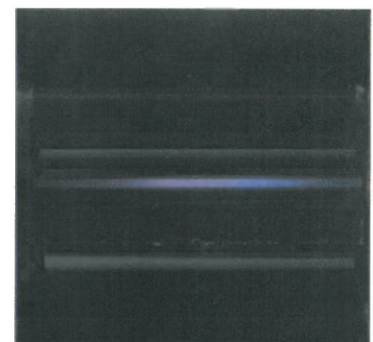
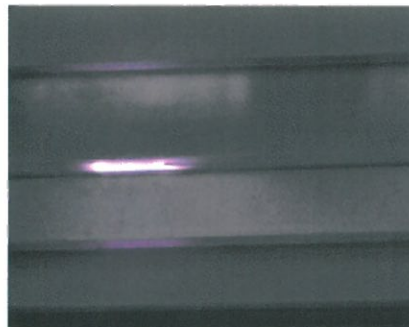
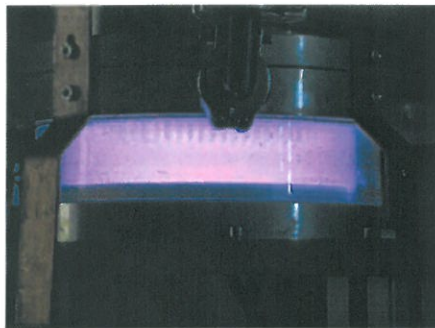


# Mikroplasmen zur Erzeugung von Aminogruppen auf polymeren Hohlfasern

Bericht an die Max-Buchner-Forschungstiftung



Bilder (von links nach rechts): Plasma in Rundreaktor mit 20 cm Durchmesser; Plasma in Schlauch mit Innendurchmesser 2 mm und Plasma in Hohlfaser mit Innendurchmesser ca. 200  $\mu\text{m}$

Antragsteller: PD Dr. Joachim Franzke  
Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften - ISAS – e.V.

Doktorandin: Dipl.-Phys. Sarah Kühnle, geb. Panowitz  
Zeitraum: 01.07.2010 bis 30.06.2011

**Einleitung und Zielsetzung:**

Plasma wird häufig als der 4. Aggregatzustand bezeichnet. Plasmen haben, verglichen mit den anderen 3 Zuständen der Materie, einen höheren Ionisierungsgrad, d.h. ein höherer Anteil der Atome und Moleküle ist in Ionen und Elektronen aufgespalten. Bei Niederdruckplasmen liegt dieser typischerweise bei  $\alpha=10^{-9}$ - $10^{-5}$ . Der Zustand ist stabil so lange Energie zugeführt wird, beispielsweise in Form von Elektrizität.

Abhängig vom Zweck werden verschiedene Arten von Plasmen und Energieeinkopplungen verwendet. Technische Plasmen können durch den Druckbereich in Niederdruck- und Atmosphärendruck-Plasmen eingeteilt werden, andererseits kann man sie auch durch die Art der Erzeugung unterscheiden (DC, RF, MW). Diesen Kategorisierungen liegen verschiedene physikalische Prinzipien und Effekte zu Grunde.

Im Folgenden geht es um Mikroplasmen. Um ein solches handelt es sich, wenn mindestens eine Dimension im mm- Bereich liegt. Diese Plasmen sind schwierig zu erzeugen und zu untersuchen, da sowohl die mittlere freie Weglänge (Länge zwischen 2 Stößen) als auch die Debye-Länge (Abschirmung des elektrischen Felds eines Ions durch Elektronen), zwei wichtige Kenngrößen in einem Plasma, im  $\mu\text{m}$ -Bereich liegen.

Plasmen können zum Ätzen, Funktionalisieren oder Beschichten von Oberflächen eingesetzt werden. Eine Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung ist das Aufbringen von Aminogruppen. Diese haben viele Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Biotechnologie. Auf Polymeroberflächen, welche mit Aminogruppen ausgerüstet sind, wachsen Zellen beispielsweise besser als auf den Grundsubstraten.

Niederdruckplasmen eignen sich auf Grund hoher Funktionalisierungsdichten um z. B. dünne Schläuche, Hohlfasermembranen für Bioreaktoren oder weitere Medizintechnikprodukte zu modifizieren.

Ein Ziel war die Erarbeitung verschiedener Temperaturmessmöglichkeiten für Mikroplasmen, da die Temperatur, insbesondere bei thermolabilen Materialien, von großer Bedeutung ist. Dazu wurden die Ergebnisse eines Temperatursensors an der Außenseite des Reaktors und die Temperaturbestimmung über die Rotationslinien des 1. Negativen Systems von Stickstoff ermittelt und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss von verschiedenen Prozessparametern (Druck, Gaszusammensetzung, Gasfluss, Art, Frequenz und Leistung der Energieeinkopplung) auf die Qualität der Oberflächenmodifizierung mit Aminogruppen untersucht.

