

Jedkanje PET filmov v poznem porazelektritvenem delu kisikove plazme

Metod Kolar^{1,2,3}, Darij Kreuh¹, Alenka Vesel^{2,3}, Miran Mozetič^{2,3}, Karin Stana - Kleinschek⁴

¹ Ekliptik d.o.o., Teslova ulica 30, 1000 Ljubljana

² Odsek za tehnologijo površin in optoelektroniko, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana,

³ Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, Jamova 39, 1000 Ljubljana

⁴ Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru, Smetanova ul. 17, 2000 Maribor

metod.kolar@ijs.si

Povzetek. Praktična uporaba polimernih materialov v medicini je še vedno omejena s specifičnimi lastnostmi teh materialov. Pri uporabi polietilen tereftalata (PET) za umetne žile in katetre se soočamo s problemom vezave bioloških substanc na površino polimernih materialov. Po naši hipotezi lahko ta problem bistveno zmanjšamo z uporabo reaktivnih plazemskih delcev. Delci reagirajo s površino polimera tako, da odstranijo sledove organskih nečistoč, obenem pa zmanjšajo vezavo proteinov. Za razvoj ustreznega industrijskega postopka pa ključno težavo predstavlja jedkanje materiala. Da bi natančno določili vpliv nevtralnih kisikovih atomov na jedkanje PET-a smo opravili raziskave, ki so opisane v tem prispevku. Z zelo natančno metodo kremenove mikrotehnice z enoto merjenja dušenja nihanja (QCM-D) smo izmerili hitrost jedkanja PET materiala v porazelektritvenem delu kisikove plazme in ugotovili, da je le ta odvisna od vzbujevalne moči in postane pri večjih močeh konstantna z vrednostjo okoli 1 nm/min. Rezultati kažejo, da je tovrstna obdelava uporabna v medicinski praksi, saj je hitrost jedkanja bistveno manjša za polimer kot za organske nečistoče.

Ključne besede: jedkanje, organski materiali, plazma, PET.

1 Uvod

Plazma je stanje plina, v katerem je znatni del molekul disociiran in ioniziran. Prehod plina v stanje plazme lahko dosežemo na dva načina in sicer tako, da plin

segrejemo do tako visoke temperature, da znatni del atomov razpade na pozitivne ione in elektrone, ali pa tako, da plin namestimo v močno električno polje, kjer se prosti elektroni, ki so v vsakem primeru v plinu v majhnih gostotah, pospešijo in ob neprožnih trkih z atomi ali molekulami le-te ionizirajo.

Obdelava materialov z nizko-temperaturno plazmo velja za eno najbolj vsestranskih tehnik za pridobivanje edinstvenih lastnosti površin materialov, še posebej polimernih. Zadnje čase poteka vse več raziskav obdelave organskih materialov z neravnovesnimi nizko-temperaturnimi plinskimi plazmami, predvsem zaradi možne uporabe v biomedicini. Znano je, da se pri obdelavi s kisikovo plazmo na površini ustvarijo polarne funkcionalne skupine, površina materiala se jedka, posledično se zato poveča hrapavost površine [1-5]. Čeprav je jedkanje s plazmo znano že desetletja, natančen mehanizem tega pojava še ni znan. Bistven razlog je v dejstvu, da v plazmi vselej nastajajo različne vrste reaktivnih delcev, kot so molekularni in atomarni ioni, nevtralni atomi v osnovnem in vzbujenih stanjih, ter nevtralne molekule v metastabilnih vzbujenih stanjih. Plazemska obdelava polimerov je pogosto preveč agresivna, saj je zelo težko zagotoviti obdelavo pri sobni temperaturi. Da bi rešili ta tehnološki problem, smo postavili hipotezo, po kateri za doseg primernih učinkov kisikove plazme sploh ne potrebujemo, ampak potrebujemo zgolj eno vrsto reaktivnih delcev, to so nevtralni kisikovi atomi v osnovnem stanju. Predhodne raziskave v naši raziskovalni skupini so pokazale, da lahko zagotovimo obdelavo materialov z nevtralnimi atomi tako, da obdelovanec namestimo v pozni porazelektritveni del kisikove plazme [6, 7]. V porazelektritvenem delu namreč električno nabiti delci in visoko vzbujeni atomi niso prisotni, saj se na poti od plazme do porazelektritvenega dela nevtralizirajo oz. deekscitirajo. Po naši hipotezi je interakcija atomov s površino obdelovanca dovolj intenzivna, da odstranimo organske nečistoče in funkcionaliziramo površino polimera, obenem pa dovolj šibka, da prepreči intenzivno jedkanje.

