

Особенности первичной функционализации и анализа поверхности ПЭТФ нанопористых трековых мембран

Направленная модификация полимерных трековых мембран открывает обширные возможности для разработки мембранных фильтров с улучшенными характеристиками, стимул-чувствительных мембран и элементов наносенсорики на их основе. Эффективность проведения химических трансформаций с концевыми функциональными группами напрямую зависит от полноты стадии первичной функционализации ПЭТФ. В работе проведен критический анализ условий окисления и методов анализа поверхности полиэтилентерфталат (ПЭТФ) трековой мембраны (ТМ) и приводятся экспериментальные данные процесса получения COOH -насыщенных ПЭТФ ТМ. Рассматривается изменение количественных характеристик исходных и модифицированных мембран.

Ключевые слова: трековые мембраны, химическая модификация, индекс карбоксильных групп, ИК-, УФ-спектроскопия.

Введение

Полиэтилентерфталат (ПЭТФ) – полимерная пленка является одним из наиболее используемых и востребованных материалов в производстве ядерных трековых мембран (ТМ). Относительная дешевизна лавсана в сочетании с физико-химическими свойствами, обеспечили трековым мембранам на его основе широкое прикладное применение. К неоспоримым преимуществам ПЭТФ можно отнести механическую прочность, твердость, усталостную прочность при повышенной температуре, высокую температуру стеклования. Несмотря на невысокую адгезию, плохую смачиваемость и низкую биосовместимость, данный полимер является идеальным стартовым материалом для проведения дальнейшей функционализации поверхности [1].

Химическое травление ТМ облученной ускоренными тяжелыми ионами инертных газов (Ar, Kr, Xe и т.д.) в некоторой степени может рассматриваться в качестве стадии пре-функционализации поверхности трековых мембран.

Щелочной гидролиз ПЭТФ ТМ в зависимости от условий постхимической обработки образцов может реализоваться в двух направлениях [2]:

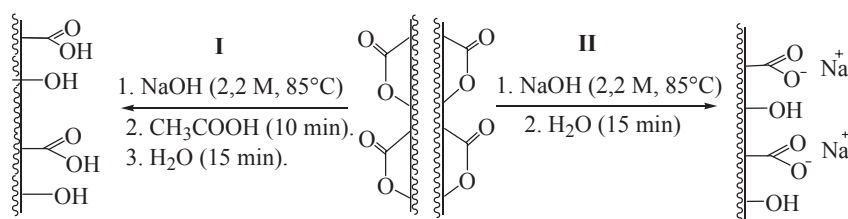


Рисунок 1 – Образование COO^-Na^+ (I) и COOH (II) форм поверхности ПЭТФ пленки в результате реакции щелочного гидролиза

При реализации первого направления происходит электростатическое взаимодействие между катионами щелочных агентов и COO^- карбоксилат-анионами на поверхности и в треках ПЭТФ. Нейтрализация избытка щелочи путем промывания образцов ПЭТФ в растворе уксусной кислоты обеспечивает протонирование карбоксилат-ионов с образованием карбоксильных групп на поверхности и в треках полимера (направление II).

Однако, необходимо учитывать тот факт, что реализация ковалентной прививки путем конденсации возможно в случае наличия как карбоксильных, так и гидроксильных функциональных групп [3,4]. Тогда перед исследователем встает вопрос: какая из функциональных групп может быть более эффективна для последующих трансформаций?

Кислотно-функционализированная поверхность ПЭТФ может быть достаточно легко получена путем селективного окисления ОН-группы в СООН. Гидрокси-насыщенная поверхность ПЭТФ может быть получена при селективном восстановлении карбоксильных групп или через трансэтерификацию с двуатомными спиртами, например, с этиленгликолем [5]. Обширные результаты исследований реакции окисления ПЭТФ ТМ представлены в работе [6]: приводятся данные об использовании нижеприведенных систем окислителей ПЭТФ: окись хрома (VI) в ледяной уксусной кислоте, разбавленная серная кислота в ацетоне, пиридинум дихромат в среде диметилформамида, перманганат калия в разбавленном растворе серной кислоты, водные растворы трихлоруксусной и трифторуксусной кислот. Показано, что максимальная конвертация $\text{OH}^- \rightarrow \text{COOH}$ может быть достигнута при использовании 5% раствора KMnO_4 в 1,25 N H_2SO_4 . Схематично реакцию окисления ПЭТФ можно представить следующим образом (рисунок 2).

