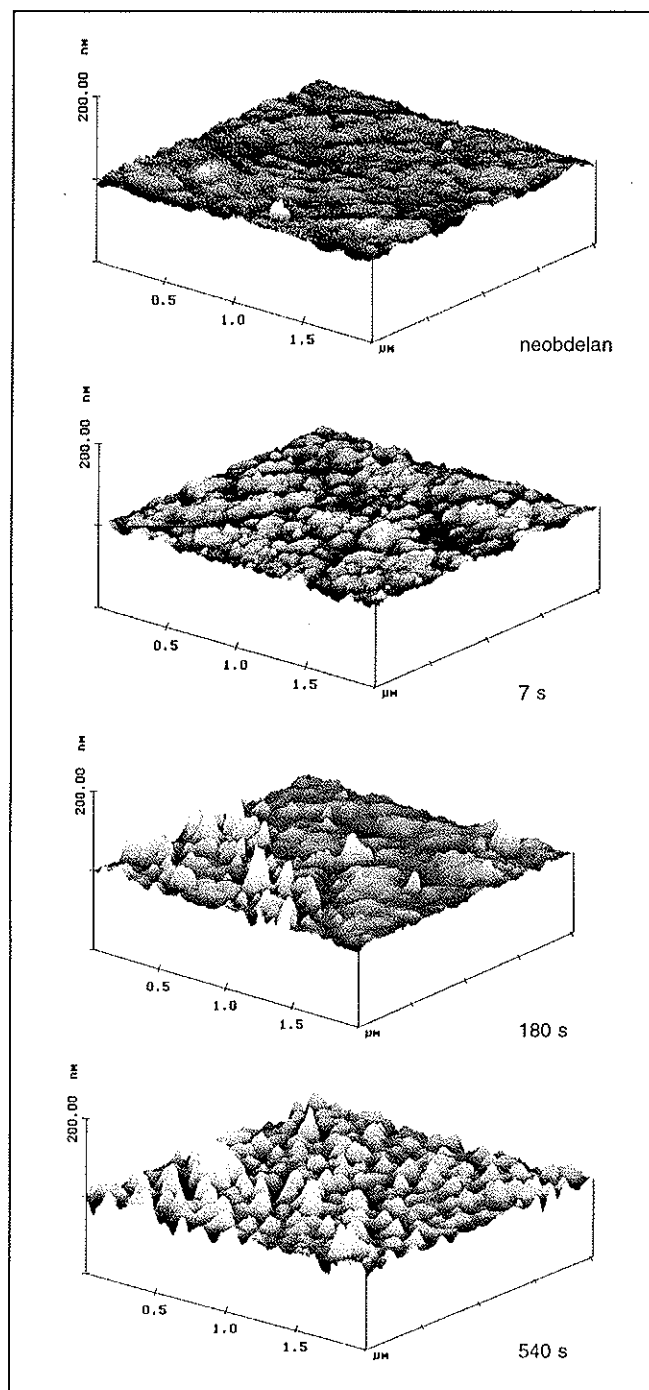
Slika 2: Vpliv časa obdelave z amoniakovo plazmo na zeta potencial

Če je čas obdelave daljši, plazma v večji meri uniči površino, pri čemer se s površine odstranjujejo degradirani delci, zato se količina uvedenih funkcionalnih skupin zmanjša in IET se pomakne nazaj k nižjim pH vrednostim (5,6 pri 180 s), hkrati se poveča negativni ζ pri pH 9 (-9,5 mV pri 180 s).