**Vorarbeiten:**

Da auch die Oberflächenfunktionalisierung/-modifizierung oder Schichtabscheidung auf Innenoberflächen sehr kleiner und langer Formkörper, zum Beispiel Endoskopen, Kathetern oder Hohlfasermembranen interessant ist, wurden neue Entladungsgeometrien entwickelt. Die meisten dieser Produkte basieren auf polymeren Werkstoffen. Deshalb ist es sehr wichtig die Prozesstemperatur unterhalb der Schmelztemperatur des jeweiligen Polymers zu halten. Dazu sind sowohl

Messung als auch Kontrolle der Gastemperatur unabdingbar. Bei Schichtabscheidung und Funktionalisierung spielen chemische Reaktionen, initiiert durch Radikale, eine entscheidende Rolle. Sie werden durch Dissoziationsprozesse, hervorgerufen durch Elektronenstöße, in Abhängigkeit von der Elektronendichte und der Elektronenenergie initiiert. Die Prozessparameter müssen zwei Bedingungen erfüllen: auf der einen Seite eine niedrige Gastemperatur und auf der anderen Seite hohe Reaktionsraten, um möglichst viele funktionelle Gruppen zu erzeugen.

Eine nicht-invasive Diagnostik zur Bestimmung der Gastemperatur ist die optische Emissionsspektroskopie (OES). Sie kann angewendet werden, wenn die Entladung eine (kleine) Menge Stickstoff enthält. Auf Grund der Emissionsverteilung der Rotationsniveaus innerhalb eines Vibrationsbandes kann die Rotationstemperatur von  $N_2$  oder  $N_2^+$ -Molekülen bestimmt werden. Für die meisten Plasmen wird diese Temperatur als gleich mit der Neutralgastemperatur angenommen.

Für Industrieanwendungen ist es besser, eine einfache Methode zur Temperaturbestimmung während des Prozesses zu haben. Deshalb wurde ein zweiter experimenteller Ansatz verfolgt, bei dem die Temperatur auf der Außenseite der Behandlungszone mit der Temperatur im Inneren korreliert wurde.

Bisherige Messungen haben gezeigt, dass die Innen- und Außentemperatur abhängig vom Druck in der Entladung und der Anregungsfrequenz sind. Der Druck hat im untersuchten Bereich von 1 bis 100 mbar nur einen geringen Einfluss, während insbesondere die Plasmaerzeugung mit MHz-Anregung deutlich höhere Temperaturen als die Anregung mit Frequenzen im kHz-Bereich zeigt [1]. Die Emissionsintensitäten des Plasmas waren bei MHz-Anregung ebenfalls höher [2, 3, 4]. Weitere Untersuchungen sollen Zusammenhänge zwischen Temperatur, Emissionsintensität und zum Beispiel der Elektronendichte oder der Konzentration von reaktiven Teilchen aufklären.

### **Arbeiten innerhalb des Projekts:**

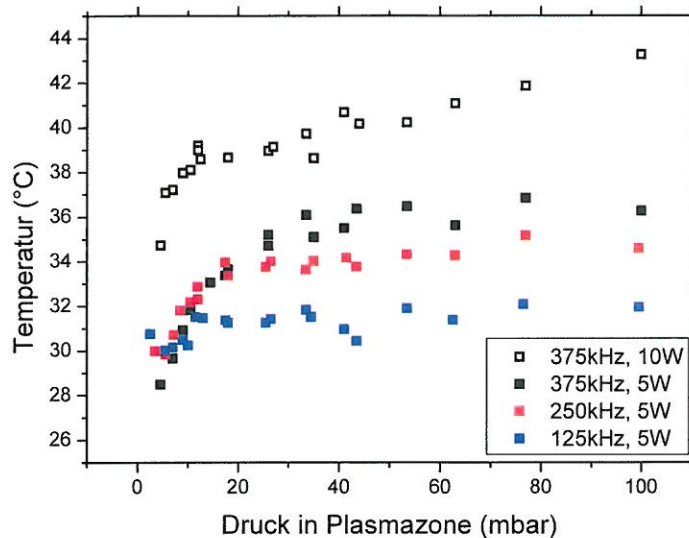
Die folgenden Abschnitte zeigen die Ergebnisse untergliedert auf die Temperaturmessungen, optische Emissionsspektrometrie an Ammoniak-haltigen Plasmen und die Variation von Prozessparametern für die kontinuierliche Hohlfaserverbehandlung.

#### *Temperaturmessungen:*

Die Temperatur wurde auf zwei verschiedene, voneinander unabhängige Arten gemessen. Zum einen wurde ein Sensor auf der Außenseite des Reaktors verwendet [5]. Hierbei wurde die Temperatur des Glases erfasst, welche sich durch Stöße des Gases mit der Glaswand angleicht.

