

CHEMICKY AKTIVOVANÉ A ROUBOVANÉ SUBSTRÁTY A JEJICH ANALÝZA

**MONIKA BENKOCKÁ^a, TEREZA KNAPOVÁ^a,
JAKUB BRABOREC^{a,b}, JINDŘICH MATOUŠEK^a,
HANA ČERNÁ^a, MICHAEL G. S.
LONDESBOROUGH^b, VÁCLAV ŠVORČÍK^c
a ZDEŇKA KOLSKÁ^a**

^a Ústecké materiálové centrum a katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, České Mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem, ^b Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Oddělení syntéz, 250 68 Husinec-Řež, ^c Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
BenkockaMonika@seznam.cz

Došlo 22.6.15, přijato 27.10.15.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: aktivace povrchů, piranha roztoky, roubování povrchů, povrchové vlastnosti, fluorescence, elektrokinetická analýza, goniometrie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Úvod

Mnohé, ať již přírodní či syntetické, materiály hrají díky svým vlastnostem významnou roli v různých oblastech našeho života. Jejich povrchové vlastnosti však často limitují jejich případné další aplikace. Proto se povrchy substrátů záměrně modifikují. Nejprve je většinou nutná tzv. aktivace povrchu. Ta se provádí různými fyzikálními či chemickými postupy, např. působením plazmatu, laseru, či leptacích (tzv. Piranha) roztoků^{1–7}. Na takto aktivovaný povrch pak mohou být navázány různé chemické látky. Toho se využívá např. při vývoji nových materiálů pro elektroniku, optiku, biomedicínu, kde tyto postupy modifikace vedou ke změně cytokompatibilitě povrchu materiálů^{5,9–11}.

V této práci byly studovány povrchové vlastnosti různých substrátů, polymerů, skla a zástupců silikátů s cílem získat informace o vhodných postupech chemické modifikace. Vlastnosti testovaných substrátů byly sledovány před a po aktivaci v Piranha roztocích (u polymerů a skla) a následném navázání testovaných chemických sloučenin. Povrchové prvkové složení bylo stanoveno rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií, povrchová chemie a polarita elektrokinetickou analýzou, smáčivost povrchu stanovením kontaktního úhlu goniometricky, fluorescence měřením fluorescenčních emisních spekter.

Experimentální část

Materiál

Jako testované substráty byly použity: (i) polymerní folie (kyselina poly-L-mléčná, PLLA, tloušťka 50 µm, polyethylentereftalát, PET, tloušťka 50 µm, polystyren, PS, 30 µm, a polytetrafluorethylen, PTFE, tloušťka 50 µm, vše od GoodFellow, UK; vysokohustotní polyethylen, HDPE, tloušťka 50 µm, Granitol Ltd., CR.); z polymerů byl dále testován ještě polystyren, PS, ve formě kuliček, CAS 9003-53-6, Sigma-Aldrich; (ii) mikroskopická skla (Deckglaser, VWR, Německo); jako zástupce silikátů byly testovány bentonit a montmorilonit (Mt).

Pro aktivaci povrchů polymerů a skla byly použity Piranha roztoky o složení kyselina/peroxid vodíku v poměru 3:1 (cit.^{6,7}). Testovány byly kyseliny: dusičná (HNO₃, 65%, čistá, Penta, s.r.o., Praha); sírová (H₂SO₄, 96%), o-fosforečná (H₃PO₄, 85%, p. a.), chlorovodíková (HCl, 37%, p. p., dýmavá) a peroxid vodíku (H₂O₂, 30%, p. a., nestabiliz.), vše od Lach:NER, s.r.o. Neratovice.

Na aktivovaný povrch byly následně roubovány: (i) cysteamin, CYS, (HS(CH₂)₂NH₂, 98%, Sigma-Aldrich), (ii) ethylendiamin, ED, (NH₂(CH₂)₂NH₂, MERCK spol. s r.o.), (iii) chitosan, CHI, (85% deacetylated powder, Alfa Aesar) a následně sloučeniny boru, (i) vysoce fluorescentní *anti*-B₁₈H₂₂ (B1) syntetizovaný dle postupu^{12,13} a jeho derivát (ii) 4,4'-(SH)₂-*anti*-B₁₈H₂₀ (B2) syntetizovaný dle postupu¹⁴.

