

УДК 681.586.7

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЭТФ ТМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ДВУХСЛОЙНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Баранова А. С.¹, Мельникова Г. Б.¹, Сапсалёв Д. В.¹, Толстая Т. Н.¹, Жумназар Н. Н.³, Чижик С. А.^{1,2}, Корольков И. В.^{3,4}, Здоровец М. В.^{3,4}

¹*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси*

²*Белорусский национальный технический университет*

Минск, Республика Беларусь

³*Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева*

⁴*Астанинский филиал РГП на ПХВ Института ядерной физики*

Министерства энергетики Республики Казахстан

Астана, Республика Казахстан

Аннотация. Разработаны двухслойные покрытия ПЭИ, ПЭИ⁺ и ПФОДА для чувствительных слоев гибких датчиков на основе ПЭТФ ТМ. Методом атомно-силовой микроскопии изучены топография поверхности, морфологические характеристики модифицированных двухслойными покрытиями ПЭТФ ТМ.

Ключевые слова: полиэтилентерефталатные трековые мембраны, полиэтиленимин, перфтороктадекановая кислота.

MODIFICATION OF PET TM SURFACE BY NANOSTRUCTURED BILAYER COATINGS

Baranova A.¹, Melnikova G.¹, Sapsalev D.¹, Tolstaya T.¹, Chizhik S.^{1,2}, Korolkov I.^{3,4}, Zdorovets M.^{3,4}

¹*GNU "Institute of Heat and Mass Transfer named after A.V. Lykov NAS of Belarus"*

²*Belarusian National Technical University*

Minsk, Republic of Belarus

³*Eurasian National University named after L.N. Gumilev*

⁴*Astana Branch of RSE on PCV Institute of Nuclear Physics of the Ministry*

of Energy of the Republic of Kazakhstan

Astana, Republic of Kazakhstan

Abstract. Two-layer coatings of PEI, PEI⁺ and PFODA have been developed for sensitive layers of flexible sensors based on PET TM. The surface topography and morphological characteristics of modified two-layer coatings of PET TM have been studied by atomic force microscopy.

Key words: polyethylene terephthalate track membranes, polyethylenimine, perfluorooctadecanoic acid.

Адрес для переписки: Баранова А. С., ул. П. Бровки, 15, Минск 220072, Республика Беларусь

e-mail: alesyanova@bk.ru

Гибкие сенсоры актуальны для применения в портативных устройствах благодаря легкости их использования, способности адаптироваться к сложным поверхностям, а также эластичности [1]. Это позволяет использовать такие сенсоры в устройствах для непрерывного мониторинга физиологических параметров, биомедицинских приложениях, робототехнике, системах мониторинга окружающей среды и т.д. Полиэтилентерефталат зарекомендовал себя как подходящая подложка для полимерной электроники благодаря своей химической стойкости, высокой механической прочности и высокой температуре плавления [2]. Для оптимизации свойств подложки используют различные модификации и чувствительные слои, улучшающие адгезию, увеличивающие чувствительность сенсора к целевым веществам и повышающие стабильность в различных условиях эксплуатации.

Материалы и методы. В работе использованы полиэтилентерефталатные трековые мембраны (ПЭТФ ТМ) с диаметром пор 50, 100 и 200

нм [3]. В качестве модификатора в работе использованы полиэтиленимин, улучшающий взаимодействие с аналитами, в качестве чувствительного слоя – перфтороктадекановую кислоту, обеспечивающую гидрофобность и химическую стойкость. Формирование тонких слоев на поверхности мембран осуществляли по технологии послойного осаждения полиэлектролитов («Layer-by-Layer» (LbL)-технология). Предварительно промытые в дистиллированной воде мембраны (размер 1,5×1,5 см) выдерживали в растворах полиэлектролитов с концентрацией 1 мг/мл: водном растворе полиэтиленимина (ПЭИ, Mw ~750 кДа) и солянокислом растворе полиэтиленимина (ПЭИ⁺, растворитель – 0,1 М HCl) в течение 24 ч. Затем модифицированные образцы мембран промывали в токе дистиллированной воды и высушивали на воздухе в течение 24 ч.

Чувствительные слои формировали на поверхности модифицированных мембран методами Ленгмюра–Блоджетт. Мономолекулярные слои перфтороктадекановой кислоты (ПФОДА,

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$, AlfaAesar) выделяли из раствора в гексафторбензоле с концентрацией 1 мг/мл при $\pi = 10,0$ мН/м. Выбранные параметры поверхностного давления (π), согласно изотермам сжатия, соответствуют фазовому состоянию «твердая пленка» для ПФОДА.

Анализ морфологии поверхности до и после модификации проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, установка НТ-206, ОДО «Микротестмашины», Республика Беларусь) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC 11 А с жесткостью 3 Н/м («Mickromash», Эстония) и радиусом кривизны не более 10 нм.

