



Physicochemical Modification of Polytetrafluoroethylene Surface Using Cold Atmospheric Pressure Surface Dielectric Barrier Discharge Plasma: Enhancing Wettability and Nanoscale Roughness

Soolmaz Jamali^{ID} and Ameneh Kargarian^{*ID}

Plasma and Fusion Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

* Corresponding author, Email: kargarian.mnh@gmail.com,

(Received: 17 May 2025; Revised: 15 August 2025; Accepted: 16 August 2025; Available online: 28 October 2025)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Polytetrafluoroethylene is known as a widely used engineering polymer in industry. However, its hydrophobic nature and very low surface energy causes serious challenges in the adhesion and coating. In this study, in order to modify the surface of this polymer, the surface dielectric barrier discharge plasma processing with grid structure was used to improve its properties by creating physical and chemical changes on the surface of polytetrafluoroethylene.

Materials and Methods: The contact angle of the water droplet on the surface of the samples was measured before and after treatment to evaluate the effect of the plasma processing. In addition, Atomic Force Microscope and Fourier Transform Infrared spectroscopy analysis were utilized to investigate the surface morphological and chemical changes.

Results: The results indicated a significant decrease in the contact angle from about 98 degrees to 35 degrees, indicating a 64% improvement in the surface contact angle with water. This finding which represents a significant increase in hydrophilicity and surface energy, is comparable and in many cases better than the results of previous studies in this field. Plasma processing led to an increase in surface roughness and the formation of nanoscale asperities on the surface of the polytetrafluoroethylene. These structural changes led to improved wettability and adhesion of this polymer.

Conclusions: The findings of this study illustrate that surface modification of polytetrafluoroethylene using surface dielectric barrier discharge plasma processing is an effective, fast, biocompatible, and cost-effective method for enhancing the surface functionality of this polymer. This method can pave new paths for its broader applications in areas such as surface engineering, biomaterials, and microelectronics.

Keywords: Surface dielectric barrier discharge (SDBD), Polytetrafluoroethylene polymer, Surface modification, Contact angle, Surface energy, Surface roughness.

How to Cite: Jamali S Kargarian A. Physicochemical modification of polytetrafluoroethylene surface using cold atmospheric pressure surface dielectric barrier discharge plasma: enhancing wettability and nanoscale roughness. J Adv Mater Eng. 2026;45(1):63–77. <https://doi.org/10.47176/jame.45.1.1130>

Copyright © 2026 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



اصلاح فیزیکوشیمیایی سطح پلی تترافلوئورواتیلن با استفاده از پلاسمای سرد فشار اتمسفری تخلیه سد دی الکتریک سطحی: ارتقاء ترشوندگی و زبری نانومقیاس

سولماز جمالی^{ID} و آمنه کارگریان^{ID*}

پژوهشکده پلاسما و گداخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: kargarian.mnh@gmail.com

(دریافت: ۱۴۰۴/۲/۲۷، بازنگری: ۱۴۰۴/۵/۲۴، پذیرش: ۱۴۰۴/۵/۲۵، انتشار: ۱۴۰۴/۸/۶)

چکیده

مقدمه و اهداف: پلی تترافلوئورواتیلن، به عنوان یک پلیمر مهندسی پرکاربرد در صنعت شناخته می‌شود. با این حال، ماهیت آب‌گریز و انرژی سطحی پایین آن، چالش‌های جدی در زمینه چسبندگی و پوشش‌پذیری ایجاد کرده است. در این پژوهش، از پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی با ساختار مشبک بهره گرفته شد تا با ایجاد تغییرات فیزیکی و شیمیایی در سطح پلی تترافلوئورواتیلن، ویژگی‌های آن بهبود یابد.

مواد و روش‌ها: برای ارزیابی اثر فرآیند پلاسمادهی، زاویه تماس قطره آب روی سطح نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. علاوه بر این، برای بررسی تغییرات مورفولوژیکی سطح، تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی مورد تحلیل قرار گرفتند و تغییرات شیمیایی ایجاد شده روی سطح با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج حاکی از کاهش چشمگیر زاویه تماس، از حدود ۹۸ درجه به ۳۵ درجه است که بهبود ۶۴ درصدی زاویه تماس سطح با آب را نشان می‌دهد. این یافته که بیانگر افزایش قابل توجه آب‌دوستی و انرژی سطحی است، قابل مقایسه و در بسیاری از موارد بهتر از نتایج مطالعات پیشین در این زمینه است. همچنین، پلاسمادهی منجر به افزایش زبری سطح و شکل‌گیری ناهمواری‌های نانومقیاس در سطح پلی تترافلوئورواتیلن شده است. این تغییرات ساختاری علاوه بر بهبود ترشوندگی، تأثیر بسزایی در افزایش قابلیت چسبندگی این پلیمر دارد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان می‌دهد که اصلاح سطحی پلی تترافلوئورواتیلن با پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی، روشی مؤثر، زیست‌سازگار و مقرون به صرفه برای افزایش عملکرد سطحی این پلیمر است که می‌تواند مسیرهای جدیدی را برای کاربردهای گسترده‌تر آن در حوزه‌هایی همچون مهندسی سطح، زیست‌مواد و میکروالکترونیک هموار سازد.

واژه‌های کلیدی: تخلیه سد دی الکتریک سطحی (SDBD)، پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن، اصلاح سطح، زاویه تماس، انرژی سطحی، زبری سطح.



۱- مقدمه

پلی تترافلوئورواتیلن^۱، یک پلیمر مهندسی با ویژگی‌های منحصر به فردی همچون ضریب اصطکاک پایین، مقاومت شیمیایی^۲ بالا، پایداری حرارتی^۳ مناسب و آب‌گریزی^۴ ذاتی است. این ویژگی‌ها موجب شده‌اند که این پلیمر در صنایع مختلفی مانند الکترونیک، پزشکی، زیست، هوافضا و مهندسی سطح مورد استفاده قرار گیرد. با این حال، یکی از چالش‌های اصلی در کاربردهای صنعتی پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن، آب‌گریزی بالا و انرژی سطحی^۵ کم آن است که موجب کاهش چسبندگی^۶ به پوشش‌ها، چسب‌ها و سایر مواد می‌شود (۱). به همین دلیل برای بهبود چسبندگی و افزایش ترشوندگی^۷ سطح این پلیمر، روش‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است (۴-۲).

به‌طور معمول برای اصلاح سطح پلیمرها از روش‌های شیمیایی، پرتودهی، فرآیند مکانیکی و فرآیند پلاسمایی^۸ استفاده می‌شود (۵ و ۶). در بین این روش‌ها، استفاده از پلاسمای سرد اتمسفری به دلیل قابلیت اصلاح سطح بدون تغییر در ویژگی‌های حجمی، کارایی بالا، زمان اصلاح کوتاه، هزینه کمتر، سازگاری با محیط زیست و عدم نیاز به مواد شیمیایی خطرناک، توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۷ و ۸). در این روش، برخورد گونه‌های فعال پلاسما^۹ مانند یون‌ها، الکترون‌ها، گونه‌های رادیکالی و تابش فرابنفش، منجر به اصلاح سطح پلیمر می‌شود که این امر می‌تواند تغییراتی در مورفولوژی سطح^{۱۰}، افزایش گروه‌های عاملی^{۱۱} اکسیژن‌دار و در نتیجه بهبود انرژی سطحی و ترشوندگی ایجاد کند (۱۳-۹). اصلاح سطح توسط پلاسمای سرد می‌تواند سبب تغییر ویژگی‌های سطحی از قبیل ویژگی‌های شیمیایی، الکتریکی، اپتیکی، بیولوژیکی و مکانیکی بدون تغییر در ویژگی‌های حجمی ماده مورد نظر شود. این روش اصلاح می‌تواند سطح‌های استریل ایجاد کند و تولید محصول در مقیاس صنعتی نیز در این روش نسبت به سایر روش‌ها آسان‌تر است. استفاده از پلاسما برای اصلاح سطوح، قابل اعتماد، تکرارپذیر و قابل استفاده برای شکل‌ها و مواد مختلف و پیچیده می‌باشد.