Modifikace povrchů

Sklička a polymerní folie byly aktivovány při laboratorní teplotě po dobu jedné hodiny v daném roztoku Piranha (vyjma PLLA, kde díky rozpustnosti tohoto polymeru v Piranha roztocích byla aktivace zkrácena na 15 min). Po vyjmutí z roztoku Piranha byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou, osušeny a vloženy do vodného roztoku aminosloučeniny (10 hm.%), (i) CYS, (ii) ED či (iii) CHI na dobu 24 h. Poté byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou, osušeny a vloženy do jednoho z roztoků výše uvedených roztoků boranů v dichlorethanu na dobu 24 h (vyjma folií PLLA a PS).

Modifikace Mt a bentonitu probíhala bez předchozí aktivace povrchu. Ta není nutná díky vrstevnaté struktuře silikátů a jejich chemické struktuře, která nabízí mnoho aktivních míst k následnému navázání jiných látek^{15,16}. 500 mg CYS rozpuštěného v 10 ml destilované vody bylo přidáno k 1 g Mt, resp. bentonitu. Tato směs byla 5 h míchána, poté filtrována, 3× propláchnuta destilovanou vodou a sušena do konstantní hmotnosti. Poté bylo přidáno 15 ml čerstvě destilovaného dichlorethanu (DE) a 1,1 mmol, resp. 0,2 mmol pevných sloučenin boru B1 nebo B2. Směs byla míchána po dobu 2 h, filtrována, promyta studeným DE. Vzorky byly sušeny do konstantní hmotnosti ve vakuu při 35 °C (cit.¹⁷).

Použité analytické metody

K charakterizaci připravených vzorků byly použity elektrokinetická analýza (EA), rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), goniometrie (vyjma silikátů) a fluorescenční spektroskopie.

Elektrokinetická analýza (EA, stanovení zeta potenciálu) byla provedena na planárních vzorcích (polymerní folie a sklo) na přístroji SurPass, Anton Paar, Rakousko, pomocí cely s nastavitelnou šěrbinou¹⁸, u kuliček PS (0,5 g) pomocí cylindrické cely. V obou případech stanovení proběhlo při pokojové teplotě, atmosférickém tlaku, konstantním pH 6,5 a ve vodném roztoku KCl ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$). U silikátů byla použita metoda dynamického rozptylu laserového paprsku (DLS, Zetasizer ZS90, Malvern software Ver. 6,32)^{17,19}. 0,01 g testovaného prášku bylo dispergováno ve 4 ml vodného roztoku KCl ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$).

Povrchová prvková analýza vzorků byla provedena metodou XPS. Spektra byla měřena pomocí hemisférického analyzátoru Phoibos 100 (fy Specs) v modu FAT za použití Al anody s energií fotonů 1486,6 eV. Kvantifikace byly provedeny ze spekter jednotlivých spektrálních čar (krok 0,1 eV, šířka spektrálního okna (pass energy) 40 eV, 5 scanů) programem CasaXPS.

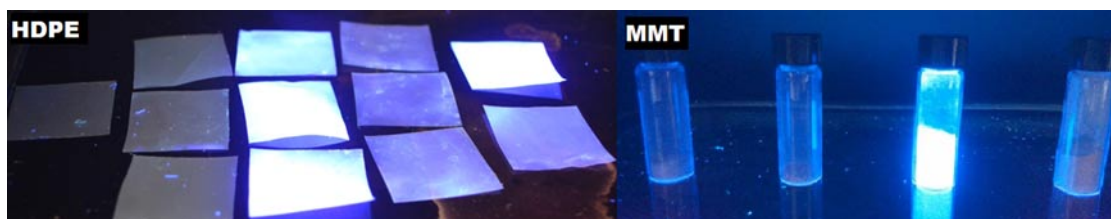
Smáčivost povrchu byla určena stanovením kontaktního úhlu destilované vody (8,0 μl) při laboratorní teplotě za použití systému SEE (surface energy evolution system)¹⁰.