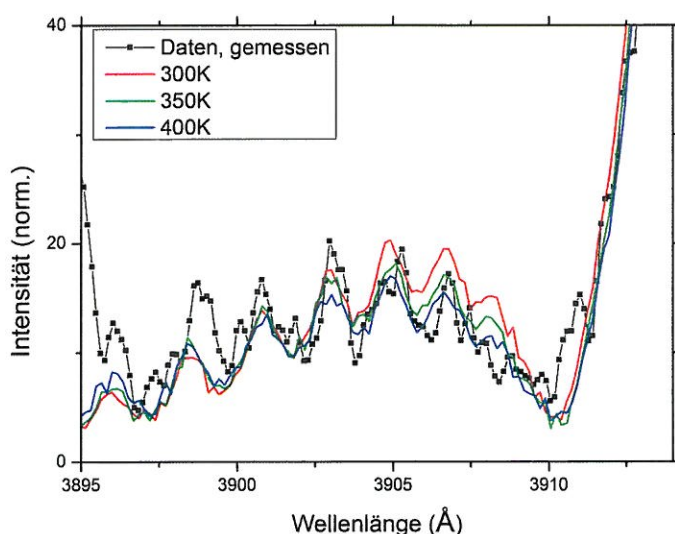
Hierbei ergaben sich je nach Frequenz und Leistung Werte zwischen ca. 28 °C und 43 °C. Die Temperatur verändert sich auch mit dem Druck in der Plasmazone (siehe Abbildung 1). Diese Messungen wurden auch für eine Plasmaerzeugung mit 13,56

MHz durchgeführt. Hierbei zeigten sich aber Temperaturen von bis zu 200 °C [1]. Diese Frequenz ist deshalb für die Oberflächenfunktionalisierung von polymeren Hohlfasern oder Schläuchen nicht geeignet.



**Abbildung 1: Temperatur bestimmt mit einem Sensor an der Außenseite des Reaktors für verschiedene Drücke, Frequenzen und Leistungen**

Als zweite Methode wurde die Temperatur mit optischer Emissionsspektroskopie bestimmt. Hierbei wird das Licht, das ein Plasma aussendet aufgenommen und die Bestandteile nach Wellenlängen sortiert, gemessen. Über die Verteilung der Rotationslinien von  $N_2^+$  kann auf die Temperatur geschlossen werden. Die gemessenen Spektren werden mit simulierten verglichen und so die ungefähre Temperatur ermittelt (siehe Abbildung 2).



**Abbildung 2: OES-Spektrum eines Plasmas aus 9 sccm He und 2 sccm  $N_2$  überlagert mit Simulationen zur Temperaturbestimmung**

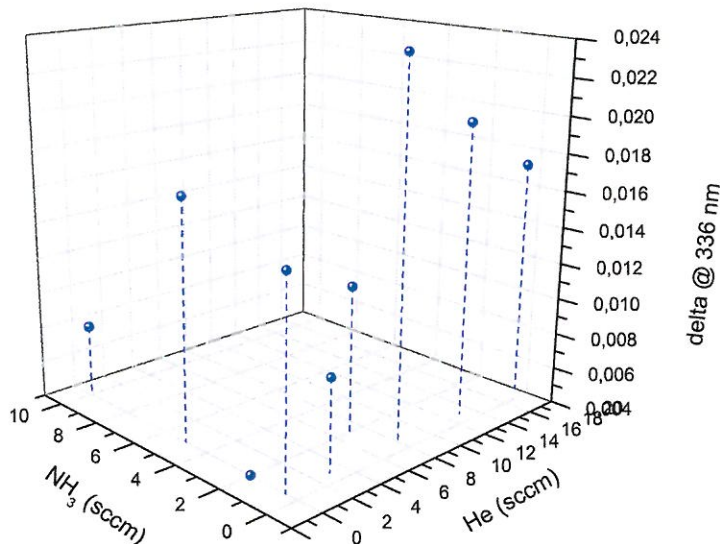
Die Temperatur die mit den beiden Verfahren ermittelt wird ist im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar.

#### *Optische Emissionspektroskopie an Ammoniak-haltigen Plasmen:*

Damit mit einem Plasma eine Polymeroberfläche funktionalisiert werden kann, ist es wichtig, dass es ausreichend Moleküle gibt, welche an die Oberfläche anbinden und dort die gewünschten funktionellen Gruppen bilden können. Dazu wurden Helium-Ammoniak-Mischungen in verschiedenen Verhältnissen mit OES untersucht. Das NH-Molekül ist eines der Moleküle, welche für eine Aminofunktionalisierung der Oberfläche in der Gasphase vorhanden sein sollten [5].

Um Aussagen über die Intensität der NH-Emission der Bande ( $A^3\Pi - X^3\Sigma^-$ ) mit dem (0,0)-Übergang bei 336 nm treffen zu können, wurden in einem ersten Schritt Emissionsspektren eines reinen Helium-Plasmas, eines reinen Ammoniak-Plasmas und eines reinen Stickstoff-Plasmas verglichen.

