

А.М. Коструба, Н.Є. Мітіна, К.А. Раєвська, Ю.Б. Стецишин, В.Р. Лобаз
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії,
кафедра технології біологічно активних сполук,
фармації та біотехнології

КІНЕТИКА УТВОРЕННЯ ТА БУДОВА ОЛІГОПЕРОКСИДНИХ НАНОШАРІВ І ПРИЩЕПЛЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ ЩІТОК НА ПЛОСКІЙ СКЛЯНІЙ ПОВЕРХНІ

© Коструба А.М., Мітіна Н.Є., Раєвська К.А., Стецишин Ю.Б., Лобаз В.Р., 2008

Функціональні олігопероксидні сурфактанти та координаційні олігопероксидні металокомплекси були використані як модифікатори поверхні скла для формування адсорбційних наночарів. Кінетика адсорбції та щільність упаковки олігопероксидних молекул у наночарах залежать від природи олігопероксиду, його концентрації та умов сорбційної модифікації. Наявність заданої кількості пероксидних груп у наночарі забезпечує можливість проведення ініційованої з поверхні керованої прищепленої полімеризації з формуванням захисного шару із заданою функціональністю та гідрофільно/гідрофобними властивостями.

Functional oligoperoxide surfactants and derived coordination metal complexes were used for glass surface modification for sorption nanolayer formation. Kinetics of adsorption and packing density of oligoperoxide molecules in nanolayers depend on oligoperoxide nature, concentration and sorption conditions. The presence of tailored amount of peroxide links in nanolayer provide the possibility of graft-copolymerization resulting in functional protective layer with tailored hydrophilic/hydrophobic properties.

Актуальність роботи. Модифікація поверхні матеріалів є одним із найважливіших методів цільової зміни їх поверхневих властивостей, таких, як змочування, реакційна здатність, біосумісність, адгезія, оптичні характеристики [1–5]. Радикальна прищеплювальна полімеризація, ініційована азо- та перокси- ініціаторами, іммобілізованими на різних поверхнях досі є найбільш перспективним методом цільової модифікації поверхні матеріалів [6, 7]. Нами було показано [8, 9], що поверхнева активність та реакційна здатність функціональних олігопероксидів (ФОП) та отриманих на їх основі координаційних металокомплексів (ОМК) із бічними ди-третинними пероксидними, гідроксильними, карбоксильними, кремнійорганічними та іншими групами дає змогу використовувати їх як багатоцентрові джерела вільних радикалів для ініціювання прищеплення різних функціональних ланцюгів до попередньо модифікованої поверхні. Однак кількісне визначення іммобілізованих у результаті адсорбції ФОП та ОМК на плоскій поверхні все ще залишається складною задачею.

Мета роботи. Вивчення кінетики адсорбції та щільності упаковки наночарів, сформованих молекулами ФОП та ОМК на поверхні скла за допомогою еліпсометрії.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено особливості формування наночарів ФОП та ОМК на скляній поверхні та досліджено особливості формування та властивості адсорбційного наночару залежно від умов сорбції.

Експериментальна частина. Карболанцюгові ФОП на основі вінілацетату (ВА), малеїнового ангідриду (МА), 2-третбутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР). Синтез ОМК на основі ФОП як ліганда ОМК проводили так: 10 % розчини ФОП та солі металу у етанолі (метанолі) вносили у

тригорлу колбу, обладнану мішалкою. Після перемішування протягом 0.5 год при 298 К продукт осаджували дистильованою водою, промивали від залишків солі металу та сушили під вакуумом до постійної маси. Вміст іонів металу визначали елементним аналізом та перевіряли атомно-адсорбційною спектроскопією. Для забезпечення хемосорбції використовували епоксидвмісні поверхнево-активні ФОП на основі (ВА), малеїнового ангідриду (МА), 2-третбутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР), бутилакрилату (БА) і гліцидилметакрилату (ГМА) та додаткову обробку поверхні прекурсором γ -амінопропілтриетоксисиланом (АГМ-9), який містить аміногрупи та етоксисиланові місткові групи.

