

## КОМПЛЕКСИ НА ПЛАЗМЕНО ФУНКЦИОНАЛИЗИРАН ПОЛИТЕТРАФЛУОРОЕТЕН

Севдалина Турманова и Емилия Иванова

Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Факултет по технически науки, Катедра  
„Технология на материалите и материалознание“ бул. „Проф. Я. Якимов“ 1, 8010 Бургас,  
България, [sturmanova@btu.bg](mailto:sturmanova@btu.bg)

### COMPLEXES OF PLASMA FUNCTIONALISED POLYTETRAFLUOROETHENE

Sevdalina Turmanova and Emilyya Ivanova

Department of Materials Science, Assen Zlatarov University, 1 Y. Yakimov St, Burgas 8010,  
Bulgaria, [sturmanova@btu.bg](mailto:sturmanova@btu.bg)

#### ABSTRACT

Complexes were obtained on the basis of the plasma modified polytetrafluoroethene with grafted surface layers of polyacrylic acid, poly-4-vinylpyridine, poly-1-vinylimidazole, and transition metal ions. The complexation was made with aqueous solutions of salts of  $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  at room temperature. It was found that the inclusion of the metal ions is in the range of 1.1 to 6.5 mg metal ion/g polymer carrier. The formation of these coordination systems was proved by IR-FT, Mössbauer spectroscopy and EPR analysis.

**Keywords:** *plasma modification, poly(tetrafluoroethene), grafted nanolayers, complexes, structure.*

#### ВЪВЕДЕНИЕ

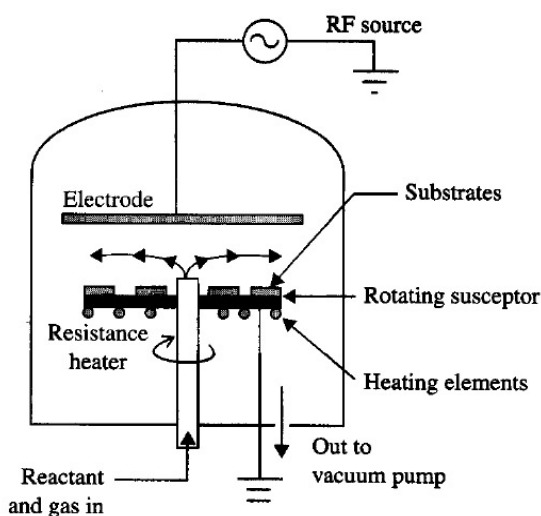
Получаването на нови полимерни материали чрез присаждане на подходящи функционални мономерни върху полимерни носители, в т.ч. и политетрафлуороетен (ПТФЕ) е добре известен метод за модифициране на химичните и физичните свойства на полимерната повърхност [1]. В последните години нарастват изследванията на повърхностното плазмено третиране, позволяващо модифициране на повърхността на полимерните материали. Обработването с „cold plasma“ може да служи за активиране на полимерната повърхност и за реализиране последващото присаждане на различни мономерни. Екологически чистите съвременни плазмохимични методи позволяват да се получи материал, съчетаващ свойствата на полимерния носител и на мономера, носещ функционалните групи. Политетрафлуороетенът е атрактивен полимер, притежаващ ценен комплекс от свойства. Широкото му приложение в практиката се базира на неговата неразтворимост и лиофобна повърхност, висока термична стабилност, отлична химична инертност и ниска диелектрична константа. Този полимер се характеризира и с ниска сорбция на вода, нисък коефициент на триене и ниска повърхностна енергия. Високата хидрофобност и лошата адхезия на този полимер лимитират неговите възможности за приложение. Въвеждането на подходящи функционални групи върху повърхността му, позволява да се подобрят повърхностните му свойства и да го направят подходящ за различни практически приложения [2]. Широк брой от публикации съобщават за плазмено присаждане на мономерни върху полимерни филми за получаване на материали с модифицирана повърхност и многостранни приложения: като йономери за адсорбиране на метални йони от разтвори [3], материали с био-контактни свойства и подобрени взаимодействия с живи клетки [4], носители за имобилизация на биомолекули и др. биомедицински приложения [2]. Изборът на подходящи карбоксилни или азотсъдържащи мономерни за присадителни реакции е свързан с възможностите да бъдат въведени в полимерния носител различни лиганди. Чрез присаждане на акрилова киселина (АК) (известна със йонообменните си свойства и способността си да формира стабилни