تاکنون، پلاسماهای سرد فشار پایین، شامل پلاسماهای فرکانس رادیویی^{۱۲} و کیلوهرتزی و تخلیه مستقیم برای اصلاح سطح پلیمرها به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۹-۱۴). یکی از محدودیت‌های اصلی در کاربرد این دستگاه‌های پلاسمایی، نیاز به استفاده از خلاء بالا برای دستیابی به شرایط پلاسمای مناسب است. پیشرفت‌های اخیر در طراحی و ساخت تجهیزات پلاسمای سرد اتمسفری، امکان اصلاح سطح پلیمرها در مقیاس بزرگ را فراهم می‌کند. پلاسمای سرد اتمسفری هوا، گونه‌های متنوعی را می‌دهد که اکسیژن موجود در تخلیه، گونه غالب را فراهم می‌کند و منجر به حکاکی شیمیایی^{۱۳} و اصلاح سطح می‌شود. نشان داده شده است که چنین پلاسمایی می‌تواند به‌طور چشمگیری ترشوندگی و چسبندگی سطوح پلیمرها را بهبود ببخشد (۲۳-۲۰).

از میان روش‌های تولید پلاسمای سرد، روش تخلیه سد دی-الکتریک^{۱۴} نسبت به روش‌های دیگر، دارای مزایای مهمی مانند دمای پایین گاز، طول عمر کوتاه گونه‌های فعال شیمیایی، هزینه کم و عدم نیاز به خلاء می‌باشد. این روش قادر به تولید پلاسمای غیرحرارتی^{۱۵} حتی در هوای محیط است که یک روش امیدوارکننده برای اصلاح سطوح پلیمری حساس می‌باشد. برخی تحقیقات روی اصلاح سطح پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن توسط پلاسمای تخلیه سد دی‌الکتریک و چگونگی تأثیر پلاسمای تولیدی بر شیمی سطح و ریزساختارهای پلی تترافلوئورواتیلن گزارش شده‌اند (۲۸-۲۴).

سه ساختار اصلی شناخته‌شده برای تخلیه سد دی‌الکتریک، ساختارهای حجمی، سطحی و هم‌صفحه‌ای می‌باشد. از جمله مشکلات عمده در ساختارهای تخلیه سد دی‌الکتریک حجمی^{۱۶}، تولید میکرودمارهای رشته‌ای غیریکنواخت میان دو الکترود است. این میکرودمارها موجب ایجاد حفره و خوردگی در سطح دی‌الکتریک می‌شوند. در این ساختارهای حجمی میکرودمارهای رشته‌ای جدید به شدت تمایل دارند در مکان‌هایی روی سد دی‌الکتریک که انباشتگی بار توسط میکرودمارهای قبلی اتفاق افتاده جرقه بزنند و مکرراً از همان

گزارش شده است (۳۲). نتایج این تحقیق نشان می‌دهد، پلاسمای اکسیژن با تشکیل پیوندهای شیمیایی جدید بر روی سطح PTFE، منجر به کاهش ۴۸ درصدی زاویه تماس آب با سطح این پلیمر و افزایش قابل توجه آب‌دوستی آن می‌شود. مقایسه اصلاح ویژگی‌های سطحی، به‌ویژه رطوبت‌پذیری پلیمر PTFE با دستگاه پلاسمای رادیوفرکانسی و پلاسمای تخلیه سد دی‌الکتریک حجمی، نشان می‌دهد نوع پلازما و شرایط پلاسمادهی بر تغییر ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی سطحی این پلیمر کاملاً تأثیرگذار هستند (۴۱). افزایش چشمگیر رطوبت‌پذیری این پلیمر با فرآیند پلاسمادهی، شامل ترکیبی از گونه‌های آرگون، نیتروژن و متان نیز گزارش شده است (۴۲).

در این پژوهش، یک نمونه دستگاه تولید پلاسمای SDBD با الکتروود مشبک و با قابلیت تولید پلاسمای یکنواخت بر روی سطح تخت با ابعاد بزرگ به منظور پلاسمادهی مؤثر پلیمر PTFE و بهبود ویژگی‌های سطحی آن طراحی و ساخته شده است. با توجه به اینکه هدف از پلاسمادهی سطح پلیمر PTFE، حل یکی از چالش‌های اصلی در کاربرد این پلیمر در صنعت، یعنی آب‌گریزی بالا و انرژی سطحی کم آن است، لذا ساخت دستگاه پلاسمایی مورد استفاده لازم است به منظور استفاده در صنایع و جایگزین نمودن آن با روش‌های سنتی، مقرون‌به‌صرفه باشد. درواقع، استفاده از فناوری پلاسمای سرد برای بهبود ویژگی‌های سطحی پلیمرها، امری شناخته شده است اما مسئله اصلی ارائه راهکارها برای تولید پلاسمایی با کیفیت بالاتر به لحاظ پایداری و یکنواختی آن و همچنین مقرون‌به‌صرفه بودن ساخت دستگاه‌های پلاسمایی نسبت به سایر روش‌های اصلاح سطوح پلیمری مورد استفاده در صنعت است که در این مقاله به این مهم پرداخته شده است. دستگاه تولید پلاسمای تخلیه سد دی‌الکتریک سطحی مورد استفاده، برخلاف دستگاه‌های تخلیه سد دی‌الکتریک حجمی، با حذف فاصله بین الکتروودها و دی‌الکتریک و استفاده از ساختار مشبک برای الکتروود، قابلیت تولید پلاسمای یکنواخت و پایدار و با ابعاد بزرگ روی سطح را دارد. همچنین، این دستگاه به دلیل عدم نیاز به سیستم خلاء و استفاده از هوا به عنوان گاز

کانال‌های میکروشارژ دیونیزه ناقص استفاده می‌کنند که این اثرات با ایجاد حفره‌ها و ناهمواری‌ها، باعث عدم یکنواختی در اصلاح سطوح می‌شوند. در ساختار جدیدتر تخلیه سد دی‌الکتریک یعنی تخلیه سد دی‌الکتریک سطحی^{۱۷}، لایه‌ای از پلاسمای سرد فشار اتمسفری به‌طور یکنواخت بر روی سطح تخت ایجاد می‌شود و مشکل خوردگی و ازبینرفتن دی‌الکتریک و الکتروودها در این روش رفع می‌شود. علاوه‌برآن، به دلیل ساختار صفحه‌ای خاص SDBD، محدودیت ابعادی و دسترسی برای اصلاح نمونه‌ها از بین می‌رود.

پلاسمای سد دی‌الکتریک سطحی به عنوان یکی از انواع پلاسماهای سرد اتمسفری، قابلیت اصلاح سطحی مواد مختلف را بدون تغییر در ساختار حجمی آن‌ها فراهم می‌کند. در این روش، تخلیه پلازما بین الکتروودها در حضور یک لایه‌ی دی‌الکتریک انجام شده و گونه‌های فعال نظیر یون‌ها، رادیکال‌های اکسیژن و نیتروژن و پرتوهای فرابنفش تولید می‌شوند که با سطح پلیمر برهم‌کنش دارند و موجب تغییرات فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی سطح پلیمر می‌شوند (۱۰ و ۱۱).