Залежності товщини та оптичних параметрів адсорбованих полімерних наночарів від часу отримували еліпсометричним методом при різних концентраціях ФОП та ОМК у розчині [10]. Скляні пластинки вносили у розчин з визначеною концентрацією ФОП або ОМК та термостатували на водяній бані при температурі $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Час адсорбції варіювали від 10 до 500 с. Далі пластинки виймали із розчину, надлишок розчину видаляли центрифугуванням.

Залежність товщини (d_f) та коефіцієнта рефракції (n_f) плівок ФОП та ОМК від часу адсорбції отримані в результаті еліпсометричних вимірювань, представлені на рис. 1–3. Видно, що природа олігопероксиду та концентрація розчину визначають кінетику адсорбції.

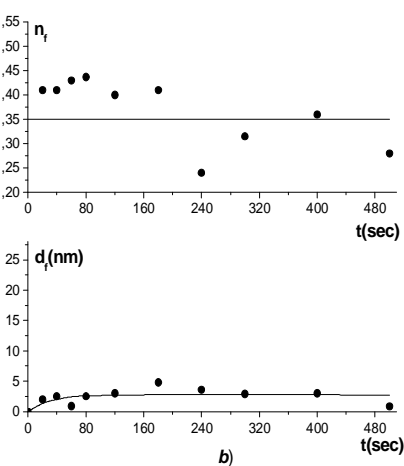
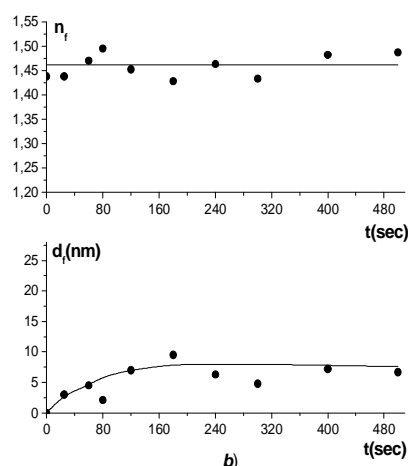
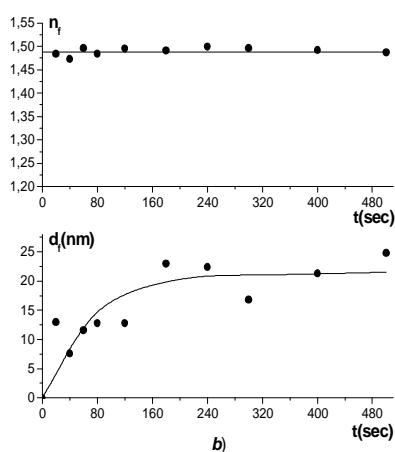
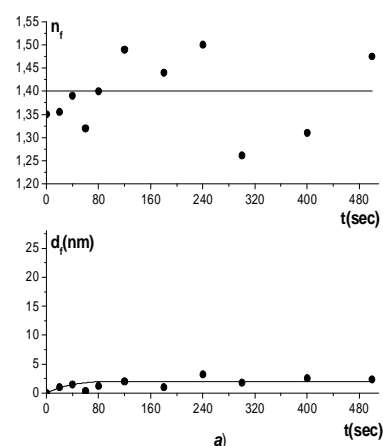
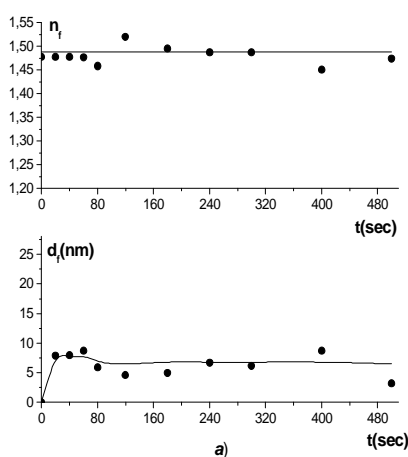
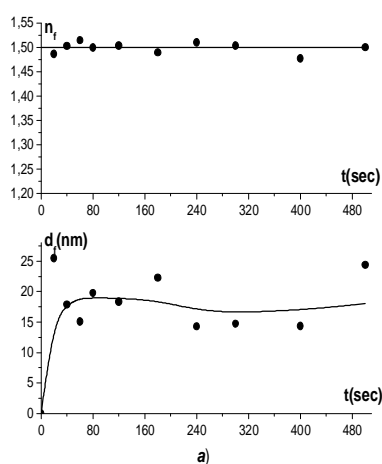


