

О.М. Шевчук, Н.М. Букартик, С.В. Токарев, Р.О. Монцібович
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

ФОРМУВАННЯ ТОНКИХ ШАРІВ ПЕРОКСИДНИХ МАКРОІНІСУРФІВ НА ПОВЕРХНЯХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

© Шевчук О.М., Букартик Н.М., Токарев С.В., Монцібович Р.О., 2011

Досліджено процеси формування тонких шарів пероксидних макроінісурфів на дисперсних і планарних поверхнях. Показано, що, змінюючи природу реакційноздатного макроінісурфа, умови одержання полімерного покриття (присутність додаткового структуруючого агента, режим температурної обробки), можна контролювати товщину полімерного пероксидованого наночару, його структуру, колоїдно-хімічні властивості.

Ключові слова: пероксид, макроінісульф, полімерний наночар, адсорбція, атомно-силова мікроскопія.

The processes of formation of peroxide macroinisurf thin layers on the disperse and flat surfaces have been studied. It has been shown that changing the nature of reactive macroinisurf, the conditions of polymer coating obtaining (the presence of additional curing agent, temperature treatment mode) one can control the thickness of polymeric peroxide-containing layer, its structure and colloidal-chemical properties.

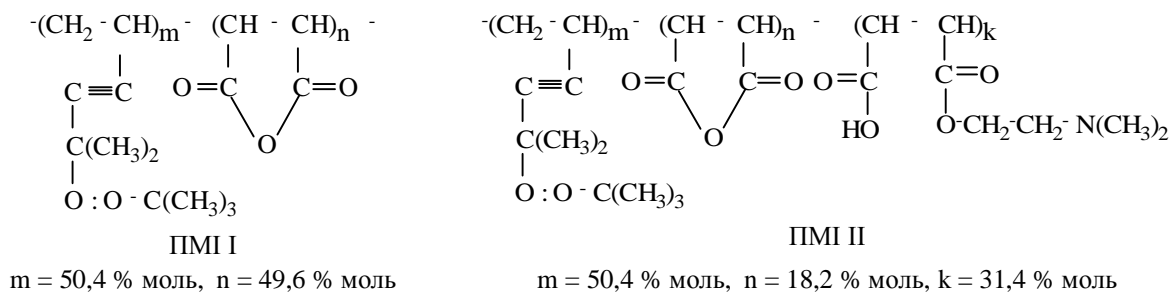
Key words: peroxide, macroinisurf, polymer nanolayer, adsorption, atomic-force microscopy.

Постановка проблеми. За останнє десятиріччя різко зросла зацікавленість у наноб'єктах різної природи. Це зумовлено тим, що нанорозмірні частинки мають унікальні властивості, які істотно відрізняються від властивостей відповідних макроматеріалів. На особливу увагу заслуговують так звані органо-неорганічні гібридні матеріали, а саме – нанокластери (наночастинки) неорганічної речовини, вбудовані у полімерну матрицю [1, 2]. У таких матеріалах не тільки значно зростає роль міжфазної взаємодії матриці і включень, але й природа матриці починає істотно впливати на властивості неорганічних нанокластерів. Тому дослідження процесів формування полімерних шарів (зокрема, функціональних) на поверхнях різної природи та їх властивостей є актуальним завданням полімерної хімії.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо багато способів формування тонких полімерних плівок – діпкоатинг, спінкоатинг, нанесення з газової фази, плазмохімічна полімеризація. Вибір залежить насамперед від мети, з якою використовуватиметься покриття, природи полімеру та підкладки. Одним з найуніверсальніших методів є одержання полімерних шарів шляхом активації поверхонь різної природи (мінеральних та полімерних, дисперсних та планарних) в результаті адсорбції функціональних (зокрема, пероксидвмісних) полімерів та олігомерів, що дає змогу контролювати та регулювати їхні властивості як за рахунок власне незворотної адсорбції сполук з визначеними функціональними групами, так і в результаті подальшої модифікації шляхом "прищеплення від" або "прищеплення до" та формувати прищеплені до поверхні полімерні шари заданої природи, товщини та функціональності [3, 4]. Пероксидні макроінісурфи (ПМІ) з регульованою довжиною ланцюга, поверхневою активністю та гідрофільно-ліпофільним балансом, синтезовані на кафедрі органічної хімії НУ "Львівська політехніка", є саме такими сполуками, які під час іммобілізації на межі розділу фаз дають змогу локалізувати процеси формування полімерного шару на міжфазній поверхні, тим самим створюючи умови для одержання прищеплених полімерних шарів із заданими параметрами [5–7].