در سال‌های اخیر، برخی مطالعات در زمینه بهبود ویژگی‌های سطحی پلیمر PTFE با استفاده از روش پلاسمادهی انجام شده است. در کارهای انجام‌شده از دستگاه‌های تولید پلاسمای مختلف از جمله پلاسمای تخلیه درخشان (۲۹-۳۱)، جت پلاسمایی (۳۲-۳۴)، پلاسمای رادیو فرکانسی (۳۵-۳۷) و پلاسمای تخلیه سد دی‌الکتریک (۳۸-۴۰)، استفاده شده است. در هر یک از این دستگاه‌ها، گاز مورد استفاده به عنوان یکی از مهمترین عوامل در اصلاح سطوح با پلازما، گازهای آرگون، اکسیژن، نیتروژن و هوا می‌باشد. نتایج حاصل از اصلاح سطح پلیمر PTFE با دستگاه پلاسمای تخلیه سد دی‌الکتریک حجمی و دستگاه پلاسمای تخلیه درخشان، کاهش به ترتیب ۴۰ و ۵۰ درصدی زاویه تماس آب با سطح این پلیمر را نشان می‌دهد (۳۰). در مطالعه‌ای، تغییرات مورفولوژی، تشکیل گروه‌های عاملی و کاهش زاویه تماس^{۱۸} آب سطح پلیمر PTFE با استفاده از پلاسمای تولیدی از یک دستگاه جت پلازما با گاز اکسیژن

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- دستگاه تولید پلاسما به روش SDBD

اصلاح سطح نمونه‌های پلیمری، با استفاده از یک سامانه تولید پلاسما سرد اتمسفری SDBD در فشار اتمسفر انجام شد. طراحی و ساخت این سامانه با پیکربندی ارائه شده، برای اولین بار در کشور انجام شد. این سامانه شامل یک الکترود صفحه‌ای تخت از جنس مس با روکش دی‌الکتریک سرامیکی آلومینا و یک الکترود مشبک زمین شده است که نمونه‌های پلیمری جهت انجام فرآیند اصلاح سطحی بر روی آن قرار می‌گیرند. پلاسما، توسط یک منبع تغذیه ولتاژ بالا با فرکانس ۱۲ کیلوهرتز و ولتاژ ۷ کیلوولت ایجاد می‌شود. توان مصرفی این سامانه تولید پلاسما سرد اتمسفری SDBD برابر ۴۵ وات اندازه‌گیری شده است. گاز مورد استفاده در این پژوهش، هوای محیط می‌باشد. طرح‌واره سامانه پلاسمایی به کار گرفته شده برای اصلاح سطح پلی تترافلوئورواتیلن در شکل (۱) نشان داده شده است.

۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌های پلی تترافلوئورواتیلن برای فرآیند پلاسمایی

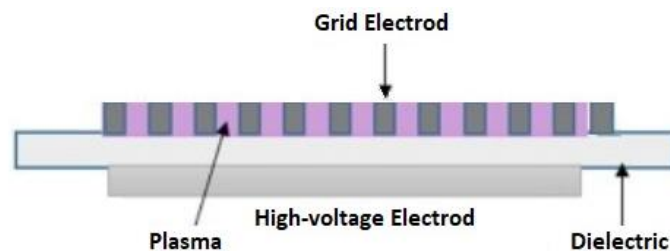
در این پژوهش، نمونه‌های پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن به صورت صفحات مربع با ابعاد 20×20 میلی‌متر مربع تهیه شدند. برای حذف آلودگی‌های سطحی و افزایش تکرارپذیری نتایج، نمونه‌ها پیش از انجام فرآیند پلاسمایی با محلول اتانول ۹۶ درصد به مدت پنج دقیقه شسته شده و سپس با آب دیونیزه آبکشی و در جریان گاز هوا خشک شدند.

نمونه‌های پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن به مدت زمان‌های مختلف یک، سه و پنج دقیقه در معرض پلاسما قرار گرفتند تا اثر زمان فرآیند پلاسمایی بر تغییرات سطحی بررسی شود. دمای سطح نمونه‌ها در طول فرآیند پایش می‌شود تا از افزایش بیش‌ازحد دما و احتمال تخریب حرارتی جلوگیری شود.

برای بررسی تغییرات ترشوندگی سطح پلیمر پس از فرآیند پلاسمایی، زاویه تماس آب و دی‌یدو متان با استفاده از یک سیستم اندازه‌گیری زاویه تماس قطره‌ای^{۲۲} مدل KRÜSS G10 در

مؤثر، به لحاظ اقتصادی نسبت به سایر روش‌های تولید پلاسما سرد، مانند تخلیه درخشان و جت پلاسمایی، مقرون‌به‌صرفه می‌باشد. همچنین، به دلیل ساختار باز آن کاملاً کنترل‌پذیر بوده و فرآیند پلاسمادهی با آن به‌سادگی قابل انجام است. علاوه‌براین، هیچ‌گونه محدودیت ابعادی در اندازه و شکل پلاسما تولیدی و ابعاد نمونه‌های پلیمری با این دستگاه وجود ندارد.

به منظور بهبود ویژگی‌های سطحی پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن، اثر پلاسما سرد اتمسفری SDBD با گاز هوا بر تغییرات مورفولوژی، زبری سطح^{۱۹}، انرژی، زاویه تماس و ترشوندگی سطحی پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن، مورد بررسی قرار گرفته است. برای ارزیابی میزان آب‌دوستی^{۲۰} سطح، زاویه تماس آب قبل و بعد از اصلاح با پلاسما اندازه‌گیری شده است و برای تعیین و محاسبه انرژی سطح پلیمر نیز از زاویه تماس یک حلال غیرقطبی در کنار حلال قطبی بر روی سطح پلیمر استفاده شده است. اصلاح سطح پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن با استفاده از پلاسما سرد SDBD، منجر به فعال‌سازی سطحی، افزایش انرژی سطحی و بهبود ترشوندگی می‌شود. گونه‌های فعال تولیدشده در پلاسما، قادر به شکستن پیوندهای کربن-فلوئور (C-F) در سطح پلیمر هستند که این امر منجر به ایجاد گروه‌های عاملی جدید مانند کربونیل (C=O)، هیدروکسیل (OH-) و گروه‌های اکسیژن‌دار دیگر می‌شود (۱۱). این تغییرات در ترکیب شیمیایی سطحی، تأثیر مستقیمی بر افزایش ویژگی آب‌دوستی و بهبود چسبندگی سطح دارد که می‌تواند در کاربردهای این پلیمر در حوزه‌های مختلف از قبیل رنگ‌پذیری سطوح^{۲۱}، مواد زیستی و کاربردهای صنعتی موثر باشد. هدف از این مطالعه، درک عمیق‌تر مکانیسم‌های اصلاح سطح پلیمر توسط پلاسما و بهینه‌سازی شرایط فرآیند پلاسمایی برای دستیابی به بیشترین بهبود ویژگی‌های سطحی است. نتایج این مطالعه می‌تواند در بهینه‌سازی فرآیندهای صنعتی مرتبط با بهبود ترشوندگی، چسبندگی، رنگ‌پذیری و پوشش‌دهی پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن نقش مهمی ایفا کند.



شکل ۱- طرحواره سامانه تولید پلاسمای سرد اتمسفری SDBD.

تشکیل شده است:

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (1)$$

که در آن γ_s^p مولفه قطبی و γ_s^d مولفه انتشار است. با انجام اندازه‌گیری برای m مایع بر روی سطح یکسان، می‌توان m مولفه مختلف انرژی سطح را محاسبه کرد. اگر مولفه‌های متناظر مایع‌ها شناخته شده باشند، با استفاده از دو مایع A و B می‌توان طبق روابط (۲) و (۳) نوشت:

$$W_{12A} = \gamma_{1A}(1 + \cos \theta_A) = 2(\gamma_{1A}^d \gamma_2^d)^{1/2} + 2(\gamma_{1A}^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (2)$$

$$W_{12B} = \gamma_{1B}(1 + \cos \theta_B) = 2(\gamma_{1B}^d \gamma_2^d)^{1/2} + 2(\gamma_{1B}^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (3)$$

که در این روابط، W_{12} برابر کار چسبندگی دو سطح ۱ و ۲ برای دو مایع مختلف A و B ، θ_A و θ_B به ترتیب انرژی سطحی برای دو مایع A و B ، γ_{1A}^d و γ_{1B}^d به ترتیب مولفه انتشار انرژی سطحی برای دو مایع A و B و γ_{1A}^p و γ_{1B}^p مولفه قطبی انرژی سطحی برای دو مایع A و B می‌باشند.

روابط (۲) و (۳) را می‌توان به شکل خطی به صورت روابط (۴) و (۵) نوشت:

$$\frac{(\gamma_{1A}^d)^{1/2}}{\gamma_{1A}} (\gamma_2^d)^{1/2} + \frac{(\gamma_{1A}^p)^{1/2}}{\gamma_{1A}} (\gamma_2^p)^{1/2} = \frac{1 + \cos \theta_A}{2} \quad (4)$$

$$\frac{(\gamma_{1B}^d)^{1/2}}{\gamma_{1B}} (\gamma_2^d)^{1/2} + \frac{(\gamma_{1B}^p)^{1/2}}{\gamma_{1B}} (\gamma_2^p)^{1/2} = \frac{1 + \cos \theta_B}{2} \quad (5)$$

این مجموعه معادله برای $(\gamma_2^d)^{1/2}$ و $(\gamma_2^p)^{1/2}$ حل شده است. این روش که در آن معمولاً یک مایع قطبی (آب) و یک مایع غیرقطبی (دی‌اکسیتان) استفاده می‌شود، روش دو مایع نامیده می‌شود.

