

اصلاح سطحی الاستومر سیلیکون به منظور افزایش آبگریزی آن

Surface Modification of Silicone Elastomer to Increase Hydrophobicity

محمدتقی خراسانی*، حمید میرزاده، زهرا کرمانی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه مواد زیست سازگار، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۱/۱۲/۴، پذیرش: ۸۲/۴/۳۱

چکیده

به منظور اصلاح سطح پوشش‌های سیلیکونی از دو روش استفاده شده است. در روش اول، سطح پلیمر در دمای معمولی و در معرض هوا و پرتو لیزر ضربه‌ای کربن دی‌اکسید قرار گرفته است و در روش دوم از مواد شیمیایی به منظور ایجاد تخلخل در این پلیمر استفاده شده است. تغییرات شیمیایی سطح اصلاح شده به کمک دستگاه بازتابندگی کلی تضعیف شده زیر قرمز تبدیل فوریه بررسی و شکل شناسی سطح نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی مورد مطالعه قرار گرفته است. میزان آبگریزی نمونه‌ها از راه تعیین زاویه تماس قطره‌های آب با سطح نمونه‌های اصلاح شده اندازه‌گیری و با نمونه شاهد مقایسه شده است. تصاویر SEM شکل شناسی ویژه‌ای را نشان می‌دهد. بدین ترتیب که سطح پلیمر اصلاح شده با هر دو روش به حالت متخلخل و یکنواخت است. تغییرات زاویه تماس قطره آب با سطح پرتو دیده ماهیت ابرآبگریزی سطح سیلیکون را تأیید می‌کند. اما، نمونه اصلاح شده با روش شیمیایی چنین نتایجی را نشان نمی‌دهد. با بررسی شکل شناسی و طیفهای FTIR نمونه‌ها مشخص گردید که شکل شناسی الاستومر سیلیکون در اثر پرتو دهی به مقدار زیادی موجب ایجاد تخلخل در لایه سطحی و تغییر آرایش مولکولی زنجیرهای پلی دی‌متیل سیلوکسان می‌شود و این دو عامل باهم باعث افزایش آبگریزی این نوع الاستومر می‌شود.

واژه‌های کلیدی

الاستومر سیلیکون، پرتو دهی با لیزر، آبگریزی، شکل شناسی، تخلخل

مقدمه

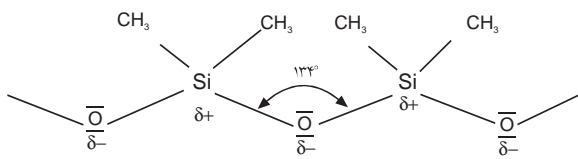
فرابنفش. استفاده از پرتو لیزر در صنعت برای انجام واکنش‌های شیمیایی مزیت‌های زیادی را دربردارد [۱-۱۱].

یکی از مشخصات مهم پرتو لیزر محدوده طول موج باریک آن است که می‌توان آن را بر مبنای حداکثر جذب زیر قرمز الاستومر

لیزر نوعی موج الکترومغناطیس است که دارای ویژگی‌های مهمی همچون تک فامی، شدت بالا و همدوسی است. بین لیزرهای موجود، سه گروه از آنها در علوم و فناوری پلیمرها مورد توجه قرار گرفته‌اند که عبارتند از: لیزرهای ناحیه زیرقرمز (بوئیه گاز کربنیک)، مرئی و

Key Words

silicone elastomer, laser irradiation, hydrophobicity, morphology, porosity



شکل ۱- ساختار زنجیر پلی دی متیل سیلوکسان [۱۸].

نسبت به مونومر قبلی تاب می‌خورند، بطوری که قسمت داخلی ماریچج مرکب از گروههای سیلیکونی - SiO₂ - و قسمت بیرونی آن از گروههای متیل تشکیل می‌شوند. به همین دلیل، حجم مولی مولکولهای پلی دی متیل سیلوکسان افزایش می‌یابد. در نتیجه چنین آرایشی، گروههای بیرونی (متیل) باعث پوشیده شدن خاصیت قطبی گروههای داخل ماریچج (گروههای سیلیکونی) می‌گردند. این امر موجب می‌شود تا کشش سطحی این الاستومر به خاطر خاصیت آبگریزی گروههای متیل کم شود [۱۸].