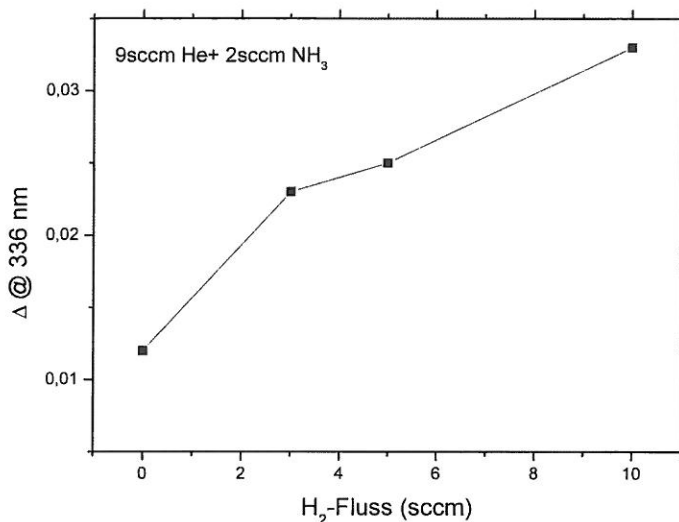
Dabei stellte sich heraus, dass diese Bande von NH nur ausgewertet werden kann, wenn die Spektren normiert werden. Dazu wurden jeweils Spektren mit dem gleichen Anteil an Stickstoff in der Gasmischung aufgenommen und als Referenz verwendet. Im Folgenden wird das für Mischungen aus Helium und Ammoniak und gegebenen falls Wasserstoff dargestellt. Es wurden verschiedene Gasflüsse von Helium und Ammoniak eingestellt und jeweils die Intensität der NH-Bande bei 336 nm ermittelt. Nach der Normierung auf Stickstoff ergaben sich die in Abbildung 3 dargestellten Differenzen.



**Abbildung 3: Intensität der NH-Bande bei 336 nm für verschiedene Helium-Ammoniak-Mischungen**

Es zeigt sich, dass es Gasmischungen mit einem relativ hohen Anteil an Helium gibt, welche eine große NH-Emission zeigen. Diese Mischungen sind für die Hohlfaserfunktionalisierung zu bevorzugen, da das Edelgas Helium eine deutlich niedrigere Zündspannung hat, als Ammoniak.

Einige dieser Gasmischungen sollen anschließend für die Hohlfaserfunktionalisierung getestet werden. Hierbei handelt es sich um eine Polypropylen-Hohlfasermembran welche auf der Innenseite mit Aminogruppen ausgerüstet werden soll. Allgemein ist bekannt, dass sich aus einer Polymeroberfläche Wasserstoff auslöst, wenn dieser mit einem Plasma in Kontakt kommt. Um diesen Einfluss auf die Gasmischung ebenfalls mit optischer Emissionsspektrometrie zu untersuchen, wurde der Mischung 9 sccm Helium und 2 sccm Ammoniak verschiedene Mengen an Wasserstoff zugegeben (siehe Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Intensität der NH-Bande bei 336 nm für eine Mischung von 9 sccm He und 2 sccm NH<sub>3</sub> und unterschiedliche Mengen an Wasserstoff

#### *Variation der Prozessparameter für die kontinuierliche Hohlfaserbehandlung:*

Mittels optischer Emissionsspektrometrie wurde eine Gasmischung identifiziert, welche eine hohe Ausbeute an Aminogruppen auf der Hohlfaseroberfläche erwarten lässt. Ausgehend von dieser Mischung wurden verschiedene Prozessparameter variiert:

- Gasmischungen
- Transportgeschwindigkeit der Faser
- Elektrodenanordnung, Frequenz und Leistung

Um die Ergebnisse der OES-Messungen bezüglich der Gasmischung auf Helium und Ammoniak zu verifizieren wurden nochmal einige Mischungen in der Anlage zur kontinuierlichen Hohlfaserbehandlung getestet und der Gehalt an Aminogruppen mit dem „Fmoc-Cl“-Test bestimmt [6]. Diese Messungen haben gezeigt, dass sich bei höheren Anteilen an Ammoniak an der Gasmischung keine Aminogruppen bilden. Bei einer Mischung aus 7 sccm He und 4 sccm NH<sub>3</sub> zeigte der Nachweis einen Gehalt an Aminogruppen von 1,15 μmol/g. Mit der Mischung aus 9 sccm He und 2 sccm Ammoniak ließ sich die Ausbeute auf 1,28 μmol/g steigern.

Die Transportgeschwindigkeit hat ebenfalls Einfluss auf die Anzahl an Aminogruppen auf der Hohlfaseroberfläche. Ist die Geschwindigkeit zu langsam, dann verbrennt die Faser im Plasma, ist sie zu hoch reicht die Verweildauer im Plasma nicht mehr aus, um Aminogruppen auf der Oberfläche zu erzeugen. Die Messungen ergaben hier eine optimale Geschwindigkeit von 2,5 m/min.

Die Beziehung zwischen Elektrodenanordnung, Frequenz und Leistung ist nicht so eindeutig wie bei den anderen beiden Einflussfaktoren. Die besten Werte wurden mit 2 Kupferband-Elektroden im Abstand von 6 mm, einer Frequenz von 375 kHz und einer Leistung von 10 W erzielt.

### Zusammenfassung:

Es wurden die beiden Temperaturmessverfahren „Sensor“ und „Bestimmung aus den Rotationslinien von  $N_2^+$ “ verwendet und die Ergebnisse miteinander verglichen. Hierbei zeigte sich, dass der Sensor an der Außenseite recht gut die Temperatur im Innern wieder gibt.

