

УДК 676:66.08/09; 541.64; 544.773.432

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ ДЕКСТРИНОМ

Ю. Стецишин, В. Дончак, Х. Гаргай, С. Воронов

Національний університет «Львівська Політехніка»
вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна
e-mail: yrstecushun@ukr.net

Розроблено метод активації поверхні поліетилентерефталату (ПЕТ) новими олігопероксидними модифікаторами, який дозволяє прищепити до пероксидованої поверхні з використанням пероксидних поверхневих груп макромолекули декстрану. Встановлено можливість одночасного формування шару, що містить прищеплені до поверхні макромолекули олігопероксиду та декстрану. Досліджено основні закономірності модифікації пероксидованих поверхонь декстраном, а також сумішню олігопероксидного модифікатора та декстрану у різних співвідношеннях.

Ключові слова: модифікація полімерних поверхонь, полісахариди, декстран, поліетилентерефталат.

Модифікація поверхонь і надання їм певних біологічних активностей – один із основних напрямів сучасної хімії поверхні. Значна увага при модифікації поверхонь приділяється використанню полісахаридів як модифікаторів з певними біологічними активностями. Сьогодні модифікація поверхонь полісахаридами здійснюється з використанням різноманітних підходів. Так, у роботах [10, 11] описано метод модифікації поверхонь адсорбцією полісахаридів із розчину, у роботах [12, 15] здійснюють багатозарядову почергову адсорбцію на поверхню скла протилежно заряджених полісахаридів, наприклад хітозану та гіалуронової кислоти. Здійснюють також ковалентне прищеплення полісахаридів до поверхонь за допомогою функціональних груп, поверхні матеріалу та полісахариду [8, 9], а також зв'язуванням за допомогою спейсера [6]. Іноді здійснюють попередню модифікацію полісахариду [9], для полегшення його зв'язування з поверхнею та підвищення ефективності модифікації. Декстран прищепляють до поверхні шляхом його взаємодії з поверхневими епоксидними групами [9] або за допомогою поверхнево іммобілізованого амінопропілтриетоксисилану [14].

Модифікація поверхонь полісахаридами, як правило, надає поверхні певні біологічні активності. Зокрема, модифікація поверхонь гепарином надає антитромбогенність [9], декстраном – специфічну та неспецифічну адсорбцію певних типів білків [2], хітозаном – пригнічує ріст бактеріальних клітин [1].

Для досягнення поставленої мети модифікацію поверхні поліетилентерефталату проводили двома шляхами. У першому випадку активацію поверхонь поліетилентерефталату проводили новими олігопероксидними модифікаторами: олігопероксидами, синтезованими на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, поліетиленгліколю-9 та трет-бутилпероксиметанолу $n=9$; $m=3\div 5$, вміст активного кисню (а.к.)=3,64% (ПМПЕГ-9) та аналогічним олігоестером, що містить залишкові хлорангідридні групи $n=9$; $m=3\div 5$, а.к. =1,8% (ПМХПЕГ-9) (рис. 1а та рис. 1б) з наступним прищепленнями декстрану по залишкових пероксидних групах. У другому випадку поверхню модифікували сумішню олігопероксидного модифікатора (ПМПЕГ-9) та декстрану у різних співвідношеннях. Нанесення розчину пероксидовмісного кополімеру відповідної концент-