Мета роботи – дослідити процеси формування тонких полімерних плівок на основі пероксидних макроінісурфів на дисперсних та планарних поверхнях різної природи.

Експериментальна частина. Як пероксидні макроінісурфи використовувались функціональні пероксидвмісні кополімери на основі пероксидного мономеру 5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ), малеїнового ангідриду (МА) та диметиламіноетанолу (ДМАЕ) (табл. 1).



Синтез функціональних реакційноздатних кополімерів проводили радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в етилацетаті (сумарна концентрація мономерів 3 моль/л) за температури 333 К у присутності пероксиду лаурилу як ініціатора (концентрація ініціатора – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) [8]. Модифікацію пероксидвмісного кополімеру аміном проводили методом полімераналогічних перетворень за рахунок взаємодії гідроксильних груп аміноспирту із ланками малеїнового ангідриду кополімеру. Синтез здійснювали в етилацетаті або метилетилкетоні за мольного співвідношення [амін] : [МА] = 1 : 2. Розчин аміну прикапували під час перемішування до розчину кополімеру протягом 1 год. Загальна концентрація розчину – 10 %. Температура синтезу – 60 °С. Час синтезу – 5 год.

Вміст ланок пероксидного мономеру (ПМ) розраховували за результатами аналізу продуктів термічного розпаду на газорідинному хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 за відомою методикою [9]. Вміст ланок малеїнового ангідриду визначали зворотним потенціометричним титруванням. Вміст ланок аміну розраховували за елементним аналізом (С, Н, N) (табл. 1).

Таблиця 1

Колоїдно-хімічні властивості синтезованих ПМІ

ПМІ	$[\eta] \times 10^*$ (л/г)	Крайовий кут змочування водою, θ	Крайовий кут змочування йодистим метиленом, θ	I_s^d , мН/м	I_s^h , мН/м	I_s , мН/м
I	0,095	58,6	60,1	23,7	19,4	43,1
II	0,011	57,5	56,5	21,3	23,2	45,3

* Характеристична в'язкість в ацетоні за температури 20 °С.

Оцінку складових поверхневої енергії ПМІ, нанесених на підкладки, проводили за методом двох рідин (вода і метилен йодид) по визначенню крайових кутів змочування [10].

Як субстрати використовували діоксид титану, TiO₂ марки R-706 (Sherwin Williams Co.) з питомою поверхнею 5,4 м²/г, оксид цинку, ZnO марки БЦ-1 з питомою поверхнею 3,4 м²/г, а також скляні пластинки 18,0×18,0×(0,15±0,02) мм (Sal Brand, Китай). Скляні пластинки використовували як субстрати у натуральному вигляді або після напилення золота на одному з їх боків. Пластинки відмивали в розчині “піранья” (пероксид водню (35 %-й), водний аміак (25 %-й), вода у співвідношенні 1:1:1) протягом чотирьох годин для видалення з їхньої поверхні забруднень і технологічних добавок, після чого промивали дистильованою водою та висушували. Наношари пероксидвмісних макроінісурфів на скляних та позолочених підкладках були отримані методом спілкоатингу ($\omega = 2000 \text{ хв}^{-1}$). Структуру поверхні підкладок та полімерних наношарів

досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на приладі Dimension 3000 NanoScope III a (DI, USA) у режимі періодичного контакту.

Результати і обговорення. Дослідження адсорбції реакційноздатних макроінісурфів на поверхні мінеральних частинок, що містять лужні (ZnO) або кислі та лужні (TiO₂) поверхневі групи, свідчать про їхню високу адсорбційну активність (табл. 2). Ізотерми адсорбції мають класичний вигляд і виходять на плато за вмісту кополімеру в розчині, що відповідає 2,5–3 % від маси адсорбента. Максимальне значення адсорбції, що досягається на дисперсному TiO₂ (8–15 мг/г), як і очікувалось, є вищим, ніж у випадку ZnO (5–11 мг/г), що пояснюється меншим розміром частинок TiO₂ і відповідно більшою площею питомої поверхні. На користь цього свідчить невелика різниця у значеннях адсорбції, розрахованих на одиницю площі.

