

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

MODIFIKACE POLYMERNÍCH FOLIÍ UV ZÁŘENÍM A CHEMICKÝM ROUBOVÁNÍM

VIKTORIE NEUBERTOVÁ, TEREZA
KNAPOVÁ, MARTIN KORMUNDA a ZDEŇKA
KOLSKÁ

Ústecké materiálové centrum a Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, České Mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem
Viki.Neubertova@seznam.cz

Došlo 9.11.17, přijato 21.12.17.

Klíčová slova: polymery, povrchové vlastnosti, UV záření, kontaktní úhel, zeta potenciál, XPS, stárnutí

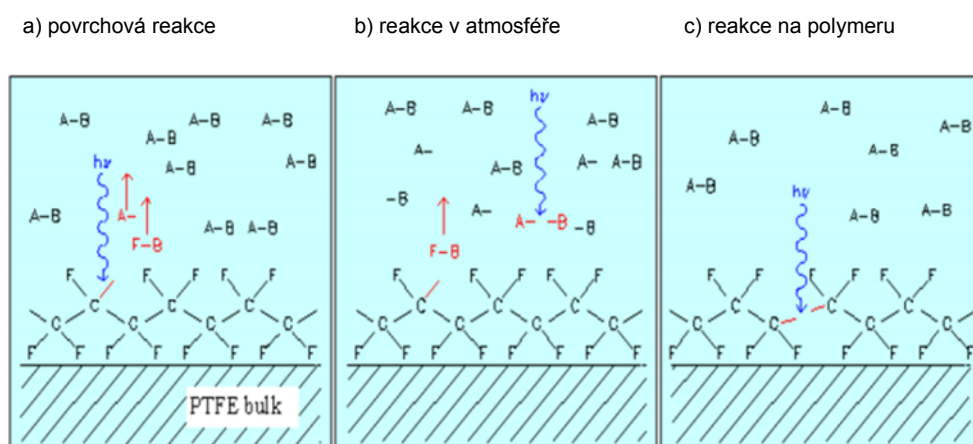
Úvod

Polymery patří mezi materiály se skvělými objemovými vlastnostmi, jako jsou např. mechanická a chemická odolnost^{1–4}. Různé typy modifikací polymerů se provádí s cílem zlepšit jejich povrchové vlastnosti, čímž se mohou rozšířit možnosti jejich aplikací. Polymery obecně vykazují nízkou smáčivost povrchu, která má vliv na další povrchové vlastnosti (adheze, biokompatibilita, atp.)^{3,5}. V posledních letech se studují různé způsoby úpravy povrchů, např. úprava plazmatem^{1–13}, chemické postupy^{5,6,11–15}, působení UV zářením^{12,13,16–20} nebo další možnosti^{12,20}, pří-

padně jejich kombinace^{5,11,12,14,16}. Všechny studované postupy si kladou za cíl pouze výrazněji změnit povrchové vlastnosti bez toho, aniž by byly ovlivněny vlastní a původní objemové vlastnosti polymerů.

Zatímco aktivace pomocí plazmatu se neobejde bez patřičného vybavení^{1–13}, chemická působení, např. pomocí Piranha roztoků, naopak vyžadují práci s nebezpečnými žíravými chemickými látkami^{15,18}. Oproti tomu se působení UV záření jeví jako méně náročné na technické vybavení i ekologickou zátěž^{12,13,16–20}. Aktivace povrchu radiací UV záření může, podobně jako aktivace povrchu působením plazmatu či chemickými cestami, způsobit vznik reaktivních míst na povrchu polymerů a také může vyvolat iniciaci roubování nových látek^{12,13,16–20}. Pomocí různých vlnových délek UV záření (a tomu odpovídajících energií) má tato metoda schopnost ovlivnit hloubku povrchové reaktivity a tím i absorpční koeficient¹². Aplikace UV záření je nejrozšířenější u syntetických polymerů, které jsou používány v biologii a medicíně^{12,13,16–20}.