به نظر می‌رسد پرتو دهی به وسیله سیستم لیزری یا انجام عمل پیوندزنی باعث تغییرات آرایش مولکولی ماریچج الاستومر سیلیکون می‌شود که در بخش بعدی درباره آن بحث خواهد شد.

الاستومر سیلیکون کشش سطحی کمی دارد، آبگریز است و آب براحتی در آن نفوذ نمی‌کند. بنابراین، با توجه به ویژگیهای گرمایی، اکسایشی، مقاومت در حین سرویس و آبگریزی آن، الاستومر سیلیکون بهترین ماده برای پوششهای سطوحی است که در تماس با جو یا آب اند. در نتیجه، از این نوع الاستومر در پوششهایی که در تماس مستقیم با آب هستند و برای بالابردن طول عمر آنها استفاده می‌شود. هدف از این تحقیق، بالابردن میزان آبگریزی الاستومر سیلیکون برای استفاده در پوششهایی است که باید حداقل چسبندگی به آب، پروتئینها یا مایعات زیستی را داشته باشند.

تجربی

مواد

در این پژوهش از الاستومر سیلیکون M-۳۰۹۰ خریداری شده از شرکت واکر، عامل پخت دی کومیل پروکسید ۹۹ درصد (DCP) و سدیم بی کربنات مرک استفاده شده است.

دستگاهها

دستگاههای بکار گرفته شده در این تحقیق عبارتند از: لیزر ضربه‌ای

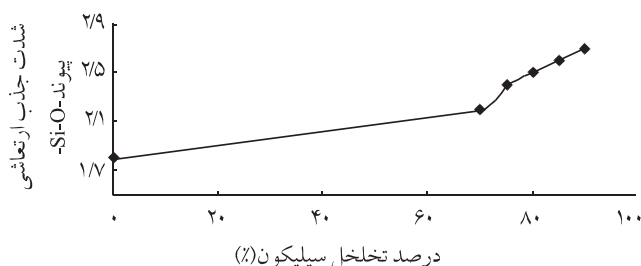
سیلیکون تنظیم کرد. پرتو لیزر با طول موج معین انرژی مؤثر برای انجام فرایند شیمیایی را فراهم می‌کند بدون اینکه لازم باشد کل سیستم واکنش تحت تأثیر قرار گیرد [۱۲]. در این روش تغییر قابل توجهی در خواص توده داخلی پلیمر ایجاد نمی‌شود [۱۳].

پلیمرهای سیلیکونی طیفی از پلیمرهای نیمه آلی و معدنی را تشکیل می‌دهند. شیمی سیلیکونها امکان تهیه محصولات فراوانی را فراهم می‌آورد. تنوع ساختار مولکولی و عناصر موجود در آنها اغلب باعث تفاوت‌های فاحشی در شکل محصولات می‌گردد. تعدادی از کامپوزیتهای متیل سیلوکسان، چسبها هستند. تعداد دیگری به عنوان عامل رهاساز قالب عمل می‌کنند.

خواص دی متیل سیلوکسان با جانشین کردن فنیل، وینیل یا آلکیل‌های زنجیر بلند به جای متیل اصلاح می‌شود. تعدادی از سیالات متیل سیلوکسان به عنوان ضد کف عمل می‌کنند. پلیمرهای سیلیکونی به دلیل پایداری گرمایی، مشخصه‌های خوبی چون عایق الکتریکی، ثبات خواص در گستره وسیعی از دما، خواص ضد چسب و دفع آب (آبگریزی) کاربردهای متنوع از درزگیرهای موتور جت تا محصولات پزشکی گوناگون دارند [۱۶-۱۴].