Anschließend wurden verschiedene Gasmischungen aus Helium und Ammoniak auf die Emissionsintensität der NH-Bande bei 336 nm untersucht. Eine Mischung aus 9 sccm Helium und 2 sccm Ammoniak zeigte gute Resultate und wurde anschließend auch bei der kontinuierlichen Hohlfaserbehandlung mit großem Erfolg eingesetzt. Die weiteren Prozessparameter, die bei der kontinuierlichen Hohlfaserbehandlung variiert wurden, sind die Fasertransportgeschwindigkeit, die Elektrodenanordnung, Frequenz und Leistung. Insgesamt ergab sich ein Parametersatz, welcher reproduzierbare, homogene Ergebnisse lieferte.

### Literaturverzeichnis:

- [1] S. Uchida et. al.: „*Investigation of the Influence of Gas Composition and Gas Temperature on Microplasma Formation*“
- [2] S. Panowitz et. al.: „*Formation of microplasmas for functionalization of small capillaries*“, Poster, Konferenz: PSE 2008, Garmisch, September 2008
- [3] S. Panowitz et. al.: „*Formation of microplasmas in small capillaries*“, Poster, Konferenz: Fundamentals and Applications of microplasmas, San Diego, März 2009
- [4] S. Panowitz et. al.: „*Microplasmas for functionalization inside small capillaries*“, Poster + Conference Proceedings, Konferenz: ISPC 19, Bochum, Juli 2009
- [5] S. Panowitz et al.: „*Diagnostics of low pressure microplasmas for surface modification*“, Surface & Coatings Technology doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.068
- [6] G. Oye et al.: „*Plasmachemical Amine Functionalization of Porous Polystyrene Spheres: The Importance of Particle Size*“, J. Phys. Chem. B 3496-3499 (2003), Nr. 107



Contents lists available at ScienceDirect

## Surface &amp; Coatings Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/surfcoat](http://www.elsevier.com/locate/surfcoat)

## Diagnostics of low pressure microplasmas for surface modification

Sarah Panowitz<sup>a,b,\*</sup>, Jakob Barz<sup>a,b</sup>, Michael Müller<sup>a</sup>, Joachim Franzke<sup>c</sup>, Christian Oehr<sup>a</sup>, Thomas Hirth<sup>a,b</sup><sup>a</sup> Fraunhofer Institute for Interfacial Engineering and Biotechnology (IGB), Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart, Germany<sup>b</sup> University of Stuttgart, Institute for Interfacial Engineering (IGVT), Nobelstr.12, 70569 Stuttgart, Germany<sup>c</sup> Leibniz Institute for Analytical Sciences – ISAS, Otto-Hahn-Str. 6b, 44227 Dortmund, Germany

## ARTICLE INFO

Available online xxxx

## Keywords:

Porous hollow fiber membrane  
 Plasma  
 Functionalization  
 Optical emission spectroscopy  
 Microplasma

## ABSTRACT

We investigated low pressure microplasmas for surface modification. The aim of this work was to functionalize only the inner surface of a porous polymeric hollow fiber membrane with amino groups. For the surface functionalization with amino groups, especially the concentrations of NH and NH<sub>2</sub> in the plasma gas-phase are of relevance. They can be generated for example from ammonia with admixtures of helium. A limitation is that all plasmas should have a gas temperature below the melting temperature of thermoplastic polymers. The temperature was measured in two ways; one was a fiber optical temperature sensor attached on the outside of a glass capillary, used as plasma chamber, the other one was carried out by estimation of the rotational temperature with optical emission spectroscopy from the distribution of the rotational transitions of the first negative system N<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>2</sup> Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> → X<sup>2</sup> Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>). By using plasma excitation in the kHz range, temperatures below 50 °C were measured with the temperature sensor. With MHz-excitation, however, the temperature raised up to 200 °C. With optical emission spectroscopy, the products of decomposition of ammonia were investigated. A gas mixture with a high amount of NH molecules in the gas phase was found. By means of the investigated microplasmas, we were able to functionalize the inner surface of a porous hollow fiber with amino-groups.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Microplasmas have growing fields of applications. One of them is the amino-functionalization of surfaces within geometries of some hundred micrometers.

The aim of this work was to obtain amino groups on the inner surface of a porous polymeric hollow fiber membrane made of polypropylene. Therefore, a plasma was generated which had to be cold enough not to melt the fiber and to produce enough NH and NH<sub>2</sub> in the gas phase. These radicals link to the PP-surface and form amino groups. The amino groups can be used as anchor groups for subsequent wet chemical grafting steps or directly to achieve a biocompatible surface.

In our work, we characterized both the gas-phase products (e.g. formation of NH and NH<sub>2</sub>) and the surface modifications achieved by the discharges. Due to the small dimensions, non-invasive diagnostic techniques had to be used. Therefore, we applied optical emission spectroscopy (OES). With this it is possible to estimate the gas temperature of the plasma and to monitor molecules like NH.

The characterization of the treated surface depends on the functional groups which are deposited. In case of amino groups on a polypropylene (PP) surface, the test "Fmoc-Cl" can be used to estimate the amount of NH<sub>2</sub>-groups per Gramm fiber.