З іншого боку, величина граничної адсорбції для кополімерів, що містять в своїй структурі ланки третинного аміну, вдвічі більша, ніж у випадку кополімерів без цих груп (табл. 2). Таке істотне зростання величини граничної адсорбції не можна пояснити тільки вищою молекулярною масою аміновмісних кополімерів, оскільки у цьому випадку зростання повинно було становити не більше ніж 20–25 %.

Цей феномен скоріше пояснюється поліамфолітним характером аміновмісних кополімерів, завдяки чому вони мають тенденцію до полішарової адсорбції. За адсорбції їх макромолекули орієнтуються кислотними групами до основної поверхні, а аміногрупи направлені назовні. Це створює сприятливі умови для формування таких адсорбційних шарів, в яких кислотні групи макромолекули можуть орієнтуватися і взаємодіяти вже з аміногрупами попереднього адсорбційного шару.

Таблиця 2

Залежність величини адсорбції від природи ПМІ

ПМІ	Величина адсорбції, мг/г		Величина адсорбції, мг/м ²	
	на ZnO	на TiO ₂	на ZnO	на TiO ₂
I	5,2	8,3	1,5	1,5
II	10,9	15,8	3,2	2,9

Також було досліджене формування тонких полімерних шарів ПМІ на планарних поверхнях за допомогою АСМ-мікроскопії. Бачимо, що золоте покриття на скляних підкладках, отримане методом напилення у вакуумі, має рівномірну мікрозернисту структуру з середнім діаметром зерна близько 25 нм (рис. 1).

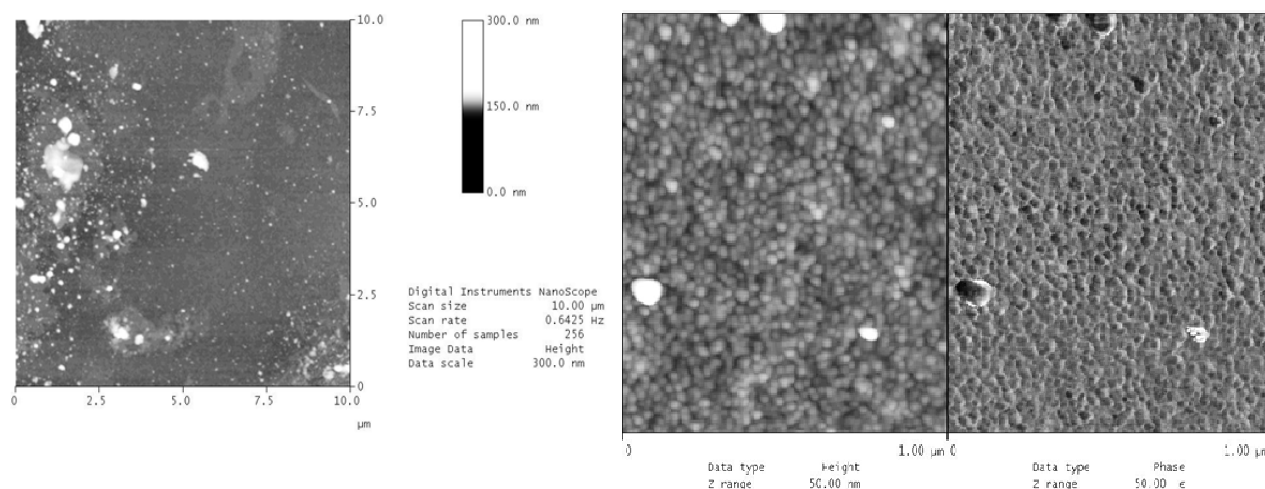


Рис. 1. АСМ-зображення скляних позолочених підкладок

У результаті нанесення розчину суміші кополімеру ПМІ та поліетиленгліколю ПЕГ-200 в органічному розчиннику (ацетоні) за мольного співвідношення [ланки МА] : [ПЕГ-200] = 8 : 1 на поверхні позолочених пластинок формується тонкий полімерний шар з нетривіальною структурою (рис. 2).