از برجسته‌ترین ویژگیهای الاستومر سیلیکون، قابلیت حفظ خواص در گستره وسیعی از دماست. عمر مفید الاستومر سیلیکون در دمای ۱۲۰°C حدود ۲۰ سال و در دمای ۱۵۰°C حدود ۵ سال است [۱۷]. الاستومرهای سیلیکونی خواص مکانیکی نسبتاً خوبی دارند. استحکام کششی این الاستومرها از حدود ۱۰ تا ۱۰۵ kg/cm² گزارش شده است. همچنین، میزان ازدیاد طول آنها تا ۱۰۰۰ درصد می‌رسد. مانایی فشاری الاستومرهای سیلیکون در گستره دمایی سرویس دهی آنها عالی است [۱۵]. این ماده مقاومت دی الکتریکی و خواص عایقی خود را در محدوده وسیعی، که سایر عایقهای انعطاف پذیر غیر قابل استفاده اند، حفظ می‌کند. الاستومر سیلیکون مقاومت بسیار زیادی در برابر اوزون، اکسیژن و همچنین نور خورشید دارد [۱۷، ۱۵]. الاستومرهای سیلیکونی عمدتاً مقاومت خوبی در برابر مواد شیمیایی، سوخت و روغن دارند. اکسیژن، باکتری، قارچ و مواد شیمیایی موجود در محیط نیز اثر کمی روی الاستومر سیلیکون دارند [۱۷].

در میان هوموپلیمرهای سیلیکونی، الاستومرهای پلی دی متیل سیلوکسان بیشترین حجم تولید و مصرف را به خود اختصاص داده اند [۱۵]. ساختار این پلیمر در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در شکل دیده می‌شود، مولکول پلی دی متیل سیلوکسان به شکل ماریچج طوری آرایش یافته است که در ساختار اولیه به دلیل ممانعت فضایی، امکان قرار گرفتن گروههای متیل در یک سطح یکسان با زنجیرهای درشت مولکول وجود ندارد. معمولاً واحدهای تشکیل دهنده پلی دی متیل سیلوکسان یعنی مونومرهای سیلوکسان با زاویه معینی



شکل ۳ - نمودار شدت جذب زیرقرمز گروههای -Si-O- نمونه های اسفنجی شده برحسب درصد تخلخل آنها.

پروکسید و مقدار ۱۰-۵ phr سدیم بی کربنات به عنوان عامل پف زا در غلتک مخلوط شد. مانند روش قبلی، عمل پخت در پرس و قالب انجام گرفت و الاستومرمتخلخل با درصدهای مختلف سدیم بی کربنات تهیه گردید. پس از انجام فرایند تجزیه و شناسایی سطح الاستومر سیلیکون، تغییرات سطح نمونه های فراورش شده با استفاده از روشهای زیر مورد بررسی قرار گرفت:

از روش بازتابندگی کلی تضعیف شده زیر قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) با منشور ۵-KRS و زاویه عبور ۴۵° استفاده شد. نوار جذبی در 1101 cm^{-1} مربوط به گروه Si-O الاستومر سیلیکون است. برای گرفتن طیفها، دستگاه طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه مجهز به سیستم خلاء استفاده شد. طیف گیری از نمونه ها با سرعت ۵۰ scan/s انجام شد.

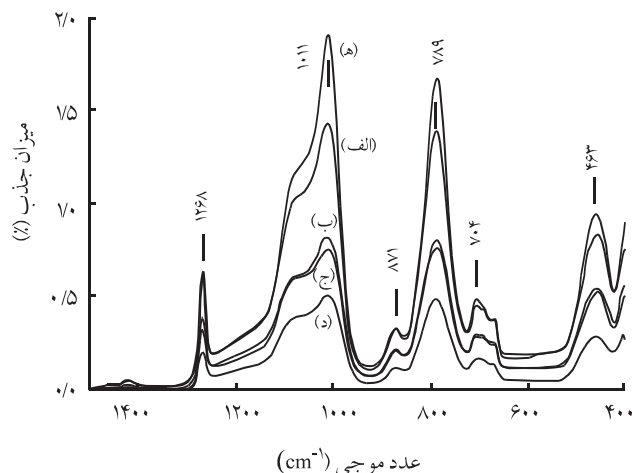
برای بررسی میکروسکوپی، ابتدا نمونه های اصلاح شده با استفاده از یک پوشش دهنده پرانسی پلارون با طلا پوشش داده شدند. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی با انرژی ۱۰ keV برای بررسی ساختار، شکل شناسی سطح و یکنواختی سطح نمونه های پرتودیده استفاده شد. ابرآبگریزی نمونه های شاهد و متخلخل با روش اندازه گیری زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه ها بررسی شد. همچنین، کشش سطحی نمونه ها نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این کار از دستگاه اندازه گیری زاویه تماس استفاده شد.