## 2. Experimental setup and method

Two different experimental setups were used, one for the temperature measurements (both via a sensor and via OES) and the products of the decomposition of ammonia, a second one for the porous hollow fiber membrane functionalization.

## 2.1. Temperature measurements and optical emission spectroscopy

For the measurement of the plasma heating of exposed surfaces, a rather simple setup was used. It consisted of a quartz glass capillary with an inner diameter of 0.5 mm and two electrodes (see Fig. 1 for the kHz excitation). The capillary represents the geometry of the discharges as used for the porous hollow fiber membrane functionalization. The effect of the surface chemistry is neglected in this approximation. The pressure (1 to 100 mbar) was adjusted with a bypass-valve and was measured up- and down-stream before and behind the capillary. Different excitation frequencies between 125 and 375 kHz, and 13.56 MHz radiofrequency were used. By excitation with 13.56 MHz, the electrodes were attached to a tesla-pancake-coil in order to achieve a voltage high enough for plasma ignition. The temperature sensor, a fiber optical sensor FOT-L from FISO technologies was attached between the electrodes (see Fig. 1).

Optical emission spectra were recorded from the same discharge capillary (0.5 mm inner diameter) as the temperature measurements with a DongWoo 700 spectrograph with an Andor iStar ICCD. Three different gratings could be used: 300 l/mm, 1200 l/mm, and 3600 l/mm, each blazed for 300 nm.

\* Corresponding author at: Fraunhofer IGB, Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart, Germany.

Tel.: +49 711 970 4149; fax: +49 711 970 4200.

E-mail address: [sarah.panowitz@igb.fraunhofer.de](mailto:sarah.panowitz@igb.fraunhofer.de) (S. Panowitz).



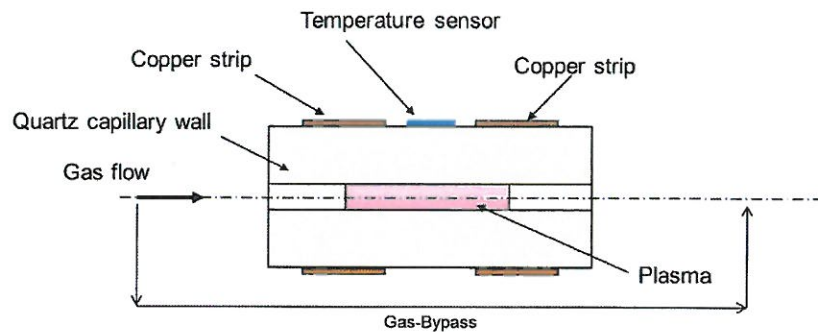


Fig. 1. Sketch of the experimental setup used for temperature measurements and optical emission spectroscopy. The optical fiber was placed perpendicular to the axis of the quartz capillary. For porous hollow fiber membrane functionalization, this part was mounted into a set up for continuous treatment, and the polymeric fiber was transported through the capillary.

For temperature estimation from the vibrational–rotational spectra of the first negative systems (FNS) from nitrogen ( $N_2^+$  ( $B^2 \sum_u^+ \rightarrow X^2 \sum_g^+$ )) the measured data were compared with simulated spectra from the software LIFbase [1].

Optical emission spectra from the products of the decomposition of  $NH_3$  were measured for different gas compositions ranging from pure ammonia plasmas to mixtures of helium and ammonia with a rather low content of  $NH_3$ .

## 2.2. Hollow fiber functionalization

Porous hollow fiber membranes made of polypropylene (“oxyphan” from Membrana) with an inner diameter of 280  $\mu m$ , a maximum pore size of 0.2  $\mu m$ , and a wall thickness of 50  $\mu m$  were modified in a set up for continuous treatment [2,3]. The biggest challenge was to prove that only the inner surface of the fiber is modified by the plasma. The setup for plasma treatment was similar to the one shown in Fig. 1 for the diagnostics. The excitation frequency was 375 kHz, the input power around 5 W. Several gas compositions according to the results from the optical emission measurements of the decomposition of ammonia were used. The treatment time of the fiber was around 0.5 s, due to transportation through the setup. The quality of the chemical surface modification of the porous hollow fiber membrane was tested with two different methods. One is the qualitative “Prussian Blue”-test which stains surfaces in presence of amino groups. With this test it was possible to show that the surface modification occurs only at the inner surface of the hollow fiber. For quantitative estimation of amino groups, a test with “Fmoc-Cl” according to [4] was used. A reagent with an optical active part reacts with the primary amino groups and after some subsequent reaction steps, the extinction of the solution is detected. With this test method it was possible to prove that the gas mixture leading to a high  $NH$ -emission also leads to the highest content of  $NH_2$ -groups at the surface of the porous hollow fiber membrane.

## 3. Results and discussion

First, the results regarding the temperature measurement and estimation from the FNS of nitrogen ( $N_2^+$  ( $B^2 \sum_u^+ \rightarrow X^2 \sum_g^+$ )) are presented. At second, the application of our microplasma for hollow fiber membrane functionalization is demonstrated and some results for amination of the surface are given.