Рис. 1. Залежність коефіцієнта рефракції (n_f) та товщини плівок (d_f), отриманих із водно-аміачного розчину ($c = 1,0\%$) від часу адсорбції: а – ОМК [$\text{Cu}^{2+} 0,3\%$]; б – ФОП

Рис. 2. Залежність коефіцієнта рефракції (n_f) та товщини плівок (d_f), отриманих із водно-аміачного розчину ($c = 0,3\%$) від часу адсорбції: а – ОМК [$\text{Cu}^{2+} 0,3\%$]; б – ФОП

Рис. 3. Залежність коефіцієнта рефракції (n_f) та товщини плівок (d_f), отриманих із водно-аміачного розчину ($c = 0,1\%$) від часу адсорбції: а – ОМК [$\text{Cu}^{2+} 0,3\%$]; б – ФОП

При концентрації олігопероксиду у розчині $c = 1,0$ % сформовані наношари є практично гомогенними. Дуже мала зміна коефіцієнта рефракції ($n_f^{\text{OMC}} = 1,485-1,515$, $n_f^{\text{FOP}} = 1,472-1,505$) під час процесу адсорбції (рис. 1, *a*, *b*) підтверджує цей висновок. Значення коефіцієнта рефракції плівки є близькими до значення коефіцієнта рефракції полімеру ($n_{\text{pol}}^{\text{FOP}} = 1,51$; and $n_{\text{pol}}^{\text{OMC}} = 1,52$ для ОМК [Cu^{2+} 0,3 %]). Об'ємна частка полімеру в адсорбованому наношарі у цьому випадку є дуже високою ($V_{\text{pol}}/V_f \approx 0,95$). Тому можна зробити висновок, що щільність упаковки макромолекул на поверхні є близькою до щільності упаковки чистого полімеру. Цим також пояснюється дуже мала площа, яку займає молекула ФОП або ОМК у наношарі (таблиця).

Значення рівноважних граничної адсорбції та площадки адсорбції

Концентрація розчину (%)	Адсорбція (mg/m^2)		Площадка адсорбції (\AA^2)	
	ФОП	ОМК	ФОП	ОМК
0,1	2	2	152	152
0,3	7,6	7,9	35	32
1,0	22	25	14	13

Порівняно високі значення максимальної адсорбції та мала площа поверхні, зайнята однією молекулою, можуть бути пояснені сильним взаємопроникненням адсорбованих молекул олігопероксиду або формуванням адсорбційного мультишару на плоскій поверхні за певної концентрації розчину. Видно, що середня товщина наношару ОМК є дещо меншою ($d_f^{\text{OMC}} = 18\text{nm}$), ніж товщина шару ФОП ($d_f^{\text{FOP}} = 22\text{nm}$).

При концентрації олігопероксиду у розчині $c = 0,3$ % спостерігається істотне зменшення товщини адсорбційного шару. Середня товщина плівки як вихідного олігопероксиду, так і похідного металокомплексу становить $d_f^{\text{OMC}} = 7\text{nm}$ та $d_f^{\text{FOP}} = 7,5\text{nm}$ (рис. 2 *a*, *b*). Більше того, розкид значень коефіцієнта рефракції зростає в обидвох випадках ($n_f^{\text{OMC}} = 1,45-1,51$, $n_f^{\text{FOP}} = 1,42-1,50$). Зміна значення коефіцієнта рефракції свідчить про те, що адсорбовані олігопероксидні молекули не здатні сформувати повністю гомогенний шар на скляній поверхні. Об'ємна частка полімеру у плівці, розрахована за рівнянням [10], становить: $q^{\text{OMC}} = \frac{V_{\text{pol}}}{V_f} = 0,91 \pm 0,04$; $q^{\text{FOP}} = \frac{V_{\text{pol}}}{V_f} = 0,89 \pm 0,04$.