Kemijsko sestavo površinskega sloja neobdelanega in s plazmo obdelanih vzorcev smo določili z elektronsko spektroskopijo (XPS). V preglednici 2 so prikazani rezultati te analize. 4-trifluorometil-benzaldehid (TFBA)

smo uporabili za specifično označevanje amino skupin, pri čemer so 3 atomi fluora ekvivalentni 1 amino skupini. V primeru PA 6 teoretični razmerji [O] : [C] in [N] : [C] znašata 1:6, torej 0,167. Površina neobdelanega vzorca vsebuje 77,7 % ogljika, 13,6 % kisika, 8,3 % dušika in sledove silicija (0,4 %). Prisotnost silicija nakazuje, da je kljub čiščenju še vedno prisoten majhen delež nečistoč, kar potrjuje tudi odstopanje razmerij [O] : [C] in [N] : [C] od teoretičnega razmerja; vrednosti so 0,175 oz. 0,107. Neobdelan vzorec, ki smo ga izpostavili TFBA, ne daje signala za F, kar zanemarija vpliv končnih -NH₂ skupin na rezultate označevanja. Obdelava z NH₃ plazmo uvede na površino funkcionalne skupine, ki vsebujejo dušik in zaradi naknadne oksidacije tudi kisik, zato se povečata razmerji [O] : [C] in [N] : [C]. Če obdelujemo 60 s, se vsebnost dušika na površini poveča za skoraj 60 % (od 8,3 % N pri neobdelanem na 13 % pri obdelanem vzorcu). Razmerje [F] : [N], ki znaša 0,094, pomeni, da je na 100 dušikovih prisotnih 9,4 fluorovih atomov. TFBA ima v molekuli 3 atome F in označuje 1 amino skupino, kar ustreza 3,1 % amino skupin na površini. Z daljšim časom obdelave se vsebnost dušika zmanjša in znaša le 32 % več kot v primeru neobdelanega vzorca, na 2,6 % pa se zmanjša tudi vsebnost amino skupin. Vzrok je dvojni učinek plazme, ki po eni strani vpeljuje dodatne funkcionalne skupine na površino, po drugi strani pa uničuje in odnaša zgornji sloj materiala.

Na sliki 3 so prikazane AFM slike neobdelane in obdelanih folij na površinskem izseku 2 x 2 μm², v preglednici 3 pa so podane vrednosti analize hrapavosti. Neobdelana PA 6 folija ima rahlo hribovito strukturo, pri čemer razdalja med najvišjo in najnižjo točko (Z) znaša 165 nm, srednja hrapavost pa 4,0 nm. Obdelava s plazmo močnejše razbrazda površino, zato se Z pri 7 s poveča na 240 nm, hrapavost pa na 4,3 nm. Z daljšim časom obdelave se na površino odlagajo razgradni produkti, ki postajajo vse številnejši in večji, zato se povečata tudi Z, RMS in srednja hrapavost. Najvišje vrednosti smo določili pri času obdelave 540 s, kjer Z znaša 619 nm, srednja hrapavost pa 13,6 nm. Posebej izrazita razbrazdanost te površine je razvidna tudi na sliki 3.



Slika 3: AFM slike neobdelanih in z NH₃ plazmo obdelanih PA 6 površin. Čas obdelave je naveden pri sliki.