### 3.1. Temperature measurements with sensor and estimation from FNS of nitrogen

Temperature measurements with a fiber optical sensor on the outer side of a glass capillary with an inner diameter of 0.5 mm are shown in Fig. 2. This setup allows the measurement of the plasma heating of exposed surfaces. For excitation frequencies in the kHz-region

(125/250/375 kHz) and a power input of 5 W, the temperature was throughout less than 50 °C. In contrast to that, the plasma generation with 13.56 MHz (input power of 5 W) leads to temperatures of 200 °C and higher (not shown here). With MHz-excitation, collisions between electrons and heavy particles occur. This leads to gas heating and to higher temperatures than with excitation frequencies in the kHz-region [5]. A detailed analysis of the results for MHz-excitation will not be given because this frequency is not relevant for the surface modification due to the intense heating of the polymer.

A possibility to estimate the gas temperature is optical emission spectroscopy. Therefore, the rotational spectra of the vibrational first negative system from nitrogen are measured and compared with simulated spectra. In the examined gas pressure range it can be assumed that the rotational temperature of  $N_2^+$  is nearly equal to the neutral gas temperature. The population of the rotational states is controlled by collisions with heavy particles [6]. The results of the simulation show a best agreement at around 50 °C, too. Based on these results, a frequency for plasma ignition of about 375 kHz was used for estimation of  $NH$  in the plasma via optical emission spectroscopy and for the plasma chemical porous hollow fiber membrane functionalization.

### 3.2. Optical emission spectroscopy for investigating the decomposition products of ammonia

After estimation of the gas phase temperature, which is a crucial parameter for surface modification of polymer substrates, the decomposition of  $NH_3$  was investigated. Therefore, plasmas of different gas

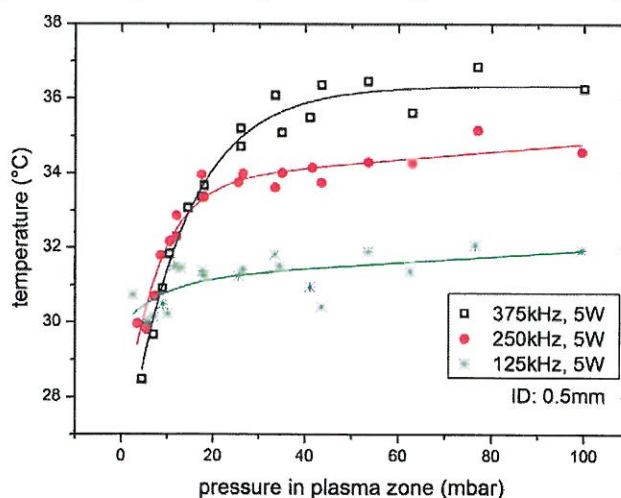


Fig. 2. Temperature values measured on the outside of a glass capillary with an inner diameter of 0.5 mm, at pressures between 1 and 100 mbar and excitation frequencies of 125, 250, and 375 kHz.

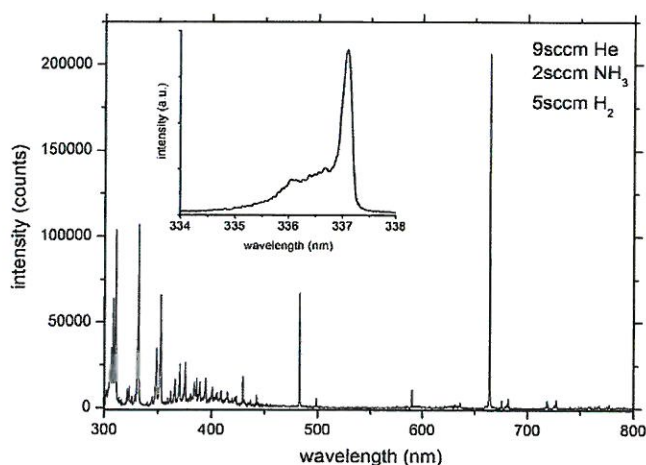


Fig. 3. Optical emission spectra of a plasma consisting of 9 sccm He, 2 sccm NH<sub>3</sub> and 5 sccm H<sub>2</sub> at 25 W, 350 kHz (step and glue with a grating of 1200 l/mm and blaze 300 nm). Inset: detailed spectra around 336 nm for the identification of NH emission from the (0,0) transition of NH ( $A^3\Pi-X^3\Sigma$ )-band.

compositions were investigated concerning their content of NH radicals (emission intensity of the (0,0) band NH ( $A^3\Pi-X^3\Sigma$ )); none of the gas compositions which were investigated showed emission from the NH<sub>2</sub>-molecule (516.1 and 661.9 nm, [7]).

Fig. 3 displays a typical emission spectra of a plasma consisting of helium, ammonia and hydrogen. Easily, the contribution of helium (e.g. 504 or 728 nm), nitrogen ( $(C^3\Pi_u-B^3\Pi_g)$  and  $(B_2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+)$ ) and the hydrogen line at 656 nm can be identified. The inset shows the part of the emission spectra around the NH-band ( $A^3\Pi-X^3\Sigma$ ). It is possible to identify the (0,0)-transition of this system at 336 nm. As showed, a high amount of N<sub>2</sub> is produced as well (see Fig.3) which causes plasma emission in the same range, the (0,0) transition of the N<sub>2</sub>-band ( $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$ ). To simulate the effect of hydrogen potentially released from carbohydrate polymers exposed to the discharge, H<sub>2</sub> was added to the discharge.

