

**RYS. 1.** Zdjęcie z mikroskopu transmisyjnego warstwy TiN osadzonej na metalicznym tytanie.  
**FIG. 1.** TEM micrograph of the cross-section of the TiN film deposited on metallic titanium.

## Podsumowanie

Blisko stechiometryczne cienkie warstwy azotku tytanu (TiN) zostały pomyślnie osadzone na metalicznym tytanie (Ti) i podłożu niemetalicznym-poliuretanie (PU) w temperaturze pokojowej przy użyciu wielowiązkowego osadzania laserem impulsowym (PLD) dla zastosowań przemysłowych. Tekstura metalicznego podłoża ma wpływ na teksturę osadzonej warstwy i rozkład naprężeń w warstwie. Naprężenia własne mierzone w warstwie TiN były związane z typem podłoża ich wartości dla warstwy na podłożu metalicznym były prawie dwa razy wyższe niż dla warstw TiN osadzonych na podłożu PU. Dyfuzyjny charakter obszaru przejściowego pomiędzy warstwą TiN a podłożem metalicznym i niemetalicznym świadczy o dobrej adhezji i w porównaniu z jednorodną i gładką powierzchnią daje możliwość naniesienia warstw o wysokiej jakości metodą PLD.

## Podziękowanie

Praca finansowana z projektów: PB2-KBN-082/T08/2002/11; EUREKA E! decisions No. 62/E-88/SPB/Eureka/T-08D2 348/2002-2004 and 410/E-410/SPB/Eureka/T08/D2-318/2002-2004

## FOTOCHEMICZNA MODYFIKACJA POLISULFONU

JOANNA KOWAL\*, BARBARA CZAJKOWSKA\*\*,  
MARTA BŁAŻEWICZ\*\*\*, CELINA PALUSZKIEWICZ\*\*\*\*

\*WYDZIAŁ CHEMII, UNIwersYTET Jagielloński, KRAKÓW,  
\*\*COLLEGIUM MEDIUM, UNIwersYTET Jagielloński, KRAKÓW,  
\*\*\*WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,  
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW,  
\*\*\*\*ŚRODOWISKOWE LABORATORIUM ANALIZ FIZYKOCHEMICZNYCH  
FIZYKOCHEMICZNYCH BADAŃ STRUKTURALNYCH, UNIwersYTET  
Jagielloński, KRAKÓW

## Concluding remarks

Nearly stoichiometric titanium nitride (TiN) thin films were successfully deposited on metallic (Ti) and non metallic (PU) substrates at room temperature using a multispot pulsed laser deposition (PLD) system for industrial applications. Texture of the metallic substrate has an influence on the texture of deposited layer and the stress distribution in the layer. Residual stress measured in the TiN film were related to the type of substrate and the values for the metallic film substrate were of about two times higher than measured in the TiN deposited on PU. Diffusive character of the interphase between the TiN deposited film and the metallic and non-metallic substrate suggest a good adhesion and in comparison with a uniform and smooth surface make it possible to produce high quality layers by means of the PLD technologies.

## Acknowledgment

Parts of the work were supported by the state committee for scientific Research of Poland under projects: PB2-KBN-082/T08/2002/11; EUREKA E! decisions No. 62/E-88/SPB/Eureka/T-08D2 348/2002-2004 and 410/E-410/SPB/Eureka/T08/D2-318/2002-2004

## Piśmiennictwo

## References

- [1] J. Huaxia, P.M. Marquis: *Biomaterials*: 14 (1993) 64.
- [2] K. Bordij, J.Y. Jouzeau et al.: *Biomaterials*: 17 (1996) 92.
- [3] E. Czarnawska, T. Wierzchoń, et al.: *J of Mat. Sci.: Materials in medicine* 11 (2000) 73.
- [4] J.L. Woodman, J.J. Jacobs, J.O. Galante and R.M. Urban: *J. Orthop. Res.* 1 (1984) 421.

## PHOTOCHEMICAL MODIFICATION OF POLYSULFONE

JOANNA KOWAL\*, BARBARA CZAJKOWSKA\*\*,  
MARTA BŁAŻEWICZ\*\*\*, CELINA PALUSZKIEWICZ\*\*\*\*

\*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków,  
\*\* Collegium Medicum, Jagiellonian University, Kraków,  
\*\*\*Faculty of Materials Engineering and Ceramics,  
University of Science and Technology Kraków,  
\*\*\*\*Regional Laboratory of Physical Analyses and Structural Research, Jagiellonian University, Kraków

Badano zmiany związane z fotochemiczną modyfikacją polisulfonu w oparciu o analizę spektralną naświetlanych próbek. Stwierdzono tworzenie połączeń karbonylowych, grup hydroksylowych a także obniżenie ilości grup eterowych i sulfonowych, które związane jest z degradacją polimeru. Obserwowany wzrost absorpcji w zakresie długofalowej części zakresu UV ( $\lambda > 290$  nm) przypisano tworzeniu się sprzężonych struktur polifenylowych.