UV záření se nejčastěji používá za současného působení reaktivních plynů či dalších chemických látek pro vytváření nových funkčních skupin na povrchu, tedy ke změně povrchové chemie^{12,13,16–20}. Např. v práci¹² bylo dosaženo zvýšení smáčivosti polymerní folie PTFE modifikací UV zářením za připouštění reaktivních plynů (amoniak, kyslík, aj.), což vedlo ke vzniku polárních skupin na povrchu substrátu. Zvýšením smáčivosti lze významně ovlivnit cytocompatibilitu povrchu^{3,5,20}. UV záření však může negativně ovlivnit vlastnosti polymerů. Při vlnových délkách menších než 193 nm dochází ke štěpení polymerních řetězců a to může způsobovat snížení mechanické pevnosti polymerů¹². Princip modifikace povrchu polymeru je znázorněn na obr. 1.



Obr. 1. Princip fotochemické modifikace povrchu polymeru (PTFE) UV zářením v atmosféře amoniaku a acetyleny. Základní procesy fotochemické modifikace polymeru pomocí UV záření v atmosféře jsou: (a) povrchové reakce, (b) reakce v atmosféře, (c) reakce na polymeru³

Dalším příkladem může být ozařování polymerní folie PET, při němž došlo ke zlepšení adheze a změně povrchové chemie^{16,19}.

Na předem aktivované povrchy lze navázat jiné chemické látky s novými funkčními skupinami, které pak mají vliv na následné adheze např. buněk. Takto upravené substráty se mohou využít v biomedicínských aplikacích či textilním průmyslu^{12,13,16–20}.

V této práci byly studovány povrchové vlastnosti 7 nemodifikovaných polymerních folií (polyethylen-tereftalát, polyetheretherketon, polyoxymethylen, polymethylmethakrylát, polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid a polyethylen) a změny těchto vlastností po modifikaci UV zářením a následném roubování cysteaminu. Povrchy substrátů byly nejprve aktivovány UV zářením. Testovány byly 2 rozdílné vlnové délky, 254 a 365 nm, a různé časy aktivace. Na takto aktivované povrchy byl následně chemicky naroubován cysteamin. Vzorky byly poté charakterizovány několika analytickými metodami sledujícími změny povrchových vlastností po jednotlivých krocích modifikace, jako goniometrie, elektrokinetická analýza a rentgenová fotoelektronová analýza. Vzorky byly studovány jednak (i) čerstvě připravené, jednak zestárlé a to zestárlé (ii) na vzduchu a (iii) bez přítomnosti vzduchu.

Experimentální část

Materiál

Jako testované materiály byly použity tyto polymerní folie: polyethylen-tereftalát (PET, tloušťka 50 μm), polyetheretherketon (PEEK, tloušťka 50 μm), polyoxymethylen (POMH, tloušťka 50 μm), polymethylmethakrylát (PMMA, tloušťka 5 μm), polyvinylchlorid (UPVC, tloušťka 38 μm), polyvinylidenchlorid (PVDC, 43 μm), polyethylen s ultra vysokou molekulovou hmotností (UHMWPE, tloušťka 50 μm), vše od firmy GoodFellow UK.

Pro aktivaci povrchů polymerních folií byly použity dvě UV lampy s vlnovými délkami 254 nm a 365 nm. Vybranou chemickou sloučeninou pro následné naroubování byl použit cysteamin ($\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, 98 %, Sigma-Aldrich).

Modifikace povrchů

Povrch polymerních folií byl aktivován při pokojové teplotě UV zářením pomocí jedné ze dvou UV lamp s vlnovými délkami 254 nm nebo 365 nm. Vzorky byly postupně ozařovány 5, 30 nebo 60 min. Po modifikaci UV zářením byly vzorky ihned vloženy do 10% vodného roztoku cysteaminu na dobu 30 min. Následně byly vzorky vyňaty a opláchnuty deionizovanou vodou a poté sušeny v Petriho miskách.