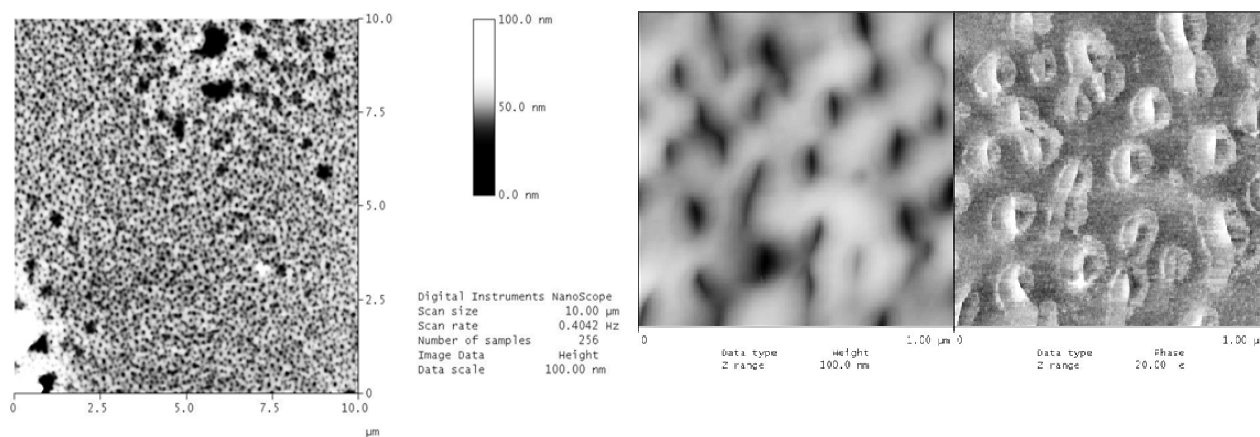


Рис. 2. АСМ-зображення скляних позолочених підкладок з нанесенням тонким полімерним шаром на основі суміші ПМІ I та ПЕГ-200

Чітко прослідковується утворення дефектів поверхні у вигляді лунок, рівномірно розташованих по усьому слайду. Причиною формування таких дефектів є, очевидно, фазове розділення. Відомо, що переважна більшість полімерів є термодинамічно несумісними. Оскільки це покриття формувалось на основі розчину двох типів олігомерів – ПМІ та ПЕГ-200 – несумісність цих компонентів призводить до їх мікрофазового розділення під час випаровування розчинника. Враховуючи, що концентрація ПМІ у кілька разів вища за концентрацію ПЕГ-200, найшвидше цей кополімер утворює неперервну фазу, тоді як ПЕГ-200 формує краплі з розміром 20–100 нм, які на АСМ-зображенні ідентифікуються як лунки в наночарі ПМІ, оскільки за нормальних умов ПЕГ-200 є в'язкою рідиною і тип АСМ сприймає їх як пустоти.

Ситуація різко змінюється після прогрівання цього покриття за температури 393 ± 2 К протягом 2 год (рис. 3). За цих умов відбувається зшивка полімерного шару, переважно в результаті взаємодії кінцевих ОН-груп макромолекул ПЕГ-200 з ланками малеїнового ангідриду ПМІ, і формування тривимірної сітки за рахунок утворених естерних зв'язків. У такій сітці молекули ПЕГ слугують міжланцюговими містками між сусідніми макромолекулами ПМІ.

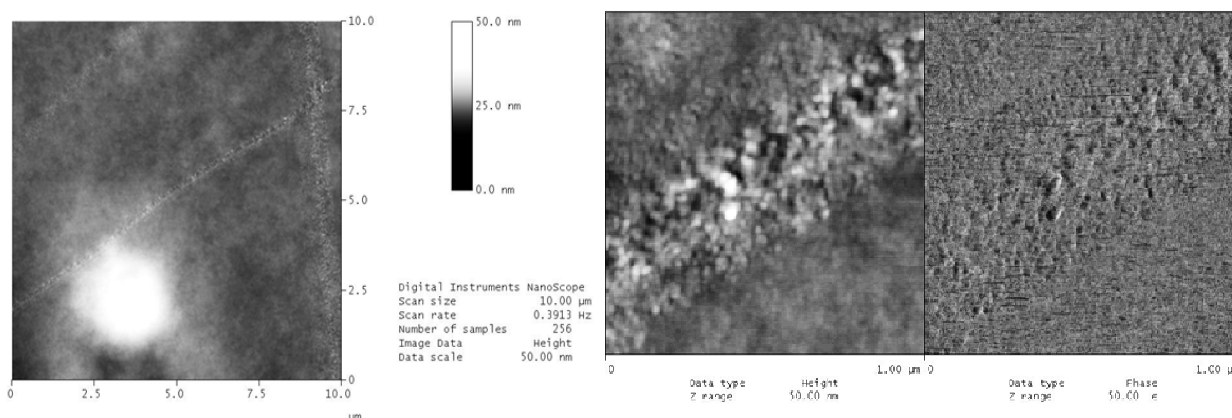


Рис. 3. АСМ-зображення скляних позолочених підкладок з нанесенням тонким полімерним шаром на основі суміші ПМІ I та ПЕГ-200 після прогрівання