Результаты и их обсуждение. На основании данных АСМ о структуре и морфологических характеристиках поверхности показано, что в результате модификации ПЭТФ ТМ / ПЭИ и ПЭТФ ТМ / ПЭИ⁺ с диаметрами пор 50 и 100 нм ЛБ-покрытия на основе ПФОДА формируются тонкий плотный монослой модификатора, в ряде случаев обволакивающий границы и закрывающий поры ТМ (рисунок 1). Значения R_a и R_q незначительно уменьшаются по сравнению с исходными мембранами (таблица 1).

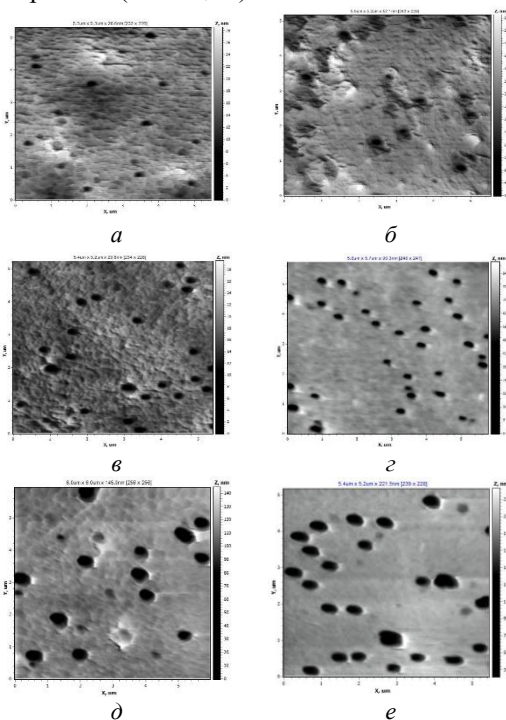


Рисунок 1 – АСМ-структура поверхности мембран: ПЭТФ-50 ТМ/ ПЭИ/ ПФОДА (а), ПЭТФ-50 ТМ/ ПЭИ⁺/ ПФОДА (б), ПЭТФ-100 ТМ/ ПЭИ/ ПФОДА (в), ПЭТФ-100 ТМ/ ПЭИ⁺/ ПФОДА (г), ПЭТФ-200 ТМ/ ПЭИ/ ПФОДА (д), ПЭТФ-200 ТМ/ ПЭИ⁺/ ПФОДА (е)

В результате модификации мембран с диаметром пор 200 нм поры остаются открытыми, о чем свидетельствуют значения Z (разница между максимальным и минимальным значениями высоты).

Пленка полиэлектролита ПЭИ⁺ придает поверхности ТМ положительный заряд, что в последующем позволяет направленно ориентировать монослой амфифильной кислоты PFODA, структурировать ЛБ-слой и увеличить степень связывания полиэлектролит – амфифильное вещество. амфифильное вещество.

Таблица 1 – Значения разницы наивысшей и наименьшей высотами (dZ), среднеарифметической (R_a) и среднеквадратической (R_q) шероховатости поверхности исходных и модифицированных ПЭТФ ТМ, область сканирования 5×5 мкм

Тип мембраны	Исходные образцы	ПЭТФ / ПЭИ / ПФОДА	ПЭТФ / ПЭИ ⁺ / ПФОДА	
ПЭТФ-50	R_a , нм	3,01	1,84	3,79
	R_q , нм	3,92	2,47	5,12
	dZ , нм	11,31	19,34	27,77
ПЭТФ-100	R_a , нм	2,96	1,69	2,56
	R_q , нм	4,02	2,47	4,55
	dZ , нм	26,62	23,29	16,6
ПЭТФ-200	R_a , нм	3,68	6,07	9,19
	R_q , нм	5,43	6,00	19,6
	dZ , нм	12,88	36,92	43,07

Формирование плотного однородного слоя полиэлектролита ПЭИ и ПЭИ⁺ позволяет в последующем достичь равномерного распределения монослойного ЛБ-покрытия на основе ПФОДА на ПЭТФ ТМ.

Заключение. Таким образом, установлено, что ПЭИ и ПЭИ⁺ с ПФОДА формируют равномерный слой на поверхности ПЭТФ ТМ. Наблюдается частичное закрытие пор и незначительное уменьшение шероховатости для мембран с диаметром пор 50 и 100 нм. Разработанные двухслойные покрытия для ТМ перспективны в качестве гибких датчиков анализа катионов металлов в воде, позволяют увеличить срок службы мембран за счет снижения десорбции модифицирующего покрытия.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Договор № Т24МС-008 от 02.05.2024).

Литература

1. Flexible Sensors—From Materials to Applications / J. C. Costa [et al.] // Technologies. – 2019. – V. 7, № 2. – P. 35.
2. Phasuksom, K. Electroless Copper Deposition on PET Sheets / K. Phasuksom, W. Prissanaroon-Ouajai, N. Brack, P. Pigram // Advanced Materials Research. – 2013. – V. 802. – P. 262–266.
3. PET Ion-Track Membranes: Formation Features and Basic Applications / A. Kozlovskiy [et al.] // Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications. – 2019. – P. 461–479.