комплекси с метални йони), 4-винилпиридин (4ВП) и 1-винилимидазол (1ВИ) върху ПТФЕ, могат да се получат съполимери, съчетаващи ценните качества на изходния полимер и функционалните групи на присадените полимери. Синтезираните нови материали с модифицирани нанослоеви могат да намерят различни приложения в практиката [5,6]. Представяната работа има за цел да се получат имобилизирани комплекси между полимерни материали на основа ПТФЕ с присадени повърхностни слоеве от полиакрилова киселина (ПАК), поли-4-винилпиридин (П4ВП) и поли-1-винилимидазол (П1ВИ), получени чрез нискотемпературно плазмено активиране на политетрафлуороетенови филми. Получените съполимери се обработват с водни разтвори на соли на  $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при стайна температура.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

### Материали и реактиви

Като изходни матрици са използвани плазмено модифицирани политетрафлуороетенови филми с присадени слоеве от мономерите АК, 4ВП и 1ВИ. Повърхностното третиране на ПТФЕ филми е осъществено в плазмен реактор Genus 8720/6 (Genus, California, Sunnyvale, USA)-**Фиг. 1**,  $\text{Ar}^+$  плазма при мощности 1200 и 2500W, времена на третиране 30, 60, 120 и 360s и налягане 200 mTorr. Присадителните реакции са извършени в стъклени реактори при 353K в инертна (Ar) атмосфера. След екстракция на нереагиралите мономерни с дестилирана вода и метанол, получените съполимери са изсушени до постоянна маса.  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, Швейцария) са използвани като комплексообразуватели.



**Фиг. 1.** Схема на плазмен реактор Genus 8720/6 (Genus, California, Sunnyvale, USA).

спектрофотометър UNICAM 8625 при съответните дължини на вълната ( $\lambda$ , nm): V  $\lambda=450$ , Mo  $\lambda=460$ , Co  $\lambda=620$ , Fe  $\lambda=470$ , Cu  $\lambda=570$ .

### Инфрачервена спектроскопия

Инфрачервените спектри на плазмено модифицираните филми и техните метални комплекси са регистрирани във вид на филми на Bruker (Germany) в интервала  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  с Tensor 27.

### Електронен парамагнитен резонанс (ЕПР)

ЕПР спектрите на изследваните проби са записани при стайна температура на спектрометър Bruker 200 DSRC (Germany), работещ в X-диапазона, с честота на модулация на магнитното поле от 100 KHz и правоъгълен резонатор TE<sub>102</sub>.

### Получаване на комплекси на плазмено модифицираните политетра-флуороетенови филми

Получаването на метални комплекси на част от получените плазмено модифицирани политетрафлуороетенови съполимерни материали се извършва чрез обработване с 0.4 mass% водни разтвори на  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  за 24h при 296K и постоянно разбъркване. Комплексите на  $\text{Mo}^{6+}$  са получени във воднокисели разтвори при pH ~2.5.

### Определяне количеството свързан метал в полимерния носител

Количеството на свързания метален йон към полимерната матрица е определено спектрофотометрично на UV/VIS

### Мьосбауерова спектроскопия

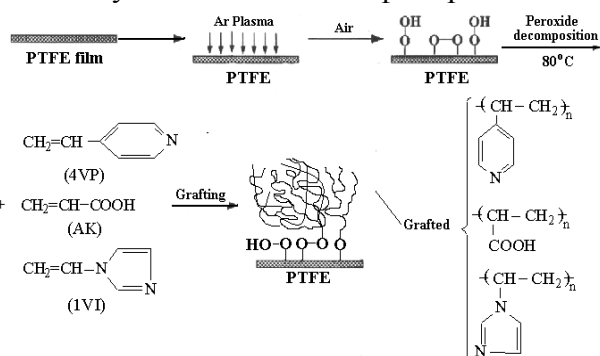
Мьосбауеровите спектри са регистрирани на електромеханичен спектрометър Wissenschaftliche Elektronik GMBN (*Germany*), работещ в режим на постоянно ускорение при стайна температура. Като източник е използван  $^{57}\text{Co}/\text{Cr}$  (Активност  $\cong 70 \text{ mCi}$ ). Калибровката на скоростната скала е спрямо фолио стандарт от  $\alpha\text{-Fe}$  с дебелина  $25 \mu\text{m}$ . Определени са параметрите на свръхфино взаимодействие–изомерно отместване (IS), квадруполно разцепване (QS) и ширина на линиите (FWHM) на спектрите.