Як бачимо з АСМ-зображення, формування сітки приводить до гомогенізації покриття. Після охолодження зразка розділення фаз не відбувається, формується рівномірне покриття завтовшки

20–50 нм і на АСМ-зображеннях одержаного покриття дефектів вже не спостерігається. Це зумовлено тим, що молекули ПЕГ-200, пов'язані хімічними зв'язками з макроланцюгами пероксидовмісного кополімеру, рівномірно розподіляються у полімерній матриці, і внаслідок обмеження рухливості не сегрегують.

Формування покриттів на скляних, не покритих золотом підкладках, відбувається в аналогічний спосіб – термічна обробка полімерної плівки забезпечує формування рівномірного покриття з мінімальною кількістю дефектів. Як показують розрахунки, більше ніж 50 % пероксидних груп ПМІ за цих умов зберігаються, що дає змогу використовувати їх для ініціювання прищепленої “від” полімеризації з утворенням полімерних покриттів заданої будови і з необхідними властивостями.

Висновки. Отже, у цій роботі досліджено процеси формування тонких шарів пероксидних макроінісурфів на дисперсних і планарних поверхнях різної природи. Показано, що реакційноздатні макроінісурфи мають поверхневу активність, причому для поліамфолітних ПМІ характерна тенденція до полішарової адсорбції. Змінюючи природу реакційноздатного макроінісурфа, умови одержання полімерного покриття (присутність додаткового структуруючого агента, режим температурної обробки), можна контролювати товщину полімерного пероксидованого наносшару, його структуру, колоїдно-хімічні властивості, причому за певних умов можливе формування тривимірних сітчастих структур. У той самий час наявність у структурі полімерного шару пероксидних груп забезпечує можливість формування полімерних покриттів заданої будови і з необхідними властивостями шляхом ініціювання прищепленої “від” полімеризації вінілових мономерів різної природи.

1. M.J. Hampton, J.L. Templeton, J. M. DeSimone. *Direct patterning of CdSe quantum dots into sub-100 nm structures* // *Langmuir*. – 2010. – 26 (5). – P. 3012–3015. 2. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур*. – М.: Машиностроение, 2007. – 170 с. 3. Minko S., Patil S., Pionteck J., Stamm M. *Synthesis of binary polymer brushes via "grafting to" approach* // *PMSE Preprints*. – 2001. – Vol. 84. – P. 877–878. 4. Zhao B., Brittain W. J. *Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules* // *Prog. Polym. Sci.* – 2000. – Vol. 25. – P. 677–710. 5. Shybanova O., Voronov S., Bednarska O., Medvedevskikh Yu., Stamm M., Tokarev V. *Preparation of Thin Surface Layers by Grafting of Polymers* // *Macromol. Symp.* – 2001. – V.164. – P.211–217. 6. O. Shevchuk, V. Tokarev, N. Bukartyk. S. Voronov // *Formation of hollow polymeric microspheres with functionalized surface on the basis of latex particles with multilayered structure* // *Macromolecular Symposia*. – 2007. – 254. – P.260–266. 7. Oduola M.K.; Tokarev V., Voronov S. *Polymer Modification of Mineral Surface Using Peroxide-Containing Oligomers* // *Advanced Materials Research*. – 2007. – Vol. 18–19. – 219–224. 8. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А., Токарев В.С. *Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами* // *Высокомолекулярное соединение*. – 1983. – Т (А) 25, № 5. – С. 997–1004. 9. Васильев В.П., Глусь Л.С., Губарь С.П. *Разработка газохроматографического метода анализа пероксидного мономера ВЭП* // *Вестн. Львов. политехн. ин-та. "Химия, технология веществ и их применение"*. – 1985. – №191. – С. 24–26. 10. Ван Кревелен Д.Е. *Свойства и химическое строение полимеров*. – М.: Химия, 1976. – 416 с.