Preglednica 2: Kemijska sestava površin obdelanih s plazmo

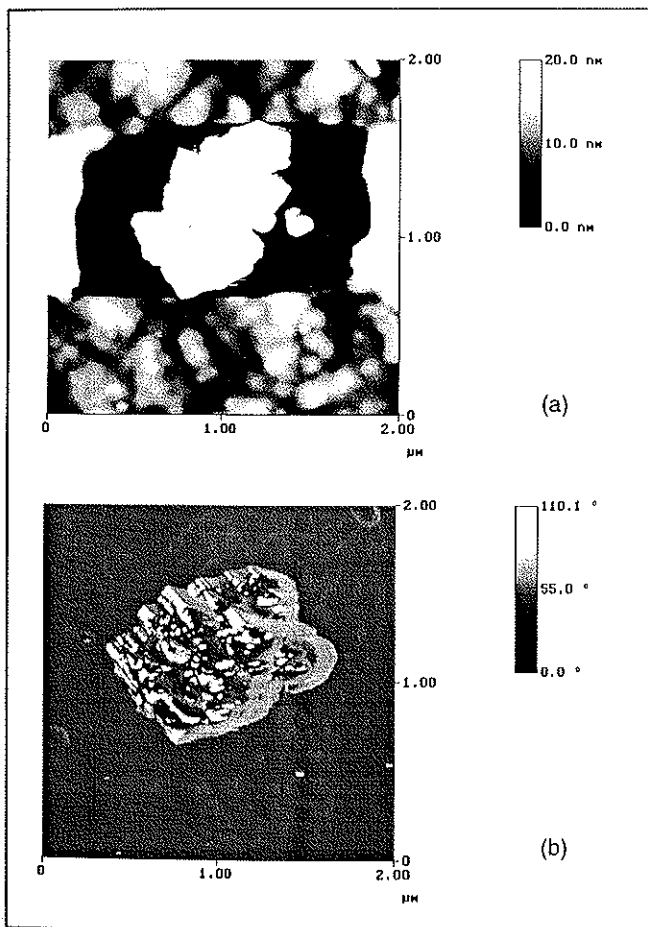
Vzorec (čas obdelave)	Vsebnost atomov (%)							Razmerje atomov			
	C	O	N	F	Si	S	Zn	[O]:[C]	[N]:[C]	[F]:[C]	[F]:[N]
neobdelan	77,7	13,6	8,3	–	0,4	–	–	0,175	0,107	–	–
neobdelan + TFBA	77,9	13,2	8,4	–	0,5	–	–	0,169	0,108	–	–
60 s	68,0	17,4	13,0	–	0,6	1,0	–	0,256	0,191	–	–
60 s + TFBA	65,9	18,5	12,7	1,2	0,8	0,9	–	0,281	0,193	0,018	0,094
180 s	72,1	15,5	11,0	–	0,7	0,5	0,2	0,215	0,153	–	–
180 s + TFBA	67,1	18,4	11,5	0,9	0,5	1,4	0,2	0,274	0,171	0,013	0,078

Preglednica 3: Analiza hrapavosti površin

Čas obdelave (s)	Z (nm)	RMS (nm)	Ra (nm)
neobdelan	164,7	5,3	4,0
7	240,0	6,4	4,3
20	250,9	7,6	4,6
60	270,3	8,4	5,9
180	406,7	11,1	6,7
540	618,9	25,7	13,6

Več informacij o strukturi delcev, ki se pri obdelavi s plazmo odlagajo, smo dobili z uporabo posebne AFM tehnike imenovane *Phase Imaging*. Ta tehnika se dopolnjuje s tehniko izmeničnega dotikanja (*Tapping Mode*) in nam razkriva razlike v sestavi, trdoti, viskoelastičnih in adhezijskih lastnostih na površini. Omogoča identifikacijo nečistoč na površini, pa tudi različnih komponent v določenem materialu [22].

Slika 4 prikazuje AFM analizo površine vzorca, ki smo ga 60 s obdelovali z NH₃ plazmo. Na sliki 4a je prikazana topografska slika na površinskem izseku 2 x 2 μm² z višinskimi razlikami do 20 nm. Temnejša področja ležijo nižje kot svetlejša področja. Na osrednjem delu



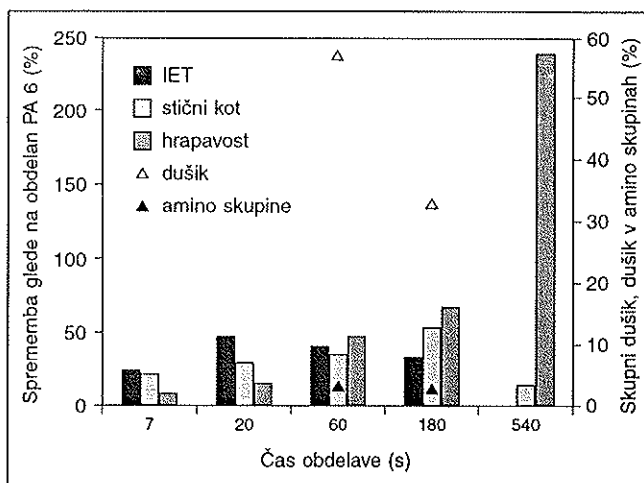
Slika 4: AFM analiza površine z NH₃ plazmo obdelane (t=60 s) PA 6 folije; a) tehnika izmeničnega dotikanja, b) tehnika Phase Imaging