Значення максимальної адсорбції, товщина наношару, а також площа поверхні, яку займає адсорбована молекула ФОП та ОМК при даній концентрації розчину, вказують на формування моношару, у якому адсорбовані олігомерні молекули переважно розташовані перпендикулярно до поверхні.

Адсорбція ФОП та ОМК із розчину з низькою концентрацією ($c = 0,1$ %) істотно відрізняється від адсорбції із розчинів з вищою концентрацією. Товщина плівки (Рис. 3, *a*, *b*) та значення максимальної адсорбції (таблиця) різко знижуються до $d_f^{\text{OMC}} = 2\text{nm}$, $d_f^{\text{FOP}} = 2,5\text{nm}$ і $A = 2\text{mg}/\text{m}^2$ відповідно. Зниження значення коефіцієнта рефракції ($n_f^{\text{OMC}} = 1,40$, і $n_f^{\text{FOP}} = 1,35$) пояснюється гетерогенністю олігопероксидної плівки. Об'ємні частки полімеру в адсорбційних плівках, розраховані за теорією Максвелла–Гарнетта [10, 11], вказують на заповнення адсорбційного шару повітрям $q^{\text{OMC}} = 0,72$ та $q^{\text{FOP}} = 0,62$. Ці параметри є значно нижчими ($q^{\text{OMC}} = 0,33$, $q^{\text{FOP}} = 0,18$) при частковому заповненні наношару молекулами розчинника. Збільшення значення площі поверхні, зайнятої адсорбованою молекулою ФОП та ОМК (таблиця), також підтверджують це припущення. Більше того, ці дані, на нашу думку, вказують, що олігомерні молекули знаходяться у

частково паралельній до поверхні конформації. Це підтверджує неоднорідну будову наночару, сформовану у результаті адсорбції із розчинів з низькою концентрацією полімеру.

Отже, будова наночарів, сформованих як ФОП, так і ОМК, істотно не відрізняється та залежить в основному від їх концентрації у розчині (таблиця). Це можна пояснити незначною відмінністю розміру молекул ФОП та ОМК та їх міжмолекулярних асоціатів у розчині. У результаті при всіх досліджених концентраціях розчину ФОП та ОМК формується щільно упакований наночар.

Кінетичні закономірності адсорбції є близькими при всіх досліджених концентраціях розчинів олігопероксидів. Однак з кривих (рис. 4, 5) видно, що насичення адсорбційного шару відбувається швидше у випадку адсорбції ОМК, ніж вихідного ФОП при всіх досліджених концентраціях. Це може бути спричинене компактнішою конформаційною структурою ОМК у розчині порівняно із конформацією молекул ФОП [12].

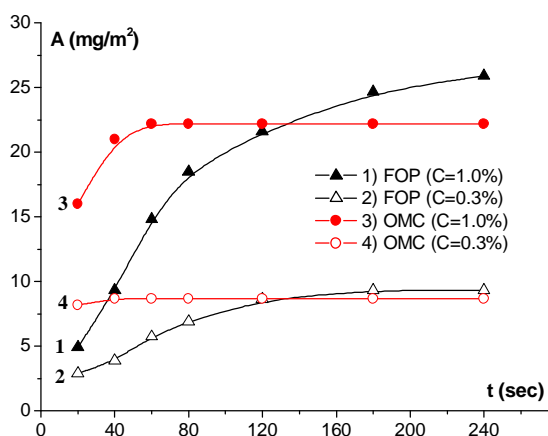


Рис. 4. Залежність значень максимальної адсорбції ФОП (1, 2) та ОМК (3, 4) із водних розчинів $c = 1,0\%$ (1, 3) та $c = 0,3\%$ (2, 4) від часу