اندازه گیری درصد تخلخل

برای تعیین درصد تخلخل از معادله ۱ استفاده شد:

$$\text{درصد تخلخل} = \frac{V - (W / \rho_s)}{V} \times 100 \quad (1)$$

که در آن V و W به ترتیب حجم و وزن نمونه متخلخل و ρ_s چگالی سیلیکون است. برای اندازه گیری درصد تخلخل ابتدا نمونه ای به ابعاد مشخص تهیه و حجم آن از روی این ابعاد معین می شود. سپس، با توجه



شکل ۲ - طیف سنجی ATR-FTIR نمونه های پرتودهی شده با لیزر ضربه ای: (الف) ۱ ضربه، (ب) ۵ ضربه، (د) ۱۵ ضربه و (ه) نمونه شاهد.

کربن دیوکسید لامونیکس مدل ۲-۱۰۳-TEA، دستگاه طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بروکر مدل ۸۸ میکروسکوپ الکترون پویشی کمبریج مدل S۳۶۰، دستگاه اندازه گیری زاویه تماس G-۱۰ ساخت کارخانه کراس و دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت زیمنس مدل D۵۰۰.

روشها

وونکاش الاستومر سیلیکون

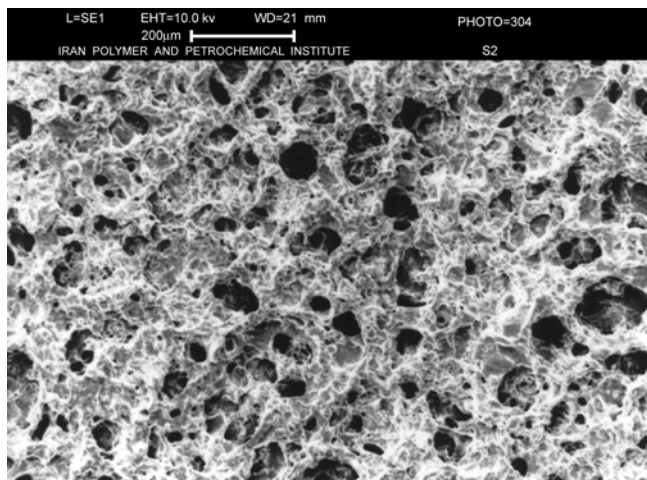
ابتدا الاستومر سیلیکون با ۰/۸ phr عامل پخت دی کومیل پروکسید ۹۹ درصد در دمای ۸۰°C به وسیله غلتک مخلوط شد. سپس، نمونه ای از آمیزه حاصل به ضخامت ۳ mm تهیه و به کمک پرس گرمایی در دمای ۱۶۵°C به مدت ۵ min در قالب پخت شد. فیلم PDMS به ضخامت ۰/۳ mm تهیه شد.

روش پرتودهی

سطح الاستومر سیلیکون با لیزر ضربه ای کربن دیوکسید پرتودهی گردید. طول موج پرتوها از ۹/۱ تا ۱۰/۶ μm (۹۴۳ تا 10901 cm^{-1}) تنظیم شد. یکنواختی روشنایی پرتوها در هر ضربه با استفاده از یک نوسان نما در ۵۰۰ MHz مگا هرتز ثبت گردید. تمام سطح فیلم در شرایط فشار و دمای محیط، در هوا پرتودهی شد. شدت پرتو از ۱ تا 5 J/cm^2 بود. پس از پرتودهی، نمونه ها شسته شده و در آن خلاء در دمای ۵۰°C تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند.

روش اسفنج سازی

در این روش، نمونه های مختلف الاستومر سیلیکون همراه با ۱ phr



شکل ۵- عکس SEM سطح نمونه الاستومر سیلیکون فراروش شده به روش اسفنج سازی با بزرگنمایی ۲۰۰۰.

