

Application Report

Erhöhung der Oberflächenenergie bei medizinischen Kunststoffen

Application report: AR262d
 Industrie: Medizintechnik
 Autor: Dr. Peter Guschl,
 Surfx Technologies LLC
 Datum: 05/2008

Methode:



Keywords:

Atmospheric plasma, surface treatment, medical plastics, water contact angle, surface energy, hydrophilicity, medicine



KRÜSS Kontaktwinkel-Messgerät EasyDrop



Surfx Atomflo™ 2" linear plasma head

Der Einfluss einer Sauerstoff-Helium-atmosphärischen Plasma-Behandlung auf Kunststoffe für den medizinischen Einsatz

Abstract

Viele Kunststoffe besitzen physikalische Eigenschaften, die für die medizinische Industrie interessant sind. Durch die Kombination medizinischer Kunststoffe mit anderen Polymeren oder sonstigen gebräuchlichen Materialien können besser geeignete, funktionellere Medizinprodukte hergestellt und verwendet werden. Die meisten Kunststoffe lassen sich jedoch nur schwer mit anderen Materialien verbinden: Sie sind typischerweise sehr hydrophob (Wasserkontaktwinkel $\sim 90^\circ$) und weisen niedrige Oberflächenenergien auf ($\sim 30\text{-}50\text{ mN/m}$). Mit atmosphärischer Plasmabehandlung der Oberflächen können organische (Polymere, Kohlefasern etc.) oder anorganische (z.B. Metall, Glas) Werkstoffe gezielt modifiziert werden. Indem das hydrophile Verhalten verstärkt und die Oberflächenenergie dementsprechend vergrößert wird, kann die Adhäsion bei Verbindungen mit anderen Materialien durch bestimmte Klebstoffe deutlich verstärkt werden.

Methode

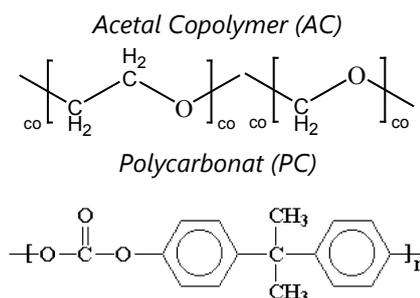
Drei unverstärkte medizinische Kunststoffe von Boedeker Plastics Inc. wurden für die Untersuchungen ausgewählt: Acetal Copolymer (Celcon®), Polycarbonat (Lexan®) und Polyethylenterephthalat (Ertalyte® PET-P).

Die Behandlung der Oberfläche mit Sauerstoff-Helium-Plasma wurde mit einem Surfx Atomflo™-System mit einem linearen, zwei-zölligen Kopf (Plasmaquelle) vorgenommen.

Das KRÜSS-Kontaktwinkelmessgerät EasyDrop mit einer Tropfenkonturanalysesoftware (DSA) wurde zur Messung von Flüssigkeitskontaktwinkeln verwendet. Die Messungen wurden für jede Probe vor und nach der Plasmabehandlung mit Wasser und Dijodmethan durchgeführt.

Experimenteller Teil

Drei Kunststoffe wurden dem Sauerstoff-Helium-Plasma für unterschiedliche Behandlungszeiten ausgesetzt. Die chemischen Strukturen der Polymere sind in Abb. 1. aufgeführt:



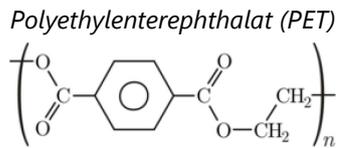


Abb. 1: chemische Strukturen der Polymer-Wiederholungseinheiten

Das Plasma-System wurde mit einer Strahlungs-Leistung von 200W bei einer Frequenz von 27,12 MHz mit einem Sauerstoff- und Heliumgasstrom von jeweils 0,90 und 30 L min⁻¹, betrieben. Mit Hilfe eines XYZ-Roboters wurde der Plasmakopf mit Geschwindigkeiten zwischen 10 und 100 mm/s bei 5 mm Abstand über die Materialproben bewegt, die auf einer Aluminiumbühne fixiert waren. Es sollte der Einfluss der Einwirkdauer auf jedes Material ermittelt werden, wobei die Einwirkdauer aus der Zahl der Durchläufe, multipliziert mit der Länge der Probe und dividiert durch die Bewegungsgeschwindigkeit, berechnet wird.

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit etwa 9 bis 12 Tropfen beider Flüssigkeiten auf jeder Probe durchgeführt. Die Oberflächenenergie wurde nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble¹ aus den Kontaktwinkeldaten berechnet.