### Сканираща електронна микроскопия (SEM)

Използван е сканиращ електронен микроскоп (SEM Philips 515) за охарактеризиране на повърхностната морфология на модифицираните политетрафлуороетенови филми

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

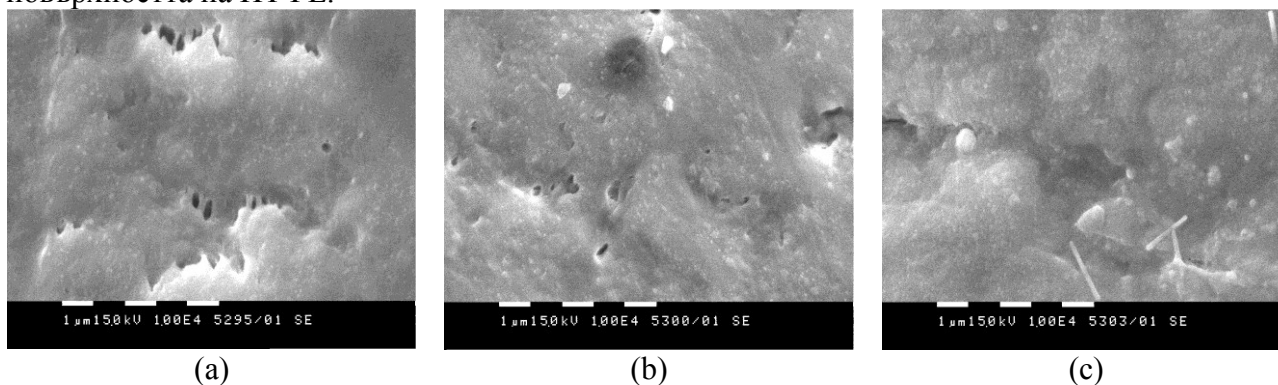
В последните години полимерните метални комплекси представляват голям интерес за науката с ценните си електрични, механични и термични свойства. Използването на полимерен носител дава възможност за съчетаването на свойствата на матрицата с комплексообразуващата способност на лигандите. Присъствието на функционални групи води до формирането на метални комплекси при обработване с разтвори на соли на различни метали и открива нови перспективи за създаване на хетерогенизирани катализатори. В предходна работа е извършено плазмено третиране на политетрафлуороетенови филми, при различни условия с цел модифициране на тяхната повърхност [7].



**Фиг. 2.** Процеси и механизми на плазмено третиране и присаждане на винилови мономери.

Синтезирани са политетрафлуоро-етенови съполимерни филми с присадени слоеве от ПАК, П4ВП и П1ВИ. Процесите на третиране с Ar плазма на ПТФЕ филми, и последващата присадителна полимеризация на АК, 4ВП и 1ВИ върху ПТФЕ филми са илюстрирани на Фиг.2.

Ефектът на плазменото третиране и присаждането на АК, 4ВП и 1ВИ върху морфологията на ПТФЕ е изучено със SEM. Наблюдава се промяна в повърхностната морфология, като ясно се вижда глобуларната структура на ПАК, разпределена върху повърхността под формата на зърнести образувания. Присаденият слой от П4ВП повишава грапавостта на ПТФЕ повърхност (Фиг.3 b). Това повишаване в частност е резултат от агрегирането на П4ВП вериги върху ПТФЕ, дължащо се на лимитираното омокряне на повърхността на ПТФЕ.



**Фиг. 3.** SEM микрофотографии на ПТФЕ-прис-ПАК (a), ПТФЕ-прис-П4ВП (b) и ПТФЕ-прис-П1ВИ (c) филми при условия на третиране 120s, 2500W.

Получената релефна топография на присадения с различни полимерни слоеве ПТФЕ благоприятства и улеснява взаимодействието с различни активни единици, напр. йони на тежки метали. С цел получаване на полимерни метални комплекси е извършено взаимодействие на част от цитираните по-горе съполимери с разтвори на  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Образуването на металните комплекси се извършва чрез реакция между присадените слоеве, съдържащи електронодонорни (-N и -O) атоми и металните йони ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{MoO}_2^{2+}$ ). Механизмът на образуване на „полимерните йони“-молибденилни и ванадилни е изследван и описан в предходна наша работа [8]. Съдържанието на металните йони в комплексите е определено спектрофотометрично. Резултатите показват, че най-голяма склонност към координиране проявяват ванадилните йони. Установено, е че включването на металните йони е в границите от 1.1 до 6.5 mg метален йон /g полимерен носител. Медните йони проявяват по-голяма склонност към координиране с азотни (П4ВП и П1ВИ), отколкото към кислородни лиганди (COOH групи от ПАК). За анализиране координационната структура на металните комплекси е използвана ИЧ спектроскопия (Таблица 1).