Použité analytické metody

Povrchové vlastnosti vzorků (před modifikací, po působení UV záření po dobu 5, 30 a 60 min a po následném roubování cysteaminu po dobu 30 min) byly studovány následujícími metodami: (i) goniometricky, (ii) elektro-

kinetickou analýzou a (iii) rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií.

Povrchová smáčivost vzorků byla stanovena pomocí kontaktního úhlu. K měření byl použit přístroj Surface Energy Evaluation System (SEES, Masarykova univerzita, Brno, ČR). Tři kapky o objemu $8,0 \pm 0,2 \mu\text{l}$ byly nanášeny automatickou pipetou (Transfettele Electronics Brand, Německo) při pokojové teplotě na každý vzorek. Kapky byly vyfotografovány a vyhodnoceny softwarem^{14,15,18}.

Elektrokinetický potenciál (zeta potenciál) byl stanoven elektrokinetickou analýzou na přístroji SurPASS (Anton Paar, Rakousko)^{5,14,15,18,21}. Vzorky o rozměru $2 \times 1 \text{ cm}^2$ byly připraveny ke dvěma držákům. Měření probíhalo v cele s nastavitelnou štěrbinou, která byla nastavena na cca 100 μm , za těchto podmínek: pokojová teplota, atmosférický tlak, elektrolyt KCl o koncentraci $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, konstantní pH 6,9. Každý vzorek byl proměřen 4x s relativní odchylkou 5 %. Pro stanovení zeta potenciálu byla použita metoda změny proudu při proudění elektrolytu (streaming current) a rovnice Helmholtzova-Smoluchowskiho^{5,21}.

Prvkové složení povrchu substrátů bylo provedeno metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie, XPS (Omicron Nanotechnology ESCAProbe spectrometer, Omicron Nanotechnology GmbH, Německo) na Katedře fyziky, PřF UJEP. Zdrojem rentgenového záření byla hořčíková anoda s energií fotonů $h\nu = 1253,64 \text{ eV}$. Naměřená spektra byla vyhodnocena v programu CasaXPS^{14,15}. Stanovení bylo provedeno pod úhlem 0° (kolmo k povrchu, ve směru normály).