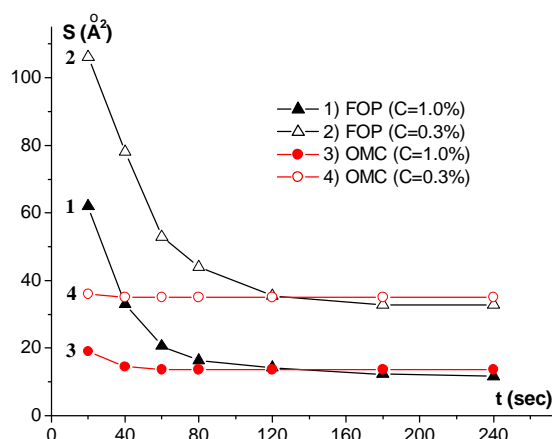


Рис. 5. Залежність площі, зайнятої адсорбованою молекулою ФОП (1, 2) та ОМК (3, 4) $c = 1,0\%$ (1, 3) and $c = 0,3\%$ (2, 4) від часу

З рис. 1, 2 видно, що час встановлення рівноваги (t_e) між молекулами у розчині та у адсорбційному шарі і повне насичення моношару ОМК і ФОП є відмінними ($t_e^{OMC} \approx 20\text{ s}$, $t_e^{FOP} \approx 200\text{ s}$). Крім того, середня товщина наночару ОМК у стані рівноваги є нижчою, ніж товщина сформованих ФОП наночарів при всіх досліджених концентраціях. Середні значення коефіцієнта рефракції наночарів ОМК є вищими ніж для наночарів ФОП (рис. 1–3).

На основі досліджених закономірностей сорбційної функціоналізації плоских поверхонь олігопероксидними молекулами було запропоновано метод синтезу полімерних наночарів із контрольованою хімічною структурою та фізико-хімічними властивостями шляхом прищепленої радикальної полімеризації, ініційованої пероксидними групами іммобілізованих олігопероксидів.

Із кінетичних кривих (рис. 6, 7) видно, що швидкість прищепленої полімеризації та конверсія мономерів залежать від умов проведення процесу та природи модифікатора. Швидкість водо-дисперсійної полімеризації октилметакрилату є високою порівняно із швидкістю полімеризації у середовищі ацетону. Вища швидкість емульсійної полімеризації та її залежність від концентрації емульгатора обумовлені не лише загальновідомими закономірностями водо-дисперсійної полімеризації нерозчинних у воді мономерів [13], але, очевидно, і можливістю десорбції не прищепленого полімеру із плоскої поверхні та стабілізацією полімерної дисперсії пентадецилсульфонатом натрію (E-30). Цей висновок підтверджується збільшенням вмісту полімеру у дисперсійному середовищі зі зростанням концентрації E-30. Це забезпечує постійний доступ мономеру до радикалоутворюючих центрів на поверхні і, відповідно, високі швидкості ініціювання та полімеризації. У випадку розчинної полімеризації утворені полімерні молекули адсорбуються на поверхні та блокують радикалоутворюючі центри, у результаті чого неможливо досягти високої конверсії.

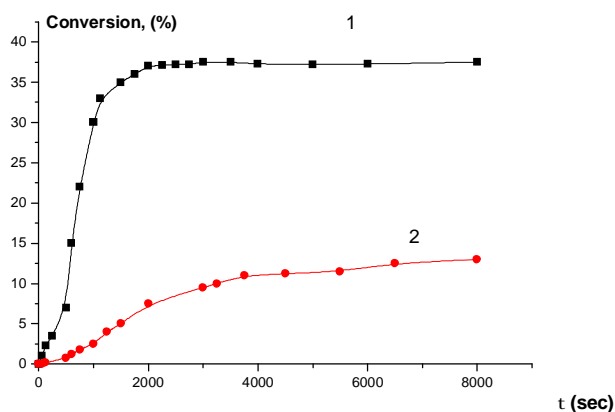


Рис. 6. Залежність конверсії від часу при водо-дисперсійній полімеризації октилметакрилату, ініційованій ОМК при (1) при 298K ([E-30]=0.2 %, мономер: H₂O- 1:100, площа поверхні пластинки 600 мм²) та полімеризації в ацетоні (2) при 323 K (мономер: ацетон 1:100, площа поверхні пластинки 600 мм²)