دمای اتاق اندازه‌گیری شد. در این آزمون، یک قطره آب دیونیزه با حجم ۵ میکرولیتر روی سطح نمونه قرار داده شد و زاویه تماس در مدت پنج ثانیه پس از نشست قطره، ثبت گردید. برای افزایش دقت، اندازه‌گیری زاویه تماس برای هر نمونه در سه نقطه مختلف انجام شد و میانگین آن به عنوان مقدار نهایی گزارش گردید.

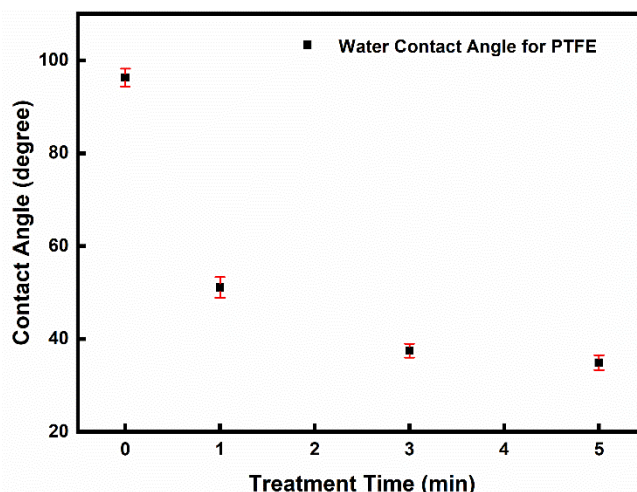
نمونه‌های اصلاح شده به همراه نمونه مرجع، جهت بررسی مورفولوژی سطح و تغییرات ایجاد شده بر روی سطح آن‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی^{۲۳} مدل E 95-200 کمپانی DME، مورد آنالیز قرار گرفتند. در این آزمون شعاع تیپ ۵ نانومتر و جنس آن از سیلیکون می‌باشد. تیپ میکروسکوپ در بخش انتهایی cantilever به طول حدودی ۱۰۰ تا ۲۰۰ میکرومتر قرار گرفته است که جنس آن نیز از سیلیکون بوده و به یک پیزوالکتریک متصل است.

برای بررسی تغییرات شیمیایی ایجاد شده در اثر فرآیند پلاسمایی بر روی سطح پلیمر از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^{۲۴} مدل vector 22, Bruker company در بازه طول موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد.

۲-۳- روش محاسبه انرژی سطحی

روش اونز-وندت^{۲۵} یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای محاسبه انرژی سطحی یک جامد با استفاده از زاویه تماس قطرات مایع-های مختلف با آن سطح است. این روش، بر پایه مدل دو مؤلفه‌ای انرژی سطحی است که انرژی کل سطح را به دو مؤلفه‌ی قطبی و انتشار تجزیه می‌کند.

طبق رابطه (۱)، انرژی سطحی یک جامد γ_s از دو مؤلفه



شکل ۲- زاویه تماس آب با سطح پلیمر قبل و بعد از فرآیند پلاسمایی.

آب مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده افزایش آب‌دوستی سطح است. با افزایش زمان فرآیند از یک دقیقه به پنج دقیقه، زاویه تماس آب به ترتیب از ۹۸ درجه به ۳۵ درجه کاهش می‌یابد. این میزان کاهش، به معنای کاهش ۶۴ درصدی زاویه تماس است که در مقایسه با مطالعات پیشین ذکر شده در مقدمه، مقدار قابل‌توجهی می‌باشد. روند این نمودار نشان می‌دهد که هرچه مدت‌زمان فرآیند افزایش یابد، سطح بهتر اصلاح شده و ترشوندگی نمونه افزایش می‌یابد. دلیل این تغییر، افزایش میزان برهم‌کنش بین سطح و قطره آب است که ناشی از افزایش تعداد گروه‌های فعال سطحی و تغییر در توزیع بارهای الکتریکی در سطح پلیمر است.

برای تعیین و محاسبه انرژی سطحی با استفاده از روش اونز-وندت، لازم است زاویه‌ی تماس یک مایع غیرقطبی با سطح پلیمر نیز اندازه‌گیری شود. به این منظور، زاویه تماس دی‌یدومتان با سطح پلیمر اندازه‌گیری شد. نمودار تغییر زاویه تماس دی‌یدومتان با سطح پلیمر، قبل و بعد از اصلاح با پلاسمای، در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌گونه که در نمودار شکل (۳) مشاهده می‌شود، فرآیند پلاسمایی تاثیر چندانی بر زاویه تماس دی‌یدومتان با سطح پلیمر پلی تترافلورواتیلن ندارد.

برای اندازه‌گیری انرژی سطحی نمونه‌های پلیمری، از دو مایع قطبی آب و غیرقطبی دی‌یدومتان استفاده شده است. نتایج حاصل

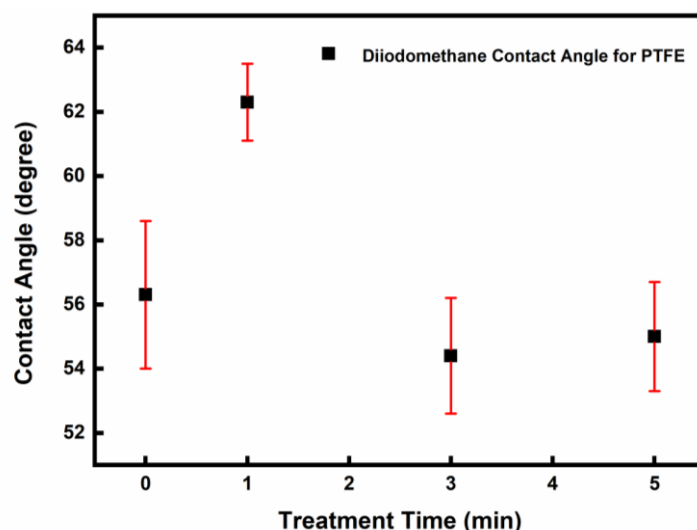
برای حل معادله و یافتن γ_s^d و γ_s^p ، نیاز به حداقل دو مایع با انرژی‌های سطحی شناخته‌شده و با رفتارهای قطبی متفاوت داریم (مثلاً آب و دی‌یدومتان). با داشتن داده‌های زاویه تماس برای دو مایع و انرژی‌های سطحی آن‌ها، می‌توان دو معادله خطی براساس رابطه بالا ایجاد و با حل دستگاه معادلات، مؤلفه‌های انرژی سطحی سطح جامد را به دست آورد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اندازه‌گیری زاویه تماس و انرژی سطح پلیمر

نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس آب با سطح پلیمر، قبل و بعد از فرآیند پلاسمایی، در شکل (۲) نشان داده شده است. بررسی این نمودار نشان می‌دهد که اصلاح با پلاسمای سرد سد دی‌الکتریک سطحی در فشار اتمسفری، تأثیر قابل‌توجهی بر کاهش زاویه تماس آب دارد. این پلیمر در حالت اولیه، به دلیل ساختار شیمیایی منحصربه‌فرد خود، دارای انرژی سطحی بسیار پایین و زاویه تماس آب در حدود ۱۰۰ درجه است که نشان‌دهنده ویژگی آب‌گریزی قوی آن است. این ویژگی باعث می‌شود که کاربردهای صنعتی این پلیمر، به‌ویژه در زمینه‌هایی که نیاز به تعامل با مایعات یا چسبندگی به سطوح دیگر وجود دارد، با محدودیت‌هایی همراه باشد.