Fluorescenční emisní spektra všech vzorků byla stanovena na spektrofluorimetru Fluoromax-4 (Horiba Scientific).

Výsledky a diskuse

Uvedené analýzy potvrdily (i) aktivaci studovaných povrchů (polymerů a skla), (ii) úspěšné navázání aminosloučenin a (iii) úspěšné naroubování obou testovaných boranů. Níže jsou uvedeny pouze vybrané výsledky pro jednotlivé studované substráty. Boranové sloučeniny vykazují luminiscenční a fotofyzikální vlastnosti^{14,20}. Na obr. 1 je patrné, že výsledné nanokompozitní materiály vykazují po navázání těchto boranových sloučenin také luminiscenční vlastnosti.

EA testovaných substrátů prokázala úspěšnou aktivaci povrchů (polymerů, skla) i následné chemické navázání testovaných sloučenin na všechny substráty. Hodnoty zeta potenciálu měly u všech testovaných substrátů podobné průběhy po jednotlivých krocích aktivace i následné chemické modifikace, jak je ukázáno na obr. 2 pro sklo (vlevo, aktivace Piranha roztokem z H_2SO_4) a HDPE (vpravo, po aktivaci Piranha roztokem z HCl). Působením Piranha roztoků vznikají na povrchu reaktivní místa^{6,7}, díky tomu dochází ke změnám chemického složení, polaritě povrchu a tím zeta potenciálu. Po navázání testovaných aminosloučenin získává povrch „pozitivnější“ náboj a tím se mění zeta potenciál ke kladnějším hodnotám. Tyto změn-