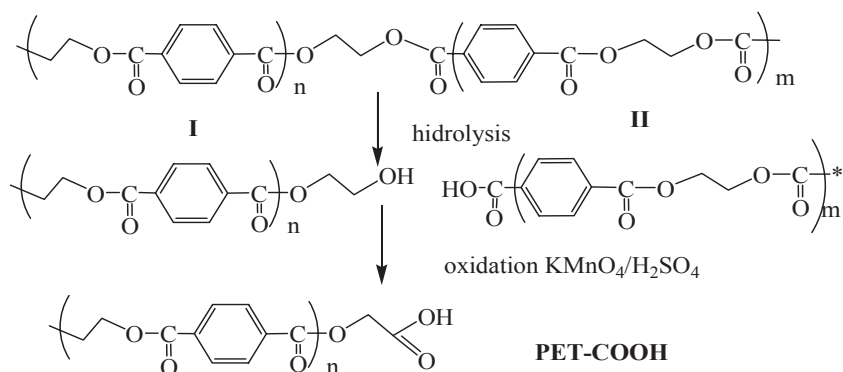


Рисунок 2 – Окисление форм (I) и (2) ПЭТФ ТМ с образованием СООН-насыщенной поверхности

Об эффективности (полноте) протекания процесса окисления судят по изменению концентрации поверхностных кислородсодержащих ОН/СООН-групп. Среди множества предлагаемых в литературе количественных методик хотелось бы выделить общих групп: титрометрические, спектральные методы (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия), метод рентгеновской фотоэлектронной микроскопии.

В основе фотометрических методов определение концевых гидроксильных групп в составе сложных полиэфиров основано на реакции гидроксильной группы с активным диалортриазинным красителем в щелочной среде с последующим изменением интенсивности поглощения избыточного красителя при 596 нм [7]. Концентрацию СООН-групп определяют при помощи красителя толуидинового синего-О (ТВО), который окрашивает депротонированные кислотные остатки на поверхности за счет ионного взаимодействия [8]. Калибровочную кривую строят по уксусной кислоте при 633 нм, СООН-группы определяют из расчета, что 1 моль ТВО взаимодействует с 1 молем карбоксильных групп поверхности пленки. Метиленовый синий в буферном растворе Бриттона-Робинсона (рН 7,1-7,4) образует окрашенное соединение с карбоксильными группами на поверхности полимера; фотометрический анализ в работе [8] проводили при 650 нм.

Весьма информативным экспериментальным методом является рентгеновская фотоэлектронная дифракция XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Химический состав поверхности ПЭТФ ТМ может быть определен из площади пиков на спектрах с последующей конвертацией соотношений атомных концентраций [9], из которых определяют атомные фракции элементов за исключением водорода мономерной единицы ПЭТФ.

Также плотность функциональных групп может быть определена по количеству вводимых в концевые ОН и СООН-группы заместителей. Распространена методика использования селективных реагентов, содержащих элементы-метки, которых нет в структуре исследуемого полимера и имеющих выраженную высокую интенсивность фотоэлектронных линий.

В работе [10] предложен оригинальный метод двойной метки: использование (L)-[4,5- ^3H]-N-(трифторэтил)лизнамида позволяет исследовать поверхность ПЭТФ пленки микропористых мембран методом жидкостной сцинтилляции (LSC) и фотоэлектронной дифракции (XPS), причем данная комплексная техника анализа позволяет с высокой степенью достоверности качественно и количественно охарактеризовать поверхность полимерной мембраны.

Значение индекса концевых карбоксильных групп может быть определено при помощи ИК-Фурье спектроскопии как соотношение пика наибольшей О-Н связи в СООН-группе при 3290 см^{-1} к

площади пика сравнения при 2970 см^{-1} . При этом необходимо учитывать, что интенсивность полосы поглощения зависит от площади образца, угла контакта анализируемого образца с прибором и эффективной толщины проникновения ИК-пучка [11].

Образование флуоресцентно-активных соединений ($\lambda_{\text{сх}}=594$, $\lambda_{\text{ст}}=620$) окисленной ПЭТФ с тионин ацетатом также является одним из экспресс-методов количественной оценки степени конверсии COOH-групп на поверхности полимерной пленки [12].