**Słowa kluczowe:** polisulfon, modyfikacja fotochemiczna, analiza spektralna

## Wstęp

Polisulfon (PSU) ze względu na swoją stabilność termiczną, i chemiczną a także z uwagi na łatwość sterylizacji jest często stosowanym materiałem do produkcji sprzętu medycznego, także implantów, oraz membran filtracyjnych do hemodializy [1-7]. Hydrofobowy charakter polisulfonu powoduje jednak, że membrany z PSU ulegają łatwo zanieczyszczeniu, które związane jest głównie z odkładaniem się białek na powierzchni [2]. Proces adsorpcji białek może zostać zahamowany w wyniku modyfikacji powierzchni nadającej jej charakter hydrofilowy. Badano różnorodne metody tego typu modyfikacji polisulfonu [1-7].

Wiadomo, że polisulfon jest podatny na działanie promieniowania UV - pierwotnym procesem fotochemicznym zachodzącym w PSU jest dysocjacja wiązań C-O-C, C-SO<sub>2</sub>, C-CH<sub>3</sub>, H-CH<sub>2</sub> [9-11], prowadząca do powstania wolnych rodników. W dalszych etapach reakcji powstają sprzężone układy polifenylowe, struktury fenolowe i połączenia karbonylowe (aromatyczne i alifatyczne ketony, kwasy karboksylowe).

W niniejszej pracy dokonano próby zmiany charakteru powierzchni filmu polisulfonowego na drodze fotochemicznej. Zbadano wpływ naświetlania polisulfonu promieniowaniem absorbowanym przez polimer.

## Materiały i metody

Polisulfon (PSU) - (Aldrich,  $M_n = 16000$ , melt index 15-20). Badano próbki w postaci homogenicznych filmów i roztworów w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Widma filmów polisulfonowych i roztworów rejestrowano za pomocą spektrofotometrów: 8452A Hewlett Packard (UV-VIS), EQUIUNOX 55, Bruker (FTIR), FTIR Excalibur (ATR) i Renishaw 2000 (RS).

Próbki naświetlano promieniowaniem absorbowanym przez polimer stosując średniociśnieniową lampę rtęciową ASH 400. Intensywność promieniowania padającego o długości fali  $\lambda = 254$  nm oznaczono za pomocą radiometru VLX-3W z sensorem C-254 (Vilber Lourmat, France).

## Wyniki i dyskusja

W celu zmodyfikowania powierzchni filmów polisulfonowych poddano je długotrwałemu naświetlaniu. Naświetlania prowadzono w powietrzu pod ciśnieniem atmosferycznym promieniowaniem o długości fali 254 nm; intensywność promieniowania padającego wynosiła  $2 \times 10^{-9}$  mol fotonów  $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Próbki polisulfonu po różnych czasach naświetlania zanalizowano według danych spektralnych [11-13] zebranych w TABELI 1.

Przykładowe widma UV oraz IR naświetlonych próbek

The changes resulting from the photochemical modification of polysulfone were examined with the use of spectroscopic analysis of irradiated samples. The formation of carbonyl and hydroxyl groups in irradiated films and the reduction of the amount of ether and sulfone groups, connected with the degradation of the polymer were observed. The increase of the long wave UV absorption ( $\lambda > 290$  nm) was attributed to the formation of polyphenyl conjugated structures.

**Key words:** polysulfone, photochemical modification spectral analysis

## Introduction

Polysulfone (PSU) due to its mechanical, thermal and chemical stability as well as the ease of sterilization is frequently used as material for production of medical equipment, including implants, and filtration membranes for haemodialysis [1-7]. The hydrophobic nature of polysulfone results in fouling originating mainly from proteins deposited onto membrane surface [2]. The process of adsorption can be diminished by modifying a hydrophobic membrane surface into hydrophilic. Various methods of polysulfone modification have been investigated [1-7].