preiskovanega vzorca se nahajajo razmeroma visoki delci, ki se jim ročica s tipalom pri potovanju po vzorcu ne more dovolj hitro prilagajati, zato nastanejo svetle lise na temni podlagi. Sliko 4b dobimo vzporedno, če zaznavamo fazni zamik oscilacije ročice glede na vhodni signal (*Phase Imaging*). V osrednjem delu vzorca se nahaja delec, ki je v najvišjem delu več kot 250 nm visok in ima v premeru več kot 1 μm.

4.0 SKLEP

Sorazmerna cenenost in ugodne lastnosti polimerov so gonilo za številne raziskave na področju modifikacij njihovih površin, ki bi še dodatno razširile področje uporabe. S plazmami na osnovi različnih plinov oz. plinskih mešanic lahko dosežemo različne modifikacije površin praktično vseh vrst materialov, tudi tekstilnih.

V naši raziskavi smo pokazali, da obdelava z NH₃ plazmo modificira površino PA 6. Primerjava rezultatov je prikazana na sliki 5.



Slika 5: Vpliv obdelave z NH₃ plazmo na PA 6

Pri krajših časih obdelave uvede amoniakova plazma na površino PA 6 dodatne funkcionalne skupine, ki vsebujejo dušik in zaradi naknadne oksidacije kisik. Vsebnost dušika na površini se poveča do 60 %, od tega do 3,1 % dušika pripada amino skupinam. Zaradi dodatnih kationskih skupin na površini PA 6 se izoelektrična točka premakne k višjim pH vrednostim (za 48 % pri 20 s), zaradi zmanjšane hidrofobnosti pa se zmanjša negativna vrednost zeta potenciala pri pH 9 (za 82 % pri 20 s). Zaradi obdelave se spremeni tudi topografija površine folije, ki postaja vedno bolj hrapava: 2,4-krat višja vrednost srednje hrapavosti pri 540 s kot pri neobdelani foliji.

Pri daljših časih obdelave učinek degradacije zgornjega sloja površine prevlada nad učinkom uvedbe novih oz. dodatnih funkcionalnih skupin, zato se vsebnost dušika in amino skupin na površini zmanjša,

izoelektrična točka se premakne nazaj k nižjim pH vrednostim in negativni zeta potencial se poveča. Na površini se odlaga vedno več odpadnih delcev, ki postajajo številnejši in večji.