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о высоком интересе к качественным и количественным параметрам процесса первичной функционализации поверхности пленочных материалов на основе ПЭТФ, широкий спектр используемых приемов и методов позволяет проводить их адаптацию к имеющимся в резерве исследовательской лаборатории условиям.

Экспериментальная часть

Нами проведены исследования особенностей процесса окисления ПЭТФ ТМ (Hostaphan® RNK-23,0). Образцы ПЭТФ пленок облучали ионами $^{84}\text{Kr}^{15+}$ (энергия 1,75 МэВ/нуклон) на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 АФ ИЯФ НЯЦ РК. Флюенс ионов соответствовал плотности треков $1,0 \cdot 10^6$ пор/ см^2 . После облучения образцы хранились на воздухе при комнатной температуре. Предварительную сенсibilизацию и химическое травление образцов выполняли по стандартной методике, условия которой приведены на рисунке 1. Диаметр пор по данным экструзионной порометрии составил 389 ± 14 нм.

Для окисления образцов ТМ в интервале 10-180 минут использовали систему $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ при условиях, описанных в работе [12]. Содержание COOH групп на поверхности ТМ определяли по реакции с метиленовым синим [8] при длине волны 662 нм, что соответствует максимуму поглощения указанного красителя. Калибровочную кривую строили в диапазоне концентраций 0,1-10,0 мкмоль/л, по уравнению $y=0,0537x - 0,0033$ ($R^2=0,9977$) определяли содержание COOH-групп на образце размером 1×1 см. ИК-спектры регистрировали Фурье-спектрометром Perkin-Elmer Spectrum BX-II, обработку полученных данных выполняли в программе Spekwin-32.

Результаты и их обсуждение

Анализ ИК-Фурье спектров ПЭТФ дает двойственную информацию: во-первых, каждое положение пика имеет фундаментальное значение для установления молекулярной структуры ИК-активного материала, любое изменение в положении пика в спектре непосредственно относится к изменению прочности или угла связи в молекуле. В сложной полимерной структуре ПЭТ особенно информативным являются $=\text{CO}$, $-\text{CHO}$, $-\text{OH}$ функциональные группы, и т.д.) материала. Во-вторых, изменение интенсивности пиков в ИК-спектре коррелирует с долей данной функциональные группы в исследуемом материале.

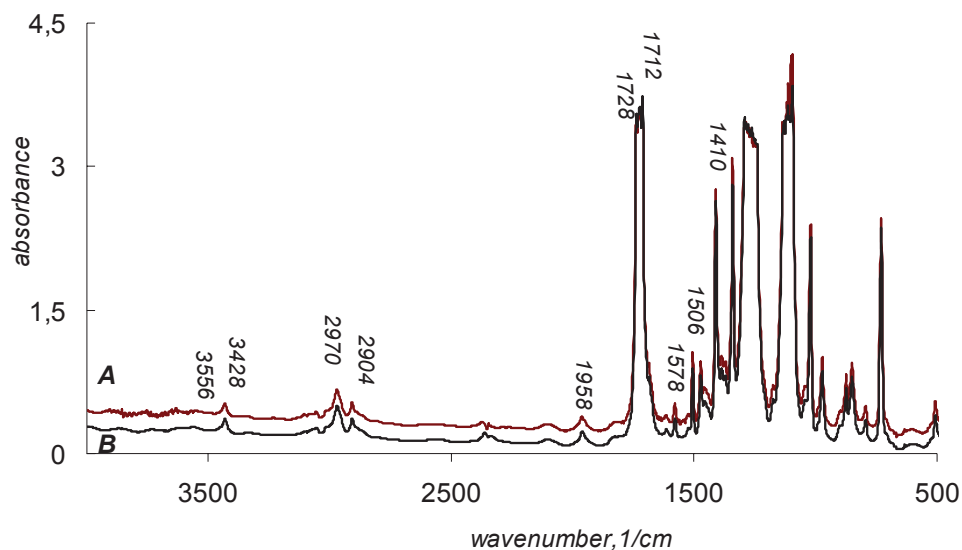


Рисунок 3 – ИК-спектры исследуемых ПЭТФ ТМ: образца исходной пленки (А) и после воздействия окислителей (В)

На ИК-спектре исходной ПЭТФ (рисунок 3А), имеются полосы поглощения характерные для C=O группы (1720 см^{-1}), бензольных циклов ($1578, 1506\text{ см}^{-1}$) метиленовых групп ($2960, 2880, 1440\text{ см}^{-1}$), валентное колебание –C–O– связи сложноэфирных групп (1263 см^{-1}). Имеются полосы поглощения гидроксильных групп (3432 см^{-1}), метиленовых групп (2970 см^{-1}), карбонильных, сложноэфирных групп ($1713, 1292\text{ см}^{-1}$).