It is known that polysulfone is photosensitive to UV radiation and the primary photochemical processes are the scissions of C-O-C, C-SO<sub>2</sub>, C-CH<sub>3</sub>, H-CH<sub>2</sub> bonds [9-11]. The cleavage of these bonds, resulting in free radicals, is followed by the formation of conjugated polyphenyl systems, phenolic structures and carbonyl compounds (aromatic and aliphatic ketones, carboxylic acids).

In this paper we tried to change the surface of the polymer film by the photochemical treatment. The effect of the irradiation of polysulfone with the light absorbed by the polymer was studied.

## Materials and methods

Polisulfone (PSU) - (Aldrich,  $M_n = 16000$ , melt index 15-20). The samples were prepared in the form of homogeneous films or solutions in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

The spectra of polymer films and polymer solutions were recorded with 8452A Hewlett Packard spectrophotometer (UV-VIS), EQUIUNOX 55, Bruker (FTIR), FTIR Excalibur (ATR) and Renishaw 2000 (RS) spectrophotometers.

The samples were irradiated with the light absorbed by the polymer with the aid of medium pressure mercury lamp ASH 400. The intensity of incident radiation at  $\lambda = 254$  nm was determined by the use of VLX-3W radiometer with C-254 sensor (Vilber Lourmat, France).

## Results and discussion

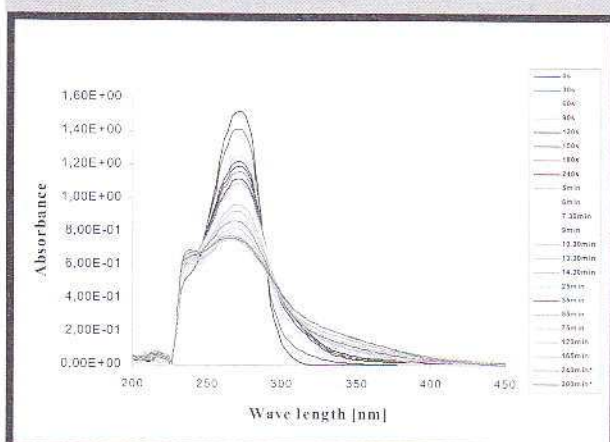
In order to modify the surface of polysulfone the polymer films were subjected to a prolonged irradiation in a photochemical stand. The irradiation was carried out in air at atmospheric pressure with light at  $\lambda = 254$  nm, extracted from the spectrum of an ASH400 medium pressure mercury lamp. The incident radiation intensity was  $2 \times 10^{-9}$  mole of photons  $\times \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

The samples of polysulfone after various times of irradiation were subjected to spectral analysis according to the data [11-13] collected in TABLE 1.

Grupa / Group	UV-VIS [nm]	IR [cm <sup>-1</sup> ]	ATR [cm <sup>-1</sup> ]	RS [cm <sup>-1</sup> ]
Metylowa / Methyl (-CH <sub>3</sub> )	-	2967, 1504, 1488	1504, 1485	-
Fenylowa / Phenyl (-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	272	2967, 1586, 1000 - 1100, 650 - 900	1584, 1000 - 1100, 650 - 900	-
Sprężona polifenylowa / Poliphenyl conjugated ((-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -) <sub>n</sub> )	300 - 400	-	-	-
Eterowa / Ether (-C-O-C-)	-	1245, 1079	1229, 1101	-
Sulfonowa / Sulfone (-SO <sub>2</sub> -)	-	1342, 1285, 1170, 1152	1321, 1294, 1167, 1144	791
Hydroksylowa / Hydroxyl (-OH)	-	3400 - 3500		

TABELA 1. Dane spektralne do przeprowadzenia analizy strukturalnej.

TABLE 1. Spectral data used in structural analysis.



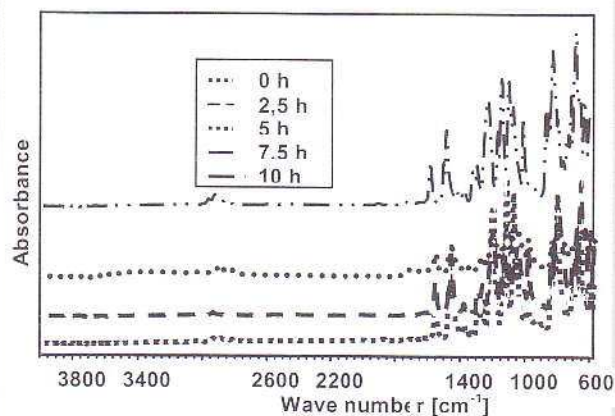
RYS. 1. Widma absorpcyjne UV roztworu polisulfonu w dichlorometanie po różnych czasach naświetlania promieniowaniem absorbowanym przez polimer.