In a first approach it is possible to say that the emission intensity is proportional to the amount of the light emitting molecule. This was used to evaluate different gas mixtures and compare their intensities to find one with a rather high amount of NH-molecules in the gas phase. In this way different gas compositions were investigated. The range was from pure ammonia plasmas to mixtures of helium with a rather low content of NH<sub>3</sub>. These mixtures are preferred, because they have a low ignition voltage [8]. A high emission intensity from NH was achieved with a mixture of 9 sccm He and 2 sccm NH<sub>3</sub> (see also Fig.3). This composition fulfills the requirement for a high helium percentage.

The formation of the NH radical is important for an effective amination of the polymer surface, because according to [9] NH radicals undergo a reaction with atomic hydrogen and form N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>.

### 3.3. Hollow fiber functionalization

The amino functionalization of porous hollow fiber membranes was carried out with different gas mixtures in regard of the results from the optical emission spectroscopy measurements. NH<sub>2</sub>-groups could be detected on the polymeric surface, which were created from NH-radicals, because they are very reactive and so easily chemisorbed

Table 1

Results of NH<sub>2</sub>-amount on porous polymeric hollow fiber membranes for different gas mixtures of helium and ammonia estimated with the "Fmoc-Cl"-test.

Gas mixture	Amount of NH <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g fiber}$ )
5 sccm He + 6 sccm NH <sub>3</sub>	0
7 sccm He + 4 sccm NH <sub>3</sub>	1.15
9 sccm He + 2 sccm NH <sub>3</sub>	1.28
10 sccm He + 1 sccm NH <sub>3</sub>	0

on the surface [10]. Results from the "Fmoc-Cl"-test for different gas mixtures are presented in Table 1. For a mixture of 9 sccm He and 2 sccm NH<sub>3</sub>, the amount of NH<sub>2</sub>-groups is around 1.3  $\mu\text{mol/g fiber}$ . This value corresponds to around 22 NH<sub>2</sub>-molecules/nm<sup>2</sup> assuming that the inner surface of the polymeric fiber is a cylinder with a flat surface and a diameter of 280  $\mu\text{m}$ . So it can be compared with values for flat surfaces, measured by XPS of about 3% of -NH<sub>2</sub>/C atom [11], which would correspond to 1 NH<sub>2</sub>-molecule/nm<sup>2</sup>. The huge difference between both values could be attributed to different process efficiencies, but much more to the high apparent surface due to the pores of the polymer fiber. In this way, the approximation by a smooth cylindrical surface is apparently a strong underestimation of the effectively accessible surface.

## 4. Summary

A microplasma setup suitable for functionalization of porous polymer hollow fiber membranes was developed. Characterization of the microplasma in a quartz glass capillary with inner diameter of 500  $\mu\text{m}$  due to gas temperature measurements and gas composition analysis in case of ammonia containing plasmas was performed. The best gas composition in regard of the relative concentration of NH was used for surface modification of porous polymeric fibers, which also showed best results for the yield of NH<sub>2</sub>-groups on the surface. In this way we demonstrated that it is possible to estimate the extent of chemical surface modification by optical emission spectroscopy in order to reduce the effort of an expensive and time consuming surface chemical analysis of the treated substrates.

## Acknowledgments

We would like to thank the Federal Ministry of Education and Research (BMBF, FKZ 13N9004), Gambro Dialysatoren GmbH, and the Max-Buchner-Foundation for financial support.

## References

- [1] LIFbase, software, <http://www.sri.com/psd/lifbase>.
- [2] Fraunhofer IGB: patent WO 2006/006918 A1.
- [3] M. Müller, C. Oehr, M. Storr, *Galvanotechnik* 10 (2007) 98.
- [4] G. Oye, V. Roucoules, L.J. Oates, A.M. Cameron, N.R. Cameron, P.G. Steel, J.P.S. Badyal, B.G. Davis, D.M. Coe, R.A. Cox, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3496.
- [5] S. Uchida et al. "Investigation of the Influence of Gas Composition and Gas Temperature on the Microplasma Formation", 2006.
- [6] F. Iza, J.W. Hopwood, *IEEE Trans. Plas. Sci* 32 (2) (2004) 498–504.
- [7] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, *The identification of molecular spectra*, 4. ed., Chapman and Hall, London, 1976.
- [8] M.-J. Schönhuber, *Electric Eng* 51, 1; DOI: 10.1007/BF01413804.
- [9] J.E. Nicholas, A.I. Spiers, N.A. Martin, *Plas. Chem. Plas. Pro.* 6 (1986) 1.
- [10] F. Arefi-Khonsari, J. Kurdi, M. Tatoulian, J. Amouroux, *Surf. Coat. Tech.* 142–144 (2001) 437–448.
- [11] A.A. Mayer-Plath, K. Schröder, B. Finke, A. Ohl, *Vacuum* 71 (2003) 391.