Ergebnis

Als Resultat der Einwirkung wurde die Benetzbarkeit der Kunststoffoberflächen deutlich verbessert. Abb. 2 zeigt den Einfluss der Plasmaeinwirkung auf die drei Materialien. Alle Proben zeigten eine deutliche Verringerung des Wasserkontaktwinkels (WCA) innerhalb der ersten 5-10 Sekunden. Ungewöhnlicherweise nahm der WCA beim Acetal-Copolymer nach etwa 10 s wieder zu, von ~46° auf 64°. Beim Material AC betrifft die Oxidation zunächst nur die Wasserstoffatome der Methylengruppe (-CH₂-) des Polymer-Backbones. Wenn die Polymerkette mit Sauerstoffatomen aus dem Plasma abgesättigt ist, führt eine weitere Einwirkung zum Abbau der Polymerkette zu Kohlendioxid (CO₂) und möglicherweise anderen oxidierten Hydrocarbon-Verbindungen. Wir meinen, dass dieser „Ätzungs-Effekt“ eine frische AC-Oberfläche erzeugt, die zur Anhebung des mittleren WCA der Probe führt.

Im Gegensatz dazu nehmen die WCA-Werte bei PC und PET kontinuierlich ab und streben auf einen statischen Endwert zu. Beide Polymere besitzen zwei Typen oxidierbarer Gruppen: die Gruppen der Hauptkette und die aromatischen Gruppen. Möglicherweise tritt auch bei diesen Materialien nach längeren Einwirkzeiten (>40 Sekunden) der „Ätzungs-Effekt“ nach der Sauerstoffsättigung auf. Weitere Untersuchungen des Oberflächenverhaltens im Anschluss an gezielten Plasmaeinwirkung könnten diese Hypothese stützen.

Ein Langmuir-Adsorptionsmodell wurde verwendet, um den Anstieg der Oberflächenenergie der Kunststoffoberflächen zu erklären. Abb. 3 zeigt die berechneten Daten zusammen mit den Kurvenfits. Im Großen und Ganzen stimmen die Daten gut mit dem Modell überein. Zu Abweichungen kommt es bei längeren Einwirkzeiten, insbesondere für AC, bei dem der unterstellte „Ätzungs-Effekt“ nicht mit den Annahmen des Langmuir-Modells übereinstimmt.

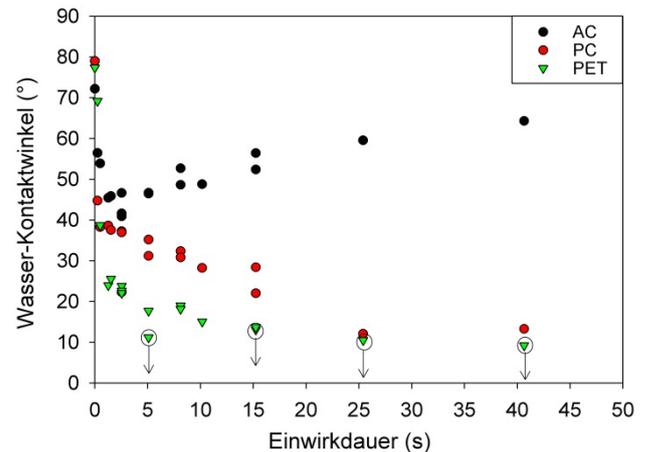


Abb. 2: Wasser-Kontaktwinkel über die Plasma-Einwirkdauer für AC, PC und PET bei 200W (0,90 L O₂/min und 30 L He/min).

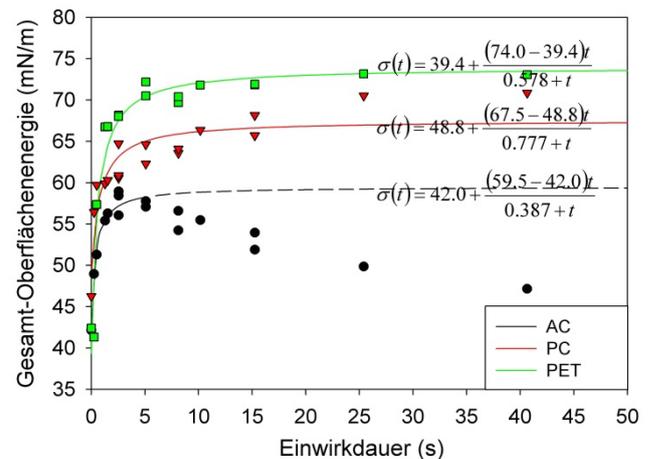


Abb. 3: Modellfit der Gesamt-Oberflächenenergie über die Plasma-Einwirkdauer für AC, PC und PET bei 200W (0,90 L O₂/min und 30 L He/min).

Zusammenfassung

Die Oberflächenmodifikation mittels atmosphärischer Plasmabehandlung führte zu einer deutlichen Verbesserung des hydrophilen Verhaltens dreier ursprünglich hydrophober Kunststoffe. Für jedes der Materialien wurde ein Rückgang des Wasserkontaktwinkels um mindestens 36% erzielt. PET zeigte mit ungefähr 88% die deutlichste Verbesserung bezüglich der Oberflächenenergie. Solche Informationen können genutzt werden, um die geeigneten Bedingungen für die Verbesserung des Verklebungsverhaltens durch Plasmabehandlung zu ermitteln.

Literatur

[1]

Estimation of the Surface Energy of Polymers; DK Owens, RC Wendt; Journal of Applied Polymer Science, Vol 13, 1969, 1741-1747

[2]

www.kruss.de/service/lit/oberflaechenenergie_festkoerper_d.html

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>