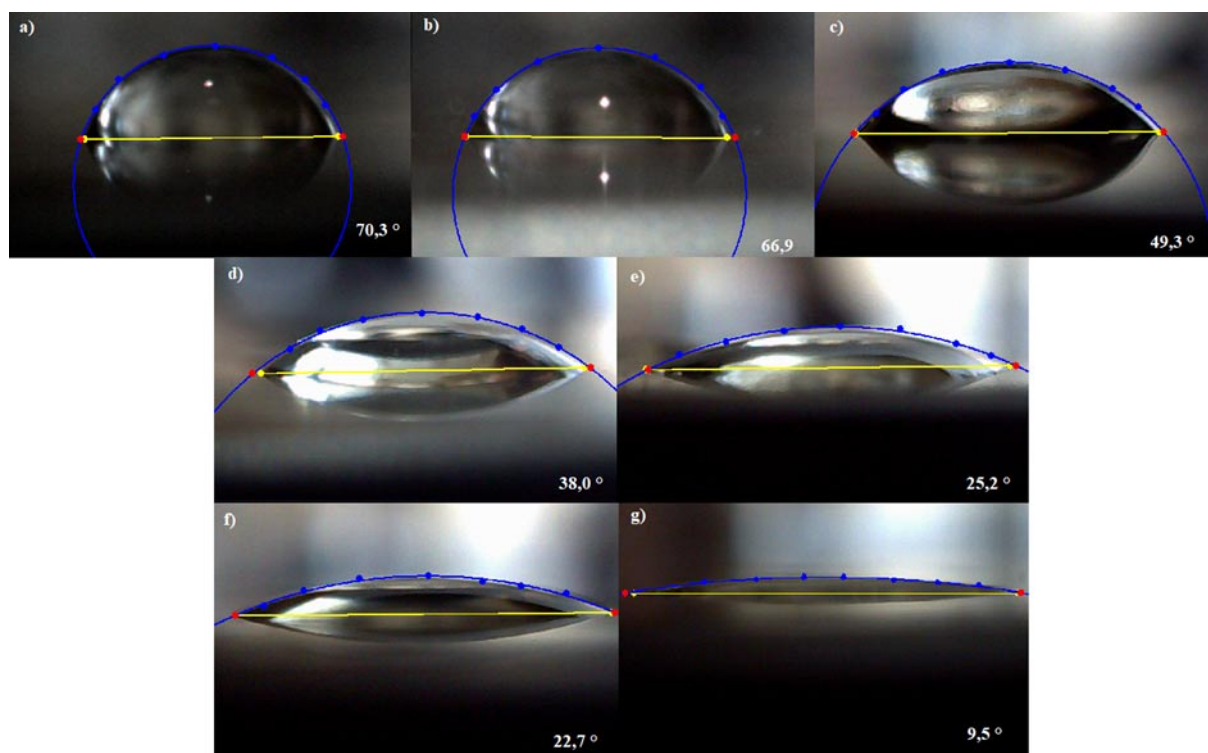
Výsledky a diskuse

Níže jsou prezentovány vybrané výsledky povrchových vlastností studovaných polymerních folií nemodifikovaných a po jednotlivých krocích aktivace a modifikace povrchu. Smáčivost povrchu hraje důležitou roli při studiu polymerů pro mnohé aplikace. Na obr. 2 jsou znázorněny příklady změny smáčivosti po jednotlivých krocích modifikace pro folii PEEK. Jak je patrné z obr. 2, u folie PEEK dochází ke snižování kontaktního úhlu (zvyšování smáčivosti). Tyto změny jsou silně závislé na délce působení UV záření. Na folii osvětlené UV zářením vznikají polární skupiny, na které mohou být následně navázány další chemické látky¹², např. námi testovaný cysteamin. V tab. I jsou uvedeny získané hodnoty kontaktních úhlů pro PEEK po různých časech působení UV lampy (vlnová délka 254 nm) a následném roubování cysteaminu. Z tab. I je zřejmé, že smáčivost se mění výrazně s dobou ozáření, s následným roubováním cysteaminu. Tab. I též ukazuje tzv. stárnutí vzorků. Při něm dochází k postupnému stáčení vzniklých polárních skupin do povrchu materiálu a smáčivost se tak postupně mění k původním hodnotám nemodifikovaného polymeru. Tyto změny byly pozorovány i u vzorků modifikovaných jinými postupy, např. plazmatem^{2,11}. Stárnutí probíhá rozdílně v podmínkách, kdy vzorek stárne volně na vzduchu a kdy je naopak bez přítom-

Tabulka I
Hodnoty kontaktních úhlů polymerní folie PET

Vzorek ^a	Kontaktní úhel [°] folie ^b		
	čerstvé	na vzduchu	bez vzduchu
Nemodifikovaný	73,4±1,4	73,4±1,4	73,4±1,4
UV 5 min	74,3±1,5	61,6±1,5	64,5±1,1
UV 30 min	56,3±1,2	47,3±1,3	56,5±1,4
UV 60 min	50,5±1,6	38,8±1,3	47,1±1,6
UV 5 min/Cys	65,3±1,3	42,7±1,4	65,6±1,0
UV 30 min/Cys	48,6±1,4	32,8±1,2	47,2±1,3
UV 60 min/Cys	44,5±1,4	19,7±1,5	51,1±1,3

^a Vzorek nemodifikovaný, ozářený UV zářením s vlnovou délkou 254 nm po dobu 5 (UV 5 min), 30 (UV 30 min) a 60 minut (UV 60 min), a folie po ozáření a následném naroubování cysteaminu (/Cys). ^b V prvním sloupci jsou vzorky čerstvé, ve druhém sloupci zestárlé na vzduchu (na vzduchu) a ve třetím zestárlé bez přítomnosti vzduchu (bez vzduchu)