پس از فرآیند پلاسمایی، کاهش قابل‌توجهی در زاویه تماس



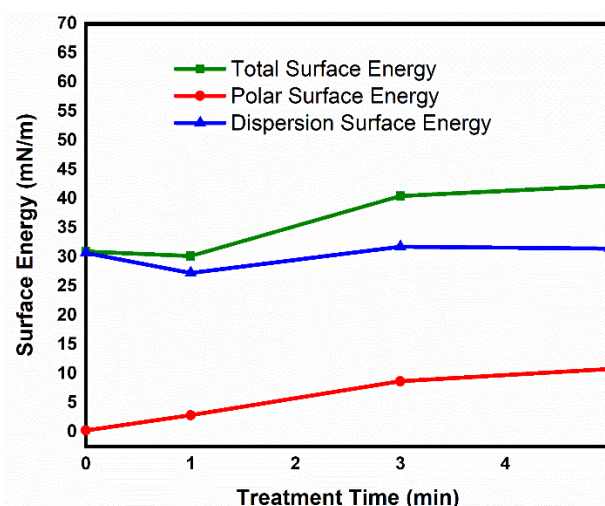
شکل ۳- زاویه تماس دی‌یدومتان با سطح پلیمر قبل و بعد از فرآیند پلاسمایی.

مولکول‌های آب تقویت شوند و در نتیجه، قطره آب روی سطح بیشتر پخش شود. این رفتار به‌طور مستقیم به افزایش خاصیت ترشوندگی سطح اشاره دارد که در بسیاری از کاربردها مانند چسبندگی، رنگ‌پذیری و زیست‌سازگاری اهمیت زیادی دارد. افزایش ترشوندگی نمونه‌های پلیمری در اثر فرآیند پلاسمایی در شکل (۵) به‌خوبی نمایش داده شده است.

۲-۳- بررسی مورفولوژی سطح پلیمر

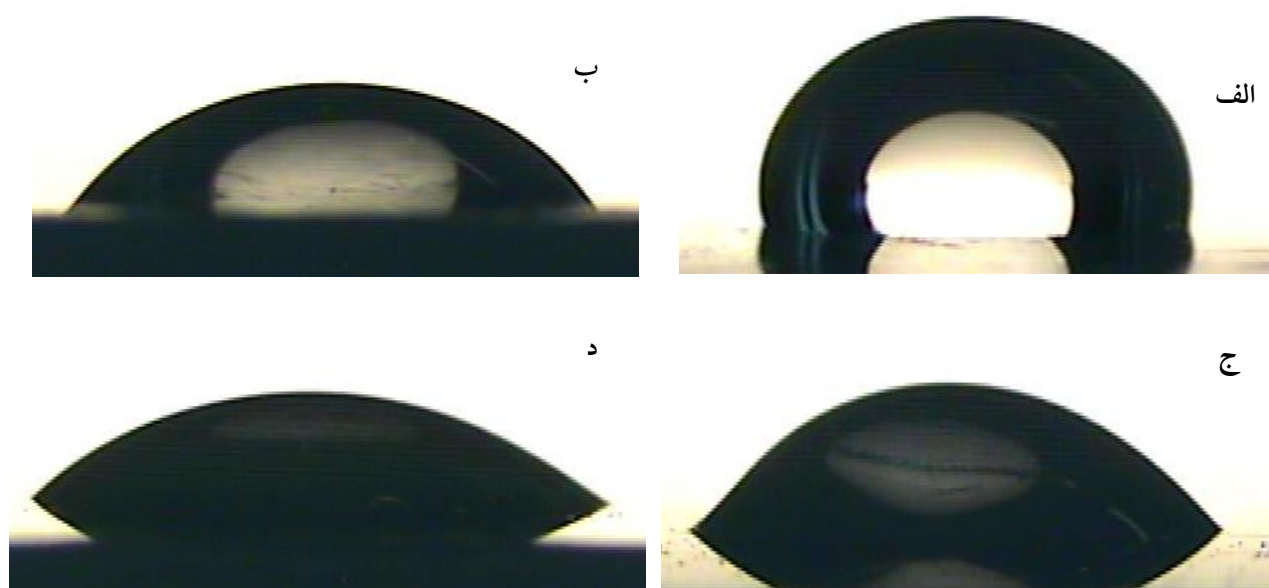
نمونه‌های اصلاح‌شده به همراه نمونه مرجع جهت بررسی مورفولوژی سطح و تغییرات ایجادشده روی سطح آن‌ها، توسط میکروسکوپ نیروی اتمی مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج حاصل از این آنالیز در شکل (۶) نشان داده شده است.

نتایج به‌دست‌آمده از بررسی‌های میکروسکوپ نیروی اتمی، نشان می‌دهد که اصلاح سطح پلی تترافلوئورواتیلن با پلاسمای سرد اتمسفری SDBD، تأثیر قابل توجهی بر مورفولوژی و زبری سطح نمونه‌ها دارد. نمونه‌های پلی تترافلوئورواتیلن به مدت یک، سه و پنج دقیقه تحت فرآیند پلاسمایی قرار گرفتند و بررسی‌های انجام‌شده با AFM، تغییرات تدریجی در زبری سطح را تأیید می‌کند. مقادیر عددی زبری سطح نمونه‌های پلی تترافلوئورواتیلن در جدول (۱) ارائه داده شده است.



شکل ۴- انرژی سطح پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن قبل و بعد از فرآیند پلاسمایی.

از اندازه‌گیری انرژی سطح نمونه‌های پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن قبل و بعد از اصلاح با پلاسمای سرد فشار اتمسفری SDBD، در شکل (۴) نشان داده شده است. بررسی این نمودار نشان می‌دهد که در اثر اصلاح با پلاسمای سرد، انرژی سطح نمونه‌ها به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است. این تغییرات به دلیل شکستن پیوندهای کربن-فلوئور (C-F) و تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربونیل (C=O) و هیدروکسیل (OH-) در سطح پلیمر، رخ داده است. افزایش انرژی سطحی باعث می‌شود که نیروهای بین‌مولکولی بین سطح و



شکل ۵- شکل قطره‌های آب روی سطح پلیمر: الف) قبل از فرآیند پلاسمایی، ب) اصلاح با پلاسما به مدت یک دقیقه، ج) به مدت سه دقیقه و د) به مدت پنج دقیقه.

کندگی سطحی^{۲۶}، ایجاد ناهمواری‌های میکروسکوپی و تشکیل ساختارهای نانومتری روی سطح پلیمر می‌شود. تغییرات زبری سطح نمونه‌های پلیمر برحسب زمان فرآیند پلاسمایی در شکل (۷) نشان داده شده است.

بررسی نمودار نشان می‌دهد که در زمان‌های کوتاه‌تر (یک دقیقه)، تغییرات زبری سطحی نسبتاً کم بوده و سطح پلیمر تغییرات جزئی در ساختار خود تجربه می‌کند. اما با افزایش زمان اصلاح به سه دقیقه، تأثیرات فرایند -حکاکی^{۲۷} شدت بیشتری یافته و قله‌ها و فرورفتگی‌های سطحی با ابعاد بزرگ‌تری شکل گرفتند.