2 Metode in materiali

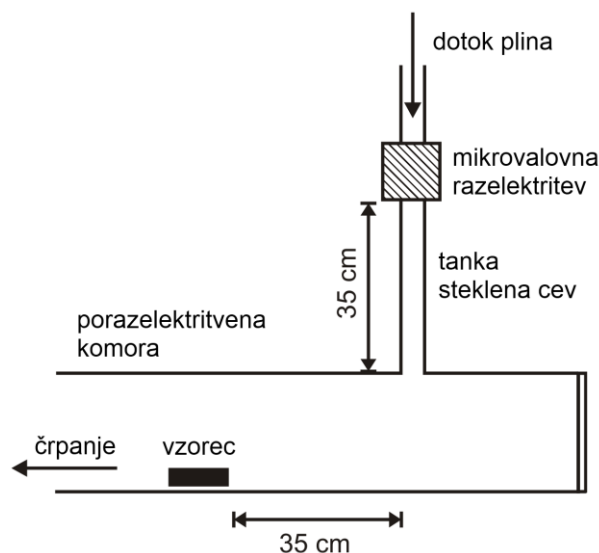
2.1 Priprava vzorcev

Modelne filme PET smo nanašali na kremenove substrate s tehniko vrtenja (spin-coating). Folijo amorfnega polietilen tereftalata (Goodfellow, Cambridge, Velika

Britanija) visoke čistosti smo raztopili v 1,1,2,2-tetrakloreтанu (Sigma-Aldrich, St. Louis, ZDA) pri temperaturi okoli 150 °C. Ko se je raztopina ohladila na sobno temperaturo, smo jo filtrirali skozi 0,2 μm Acrodisc GHP filter (Pall Life Sciences, Portsmouth, Velika Britanija). Na kremenove kristale (QSense AB, Göteborg, Švedska) s premerom 14 mm smo nanegli 30 μl raztopine in jih vrteli 1 minuto z 2.000 vrtljaji na minuto. Kristali so bili po sušenju v pečici (105 ° C, 30 min) pripravljene za nadaljnjo uporabo.

2.2 Obdelava v porazelektritvenem delu

Modelne filme PET-a smo obdelali v porazelektritveni komori prikazani na Sliki 1. Eksperimentalna komora je steklena cev dolžine 80 cm in premera 4 cm. Povezana je z ozko stekleno cevjo, na katero smo priključili generator mikrovalov, ki deluje na standardni frekvenci 2,45 GHz z nastavljivo močjo do 300 W.



Slika 1: Shema eksperimentalnega vakuumskega sistema.

Tlak kisika v sistemu smo ohranjali pri 50 Pa s pomočjo vakuumske črpalke. Gostoto atomov kisika na mestu, kamor smo namestili vzorce, smo izmerili s katalitično sondo.

2.3 QCM meritve

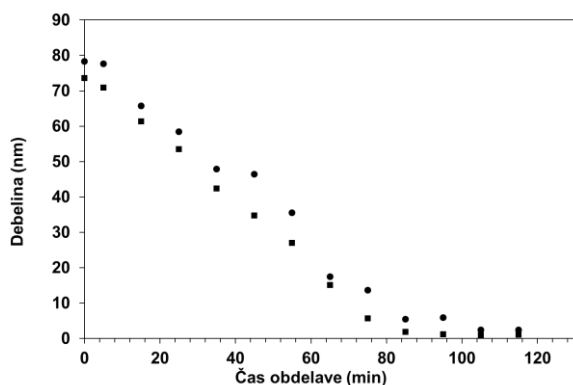
Debelino polimernega filma v odvisnosti od časa plazemske obdelave smo določili s pomočjo kremenove mikrotehtnice z enoto merjenja dušenja nihanja, QCM-D (Model E4, QSense AB, Göteborg, Švedska). S QCM-D napravo merimo maso

tankega filma odloženega na kremenov kristal, ki je stisnjen med dvema elektrodama. Elektrodi sta priključeni na vir napetosti, tako da kremenov kristal niha z osnovno resonančno frekvenco in njenimi nadtoni (večkratniki osnovne resonančne frekvence). Frekvenca kristala se manjša z naraščajočo maso kristala oz. na kristal odloženim polimerom. Debelina odloženega filma se izračuna iz spremembe frekvence, pri čemer upoštevamo gostoto odloženega filma na osnovi literaturnih podatkov (1300 kg/m^3) [8].