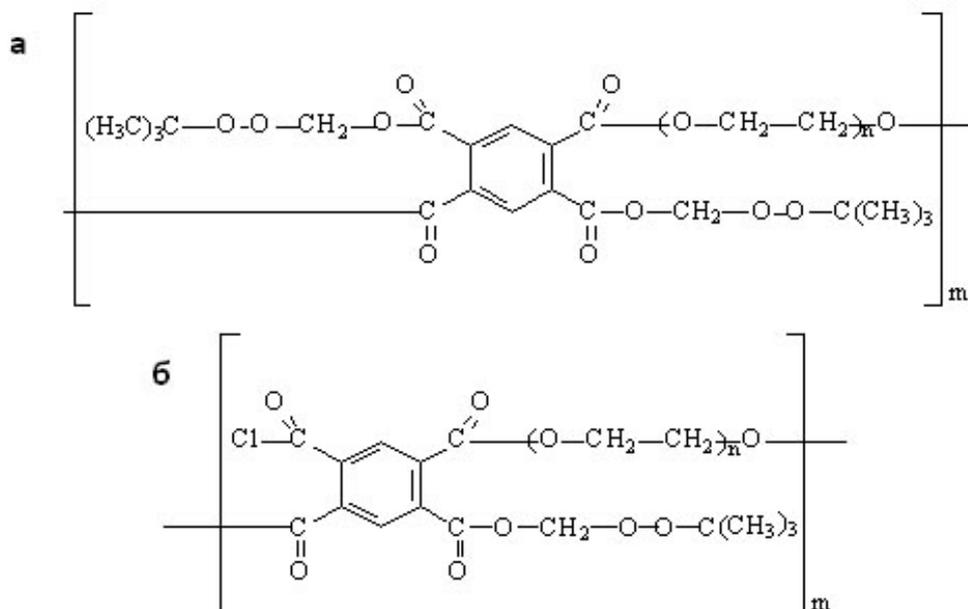


Рис. 1. Олігопероксид на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, ПЕГ-9 та трет-бутилпероксиметанолу $n=9$; $m=3÷5$; а.к.=3,64%, (ПМПЕГ-9) (а); олігопероксид на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, ПЕГ-9 та трет-бутилпероксиметанолу, що містить залишкові хлорангідридні групи $n=9$; $m=3÷5$; а.к.=1,8% (ПМХПЕГ-9) (б).

рації, а також розчину суміші пероксидного модифікатора з декстраном, здійснювали за методикою "spin-coating" [5].

Модифікацію поверхні контролювали за зміною кутів змочування двох рідин модифікованої та вихідної поверхонь поліетилентерефталату, кількість паралельних замірів для одного виду поверхонь не менше 12-ти [4]. В таблиці наведено визначені значення кутів змочування поверхонь різної хімічної природи водою та метилен йодидом і розраховані за цими даними величини вільної поверхневої енергії та її складових. Визначення ступеня модифікації полімерних поверхонь проводили, використовуючи рівняння Касьє [13].

Модифікація поверхні поліетилентерефталату у всіх випадках суттєво змінює значення складових вільної поверхневої енергії, а саме веде до значного зростання її водневої складової та незначного зменшення дисперсійної.

Застосування нових олігопероксидних модифікаторів активізує (пероксидує) поверхню поліетилентерефталату (див. таблицю, зразки 2 та 4). Формування ковалентно прищепленого поліпероксидного шару, з рівномірним розподілом пероксидних груп однакової природи на поверхні, дає змогу прищепити модифікуючі макромолекули декстрану з водного розчину (ММ-3000) (зразки 4 та 5). Відомо [3], що оптимальна концентрація декстрану у воді, яка необхідна для максимально досяжного ступеня модифікації пероксидованих плоских поверхонь, становить 0,8–1,2%(мас.), а швидкість досягнення максимально можливої модифікації слабо залежить від концентрації полісахариду, тому для проведення модифікації використовували 1%-ний водний розчин декстрану. З таблиці (зразок 5) видно, що поверхня ПЕТ-ПМХПЕГ-9 модифікується декстраном більш ефективно порівняно з ПЕТ-ПМПЕГ-9 поверхнею. Це може бути пояснено додатковою

Характеристики модифікованих поверхонь поліетилентерефталату

№ п/п	Досліджувана поверхня	$\varphi\text{H}_2\text{O}, ^\circ$	$\varphi\text{CH}_2\text{I}_2, ^\circ$	Складові та сумарна вільна поверхнева енергія, мН/м			Ступінь модифікації поверхні, %
				λ_S^d	λ_S^h	λ_S	
1	ПЕТ	80±3	25±1,5	47,5	2,2	49,7	–
2	ПЕТ- ПМПЕГ-9 *	62±1,8	20±1,6	40,3	11,1	51,4	40
3	ПЕТ- ПМПЕГ-9	55±1,8	18±1,6	39,2	15,4	54,6	54
4	ПЕТ- ПМХПЕГ-9	60,5±1,8	17±1,6	41,9	9,0	50,9	45
5	ПЕТ- ПМПЕГ-9-Декстран	55±2	18±2,5	38,9	15,5	54,4	27
6	ПЕТ- ПМХПЕГ-9-Декстран	50±2,6	17±2	38,3	18,6	57,9	38
7	ПЕТ- ПМПЕГ-9/ Декстран	49±1,6	22±2,5	36,6	20,1	56,7	68
8	ПЕТ- ПМПЕГ-9/ Декстран*	56±2	23±4	37,8	15,4	53,2	54
9	Шар ПМПЕГ-9/ Декстран	28±3	18±2,5	34,3	33,2	67,5	–
10	Шар Декстрану	32,6±2,6	–	–	–	–	–