Главное отличие между спектрами окисленной и исходной ТМ связано с отношением полос поглощения при $1728\text{ (} \nu\text{ C=O)}$ и $1410\text{ (} \nu\text{ C–H, аромат.) см}^{-1}$. В соответствии с [11] были рассчитаны индексы функциональных групп COOH и OH (Таблица 1) для окисленных образцов ПЭТФ ТМ. Также приводятся значения концентрации карбоксильных групп на единицу площади ПЭТФ ТМ.

Таблица 1 – Изменение содержания концевых кислородсодержащих групп ПЭТФ ТМ

Образец	[COOH], $\mu\text{M}/\text{см}^2$	Индекс COOH		Индекс OH
		(A_{3290}/A_{2970})	$(A_{3545}/A_{3545}+A_{3430})$	$(A_{1728}/A_{1728}+A_{1712})$
Р ТМ ¹	–	0,144	0,489	0,339
ТМ ²	$0,356\pm 0,08$	0,402	0,492	0,453
30	$1,442\pm 0,049$	0,404	0,487	0,427
90	$1,422\pm 0,03$	0,393	0,491	0,429
120	$1,536\pm 0,1$	0,410	0,494	0,432
150	$1,525\pm 0,04$	0,409	0,485	0,433
180	$1,459\pm 0,05$	0,402	0,477	0,430

Примечание: 1- Радиационно-модифицированный образец ПЭТФ до химического травления; 2- Образец ПЭТФ ТМ после химического травления.

Как видно из представленных данных, значительное увеличение числа карбоксильных групп наблюдается уже после 30 минут окисления, увеличение продолжительности реакции не имеет существенного влияния на эффективность окисления, кроме того, по результатам сканирования поверхности образцов на атомно-силовом микроскопе видно, что длительное воздействие агрессивных сред имеет негативное влияние на морфологию поверхности пленки (рисунок 4).

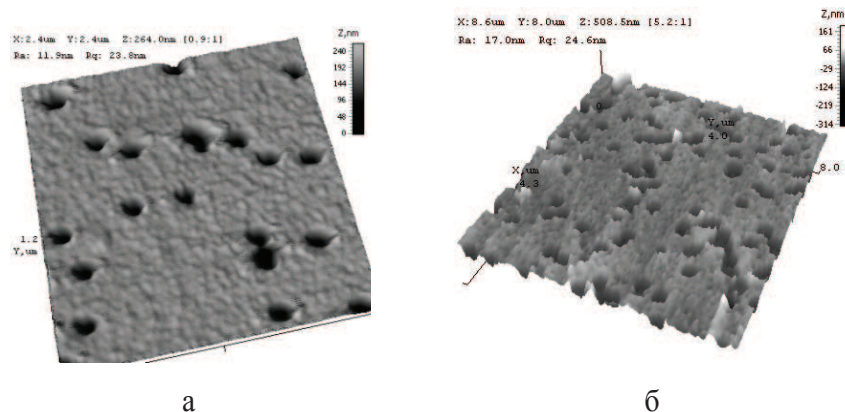


Рисунок 4 – Микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ (а) и после ее обработки окислителем в течение 150 минут (б)

Исследования выполнены в рамках подпроекта «Создание фильтрационных материалов и металлических наноструктур на основе трековых мембран», финансируемого в рамках Проекта Коммерциализации Технологий, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан.