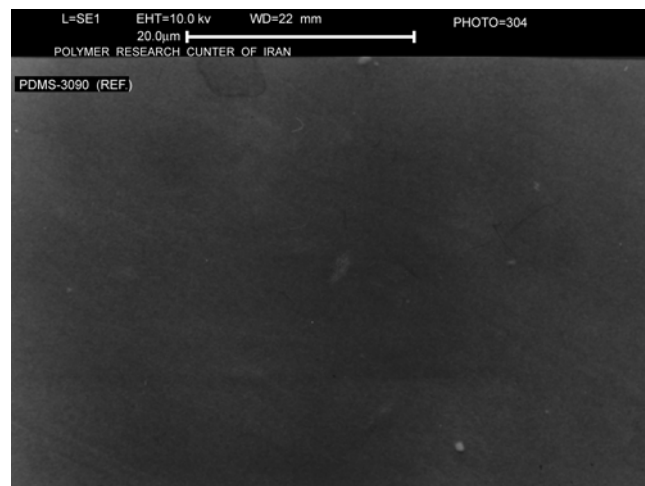
به وزن نمونه و چگالی الاستومر سیلیکون درصد تخلخل آن مطابق معادله ۱ بدست می آید.

نتایج و بحث

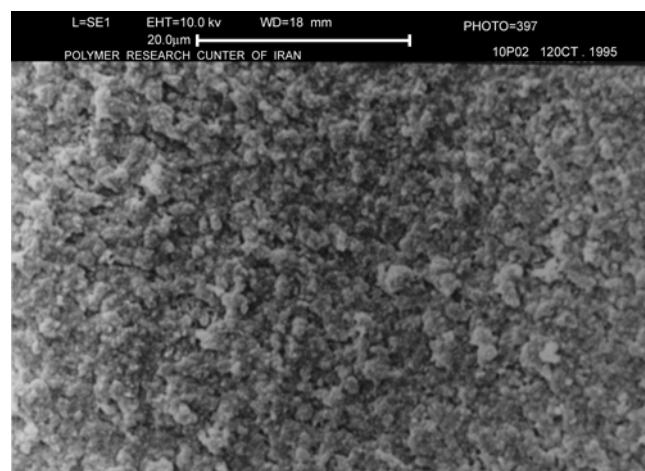
شکل ۲ الف تا ه طیفهای ATR-FTIR مربوط به نمونه های پرتودهی شده با لیزر را نشان می دهد. در این شکل روی سطح PDMS به ترتیب ۱، ۵، ۱۰ و ۱۵ ضربه پرتو لیزر تابیده شده و با نمونه مرجع که پرتودهی نشده (۵۲)، مقایسه شده است. همان طور که از شکل مشخص است شدت پیک ناحیه 1011 cm^{-1} که مربوط به جذب پیوند گروه -Si-O-Si- است، با افزایش تعداد ضربه های لیزر کاهش می یابد. علت این امر به دلیل تجزیه بیشتر گروه های عاملی -Si-O-Si- است. با افزایش تعداد ضربه ها گروه های بیشتری شکسته شده و تبدیل به گروه های عاملی دیگری می شوند که در هر حال غلظت گروه های -Si-O-Si- نسبت به نمونه شاهد کاهش می یابد.

همان طور که از شکل ۳ مشخص است، شدت جذب پیکها در نمونه های فراروش شده به روش اسفنج سازی بیشتر شده است و با افزایش تخلخل این شدت بیشتر می شود. این امر احتمالاً به دلیل عدم تغییر شکل شناسی الاستومر سیلیکون است و تنها افزایش مساحت سطح را با ازدیاد تخلخل اثبات می کند.

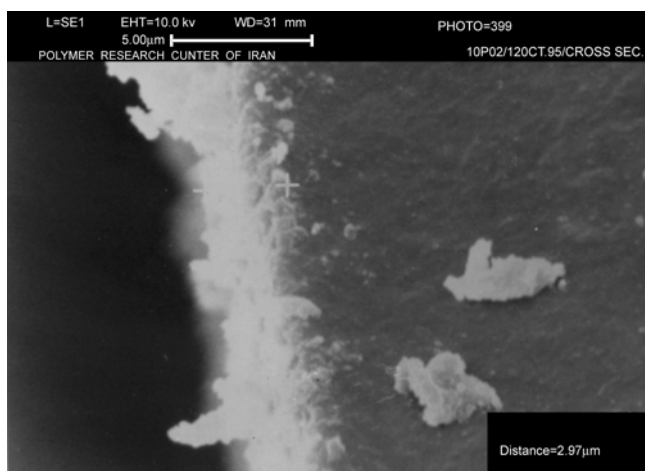
عکسهای میکروسکوپ الکترونی نمونه شاهد و نمونه پرتودهی شده در شکل ۴ الف تا ج نشان داده شده است. این تصاویر همگنی و یکنواختی تخلخل یا حفره های ایجاد شده روی سطح الاستومر سیلیکون را نشان می دهد. نمونه شاهد (شکل ۴ الف) دارای سطحی