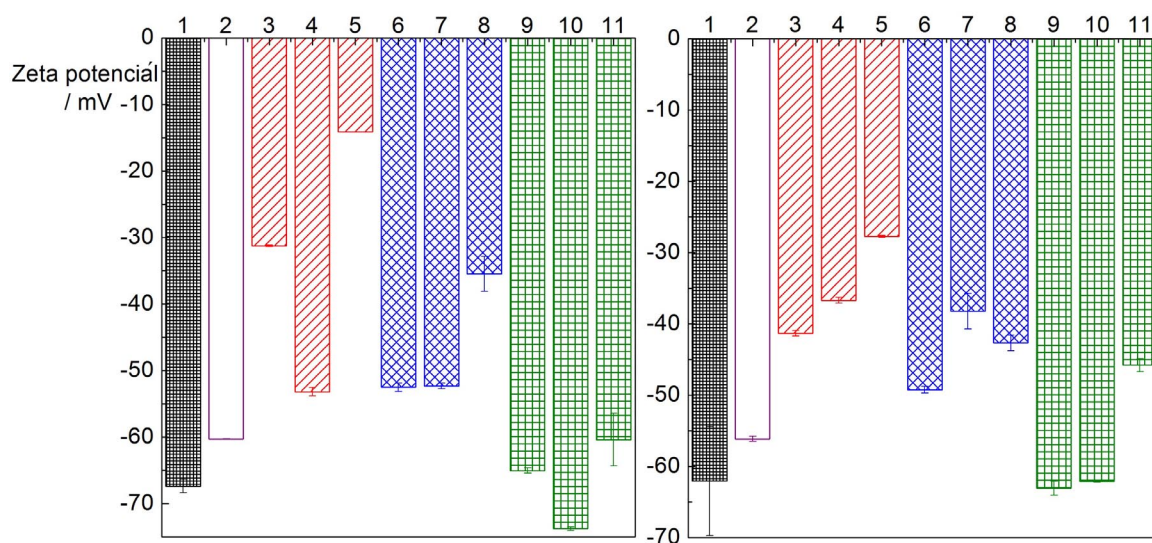


Obr. 1. Vybrané vzorky pod UV lampou ($\lambda = 356 \text{ nm}$). Vlevo: HDPE (nemodifikovaný, 1. sloupec), modifikovaný aminosloučeninami (2. sl.), následně roubovaný $\text{anti-B}_{18}\text{H}_{22}$ (3. sl.) nebo $4,4'-(\text{SH})_2\text{-anti-B}_{18}\text{H}_{20}$ (4. sl.) a HDPE pouze v Piranha roztocích a následně roubovaná oběma boranovými sloučeninami (5. sl.). Vpravo: nemodifikovaný montmorilonit (Mt), Mt roubovaný cysteaminem (CYS); Mt roubovaný CYS a následně $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$; Mt roubovaný CYS a následně $\text{B}_{18}\text{H}_{20}(\text{SH})_2$

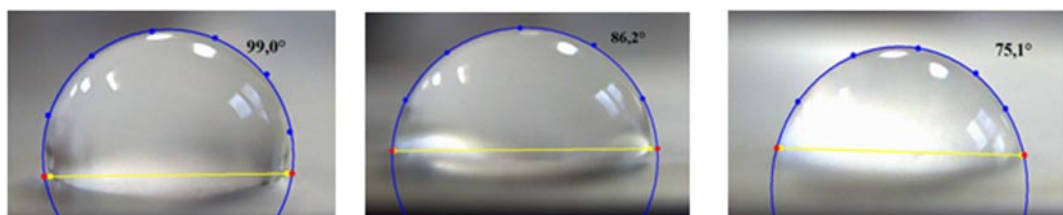
Tabulka I

XPS analýza koncentrace prvků v at.% na povrchu PTFE nemodifikovaného, aktivovaného Piranha roztokem (Piranha), roubovaným v roztoku chitosanu (CHI) a následně $\text{anti-B}_{18}\text{H}_{22}$ (B1) a $4,4'-(\text{SH})_2\text{-anti-B}_{18}\text{H}_{20}$ (B2)

Vzorek	C (1s)	O (1s)	F (1s)	N (1s)	B (1s)	S (2p)
Nemodifikovaný	32,6	–	67,4	–	–	–
Piranha	32,4	–	67,7	–	–	–
Piranha + CHI	36,4	0,8	62,6	0,2	–	–
Piranha + B1	35,8	0,7	63,6	–	–	–
Piranha + B2	38,8	0,7	58,4	–	1,7	0,3
Piranha + CHI + B1	33,6	2,0	61,9	1,0	1,6	–
Piranha + CHI + B2	38,6	1,6	52,9	0,2	5,4	1,4



Obr. 2. **Hodnoty zeta potenciálu** pro sklo (vlevo) a HDPE (vpravo). Vzorek 1: nemodifikovaný povrch; 2: aktivovaný roztokem Piranha; 3 až 5: roubovaný v roztocích cysteaminu (CYS, 3), ethylendiaminu (ED, 4) a chitosanu (CHI, 5); 6 až 8: následně roubovaný $B_{18}H_{22}$ po CYS (6), ED (7) a CHI (8); 9 až 11: následně roubovaný $B_{18}H_{20}(SH)_2$ po CYS (9), ED (10) a CHI (11)



Obr. 3. **Kontaktní úhel** nemodifikovaného HDPE (vlevo), HDPE po aktivaci Piranha roztokem (střed) a HDPE po aktivaci roztokem Piranha, roubování chitosanem a $B_{18}H_{20}(SH)_2$ (vpravo)

ny jsou rozdílné u jednotlivých testovaných povrchů díky rozdílné preferenci roubování aminosloučenin k povrchu, která byla sledována již dříve u polymerů aktivovaných plazmatem^{9,10}. Naopak po roubování boranů, které vykazují záporný náboj, se zeta potenciál posouvá k zápornějším hodnotám. Výraznější je posun u thiolovaného B2 díky přítomnosti $-SH$ skupin, které přispívají k záporně nabitému povrchu¹⁸.