Примітка. ПЕТ-ПМПЕГ-9-Декстран та ПЕТ-ПМХПЕГ-9-Декстран – декстран ковалентно прищеплений до шару поверхневого модифікатора; ПЕТ-ПМПЕГ-9/Декстран – декстран зашитий у поверхневій тривимірній структурі модифікатора. Прищеплені шари ПМПЕГ-9 та ПМХПЕГ-9 сформовані на поверхні ПЕТ spin-coating нанесенням модифікатора з 5%-ного розчину. Час прогріву шару ПМПЕГ-9 120 *хв, ПМПЕГ-9 300 хв, ПМХПЕГ-9 80 хв, температура 353 К. Після термообробки неприщеплені макромолекули модифікатора екстрагувались ацетонітрилом і водою. Модифікація пероксидованих поверхонь ПЕТ декстраном (ММ-3000) здійснювалась з 1%-ного водного розчину декстрану при 353 К протягом 120 хв. Після термообробки неприщеплені макромолекули декстрану екстрагувались водою. Формування шару ПМПЕГ-9/Декстран(ММ-3000) на поверхні ПЕТ з 4/0,5% (ПМПЕГ-9/декстран) ацетонітрил/диметилсульфоксидного (1/1) розчину. Час прогріву шару 300 хв, температура 353 К. Після термообробки неприщеплені макромолекули модифікатора екстрагувались ацетонітрилом і водою. Кількість паралельних замірів для одного виду поверхонь не менше 12-ти.

взаємодією гідроксильних груп макроланцюгів декстрану з хлорангідридними групами модифікатора. Проте, як виявили подальші дослідження, олігопероксидний модифікатор з хлорангідридними групами не є стійкою сполукою. В короткий період відбувається розклад пероксидних груп у структурі модифікатора ПМХПЕГ-9, що значно утруднює використання такого модифікатора для модифікації поверхонь ПЕТ і наступного прищеплення макроланцюгів декстрану.

Формування на поверхні ковалентно прищепленого поліпероксидного шару з наступним прищепленням макромолекул декстрану з розчину дає змогу отримати значні ступені модифікації поверхні ПЕТ декстраном по залишкових пероксидних групах, проте подальша функціоналізація поверхні є утрудненою. Нами було запропоновано спін-коатінг формування шару ПМПЕГ-9/Декстран(ММ-3000) на поверхні ПЕТ, співвідношення (ПМПЕГ-9/декстран) 4/0,5% (мас.) в ацетонітрил/диметилсульфоксидному (1/1 (мас.)) розчині.

На рис. 2 наведені залежності ступеня модифікації поверхні від часу термообробки для шару ПМПЕГ-9 (крива 1) та шару ПМПЕГ-9/Декстран (декстран зашитий у поверхневій тривимірній структурі модифікатора) (крива 2). Встановлено зростання ступеня модифікації поверхні ПЕТ при спін-коатінг нанесенні шару ПМПЕГ-9/Декстран, порівняно з аналогічною модифікацією поверхні ПМПЕГ-9. Характеристики зразків ПЕТ-ПМПЕГ-9 та ПЕТ-ПМПЕГ-9/Декстран, які отримувались в однакових умовах, наведені у таблиці (зразки 2 і 8 та зразки 3 і 7 відповідно). Термообробка шару ПМПЕГ-9/Декстран протягом 120 хв дає змогу поліпшити ступінь модифікації поверхні ПЕТ, по-