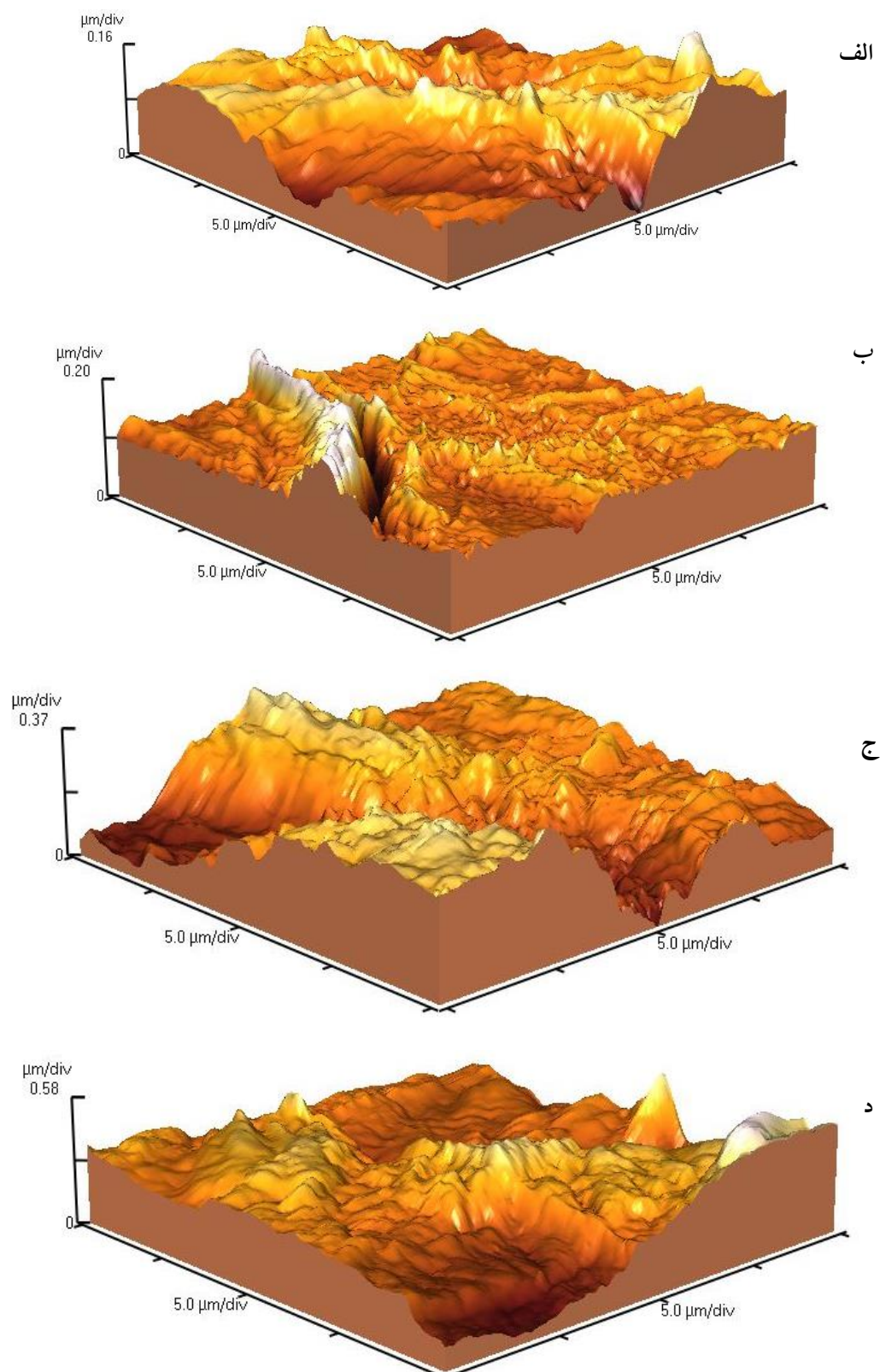
درنهایت، پس از پنج دقیقه اصلاح با پلاسما، زبری سطح به بیشترین مقدار خود رسید. در این مرحله، فرایند کندگی به حداکثر خود رسیده و سطح پلیمر به‌طور محسوسی دچار تغییر شده است. این افزایش زبری می‌تواند تأثیر بسزایی در افزایش انرژی سطحی و بهبود ویژگی‌های چسبندگی پلیمر داشته باشد؛ چراکه نواحی ناهموار ایجادشده باعث افزایش سطح تماس میان پلیمر و چسب یا پوشش‌های اعمال‌شده بر آن می‌شوند.

جدول ۱- تغییرات زبری سطح برحسب زمان فرآیند پلاسمایی

مدت زمان فرآیند پلاسمایی (دقیقه)	زبری (نانومتر)
نمونه مرجع	۳۶
۱	۱۵۱
۳	۱۹۱
۵	۱۹۹

نتایج عددی ارائه شده در جدول (۱)، نشان می‌دهد که با افزایش زمان فرآیند پلاسمایی، زبری سطحی نمونه‌ها به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده تأثیر مستقیم زمان تابش پلاسما بر تغییرات فیزیکی سطح پلیمر است.

افزایش زبری سطحی می‌تواند ناشی از تعامل مستقیم و فیزیکی گونه‌های فعال پلاسما، شامل یون‌ها، الکترون‌ها، رادیکال‌های اکسیژن و نیتروژن، با زنجیره‌های پلی تترافلوئورواتیلن باشد. این برخوردها باعث شکست پیوندهای شیمیایی در سطح پلیمر شده و منجر به پدیده‌هایی نظیر

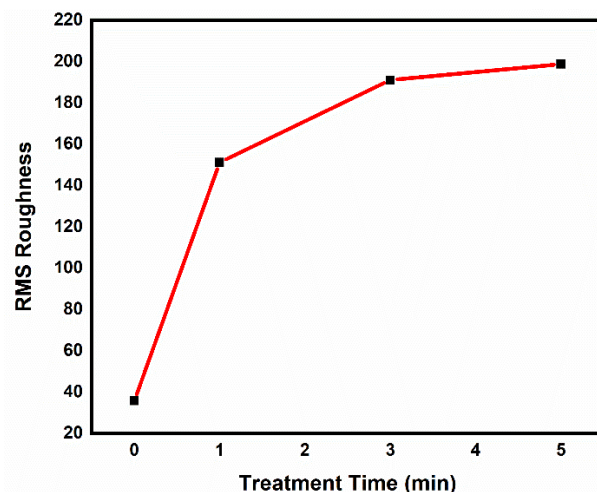


شکل ۶- نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی نمونه‌های پلی تترافلورو اتیلن: (الف) نمونه مرجع، (ب) نمونه اصلاح شده با پلاسما به مدت یک دقیقه (ج) نمونه اصلاح شده با پلاسما به مدت سه دقیقه و (د) نمونه اصلاح شده با پلاسما به مدت پنج دقیقه.

نمونه پلیمر پلی تترافلوئورواتیلن در اثر فرآیند پلاسمایی می‌شوند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به‌منظور غلبه بر محدودیت‌های سطحی پلیمر پلی‌تترافلوئورواتیلن که ناشی از انرژی سطحی بسیار پایین و ماهیت آب‌گریز آن است، از فرآیند اصلاح سطح با پلاسمای سرد به روش تخلیه سد دی‌الکتریک سطحی در فشار اتمسفری و با هوا استفاده شده است. نتایج تجربی حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس آب، قبل و پس از اصلاح سطحی، بیانگر افزایش قابل توجه ویژگی‌های آب‌دوستی سطحی بودند، به‌گونه‌ای که زاویه تماس از حدود ۹۸ درجه به حدود ۳۵ درجه کاهش یافت. این میزان کاهش زاویه تماس آب با سطح پلیمر یعنی ۶۴ درصد کاهش، بسیار قابل توجه بوده و قابل مقایسه با بهترین نتایج به‌دست آمده در تحقیقات پیشین می‌باشد. با انجام طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مشخص شد که این تغییر، نشان‌دهنده فعال‌سازی سطحی موفق و افزایش انرژی سطحی پلیمر است که در نتیجه منجر به شکست پیوندهای شیمیایی مقاوم پلی‌تترافلوئورواتیلن و تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در سطح آن شده است. بررسی‌های تکمیلی با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی نیز نشان داد که فرآیند پلاسمایی منجر به تغییرات قابل توجه در مورفولوژی سطح نمونه‌ها شده و زبری سطحی در مقیاس نانو افزایش یافته است. این ناهمواری‌های سطحی در کنار گروه‌های قطبی ایجادشده، موجب بهبود ترشوندگی و افزایش قابلیت چسبندگی سطح پلیمر به مواد دیگر می‌گردد. از آن‌جا که این ویژگی‌ها در کاربردهایی همچون پوشش‌دهی، چسب‌کاری، لمینیت و زیست‌سازگاری بسیار حائز اهمیت هستند، می‌توان نتیجه گرفت که روش ارائه‌شده نه تنها از نظر کارایی، بلکه از دیدگاه اقتصادی و زیست‌محیطی نیز رویکردی مطلوب برای اصلاح سطحی پلی‌تترافلوئورواتیلن محسوب می‌شود. این مطالعه اثبات می‌کند که استفاده از پلاسمای سد دی‌الکتریک سطحی در فشار اتمسفری، یک فناوری مؤثر، سریع، غیرتخریبی و سازگار با محیط زیست برای اصلاح