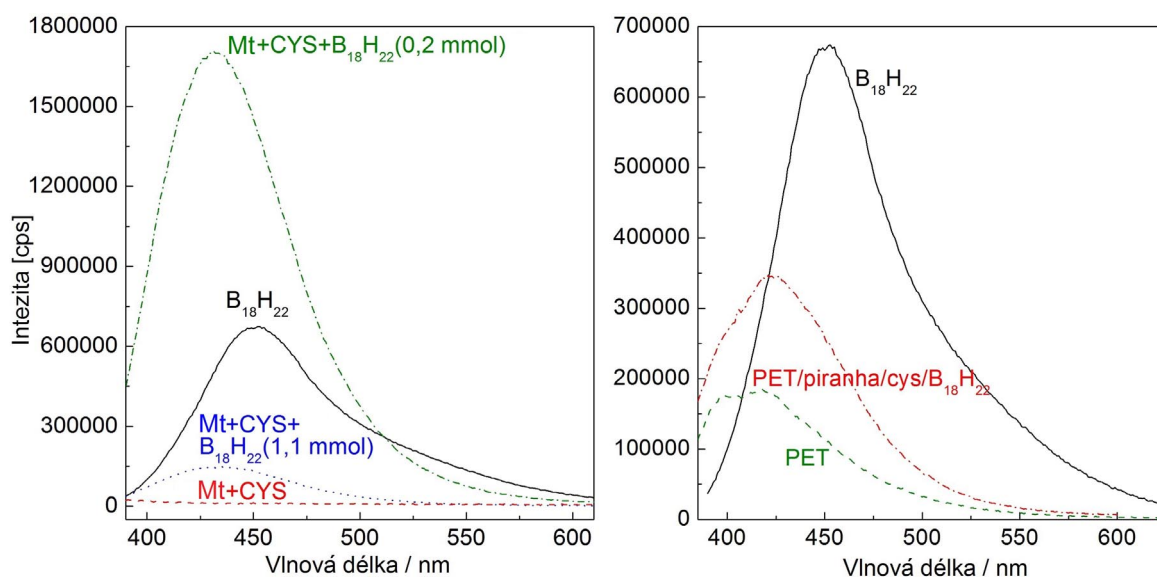
Tyto výsledky byly následně potvrzeny stanovením prvkového složení povrchu metodou XPS. Příklad získaných výsledků pro PTFE aktivovaný Piranha roztokem s H_2SO_4 , roubovaný CHI a následně oběma borany, jsou uvedené v tab. I. Jak je patrné, aktivace povrchu Piranha roztokem není metodou XPS zachytitelná díky velmi malému obsahu kyslíkatých skupin po aktivaci na povrchu. Avšak roubování aminosloučenin se již projeví přítomností N skupin. Úspěšnost naroubování boranů je prezentována přítomností B na povrchu, u thiolovaného B2 též doprovázeno výskytem S. Zajímavé je rozdílné chování obou

boranů při roubování přímo na povrch aktivovaný roztokem Piranha. Zatímco B1 (tab. I, Piranha + B1) se neváže, B2 ano (tab. I, Piranha + B2), i když v menší míře než na povrch aktivovaný a roubovaný CHI (tab. I, Piranha + CHI + B2).

Na obr. 3 jsou patrné změny smáčivosti HDPE po aktivaci Piranha roztokem (uprostřed) a po aktivaci Piranha roztokem, roubovaném CHI s následným navázáním B2 (vpravo) v porovnání s nemodifikovaným HDPE.

Jak je z prezentovaných výsledků patrné, zatímco aktivace povrchů Piranha roztokem není sice stanovitelná metodou XPS, EA i goniometrie dokazují úspěšnou aktivaci povrchů.

Fluorescence povrchu po navázání vysoce fluorescenčního boranu B1 byla na jednotlivých površích stanovena měřením fluorescenčních emisních spekter. Na obr. 4 jsou ukázky fluorescenčních emisních spekter Mt (vlevo) a PET (vpravo) modifikovaných CYS a následně B1. Opět je patrné úspěšné navázání boranů na substráty.