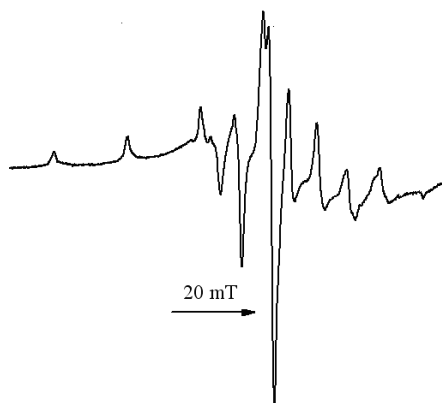
**Таблица 1.** Абсорбционни ивици на поглъщане ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ИЧ-спектър на метални йони с ПТФЕ-прис-ПАК, ПТФЕ-прис-П4ВП и ПТФЕ-прис-П1ВИ

Полимерен комплекс	1	2	3	4	5	6
	$\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$	$\nu_{\text{s}}(-\text{COO-M})$	$\nu(\text{=CH})$	$\nu(-\text{N-M})$	$\nu(\text{M=O})$	$\nu(-\text{C=O})$
ПТФЕ-ПАК- $\text{VO}^{2+}$	-	1600-1620	-	-	980	1,720; 1,240; 1,190
ПТФЕ-ПАК- $\text{MoO}_2^{2+}$	-	1,600-1,620	-	-	918	1,720; 1,240; 1,190
ПТФЕ-П4ВП- $\text{VO}^{2+}$	1,630 1,600	-	990-810	1,510-1,490	1,000	-
ПТФЕ-П4ВП- $\text{MoO}_2^{2+}$	1,630 1,600	-	990-810	1,510-1,490	780, 920	-
ПТФЕ-П1ВИ- $\text{VO}^{2+}$	1,220	-	3,124 2,851	-	968 1,112	-
ПТФЕ-П1ВИ- $\text{MoO}_2^{2+}$	1,220	-	3,124 2,851	1,493	914 952	-

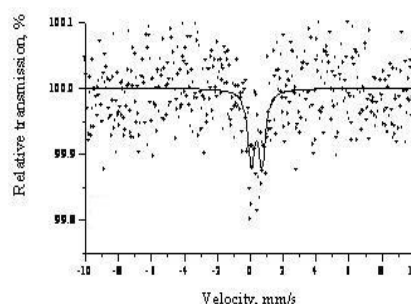
Както се вижда от таблицата, характеристичните ивици за  $\nu_{\text{as}}$  на карбоксилатния анион ( $-\text{COO}^-$ ) при  $1620 \text{ cm}^{-1}$  се отместват при  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , както за  $\text{VO}^{2+}$  така и за  $\text{MoO}_2^{2+}$ . Като допълнително указание за получените комплекси са ивиците при  $980$  и  $918 \text{ cm}^{-1}$ , характерни за  $\text{V=O}$  и  $\text{Mo=O}$  връзките. Ивицата при  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , отнасяща се за скелетните вибрационни колебания на  $\text{C=N}$  в пиридиновото ядро, след комплексообразуване се отмества към  $1630 \text{ cm}^{-1}$ . Появяват се ивици съответно при  $1,000 \text{ cm}^{-1}$  (характерни за  $\text{V=O}$ ), и ивици при  $780$  и  $920 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Mo-O-Mo}$  и  $\text{Mo=O}$  връзки). За ПТФЕ-прис-П1ВИ интензивността на ивиците при  $3,124 - 2,851 \text{ cm}^{-1}$ , характерни за ( $\nu_{\text{NH}}$ ) в имидазолното ядро +  $\nu_{\text{CH}}$  +  $\nu_{\text{NH}_3^+}$ , след комплексообразуване силно намаляват, като се появяват нови при  $968$  и  $1,112 \text{ cm}^{-1}$ , отнасящи се за  $\nu_{\text{V=O}}$ . За молибденовия комплекс с имидазолното ядро се наблюдават ивици при  $914$  и  $952 \text{ cm}^{-1}$ , съответстващи на  $\nu_{\text{Mo=O}}$  връзка.