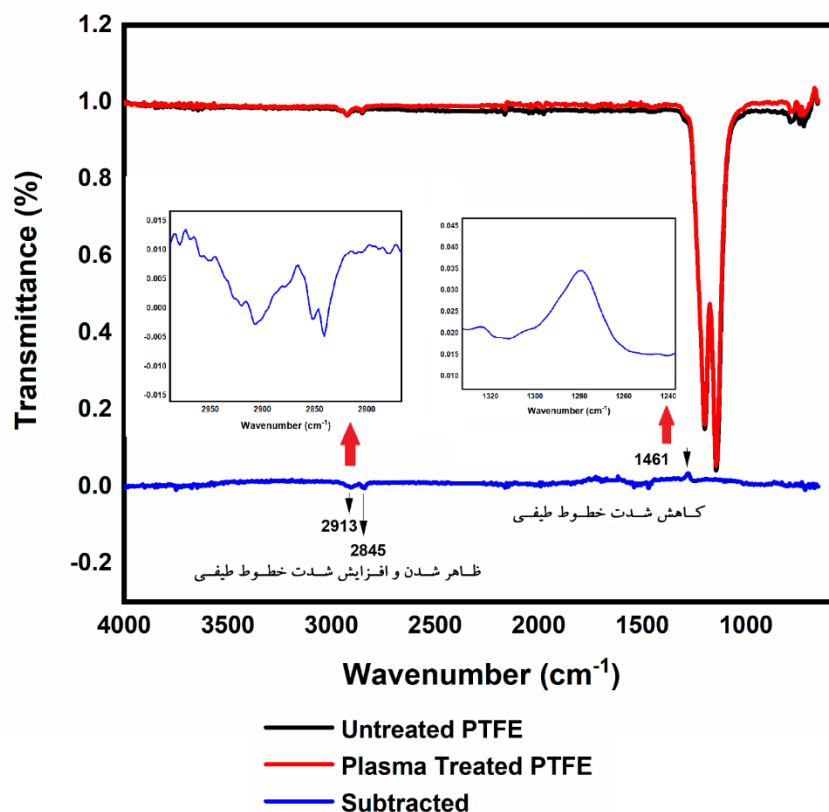


شکل ۷- تغییرات زبری سطح نمونه‌های پلیمر برحسب زمان اصلاح با پلاسما.

۳-۳- بررسی شیمیایی سطح پلیمر

نتایج حاصل از آنالیز FTIR نمونه‌های پلی‌تترافلوئورواتیلن اصلاح‌شده با پلاسما در مقایسه با نمونه مرجع در شکل (۸) نشان داده شده است.

بررسی نمودار شکل (۸) نشان می‌دهد، طیف FTIR نمونه پلیمر PTFE تغییراتی را بعد از اعمال فرآیند پلاسمایی نشان می‌دهد که تأییدکننده بهبود ویژگی‌های شیمیایی سطح پلیمر است. در نمونه مرجع، نمونه بدون فرآیند پلاسمایی، خطوط مشخصه مربوط به PTFE در عدد موج‌های $1200-1140\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای C-F و $750-500\text{ cm}^{-1}$ مربوط به خطوط ارتعاشی پیوندهای CF_2 ، به‌وضوح قابل مشاهده است. طیف پلیمر قبل از فرآیند پلاسمایی، عدم وجود گروه‌های عاملی شامل اکسیژن را به‌صورت آشکار نشان می‌دهد. در اثر اصلاح با پلاسما خطوط مشخصه‌ای در 2913 cm^{-1} و 2845 cm^{-1} ظاهر می‌شود که مرتبط با کشش C=C می‌باشد که ناشی از تشکیل گروه‌های آلکیل و وینیل در اثر شکستن پیوندهای C-F است. همچنین شدت کاهش یافته در خطوط طیفی 718 cm^{-1} و 1461 cm^{-1} مربوط به مد تغییر شکل CF_2 است که نشان‌دهنده جایگزینی CF_2 با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار شامل C=O و COOH است. این گروه‌های عاملی موجب قطبی‌شدن سطح و افزایش آب‌دوستی



شکل ۸- نمودار FTIR نمونه‌های پلی تترافلوئورواتیلن مرجع و اصلاح شده با پلاسما.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

سولماز جمالی: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، نوشتن مقاله. آمنه کارگریان: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، جمع‌آوری داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، نوشتن مقاله.

فیزیکوشیمیایی سطح پلی تترافلوئورواتیلن به‌شمار می‌رود و می‌تواند راه را برای گسترش کاربردهای این پلیمر مقاوم در صنایع پیشرفته هموار سازد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های پژوهشکده پلاسما و گداخت هسته‌ای در راستای انجام این پژوهش، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

واژه‌نامه

1. polytetrafluoroethylene (PTFE)
2. chemical resistance
3. thermal stability
4. hydrophobic
5. surface energy
6. adhesion
7. wettability
8. plasma processing
9. plasma active species
10. surface morphology
11. functional groups
12. radio frequency (RF)

13. chemical etching
14. dielectric barrier discharge
15. non-thermal plasma
16. volume dielectric barrier discharge
17. surface dielectric barrier discharge (SDBD)
18. contact angle
19. surface roughness
20. hydrophilic

21. surfaces colorfastness
22. contact angle goniometer
23. atomic force microscopy (AFM)
24. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
25. Owens–Wendt method
26. surface abrasion
27. etching

مراجع

1. Liang RQ, Su XB, Wu QC, Fang F. Study of the surface-modified Teflon/ceramics complex material treated by microwave plasma with XPS analysis. *Surf Coat Tech.* 2000; 131(1-3): 294-299. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00795-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00795-7)
2. Biederman H, Zeuner M, Zalman J, Bílková P, Slavínská D, Stelmasuk V, Boldyreva A. Rf magnetron sputtering of polytetrafluoroethylene under various conditions. *Thin Solid Films.* 2001;392(2): 208-13. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01029-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01029-X)
3. Yu QS, Reddy CM, Meives MF, Yasuda HK. Surface modification of poly (tetrafluoroethylene) by a low-temperature cascade arc torch and radio-frequency plasmas. *J Polym Sci A Polym Chem.* 1999;37(23):4432-41. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19991201\)37:23%3C4432::AID-POLA20%3E3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19991201)37:23%3C4432::AID-POLA20%3E3.0.CO;2-J)
4. Liu C, Fairhurst RG, Ren L, Green SM, Tong J, Arnell RD. Co-deposition of titanium/polytetrafluoroethylene films by unbalanced magnetron sputtering. *Surf Coat Tech.* 2002;149(2-3):143-50. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01443-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01443-8)
5. Razmjou A, Shirani E. Improvement of Polypropylene Biological Interactions by using Superhydrophobic Surface Modification. *J Adv Mater Eng (Esteghlal)* 2022;36(4):127-40. <https://doi.org/10.29252/jame.36.4.127> (In persian)
6. Tendero C, Tixier C, Tristant P, Desmaison J, Leprince P. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim Acta B At Spectrosc.* 2006;61(1):2-30. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.003>
7. Winter J, Brandenburg R, Weltmann KD. Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions. *Plasma Sources Sci Technol.* 2015;24(6):064001. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/6/064001>
8. Domonkos M, Tichá P, Trejbal J, Demo P. Applications of cold atmospheric pressure plasma technology in medicine, agriculture and food industry. *Appl Sci.* 2021;11(11):4809. <https://doi.org/10.3390/app11114809>
9. Iqbal M, Dinh DK, Abbas Q, Imran M, Sattar H, Ul Ahmad A. Controlled surface wettability by plasma polymer surface modification. *Surf.* 2019;2(2):349-71. <https://doi.org/10.3390/surfaces2020026>
10. Bertin M, Leitaio EM, Bickerton S, Verbeek CJ. A review of polymer surface modification by cold plasmas toward bulk functionalization. *Plasma Process Polym.* 2024;21(5):2300208. <https://doi.org/10.1002/ppap.202300208>
11. Saka C. Overview on the surface functionalization mechanism and determination of surface functional groups of plasma treated carbon nanotubes. *Crit Rev Anal Chem.* 2018;48(1):1-4. <https://doi.org/10.1080/10408347.2017.1356699>
12. Bhatt P, Kumar V, Subramaniyan V, Nagarajan K, Sekar M, Chinni SV, Ramachawolran G. Plasma modification techniques for natural polymer-based drug delivery systems. *Pharmaceutics* 2023;15(8):2066. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15082066>
13. Khan MM, Asrafali SP, Periyasamy T. Synthesis, Morphology, and Biomedical Applications of Plasma-Based Polymers: Recent Trends and Advances. *Polymers* 2024;16(19):2701. <https://doi.org/10.3390/polym16192701>
14. Yasuda H, Hsu T. Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed RF discharge. *J Polym Sci Polym. Chem Ed.* 1977;15(1):81-97. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.170150109>
15. Choudhury AJ, Chutia J, Barve SA, Kakati H, Pal AR, Mithal N, Kishore R, Pandey M, Patil DS. Studies of physical and chemical properties of styrene-based plasma polymer films deposited by radiofrequency Ar/styrene glow discharge. *Prog Org Coat.* 2011;70(2-3): 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.10.006>
16. Zhang L, He X, Chen G, Wang T, Tang Y, He Z. Effects of rf power on chemical composition and surface roughness of glow discharge polymer films. *Appl Surf Sci.* 2016;366:499-505. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.100>
17. Alancherry S, Bazaka K, Jacob MV. RF plasma polymerization of orange oil and characterization of the polymer thin films. *J Polym Environ.* 2018;26: 2925-33. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1178-7>
18. Lakshmi GB, Dhillon A, Siddiqui AM, Zulfequar M, Avasthi DK. RF-plasma polymerization and characterization of polyaniline. *Eur Polym J.* 2009; 45(10):2873-7. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.06.027>
19. Wang Y, Zhang J, Shen X, Shi C, Wu J, Sun L.