FIG. 1. UV absorption spectra of polysulfone solution in dichloromethane after irradiation with light absorbed by the polymer.

polisulfonu przedstawiono na RYS. 1 i 2.

Zaobserwowano obniżanie absorpcji w zakresie charakterystycznym dla grupy fenylowej ( $\lambda_{max} = 272$  nm) i równoległy wzrost absorpcji w obszarze 300 - 400 nm, przypisany tworzeniu sprzężonych struktur polifenylowych. W początkowym okresie naświetlania (do ok. 2 godzin) obserwuje się zachowanie punktu izoabsorpcyjnego. Absorbancja rozciągająca się w kierunku długofalowej części widma jest odpowiedzialna za żółknięcie naświetlanych próbek. Wyniki analizy widm IR przedstawiono na RYS. 3 i 4.

Na podstawie analizy widm absorpcyjnych i odbiciowych FTIR stwierdzono stopniowy spadek absorpcji związanej z obecnością grup eterowych i sulfonowych. Widma Ramana naświetlonego filmu PSU potwierdziły obniżenie absorpcji odpowiadającej grupie eterowej (791 cm<sup>-1</sup>). Zmianom tym towarzyszy wzrost absorpcji w zakresie charakterystycznym dla grup karbonylowych (~1700 cm<sup>-1</sup>) i hydroksylowych (~3500 cm<sup>-1</sup>), który uwidacznia się silniej dla dłuższych czasów naświetlania (powyżej ok. 2 godzin).



RYS. 2. Widma FTIR ATR filmów polisulfonowych naświetlanych przez 2,5, 5, 7,5 i 10 godzin promieniowaniem absorbowanym przez polimer.

FIG. 2. FTIR ATR spectra of films irradiated for 2.5, 5, 7.5 and 10 h with light absorbed by the polymer.

The exemplary UV and IR spectra of irradiated polysulfone are presented in FIG. 1 and 2.

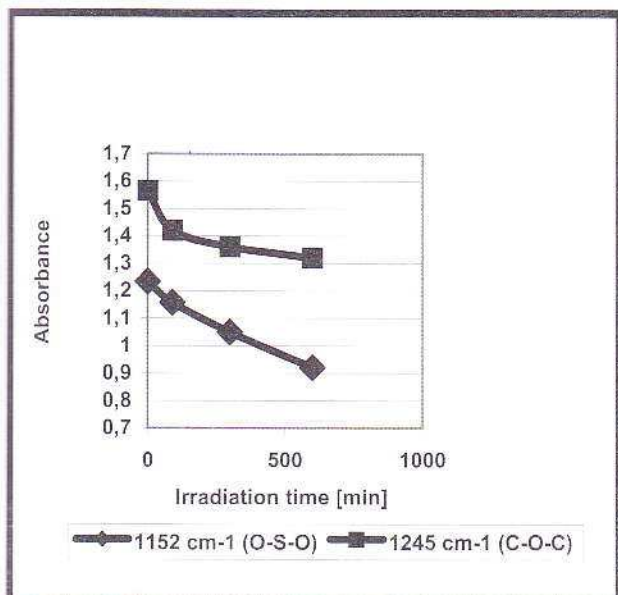
The decrease of the absorption characteristic for phenyl group with  $\lambda_{max} = 272$  nm and the corresponding increase of the absorption in the range 300 - 400 nm, attributed to the formation of conjugated poliphenyl systems, can be observed. For the initial period of irradiation (up to c.a. 2 h) the isoabsorption point was retained. The absorption extending into the long wave range of the spectrum is responsible for the yellowing of the samples.

The results of the analysis of the IR spectra are presented in FIG. 3 and 4.

The gradual decrease of the absorbance connected with the presence of ether and sulfone groups was found by the analysis of the absorption and reflection FTIR spectra. RS spectra of irradiated PSU film confirmed the diminishing of the ether group absorbance at 791 cm<sup>-1</sup>. These changes are accompanied by the increase in the absorbance characteristic for carbonyl compounds (~1700 cm<sup>-1</sup>) and OH groups (~3500 cm<sup>-1</sup>), which is more pronounced after longer irradiation time (above c.a. 2 h).