Obr. 4. **Fluorescenční optická emisní spektra:** VLEVO: motmorilonitu (Mt) modifikovaného cysteaminem, CYS (červená čárkovaná), Mt modifikovaného CYS a následně $B_{18}H_{22}$ (v množství 1,1 mmol – modrá tečkovaná a 0,2 mmol – zelená čárkovaná-tečkovaná); VPRAVO: PET nemodifikovaný (zelená čárkovaná), PET aktivovaný roztokem Piranha a roubovaný CYS a následně $B_{18}H_{22}$ (červená čárkovaná-tečkovaná); Vše porovnáno s intenzitou vysoce fluorescentního $B_{18}H_{22}$ (černá plná křivka)

Tabulka II

Hodnoty kontaktních úhlů (CA) a zeta potenciálu (ζ) povrchu PTFE aktivovaného (AKT) (i) plazmatem po dobu 120 s (cit.^{9,10}), (ii) působením Piranha roztoků (*)

Povrch	CA (°)*	ζ (mV)*	CA (°) ⁹	ζ (mV) ⁹	CA (°) ¹⁰	ζ (mV) ¹⁰
Nemodifikovaný	109,8	–65,7	125,0	–60,3	125,0	–60,5
PTFE/AKT	105,3	–59,3	92,3	–39,4	92,3	–75,1
PTFE/AKT/CYS	97,5	–48,8	94,5	–15,31	90,3	–17,4

Z obr. 4 (vlevo) je též patrné, že intenzita fluorescence silně závisí na koncentraci B1. Vyšší koncentrace (1,1 mmol) způsobují tzv. „zhášení“ fluorescence, což bylo publikováno i dříve^{15–17}, zatímco nízké koncentrace vykazují intenzitu, která překračuje intenzitu původního B1.

Zajímavé je porovnání roubování stejné látky na rozdílně aktivovaný povrch. Aktivace pomocí plazmatu či použití laseru bývají účinnější, ale nejsou vždy dostupné, na rozdíl od aktivací pomocí Piranha roztoků. Tab. II ukazuje hodnoty kontaktního úhlu (CA) a zeta potenciálu (ζ) získané při roubování CYS na povrch PTFE aktivovaný (i) plazmatem po dobu 120 s (cit.^{9,10}) či (ii) působením Piranha roztoku (*). Výsledky ζ po aktivaci roztokem Piranha vykazují sice menší změny zeta potenciálu, ale i přesto ukazují úspěšné roubování. Hodnoty CA, tedy smáčivosti, jsou srovnatelné.

Závěr

Použité analytické metody prokázaly úspěšnou aktivaci testovaných povrchů různých substrátů (polymery, skla) pomocí Piranha roztoků i úspěšné naroubování testovaných aminosloučenin i boranů u všech substrátů, včetně silikátů. Jak aktivace povrchu Piranha, tak následné roubování testovaných sloučenin, způsobují změnu chemického složení na povrchu, povrchového náboje a smáčivosti. Tyto změny povrchových vlastností byly prokázány metodami XPS, elektrokinetickou analýzou, goniometricky i měřením fluorescenčních emisních spekter. Získané výsledky ukazují, že je možné k aktivaci povrchů polymerních vzorků či skla použít Piranha roztoky a následné roubování chemických sloučenin je pak úspěšné. Tyto metody aktivace povrchů mohou nahradit méně dostupné fyzikální techniky založené na působení plazmatu či laseru.

Práce byla realizována díky finanční podpoře projektů GAČR 13-06609S a 13-06989S a interní grantové agentury Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem v ČR (SGA projekt č. 5322215000101 a SGA projekt č. 5322215001401).