(الف)

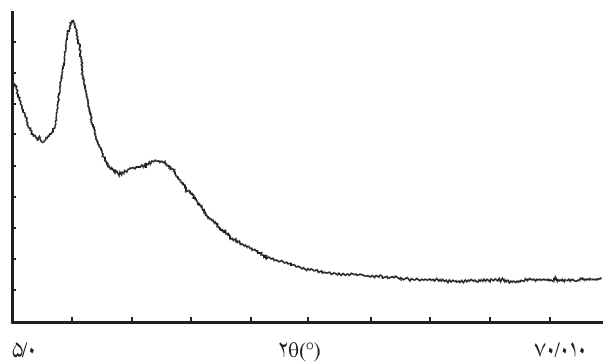


(ب)

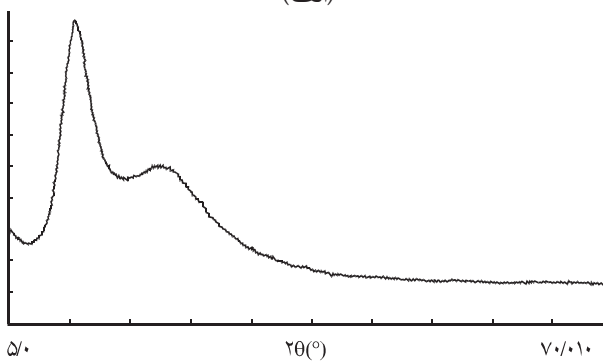


(ج)

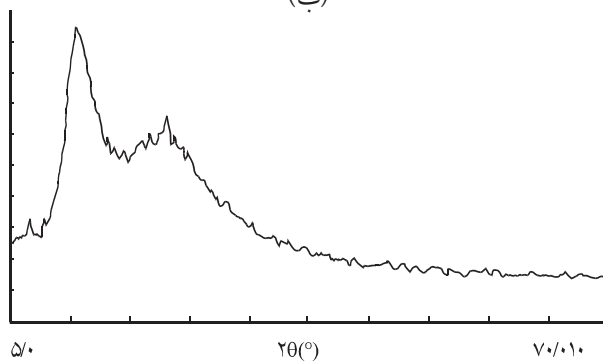
شکل ۴- عکسهای میکروسکوپ الکترونی نمونه پلی دی متیل سیلوکسان با بزرگنمایی ۵۰۰۰: (الف) شاهد، (ب) سطح نمونه پرتودهی شده با لیزر ضربه ای کربن دیوکسید و (ج) سطح مقطع نمونه پرتودهی شده با لیزر.



(الف)



(ب)



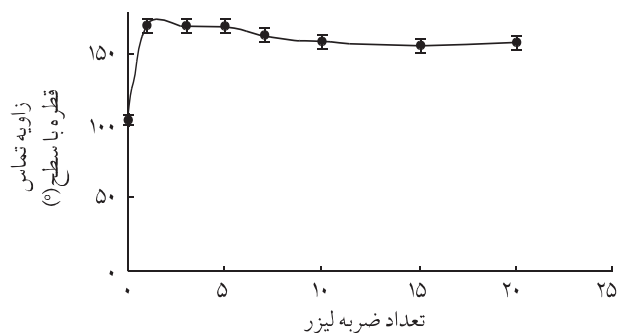
(ج)

شکل ۸- نمودار پراش پرتو ایکس سطح الاستومر سیلیکون با افزایش زاویه (2θ) نمونه‌های: (الف) مرجع (۲۲ درصد بلوری)، (ب) پرتو دیده با لیزر (30°) درصد بلوری) و (ج) فراورش شده به روش اسفنج سازی (۱۷ درصد بلوری).

می‌توان ابرآبگریز نامید، زیرا هیچ‌گونه تماسی بین آب و این سطح بوجود نمی‌آید.