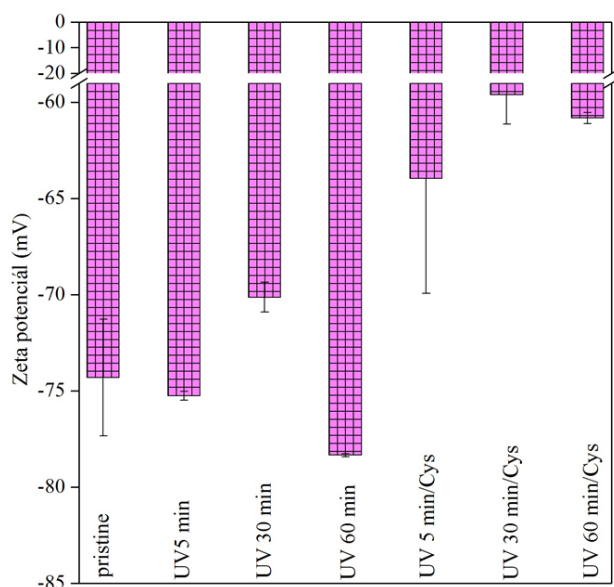


Obr. 2. Ukázky změny smáčivosti a stanovení kontaktního úhlu vzorků PET (aktivace UV zářením o vlnové délce 254 nm): a) nemodifikovaný, b) aktivovaný UV zářením po dobu 5 min, c) aktivovaný UV zářením po dobu 5 min a následným roubováním cysteaminu, d) aktivovaný UV zářením po dobu 30 min, e) aktivovaný UV zářením po dobu 30 min a následným roubováním cysteaminu, f) aktivovaný UV zářením po dobu 60 min, g) aktivovaný UV zářením po dobu 60 min a následným roubováním cysteaminu

nosti vzduchu, jak je patrné z tab. I.

Hodnoty zeta potenciálu, který nám poskytuje informaci o chemii, polaritě a náboji na povrchu, pro vzorky folie UPVC (vlnová délka UV záření 254 nm) jsou graficky znázorněny na obr. 3. Je patrné, že hodnota zeta poten-

ciálu je ovlivněna vlastnostmi povrchu polymeru, které se mění v jednotlivých krocích aktivace a modifikace. Vzniklými reaktivními místy po působení UV zářením se změnilo chemické složení a polarita vzorku. Oproti nemodifikovanému vzorku se zeta potenciál změnil k zápornějším



Obr. 3. Hodnoty zeta potenciálu pro UPVC nemodifikovaný (pristine) a po jednotlivých krocích aktivace UV zářením 254 nm po dobu 5 min (UV 5 min), 30 min (UV 30 min) a 60 min (UV 60 min) a následné chemické modifikace roubováním cysteaminu (Cys)

hodnotám po ozařování UV zářením, což je způsobeno vznikem polárních skupin, které mají záporný náboj na povrchu, zejména OH^- a COO^- . Tyto změny závisí na délce působení UV záření. Změny po 5 min působení jsou nepatrné v porovnání s nemodifikovanou folií, zatímco po 30 min se vzorek mírně hydrofilizuje (zeta potenciál je méně záporný než u nemodifikované folie), po působení UV záření po dobu 60 min má naopak vzorek výrazně zápornější zeta potenciál patrně v důsledku většího množství vznikajících funkčních skupin způsobujících záporný

náboj na povrchu, zejména OH^- a COO^- skupin. Po navázání cysteaminu se zeta potenciál posunul ke „kladnějším“ (méně záporným) hodnotám díky přítomnosti aminoskupin na povrchu⁵. Je patrné, že i toto následné roubování cysteaminu a jeho množství je závislé na předchozí době působení UV záření. Čím delší doba působení UV, tím větší změna zeta potenciálu po navázání cysteaminu, což indikuje větší množství navázaného cysteaminu.