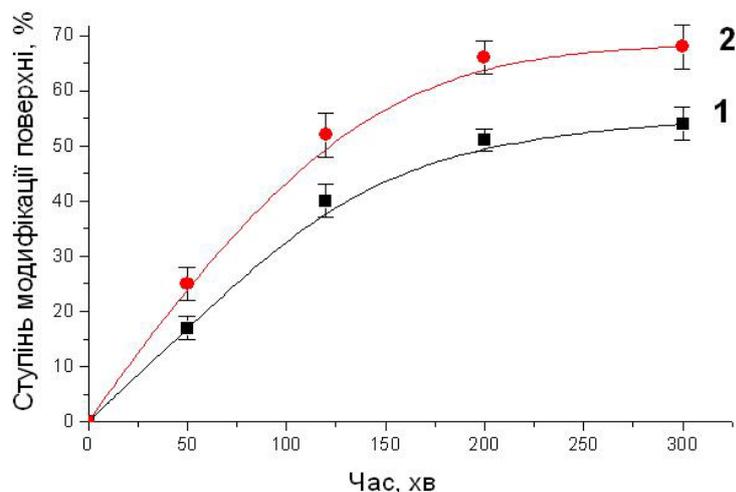


Рис. 2. Залежність ступеня модифікації поверхні від часу термообробки для шару ПМПЕГ-9 (1); шару ПМПЕГ-9/ Декстран (декстран заштитий у поверхневій тривимірній структурі модифікатора) (2). Шар (ПМПЕГ-9) сформований з 5%-ного розчину модифікатора в ацетонітрилі при спін-коатінг нанесенні. Шар ПМПЕГ-9/Декстран(ММ-3000) сформований з 4/0,5% (ПМПЕГ-9/декстран) ацетонітрил/диметилсульфоксидного (1/1) розчину. Температура термообробки 353 К. Екстракцію неприщеплених макромолекул проводили ацетонітрилом і водою.

рівняно з модифікатором ПМПЕГ-9 за аналогічний час, а також здійснювати з використанням залишкових пероксидних груп прищеплення вінільних мономерів.

Процес вивчення закономірностей формування шару ПМПЕГ-9/Декстран супроводжувався підбором розчинників і відповідних оптимальних концентрацій модифікатора та декстрану в розчині. На рис. 3 наведені залежності ступеня модифікації поверхні ПЕТ ша-

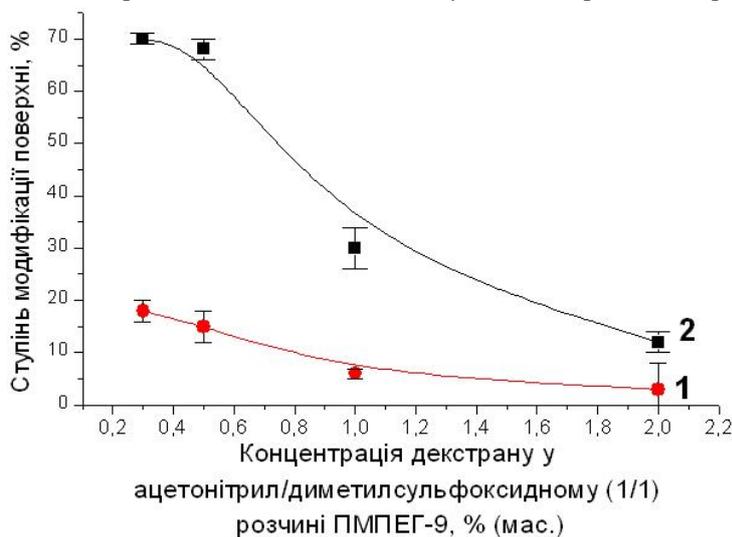


Рис. 3. Залежність ступеня модифікації поверхні ПЕТ шаром ПМПЕГ-9/ Декстрану від концентрації декстрану у ацетонітрил/диметилсульфоксидному розчині при концентрації ПМПЕГ-9 2% (1); при концентрації ПМПЕГ-9 4% (2). Шар сформований при спін-коатінг нанесенні. Температура термообробки 353 К, час 300 хв. Екстракцію неприщеплених макромолекул проводили ацетонітрилом та водою.

ром ПМПЕГ-9/Декстран від концентрації декстрану в ацетонітрил/диметилсульфоксидному розчині при концентрації ПМПЕГ-9 2% (крива 1) та 4% (крива 2).