Електронната конфигурация на  $\text{VO}^{2+}$  йони в комплексите на ПТФЕ-прис-П1ВИ е изследвана чрез ЕПР (Фиг. 4). Спектърът е синглет с параметри  $g_{\parallel}=1.9497$  и  $g_{\perp}=1.9603$  и константи на свръхфино разцепване съответно  $A_{\parallel}=18.17 \text{ mT}$  и  $A_{\perp}=5.08 \text{ mT}$ . Те се доближават до тези, характерни за оксованадиеви комплекси с аксиална симетрия. От константите на свръхфино взаимодействие и  $g$ -факторите, при сравнение с литературни данни, се доказва координация на  $\text{VO}^{2+}$  с азотни донори. ПТФЕ-прис-П1ВИ- $\text{Fe}^{3+}$  комплекси са охарактеризирани с Мьосбауерова спектроскопия. Експерименталният спектър е дублет  $\text{Db Fe}^{3+}_{\text{octa}}$  с параметри  $\text{IS}=38.0 \text{ mm/s}$ ,  $\text{QS}=65.0 \text{ mm/s}$  и  $\text{FWHM}=0.50 \text{ mm/s}$ , и е представен на Фиг. 5. Параметрите на спектъра са характерни за високоспинови  $\text{Fe}^{3+}$  в октаедрична

координация. При условията на измерване на спектрите веществото се проявява като парамагнитно. Математична обработка на експерименталните спектри е направена на базата на разграничаване на желязни йони с различно квадруполно разцепване. Според стойностите на изомерното отместване всички желязни йони са октаедрично координирани. Относително големите стойности на квадруполното разцепване за дублета е показател за значителна деформация на зарядовото обкръжение на желязните йони, дължащо се на несиметрия. Уширените за единичен компонент линии в спектрите могат да обяснят наличието на желязни йони в нееквивалентни състояния (позиции), които имат близки параметри.



**Fig. 4.** EPR спектър на ПТФЕ-прис-ПВВИ-VO<sup>2+</sup> комплекс.



**Фиг. 5.** Мьосбауеров спектър на ПТФЕ-прис-ПВВИ-Fe<sup>3+</sup> при стайна температура.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана е една възможност за комплексобразуване между плазмено присадени политетрафлуороетенови повърхости и йони на преходни метали. Доказано е получаването на комплексите с ИЧ- и Мьосбауерова спектроскопия, и ЕПР изследвания. Получените полимерни комплекси могат да намерят приложение като каталитични системи в различни органични реакции.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Nasef, M.M., H. Saidi, H.M. Nor, 2000. Effect of Grafting Conditions, Journal of Applied Polymer Science, 76(2), 220-227
2. Ih-Houng Loh, Plasma surface modification in biomedical applications, AST Technical journal, AST Products, Inc, <http://www.astp.com>.
3. Osada, Y., Y. Iriyama, 1984. Plasma-initiated graft polymerization of water-soluble vinyl monomers onto hydrophobic films and its application to metal ion adsorbing films. Thin Solid Films, 118 (2), 197-202
4. Vladkova, T.G, I.L. Keranov, P.D. Dineff, S.Y. Youroukov, I. A. Avramova, N. Krasteva, 2005. Plasma based Ar<sup>+</sup> beam assisted poly(dimethylsiloxane) surface modification, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 236 (1), 552-562
5. Abd El-Rehim, H.A., E.A. Hegazy, El-Hag Ali A., 2000. Selective removal of some heavy metal ions from aqueous solution using treated polyethylene-g-styrene/maleic anhydride membranes, Reactive and Functional Polymers, 43, 105-116
6. Gupta B., N. Anjum, 2001. Development of membranes by radiation grafting of acrylamide into polyethylene films: Characterization and thermal investigations, Journal of Applied Polymer Science, 82 (11), 2629-2635
7. Turmanova, S., M. Minchev, Kr Vassilev, G. Danev, 2008. Surface grafting polymerization of vinyl monomers on poly(tetrafluoroethylene) films by plasma treatment, Journal of Polymer Research, 15(4), 309-318
8. Turmanova S., Kr. Vassilev, A. Atanasov, 2006. Synthesis and properties of metal complexes of radiation grafted carboxyl containing copolymers, Journal of Applied Polymer Science, 102(2), 1658-1665