## Conclusions

Taking into account the presented results one can conclude that the irradiation of polysulfone films with the light

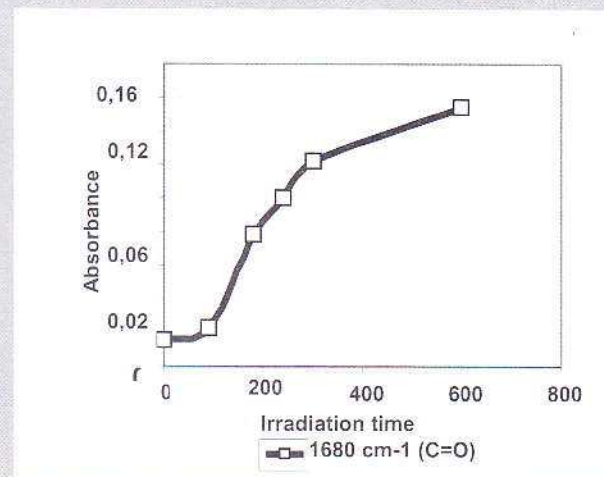


RYS. 3. Zależność absorbancji przy 1152  $\text{cm}^{-1}$  (grupa eterowa) i 1245  $\text{cm}^{-1}$  (grupa sulfonowa) od czasu naświetlania filmu polisulfonowego.

FIG.3. The dependences of absorbance at 1152  $\text{cm}^{-1}$  (ether group) and 1245  $\text{cm}^{-1}$  (sulfone group) on the time of irradiation of a polysulfone film.

## Wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że naświetlanie folii polisulfonowych promieniowaniem absorbowanym przez polimer w obecności tlenu może być jedną z metod zmiany charakteru powierzchni. Modyfikacja fotochemiczna prowadzi do tworzenia polarnych grup karbonylowych i hydroksylowych w naświetlanych filmach, a tym samym do zmiany charakteru powierzchni na bardziej hydrofilowy. Obserwuje się też redukcję ilości grup eterowych i sulfonowych, co związane jest z degradacją polimeru. Wzrost absorbancji w zakresie długofalowego UV ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ) przypisano tworzeniu sprzężonych struktur polifenylowych.



RYS. 4. Zależność absorbancji przy 1680  $\text{cm}^{-1}$  (grupa karbonylowa) od czasu naświetlania filmu polisulfonowego.

FIG. 4. The dependence of absorbance at 1680  $\text{cm}^{-1}$  (carbonyl group) on the time of irradiation of a polysulfone film.

absorbed by the polymer in the presence of atmospheric oxygen can be one of the methods of changing the character of the polymer surface. Photochemical modification leads to the formation of polar carbonyl and hydroxyl groups in irradiated films making the polymer surface more hydrophilic. The reduction of the amount of ether and sulfone groups, connected with the degradation of the polymer is also observed. The increase of the long UV absorption ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ) was attributed to the formation of polyphenyl conjugated structures.

## References

- [1] Pixton, M. R., Paul D. R., *Polymer*, 36, (1995) 3165.
- [2] Kim K. S., Lee K. H., Cho K., Park C. E., *J. membrane Sci.*, 199 (2002) 135.
- [3] Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M., *Europ. Polym. J.*, 35 (1999) 1419.
- [4] Seguchi T., Yagi T., Ishikawa S., Sano Y., *Radiat. Phys. Chem.*, 63 (2002) 35.
- [5] Yamagishi H., Crivell J. V., Belfort G., *J. Membrane Sci.*, 105 (1995) 237.
- [6] Higuchi A., Shirano K., Harashima M., Yoon B. O., Hara M., Hattori M., Imamura K., *Biomaterials* 23 (2002) 2659.
- [7] Summers G. J., Ndawuni M. P., Summers C. A., *Polymer* 42 (2001) 397-402.
- [8] Rivaton A., Gardette J. L., *Polym. Degr. Stab.* 66 (1999) 385.
- [9] Allen N. S., McKellar J. F., *J. App. Polym. Sci.*, 21 (1977) 1129.
- [10] Kuroda S.-I., Nagura A., Horie K., Mita I., *Europ. Polym. J.*, 25 (1989) 621.
- [11] Rao C. N. R., "Ultra - Violet and Visible spectroscopy. Chemical applications"; Butterworths, London 1967.
- [12] Szymański H. A., "IR theory and practice of infrared spectroscopy"; Plenum Press, New York 1964.
- [13] Bellamy L. J., "Infra - red spectra of complex molecules"; John Wiley and Sons, New York 1975.