Aktivace povrchu polymeru pomocí UV záření a tím vznik především kyslíkatých polárních skupin na povrchu, i následně úspěšné roubování cysteaminu na povrch substrátů bylo také potvrzeno metodou XPS. Koncentrace atomů na povrchu vzorků UPVC jsou zobrazeny v tab. II. Z tab. II je patrné, že množství vzniklých kyslíkatých skupin na povrchu po aktivaci UV zářením se zvyšuje s rostoucí dobou záření. Totéž platí i pro následné roubování cysteaminu. Množství navázaného cysteaminu (množství přítomných $-\text{SH}$ a $-\text{NH}_2$ skupin na povrchu) narůstá se vzrůstající dobou předchozího UV ozáření. Je zřejmé, že největší množství se naváže po předchozím působení UV záření po dobu 60 min. Tato stanovení tak potvrdila i předchozí výsledky získané goniometricky i elektrokinetickou analýzou.

Všechny získané výsledky prokázaly, že UV záření se dá použít k úspěšné aktivaci povrchů polymerů podobně, jako působení plazmatu nebo chemické postupy. Na takto aktivovaný povrch je pak možné roubovat další chemické látky.

Závěr

Povrch testovaných polymerních folií byl aktivován UV zářením o dvou různých vlnových délkách a různých dobách působení. Na takto aktivovaný povrch byl následně úspěšně roubován cysteamin. Použité analytické metody potvrdily úspěšnou aktivaci polymerních substrátů, vznik

Tabulka II

Hodnoty koncentrací (at. %) prvků C, Cl, N, O a S folie UPVC ozářené UV zářením s vlnovou délkou 254 nm stanovené XPS pod úhlem 0°

Vzorek ^a	Koncentrace [at. %]				
	C(1s)	Cl(2p)	N(1s)	O(1s)	S(2p)
Nemodifikovaný	83,3	16,7	0,0	0,0	0,0
UV 5 min	77,4	14,8	0,0	7,8	0,0
UV 30 min	74,8	17,0	0,0	8,2	0,0
UV 60 min	71,2	18,8	0,0	10,0	0,0
UV 5 min/Cys	77,7	13,2	1,0	7,5	0,6
UV 30 min/Cys	75,4	15,6	1,1	7,2	0,7
UV 60 min/Cys	71,3	17,6	1,9	7,6	1,6

^a Nemodifikovaná folie, ozářená folie po dobu 5 (UV 5 min), 30 (UV 30 min) a 60 min (UV 60 min), a po ozáření a následném naroubování cysteaminu (/Cys)

kyslíkatých polárních skupin a též následně úspěšné naroubování cysteaminu. Výsledky ukazují, že po 5 min působení UV záření dochází jen k velmi malým změnám smáčivosti, povrchové chemie i náboje, zatímco působení po dobu 30 nebo 60 min vede k významným změnám povrchových vlastností. Aktivací UV zářením vznikají na povrchu polymerních folií reaktivní místa, což způsobuje změny jejich povrchového náboje, povrchové chemie a polarity. Totéž platí i pro následné roubování cysteaminu. Jeho naroubované množství je závislé na předchozí době působení UV záření a zvyšuje se s délkou ozáření. I u takto modifikovaných vzorků dochází k jejich stárnutí, které probíhá rychleji u vzorků na vzduchu v porovnání se vzorky s omezeným přístupem vzduchu.

Práce byla realizována díky finanční podpoře projektů GAČR 13-06609S, Agentury pro zdravotnický výzkum České republiky č. 15-33018A a Interní grantové agentury Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem v ČR (SGA č. 53518 15 0008 01).