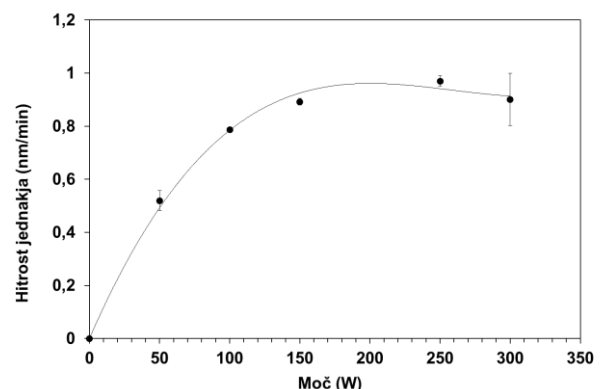
3 Rezultati

Hitrost jedkanja smo določili tako, da smo najprej izmerili debelino prvotno nanesenega filma. Kristal smo izpostavili delovanju kisikovih atomov in ponovno izmerili debelino filma. Postopek smo ponavljali toliko časa, da je postala debelina filma nemerljivo tanka. Značilen rezultat je prikazan na Sliki 2. Opazimo, da je debelina linearno odvisna od časa obdelave. Iz nagiba premice na Sliki 2 lahko izračunamo hitrost jedkanja. Za izbran primer je le ta $0,9 \text{ nm/min}$.

Eksperiment smo ponovili pri več izbranih močeh. Na Sliki 3 je prikazana odvisnost hitrosti jedkanja od moči mikrovalovnega generatorja. Opazimo lahko, da hitrost jedkanja sprva narašča, pri moči okoli 150 W pa se ustali pri konstantni vrednosti okoli 1 nm/min . Opažen pojav razložimo z nasičenjem stopnje disociiranosti kisikovih molekul znotraj mikrovalovne votline.



Slika 2: Debelina PET filma v odvisnosti od časa obdelave pri moči 150 W .



Slika 3: Hitrost jedkanja v odvisnosti od moči.

4 Zaključek

Rezultati naših meritev kažejo, da je izbrani polimerni material dobro odporen na jedkanje z nevtralnimi kisikovimi atomi. Za razliko od obdelave v plazmi, kjer smo opazili izredno agresivno jedkanje [9-11], je hitrost jedkanja v porazelektritvenem delu za dva velikostna reda manjša. Ker je hitrost jedkanja organskih nečistoč [12], ki se značilno nahajajo na površini katetrov, bistveno večja, lahko sklepamo, da je metoda obdelave v porazelektritvenem delu primerna za čiščenje katetrov po uporabi v medicinski praksi. Z atomi kisika lahko torej odstranimo nečistoče, ne da bi bistveno spremenili prvotne lastnosti katetra.

Operacijo delno financira Evropska unija, in sicer iz Evropskega socialnega sklada.

Literatura:

- [1] A. Vesel, K. Eleršič, I. Junkar, in B. Malič. Modification of a polyethylene naphthalate polymer using an oxygen plasma treatment. *Mater. Tehnol.*, 43(6): 323-326, 2009.
- [2] C. M. Chan, T. M. Ko, H. Hiraoka. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, 24(1-2): 1-54, 1996.
- [3] A. Vesel, M. Mozetic, A. Hladnik, J. Dolenc, J. Zule, S. Milosevic, N. Krstulovic, M. Klanjšek-Gunde, N. Hauptmann. Modification of ink-jet paper by oxygen-plasma treatment. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(12): 3689-3696, 2007.
- [4] V. Hody, T. Belmonte, T. Czerwicz, G. Henrion, J. M. Thiebaut. Oxygen grafting and etching of hexatriacontane in late N_2-O_2 post-discharges. *Thin Solid Films*, 506-507: 212-216, 2006.
- [5] T. Belmonte, C. D. Pintassilgo, T. Czerwicz, G. Henrion, V. Hody, J. M. Thiebaut, J. Loureiro. Oxygen plasma surface interaction in treatments of polyolefines. *Surf. Coat. Technol.*, 200(1-4): 26-30, 2005.
- [6] G. Primc, R. Zaplotnik, A. Vesel, M. Mozetic. Microwave discharge as a remote source of neutral oxygen atoms. *AIP Advances*, 1(2): 022129, 2011.
- [7] M. Mozetič. Surface modification of materials using an extremely non-equilibrium oxygen plasma. *Mater. Tehnol.*, 44(4): 165-171, 2010.
- [8] Polyethylene terephthalate - online catalogue source - supplier of research materials in small quantities - Goodfellow, <http://www.goodfellow.com/E/Polyethylene-terephthalate.html>, 2012.
- [9] A. Doliška, A. Vesel, M. Kolar, K. Stana-Kleinschek, M. Mozetič. Interaction between model poly(ethylene terephthalate) thin films and weakly ionised oxygen plasma. *Surf. Int. Anal.*, 44(1): 56-61, 2012.
- [10] I. Junkar, A. Vesel, U. Cvelbar, M. Mozetic, S. Strnad. Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers. *Vacuum*, 84(1): 83-85, 2009.
- [11] I. Junkar, U. Cvelbar, A. Vesel, N. Hauptman, M. Mozetič. The Role of Crystallinity on Polymer Interaction with Oxygen Plasma. *Plasma Processes Polym.*, 6(10): 667-675, 2009.
- [12] U. Cvelbar, M. Mozetič, N. Hauptman, M. Klanjšek-Gunde. Degradation of Staphylococcus aureus bacteria by neutral oxygen atoms. *J. Appl. Phys.*, 106(10): 103303, 2009.

Za širši interes

Na odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko Instituta "Jožef Stefan" raziskovalci razvijajo metode za modifikacijo površin različnih materialov s termodinamsko zelo neravnovesno plinsko plazmo. Industrijski partnerji potrebujejo tovrstne tehnologije za izboljšanje kakovosti svojih izdelkov in nadomeščanje okolju neprijaznih tehnoloških postopkov. Za različne partnerje so razvili tehnološke postopke plazemskega čiščenja, selektivnega plazemskega jedkanja, površinske funkcionalizacije in hladnega upepeljevanja. V zadnjem času se predvsem ukvarjajo z modifikacijo površinskih lastnosti polimernih materialov, ki se uporabljajo v medicini. Originalne tehnološke postopke zaščitijo z mednarodnimi patenti, znanstvena odkritja pa objavljajo v vrhunskih specializiranih revijah.

Moja vloga v raziskovalni skupini, ki je izrazito interdisciplinarna, je razvoj postopkov za modifikacijo površine umetnih žil, s ciljem izboljšanja biokompatibilnosti. Umetne žile, ki se trenutno uporabljajo, imajo sicer odlične kemijske in mehanske lastnosti, žal pa prepogosto povzročajo različne pooperativne zaplete, kamor v prvi vrsti sodi tromboza. Preliminarne raziskave so pokazale, da je mogoče s primerno funkcionalizacijo notranje površine umetnih žil bistveno zmanjšati aktivacijo trombocitov in s tem nastajanje krvnih strdkov. Da bi inovativni tehnološki postopek uporabili v medicinski praksi, je potrebno opraviti obsežne temeljne raziskave, ki bi omogočile vpogled v izredno zahteven pojav kopičenja krvnih proteinov. V okviru svojega doktorskega izobraževanja je moja naloga natančno določiti vpliv različnih reaktivnih kisikovih delcev na funkcionalizacijo polimernih materialov za umetne žile, določiti intenzivnost interakcije izbranih reaktivnih delcev s krvnimi proteini in določiti morebitne poškodbe umetnih žil, ki so posledica interakcije obdelovancev z reaktivnimi delci. Končni cilj mojih raziskav je optimizacija površinske modifikacije umetnih žil, ki bi omogočila minimalno depozicijo krvnih proteinov ob hkratni izboljšani biokompatibilnosti za pravilno vezavo endotelija na umetne žile.