Найбільш високий ступінь модифікації (68%) досягався при використанні ПМПЕГ-9/Декстран в ацетонітрил/диметилсульфоксидному (1/1) розчині зі співвідношенням ПМПЕГ-9/Декстран, як 4/0,5 % (мас.). У випадку поміщення поверхні поліетилентерефталату у розчин з аналогічними концентраціями ПМПЕГ-9 та декстрану на 24 години з наступною термообробкою шару, який сформувався на поверхні ПЕТ у процесі адсорбції з розчину, показано, що ступінь модифікації поверхні становить 54%. Це свідчить про адсорбцію з розчину на поверхню ПЕТ тільки макромолекул ПМПЕГ-9 та їх значну спорідненість з поверхнею ПЕТ. Такими ж характеристиками поверхні володіють зразки ПЕТ, отримані при спін-коатінг нанесенні ПМПЕГ-9.

Отримані експериментальні дані дають змогу запропонувати дві схеми існування прищепленого шару декстрану (рис. 4). В першому випадку макромолекули декстрану прищеплені до поверхні поліпероксидного шару, у другому макромолекули декстрану

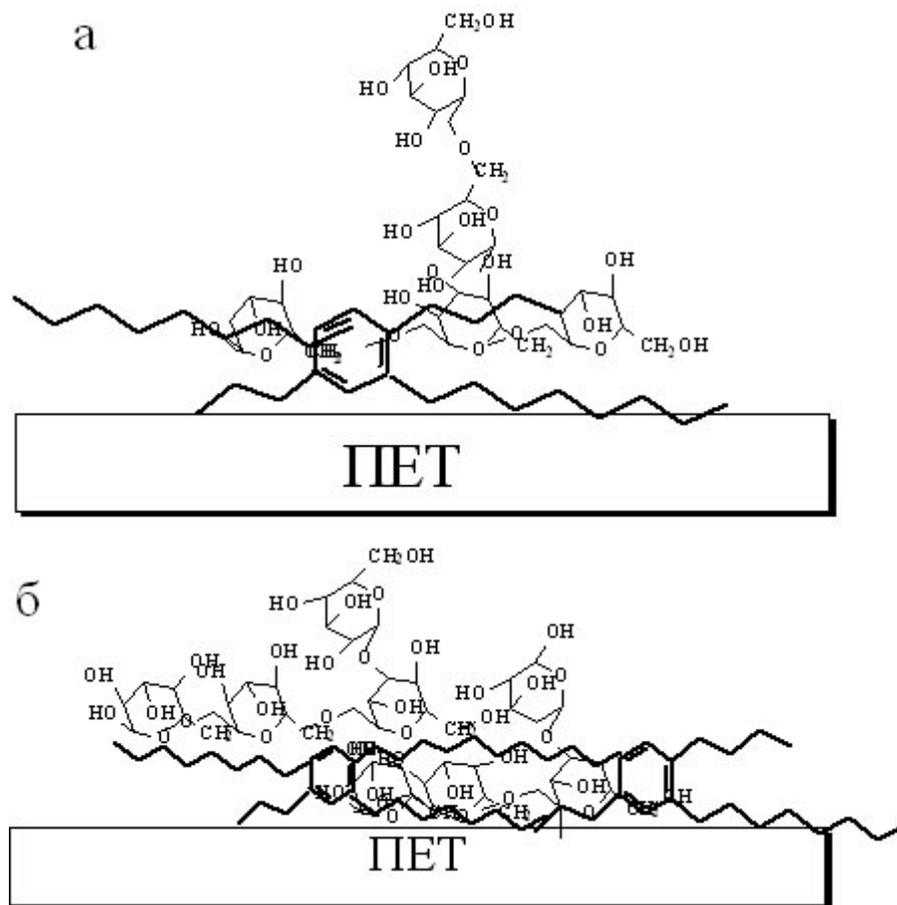


Рис. 4. Загальна схема поверхні поліетилентерефталату, модифікованої олігопероксидним модифікатором з прищепленими по залишкових пероксидних групах макромолекулами декстрану (а); загальна схема поверхні поліетилентерефталату, одночасно модифікованої олігопероксидним модифікатором і макромолекулами декстрану (б).

прищеплені до поверхні поліпероксидного шару та зашиті у поверхневій тривимірній структурі, що дозволяє підвищити ступінь модифікації поверхні декстраном.

Розроблений метод активації поверхні поліетилентерефталату новими олігопероксидними модифікаторами дає змогу прищепити до пероксидованої поверхні (по залишкових пероксидних групах) макромолекули декстрану. Показано можливість одночасного формування шару, що містить макромолекули олігопероксиду та декстрану. Досліджено основні закономірності модифікації пероксидованих поверхонь декстраном, а також сумішню олігопероксидного модифікатора та декстрану у різних співвідношеннях.