LITERATURA

- Švorčík V., Kotál V., Slepíčka P., Bláhová O., Špírková M., Sajdl P., Hnatowicz V.: Nucl. Instrum. Methods B 244, 365 (2006).
- Kotál V., Švorčík V., Slepíčka P., Bláhová O., Šutta P., Hnatowicz V.: Plasma Processes Polym. 4, 69 (2007).
- Bačáková L., Švorčík, V., v knize: *Cell Growth Processes: New Research* (Kimura D., ed.), kap. 1, 5–56, Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, USA, 2008.
- Hegemann D., Brunner H., Oehr C.: Nucl. Instrum. Methods B 208, 281 (2003).
- Kolská Z., Řezníčková A., Nagyová M., Slepíčková Kasálková N., Sajdl P., Slepíčka P., Švorčík V.: Polym. Degrad. Stabil. 101, 1 (2014).
- Lupínková S., Výborný K., Benkocká M., Kolská Z., Slepíčková Kasálková N., Švorčík V.: Chem. Listy 108, s237 (2014).
- Guruvenket S., Rao. G. M., Komath M., Raichur A. M.: Appl. Surf. Sci. 236, 278 (2004).
- Kraus E., Orf L., Baudrit B., Heydemeyer P., Bastian M., Bonenberger R., Starostina I., Stoyanov O.: Appl. Surf. Sci. 371, 365 (2016).
- Sarra-Bournet C., Turgeon S., Mantovani D., Laroche G.: Plasma Processes Polym. 3, 506 (2006).
- Chan C. M., Ko T. M., Hiraoka H.: Surf. Sci. Rep. 24, 3 (1996).
- Slepíčka P., Trostová S., Kasálková Slepíčková N., Kolská Z., Sajdl P., Švorčík V.: Plasma Processes Polym. 9, 197 (2012).
- Goddard J. M., Hotchkis, J. H.: Prog. Polym. Sci. 32, 698 (2007).
- Shin J., Liu X., Chikthimmah N., Lee Y. S.: Appl. Surf. Sci. 386, 276 (2016).
- Lupínková S., Benkocká M., Braborec J., Matoušek J., Kolařová K., Londesborough M. G. S., Kolská Z.: Czech. Chem. Soc. Symp. Ser. 14, 19 (2016).
- Benkocká M., Knapová T., Braborec J., Matoušek J., Černá H., Londesborough M. G. S., Švorčík V., Kolská Z.: Chem. Listy 109, 960 (2015).
- Razavizadeh M., Jamshidi M.: Appl. Surf. Sci. 379, 114 (2016).
- Kolská Z., Benkocká M., Knapová T., Slepíčková Kasálková N., Kolařová K., Slepíčka P., Švorčík V.: Manufact. Technol. 16, 949 (2016).
- Kordoghli B., Khiari R., Mhenni M. F., Sakli F., Belgacem M. H.: Appl. Surf. Sci. 258, 9737 (2012).
- Kordoghli B., Khiari R., Dhaouadi H., Belgacem M. H., Mhenni M. F., Sakli F.: Colloids Surf., A 441, 606 (2014).
- Tiznado-Orozco G. E., Reyes-Gasga J., Elefterie F., Beyens C., Maschke U., Brès E. F.: Mater. Sci. Eng., C 57, 133 (2015).
- Švorčík V., Kolská Z., Luxbacher T., Mistrík J.: Mater. Lett. 64, 611 (2010).

V. Neubertová, T. Knapová, M. Kormunda, and Z. Kolská (Material Centre in Ústí nad Labem and Department of Physics, Faculty of Science, J. E. Purkyně University in Ústí nad Labem, Ústí nad Labem): **Modification of Polymer Foils by UV Radiation and Chemical Grafting**

This work deals with the surface properties of several polymer foils and their changes before and after UV irradiation and subsequent grafting with cysteamine. The surface wettability was determined by goniometry from static contact angle measurement. Surface chemistry, polarity and charge were studied by the electrokinetic analysis. Chemical composition of surface was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy. All of the employed methods confirmed a successful surface activation by UV radiation and chemical modification by cysteamine grafting. These changes depend strongly on exposure time of UV radiation.

Keywords: polymers, surface properties, UV radiation, contact angle, zeta potential, XPS, ageing