- Dispersion investigation of TiO₂ nanoparticles coated by pulsed RF plasma polymer. *Mater Chem Phys.* 2006;98(2-3):217-24.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.010>
20. Ji M, Benyahia L, Poncin-Epaillard F. Plasma polymer for enhancing adhesion bonds of a metal/elastomer assembly. *Plasma Process Polym.* 2021;18(9):2100035.
<https://doi.org/10.1002/ppap.202100035>
 21. Fleischer M, Kellar Tučeková Z, Galmiz O, Bat'ková E, Plšek T, Kolářová T, Kováčik D, Kellar J. Plasma Treatment of Large-Area Polymer Substrates for the Enhanced Adhesion of UV-Digital Printing. *Nanomaterials* 2024;14(5):426.
<https://doi.org/10.3390/nano14050426>
 22. Levchenko I, Xu S, Baranov O, Bazaka O, Ivanova EP, Bazaka K. Plasma and polymers: Recent progress and trends. *Molecules* 2021;26(13):4091.
<https://doi.org/10.3390/molecules26134091>
 23. Bakhshzadmahmoudi M, Jamali S, Ahmadi E. Wettability modification of polystyrene surface by cold atmospheric pressure plasma jet. *Colloid Polym Sci.* 2022;300(2):103-10.
<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00396-021-04928-0>
 24. Ji Z, Zhao Y, Zhang M, Li X, Li H. Surface modification of ETFE membrane and PTFE membrane by atmospheric DBD plasma. *Membranes* 2022;12(5):510.
<https://doi.org/10.3390/membranes12050510>
 25. Fang Z, Hao L, Yang H, Xie X, Qiu Y, Edmund K. Polytetrafluoroethylene surface modification by filamentary and homogeneous dielectric barrier discharges in air. *Appl Surf Sci.* 2009;255(16):7279-85. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.078>
 26. Liu CZ, Wu JQ, Ren LQ, Tong J, Li JQ, Cui N, Brown NM, Meenan BJ. Comparative study on the effect of RF and DBD plasma treatment on PTFE surface modification. *Mater Chem Phys.* 2004;85(2-3):340-6.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.01.026>
 27. Asrafali SP, Periyasamy T, Kim SC. Rapid transformation in wetting properties of PTFE membrane using plasma treatment. *Polymers* 2023; 15(19):3874. <https://doi.org/10.3390/polym15193874>
 28. Shao XJ, Zhang GJ, Zhan JY, Xu GM. Research on surface modification of polytetrafluoroethylene coupled with argon dielectric barrier discharge plasma jet characteristics. *IEEE Trans Plasma Sci.* 2011; 39(11):3095-102.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2160569>
 29. Yablokov MY, Kuznetsov AA. Electret properties and wettability of polymer materials treated by DC glow discharge. *Phys Complex Systems.* 2024;5(4):202-4. <https://www.doi.org/10.33910/2687-153X-2024-5-4-202-204>
 30. Fang Z, Qiu Y, Luo Y. Surface modification of polytetrafluoroethylene film using the atmospheric pressure glow discharge in air. *J Phys D Appl Phys.* 2003;36(23):2980. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/23/019>
 31. Wan J, Wang S, Song M, Jia X, Yang J. Plasma-induced direct-grafting on polytetrafluoroethylene films by quasi-glow discharge at atmospheric pressure. *Plasma Process Polym.* 2009;6(12):825-30. <https://doi.org/10.1002/ppap.200900060>
 32. Noh JH, Baik HK, Noh I, Park JC, Lee IS. Surface modification of polytetrafluoroethylene using atmospheric pressure plasma jet for medical application. *Surf Coat Technol.* 2007;201(9-11):5097-101. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.223>
 33. Baldanov BB, Semenov AP, Ranzhurov TV. Surface Modification of Polytetrafluoroethylene by Atmospheric-Pressure Plasma Jets. *J Surf Invest: X-Ray Synch Neutron Tech.* 2024;18(5):1271-5. <https://doi.org/10.1134/S1027451024701143>
 34. Liu K, Lei J, Zheng Z, Zhu Z, Liu S. The hydrophilicity improvement of polytetrafluoroethylene by Ar plasma jet: The relationship of hydrophilicity, ambient humidity and plasma parameters. *Appl Surf Sci.* 2018;458:183-90.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.061>
 35. Huang C, Ma WC, Tsai CY, Hou WT, Juang RS. Surface modification of polytetrafluoroethylene membranes by radio frequency methane/nitrogen mixture plasma polymerization. *Surf Coat Technol.* 2013;231:42-6.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.005>
 36. Hai W, Hi T, Shimizu K, Yajima T. Preparation of a super hydrophilic polytetrafluoroethylene surface using a gaseous ammonia-water low-temperature plasma. *J Photopolym Sci Technol.* 2015;28(3):479-83. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.28.479>
 37. López-García J, Cupessala F, Humpolíček P, Lehocký M. Physical and morphological changes of poly (tetrafluoroethylene) after using non-thermal plasma-treatments. *Materials* 2018;11(10):2013.
<https://doi.org/10.3390/ma11102013>
 38. Fitriani SW, Ikeda S, Tani M, Yajima H, Furuta H, Hata A. Hydrophilization of polytetrafluoroethylene using an atmospheric-pressure plasma of argon gas with water-ethanol vapor. *Mater Chem Phys.* 2022; 282:125974.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125974>
 39. Pavlišák D, Galmiz O, Zemánek M, Brablec A, Čech J, Černák M. Permanent hydrophilization of outer and inner surfaces of polytetrafluoroethylene tubes using ambient air plasma generated by surface dielectric barrier discharges. *Appl Phys Lett.* 2014;105(15). <https://doi.org/10.1063/1.4898134>
 40. Arbi AW, Santjojo DD, Masrurroh M. Analysis of Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma System with Variation Flowrate to Increase Wettability Polytetrafluoroethylene (PTFE). *Kappa J.* 2025; 9(1):88-92. <https://doi.org/10.29408/kpj.v9i1.29480>

-
41. Liu CZ, Wu JQ, Ren LQ, Tong J, Li JQ, Cui N, Brown NM, Meenan BJ. Comparative study on the effect of RF and DBD plasma treatment on PTFE surface modification. *Mater Chem Phys*. 2004;85(2-3):340-6. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.01.026>
42. Prysiazhnyi V, Kratochvil J, Stranak V. Tailored wettability of plasma polymers made of C-F, C-H, and N-H. *Plasma Process Polym*. 2019;16(12):1900076. <https://doi.org/10.1002/ppap.201900076>