Литература

- 1 Chen W., McCarthy T.J. Chemical surface modification of PET // *Macromolecules*. – 1998. – Vol.31. – P. 3648–3655.
- 2 Roux S. Surface-Initiated polymerization from PET // *J. of polymer science*. – 2003. – Vol.41. – P. 1347–1359.
- 3 Dauginet L., Duwez A.-S., Legras R., Demoustier–Champagne S. Surface modification of polycarbonate and poly(ethyleneterephthalate) films and membranes by polyelectrolyte deposition // *Langmuir*. – 2001. – Vol.17. – P. 3952–3957.

- 4 Mougnot P., Marchand-Brynaert J. Reactivity assays of surface hydroxyl chain-ends of poly(ethylene terephthalate) (PET) film and membrane using original 3H- and fluorine labelled derivatization reagents // *Macromolecules*. – 1996. – Vol.29. – P. 3552–3559.
- 5 Papra A., Hicke H.-G., Paul D. Synthesis of peptides onto the surface of PET particle track membranes // *J. of applied polymer science*. – 1999. – Vol.74. – P. 1669–1674.
- 6 Marchand-Brynaert J., Deldime M., Dupont I., Dewez J.-L., Schneider Y.-J. Surface functionalization of PET film and membrane by controlled wet chemistry: chemical characterization of carboxylated surfaces // *J. of colloid and interface science*. – 1995. – Vol.173. – P. 236–244.
- 7 Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А, Анализ конденсированных полимеров. – Москва: Химия, 1984. – 296 с.
- 8 Tiraferri A., Elimelech M. Direct quantification of negatively charged functional groups on membrane surface // *J. of membrane science*. – 2012. – Vol.389. – P. 499–508.
- 9 Mougnot P., Koch M., Dupont I. Surface functionalization of polyethylene terephthalate film and membranes by controlled wet chemistry // *Journal of colloid and interface science*. – 1996. – Vol.177. – P. 162–170.
- 10 Deldime M., Dewez J. Reactivity assay of surface carboxyl chain-ends of PET film and track-etched microporous membranes using fluorine labelled- and/or 3H-labelled derivatization reagents: tandem analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and liquid scintillation counting (LSC) // *Applied surface science*. – 1995. – Vol.90. – P. 1–14.
- 11 Prasad S.G., De A., De U. Structural and Optical Investigations of Radiation Damage in Transparent PET Polymer Films. // *International Journal of Spectroscopy*. – 2011. – Article ID 810936.
- 12 Geismann C., Ulbricht M. Photoreactive functionalization of PET track-etched pore surface with "smart" polymer systems // *Macromolecular chemistry and physics*. – 2005. – Vol.206. – P. 268–281.

А.Ю. Антонов, А.А. Машенцева, Е.Г. Горин

ПЭТФ наноқуысты тректі мембраналарының алғашқы функционализациясының және бетті талдау ерекшеліктері

Полимерлі тректі мембраналардың бағытталған модификациясы қасиеттері жақсартылған мембраналық фильтрлер, жігер-сезгіз мембраналар және олардың негізінде наносенсорика элементтерін жасау үшін жаңа мүмкіндіктер ашады. Химиялық өзгертүүлдердің соңғы функционалды топтармен өткізу жетістігі ПЭТФ функционализациясының алғашқы кезеңінің толықтығына тікелей байланысты. Жұмыста тотығудың шарттарына және ПЭТФ ТМ беттерін талдау әдістеріне кризистік талдау жүргізілген, сонымен қатар СООН-қаныққан ПЭТФ ТМ алу процесінің эксперименталды деректері келтірілген. Бастапқы және модификацияланған мембраналардың сандық сипаттамаларының өзгерісі қаралады.

Кілттік сөздер: тректі мембраналар, химиялық түрлендіру, карбоксилді топтардың индексі, ИҚ-, УК-спектроскопия

A.You. Antonov, A.A. Mashentseva, E.G. Gorin

Features of the primary functionalization and surface analysis of nanoporous PET track-etched membranes

Targeted modification of polymer track membranes offers the great opportunities for the development of membrane filters with improved characteristics, stimuli-responsible membranes and sensors. The effectiveness of chemical transformations with terminal functional groups depends on the completeness of the primary step i.e. oxidation of PET. In the paper, a review analysis of the oxidation reaction conditions and methods of surface PET TM analysis as well as experimental data of this reaction are studied. The shifting properties of the parent and modified membranes were demonstrated.

Keywords: track membrane, chemical functionalization, carboxyl group indexes, IR-, UV-spectroscopy.