همان‌طور که در بخش مقدمه گفته شد به نظر می‌رسد که تغییرات آبگریزی نمونه‌ها به دلیل عوامل زیر باشد:

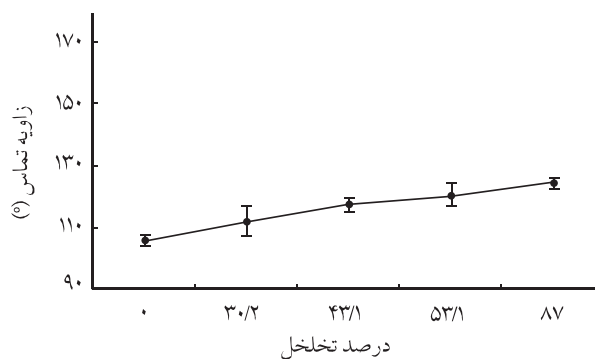
- در اثر تابش لیزر یا فراورش با روش اسفنج سازی و ایجاد تخلخل در سطح الاستومر، میزان دخالت حبابهای هوا افزایش می‌یابد و در نتیجه سطح متشکل از گروههای عاملی سیلیکون و هوا مانند یک



شکل ۶- تغییرات آبگریزی الاستومر سیلیکون در اثر فرایند پرتو دهی با لیزر ضربه ای کربن دیوکسید.

صاف، یکنواخت و بدون تخلخل است، در حالی که با پرتو دهی تخلخل ایجاد می‌شود (شکل ۴ ب) و این سطح متخلخل عامل بوجود آمدن یک سطح هوا- پلیمر است که نتیجه آن کاهش بیشتر کشش سطحی است [۱۹،۲۰].

شکل ۴ ج سطح مقطع نمونه پرتو دهی شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشخص است، یک لایه به ضخامت $5-10\ \mu\text{m}$ که همان ناحیه خلل و فرج دار است، روی سطح الاستومر PDMS در اثر پرتو دهی بوجود می‌آید. عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه متخلخل حاصل از روش اسفنج سازی در شکل ۵ نشان داده شده است. تغییر میزان آبگریزی نمونه فراورش شده با لیزر و شاهد در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل پیداست زاویه تماس قطره آب با سطح پلیمر با ازدیاد تعداد ضربه‌های پرتو لیزر افزایش می‌یابد و پس از ۵ ضربه، این زاویه سیر نزولی دارد. متوسط زاویه تماس روی نمونه شاهد 105° است. شکل ۷ تغییر آبگریزی نمونه فراورش شده با روش اسفنج سازی را برحسب تخلخل نشان می‌دهد. حداکثر زاویه تماس با افزایش تخلخل روی این نمونه‌ها به 125° می‌رسد. بنابراین، هر سه سطح شاهد (105°)، پرتو دهی شده (170°) و سطح فرایند شده با روش اسفنج سازی (125°) کاملاً آبگریز است. ولی، نمونه پرتو دهی شده را



شکل ۷- تغییرات زاویه تماس الاستومر با افزایش درصد تخلخل سطح.

نمونه مرجع نشان می دهد (شکل ۸ الف تا ج). این امر دلیل دیگری بر تغییرات آرایش مولکولی اجزای زنجیر الاستومر سیلیکون است. هر چند که میزان این تغییرات در نمونه فراورش شده به روش اسفنج سازی نسبت به نمونه مرجع چشمگیر نیست.

نتیجه گیری

نتایج نشان می دهد که تنها به کمک پرتودهی با لیزر ضربه ای کربن دیوکسید می توان یک سطح ابرآبگریز ایجاد کرد. زیرا، پرتولیزر ساختار شکل شناسی سطح این الاستومر را تغییر می دهد و سطحی با حفره های همگن و یکنواخت در حدود چند صد نانومتر ایجاد می شود. این در حالی است که با ایجاد تخلخل به روش اسفنج سازی، آبگریزی مانند نمونه های پرتودهی شده افزایش نمی یابد. همچنین، با ایجاد حفره و تشکیل سطح پلیمر - هوا، آبگریزی این الاستومر بیشتر می شود. با بیشتر شدن این خاصیت در الاستومر سیلیکونی می توان از آن برای پوششهایی استفاده کرد که باید حداقل چسبندگی به آب یا مایعات زیستی را داشته باشند.