VIRI

- [1] CHAN, CM. *Polymer Surface Modification and Characterization*. New York : Hanser, 1994.
- [2] *Encyclopaedia Britannica CD 99*. Chicago : Encyclopaedia Britannica, 1999.
- [3] MOZETIČ, M., DROBNIČ, M. in PREGELJ A. Osnovne značilnosti nizekotlačne šibkoionizirane plazme. *Vakuumist*, 1997, let. 17, šte. 1, str. 17–22.
- [4] CHAPMAN, B. *Glow discharge processes*. New York : Wiley, 1980.
- [5] CHAN, C.–M. KO, T.–M. HIRAOKA, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, 1996, vol. 24, no. 1–2, p. 1–54.
- [6] *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*. Edited by R. D'Agostino. Boston : Academic Press, 1990.
- [7] CHAPPEL, PJC., BROWN, J.–R., GEORGE, GA. in WILLIS, HA. Surface modification of extended chain polyethylene fibers to improve adhesion to epoxy and unsaturated polyester resins. *Surface Interface Analysis*, 1991, vol. 17, 143–149.
- [8] NAKAYAMA, Y., TAKAHAGI, T., SOEDA, F., HATADA, K., NAGAOKA, S., SUZUKI, J. in ISHITANI, A. XPS analysis off NH₃ plasma-treated polystyrene films utilizing gas-phase chemical modification. *Journal of Polymer Science. A*, 1988, vol. 26, 559–567.
- [9] GODAU, E. Industrielle Anwendung von Glow-Discharge Plasma auf Textilgeweben und Folien, V 17. IFATCC Congress, Vienna, 5.–7. Juni 1996 : *Book of proceedings*, p. 177–181.
- [10] VOHRER, U., MÜLLER, M. in OEHR, C. Glow-discharge treatment for modification of textiles. *Surface and Coatings Technology*, 1998, vol. 98, p. 1128–1131.
- [11] RAKOWSKI, W. Plasma treatment of wool today. Part 1 – Fibre properties, spinning and shrinkproofing. *JSDC*, 1997, vol. 113, no. 9, p. 250–255.
- [12] YASUDA, T., OKUNO, T., YOSHIDA, K. in YOSHIDA, K. A study of surface dynamics of polymers. II. Investigation by plasma surface implantation of fluorine-containing moieties. *Journal of Polymer Science. Part B : Polymer Physics*. 1988, vol. 26, p. 1781.
- [13] VOHRER, U., Plasmabehandlung zur Veredelung technischer Textilien eine innovative Technologie mit steigendem Marktpotential. V *Techtextil-Symposium 1997, Band Plasma – Veredlung; 5.1 Heutige Möglichkeiten und Verfahren*, Frankfurt.
- [14] WAKIDA, T., LEE, M., NIU, S., KOBAYASHI, S. in OGASAWARA, S., Microscopic Observation of Cross-Section of Dyed Wool and Nylon 6 Fibers after Treatment with Low-Temperature Plasma, *Sen-i Gakkaiishi*, 1994, vol. 50, no. 9, p. 421–423.
- [15] WAKIDA, T., LEE, M., SATO, Y., OGASAWARA, S., GE, Y. in NIU, S. Dyeing properties of oxygen low-temperature plasma-treated wool and nylon 6 fibres with acid and basic dyes. *Journal of Society of Dyers and Colorists*, 1996, vol. 112, no. 9, p. 233–236.
- [16] RADETIĆ, M., JOCIĆ, D., JOVANČIĆ, P. in TRAJKOVIĆ, R. The effect of low-temperature plasma pretreatment on wool printing. *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, 2000, vol. 32, no. 4, p. 55–60.
- [17] MYERS, D. *Surfaces, interfaces, and colloids. Principles and Applications*. New York : Wiley, 1999.
- [18] RIBITSCH, V. in STANA-KLEINSCHEK, K., Characterizing textile fiber surfaces with streaming potential measurements. *Textile Research Journal*, 1998, vol. 68, no. 10, p. 701–707.
- [19] FAVIA, P., STENDARDO, M.-V. in D'AGOSTINO, R. Selective grafting of amine groups on polyethylene by means of NH₃-H₂ RF Glow Discharges. *Plasmas and Polymers*, 1996, vol. 1, no. 2, p. 91–112.
- [20] TUŠEK, L., STRNAD, S., STANA-KLEINSCHEK, K., RIBITSCH, V. in WERNER, C. Analiza površine vlaknen z mikroskopijo atomskih sil (AFM). *Tekstilec*, 2000, let. 43, šte. 9–10, str. 343–348.
- [21] *Nanoscope Command Reference Manual*, Santa Barbara : Digital Instruments, 1999.
- [22] Digital Instruments, Phase imaging: Beyond topography, <http://www.di.com/AppNotes/Phase/PhaseMain.html>, [10. 10. 2001].

Prispelo/Received: 12-2001; sprejeto/accepted: 02-2002