Ця робота фінансово підтримувалась державним фондом фундаментальних досліджень України (ДФФД), грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених GP/F130010.

1. Соломко Н. Синтез пероксидних похідних хітозану для створення полімерних композиційних матеріалів: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2007. 19 с.
2. Стецишин Ю. Б., Воронов С. А., Ройтер Ю. В. та ін. Дослідження сорбції білків плазми крові на модифіковані поверхні поліпропілену // Вісн. НУ "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2004. № 516. С. 163–166.
3. Стецишин Ю. Б. Пероксидація поліолефінових поверхонь і формування прищеплених біосумісних та антибактеріальних шарів: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Л., 2005. 146 с.
4. Gu Y. Contact angle measurement techniques for determination of wettability // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. 2002. P. 1213–1227.
5. Jenkins D., Hudson S. Review of Vinyl Graft Copolymerization Featuring Recent Advances toward Controlled Radical-Based Reactions // Chem. Rev. 2001. № 101. P. 3245–3273.
6. Kang I.-K., Baek D. K., Lee Y. M. et al. Synthesis and Surface Characterization of Heparin-Immobilized Polyetherurethanes // J. of Polymer Science. Part A. Polymer Chem. 1998. Vol. 36. P. 2331–2338.
7. Kühner M., Sackmann E. Ultrathin Hydrated Dextran Films Grafted on Glass: Preparation and Characterization of Structural, Viscous, and Elastic Properties by Quantitative Microinterferometry // Langmuir. 1996. Vol. 12. P. 4866–4876.
8. Matsuda T., Magoshi T. Terminally Alkylated Heparin. 1. Antithrombogenic Surface Modifier // Biomacromolecules. 2001. Vol. 2. N. 4. P. 1169–1177.
9. Polymeric Biomaterials / Dumitriu S. (Ed.) // Casu B. Heparin and Heparin-like Polysaccharides. New York.: M. Dekker. Inc., 1994. P. 159–174.
10. Rankl M., Ruckstuhl T., Seeger S. Non-specific protein adsorption on thin films coatings // European cells and materials. 2003. Vol. 6. Suppl. 1. P. 45.
11. Rankl M., Laib S., Seeger S. Surface tension properties of surface coating for application in biodiagnostics determined by contact angle measurements // Colloids and surfaces B: Biointerfaces. 2003. Vol. 30.(3). P. 177–186.
12. Richert L., Lavallo P., Payan E. et al. Layer by layer buildup of polysaccharide films: physical chemistry and cellular adhesion aspects // Langmuir. 2004. Vol. 20.(2). P. 448–458.
13. Swain P. S., Lipowsky R. Contact angles on heterogeneous surfaces: A new look at Cassie's and Wenzel's laws // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 6772–6780.

14. Tasker S., Matthijs G., Davies M. et al. Molecular Resolution Imaging of Dextran Monolayers Immobilized on Silica by Atomic Force Microscopy // *Langmuir*. 1996. Vol. 12. P. 6436–6442.
15. Tezcaner A., Hicks D., Boulmedais F. et al. Polyelectrolyte multilayer films as substrates for photoreceptor cells // *Biomacromolecules*. 2006. Vol. 7(1). P. 86–94.

MODIFICATION OF POLYETHYLENTEREPHTALATE SURFACE BY DEXTRANE

Yu. Stetsyshyn, V. Donchak, H. Harhay, S. Voronov

*National University «Lvivska Politechnika»
12, S. Bandera St., Lviv 79013, Ukraine
e-mail: yrstecushun@ukr.net*

The method of activating of polyethylenterephthalate surface by new oligoperoxide modifiers is developed, which allows to graft to the peroxidised surface with the use of superficial groups of dextrane macromolecules. Possibility of the simultaneous forming of layer which contains the grafted to the surface macromolecules of oligoperoxides and dextrane is demonstrated. Basic rules of peroxidised surfaces modification by a dextrane, and also mixture of oligoperoxide modifier and dextrane in different ratios is investigated.

Key words: modification of polymer surfaces, polysaccharidess, dextrane, polyethylenterephthalate.

Стаття надійшла до редколегії 25.12.07
Прийнята до друку 01.02.08