LITERATURA

- Merret K., Cornelius R. M., McClung W. G., Unsworth L. D.: *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **13**, 593 (2002).
- Slepička P., Siegel J., Lyutakov O., Švorčík V.: *Chem. Listy* **106**, 875 (2012).
- Siegel J., Řezníčková A., Chaloupka A., Slepička P., Švorčík V.: *Radiat. Eff. Defects Solids* **163**, 779 (2008).
- Reisinger B., Fahrner M., Frischauf I., Yakunin S., Švorčík V., Fiedorowicz H., Bartnik A., Romanin C., Heitz J.: *Appl. Phys. A* **100**, 511 (2010).
- Řezníčková A., Novotná Z., Kolská Z., Ulbrich P., Švorčík V.: *Chem. Listy* **108**, 865 (2014).
- Ashley K. M., Meredith J. C., Amis E., Raghavan D., Karim A.: *Polymer* **44**, 769 (2003).
- Savaram K., Kalyanikar M., Patel M., Brukh R., Flach C. R., Huang R., Khoshi M. R., Mendelson R., Wang A., Garfunkel E., He H.: *Green Chem.* **17**, 869 (2015).
- Goddard J. M., Hotchkiss J. H.: *Prog. Polym. Sci.* **32**, 698 (2007).
- Kolská Z., Řezníčková A., Nagyová M., Slepičková Kasálková N., Sajdl P., Slepička P., Švorčík V.: *Polym. Degrad. Stab.* **101**, 1 (2014).
- Lupíňková S., Výborný K., Benkocká M., Kolská Z., Slepičková Kasálková N., Švorčík V.: *Chem. Listy* **108**, s237 (2014).
- Nagyová M., Řezníčková A., Kolská Z., Slepičková Kasálková N., Slepička P., Švorčík V.: *Chem. Listy* **108**, s241 (2014).
- Pitochelli A. R., Hawthorne M. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3218 (1962).
- Li Y., Sneddon L. G.: *Inorg. Chem.* **45**, 470 (2005).
- Sauri V., Oliva J. M., Hnyk D., Bould J., Braborec J., Merchán M., Kubát P., Císařová I., Lang K., Londesborough M. G. S.: *Inorg. Chem.* **52**, 9266 (2013).
- Klika Z., Pustková P., Praus P., Kovář P., Pospíšil M., Malý P., Grygar T., Kulhánková L., Čapková P.: *J. Colloid Interface Sci.* **339**, 416 (2009).
- Klika Z., Pustková P., Dudová M., Čapková P., Kliková C., Grygar T. M.: *Clay Miner.* **46**, 461 (2011).
- Kolská Z., Matoušek J., Čapková P., Braborec J., Benkocká M., Černá H., Londesborough M. G. S.: *Appl. Clay Sci.* **118**, 295 (2015).
- Kolská Z., Řezníčková A., Švorčík V.: *e-Polymers* **83**, 1 (2012).
- Slepička P., Elashnikov R., Ulbrich P., Staszek M., Kolská Z., Švorčík V.: *J. Nanopart. Res.* **17**, 11 (2015).
- Londesborough M. G. S., Hnyk D., Bould J., Serrano-Andres L., Sauri V., Oliva J. M., Kubát P., Polívka T., Lang K.: *Inorg. Chem.* **51**, 1471 (2012).

M. Benkocká^a, T. Knapová^a, J. Braborec^{a,b}, J. Matoušek^a, H. Černá^a, M. G. S. Londesborough^b, V. Švorčík^c, and Z. Kolská^a (^a*Materials Centre and Department of Physics, J. E. Purkyně University in Ústí nad Labem*, ^b*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Husinec-Řež*, ^c*Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Chemically Activated and Grafted Substrates and Their Analyses**

In this work we studied surface properties of different modified substrates, polymers, glass and silicates. Polymers and glass were firstly activated by Piranha solutions. Activated surfaces of polymers and glass and non-activated silicates were grafted by amino-compounds and subsequently with borane compounds, one of them being highly fluorescent (B₁₈H₂₂). Surface properties were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, goniometry, electrokinetic analyses and fluorescent spectroscopy.