مراجع

1. Decker C. and Moussa K., *Radiation Curing of Polymer Materials*, ACS Symposium Series, Hoyle C.F. and Kinstle G.F. (Ed.), 417, 446, ACS, 1990.
2. Khorasani M.T., Mirzadeh H. and Sammes P.G., Laser Surface Modification of Polymers to Improve Biocompatibility: HEMA Grafted PDMS, *In vitro* Assay-III, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 685-689, 1999.
3. Mirzadeh H. and Dadsetan M., Influence of Laser Modifying of Polyethylene Terphthalate on Fibroblast Cell Adhesion, *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 381-385, 2003.
4. Mirzadeh H., Katbab A.A., Khorasani M.T. and Burford R.P., Surface Modification of EPR as Biomaterial by Laser Induced Graft Copolymerization of AAm, HEMA and NVP: I-AAm, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **6**, 4-16, 1993.
5. Ibid, II-HEMA and NVP, **7**, 160-172, 1994.
6. Mirzadeh H., Khorasani M. and Sammes P., Laser Surface Modification of Polymers; A Novel Technique for the Preparation of Blood Compatible Materials (II): *In vitro* Assay, *Iran. Polym. J.*, **7**, 5-13, 1998.
7. Mirzadeh H., Ekbatani A.R. and Katbab A.A., Surface Modification of Ethylene-Propylene Rubber by Laser Grafting of Acrylic Acid, *Iran. Polym. J.*, **5**, 225-230, 1996.
8. Khorasani M.T., Mirzadeh H. and Sammes P., Polydimethylsiloxane Surface Modification by Laser Irradiation: A Novel Technique for the Preparation of Blood Compatible Polymers-I, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **8**, 77-86, 1995.
9. Dadsetan M., Mirzadeh H. and Sharifi-Sanjani N., IR Laser Surface Modification of Polyethylene Terephthalate as a Biomaterial, *Iran. Polym. J.*, **9**, 203-209, 2000.
10. Fallahi D., Mirzadeh H. and Khorasani M.T., Physical, Mechanical and Biocompatibility Evaluation of three Different Types of Silicon Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2522-2529, 2003.
11. Mirzadeh H., Katbab A.A., Khorasani M.T., Burford R.P., Gorgin E. and Golestani A., Cell Attachment to Laser Induced AAm and HEMA-Grafted Ethylene-Propylene Rubber as Biomaterials: *In vivo* Study, *Biomaterials*, **16**, 641-648, 1995.
12. Sathir R.K., Smith G.D. and Castle P.M., Laser Initiated Copolymerization of NVP with Maleic Anhydride and Malimide, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 589-595, 1992.
13. Pascal P., Napper D.H., Gilbert R.G., Piton M.C. and Winnik M.A., Pulsed Laser Study of Propagation Kinetics of Acrylamide and Methacrylamide in Water, *Macromolecules*, **23**, 5161-5163, 1990.
14. Price C., Waters M.G.J., Williams D.W., Lewis M.A.D. and

- Stickler D., Surface Modification of an Experimental Silicone Rubber Aimed at Reducing Initial Candidal Adhesion, *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, **63**, 122-128, 2002.
15. Stittle C., Thumfart W.F., Pototsching C., Wittekindt C. and Eckel H.E., Textured Polydimethylsiloxane Elastomers in the Human Larynx: Safety and Efficiency of Use, *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, **53**, 646-650, 2000.
16. Shim S.E., Ghose S. and Isayev A., Formation of Bubbles During Ultrasonic Treatment of Cured Poly(dimethyl Siloxane), *Polymer*, **43**, 5535-5543, 2002.
17. Lynch W., *Handbook of Silicone Rubber Fabrication*, Van Nostrand Reinhold, 1978.
18. *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Franta L. (Ed.), 229, Elsevier, New York, 1989.
19. Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, Chap.13, 15th ed., Wiley, New York, 1990.
20. Morra M., Occhiello E. and Garbassi F., Contact Angle Hysteresis in Oxygen Plasma Treated Poly(tetrafluoroethylene), *Langmuir*, **5**, 872-876, 1989.