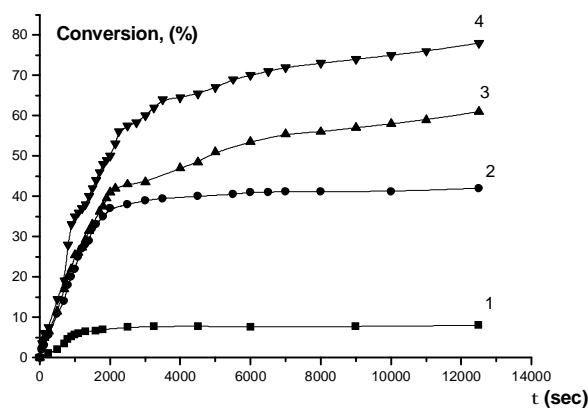


Рис. 7. Залежність конверсії від часу при водо-дисперсійній полімеризації октилметакрилату при різних концентраціях E-30: 1 – 0.05 %; 2 – 0.2 %; 3 – 0.5 %; 4 – 1.0 % (298 K, мономер: H₂O – 1:100, площа поверхні пластинки 600 мм²)

Діаграми (рис. 8, 9), на яких наведено зміну роботи адгезії до плоскої поверхні в результаті її обробки різними речовинами, підтверджують, що адсорбція ОМК та подальша водо-дисперсійна прищеплена полімеризація забезпечують скручування прищеплених молекул полімеру та формування шару із щільно упакованих глобул та, відповідно, збільшення гідрофобності поверхні. Прищеплення шару поліфторакрилату шляхом водо-дисперсійної полімеризації приводить до вищого водовідштовхувального ефекту. Попереднє утворення іммобілізованих на плоскій поверхні олігомерних радикалів при ініційованій ОМК водо-дисперсійній полімеризації сприяє зменшенню роботи адгезії.

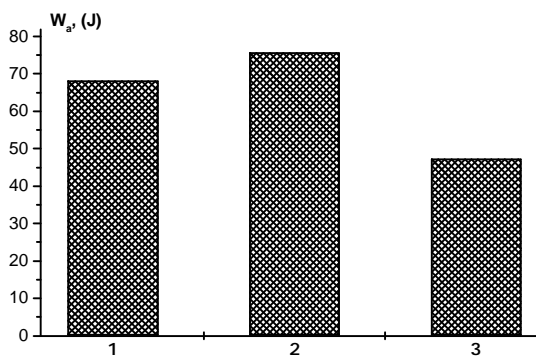


Рис. 8. Зміна роботи адгезії до плоскої поверхні; прищеплена полімеризація ініційована ОМК у середовищі мономеру (1), у розчині мономеру в ацетоні (2) водо-дисперсійна полімеризація (3)

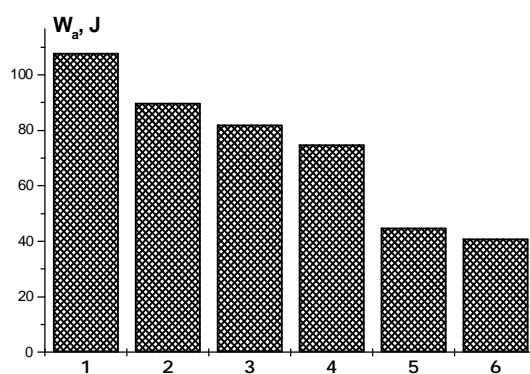


Рис. 9. Робота адгезії до поверхні скляної пластинки: 1 – необроблена поверхня, 2 – поверхня, оброблена АГМ-9; 3 – поверхня оброблена ОМК; 4 – поверхня, оброблена АГМ-9 та ОМК, який містить епоксидні групи; 5 – поверхня, оброблена АГМ-9 та ОМК з подальшою водо-дисперсійною прищепленою полімеризацією октилметакрилату; 6 – поверхня, оброблена АГМ-9 та ОМК з подальшою водо-дисперсійною прищепленою полімеризацією фторметакрилату

Висновки. Встановлено, що концентрація розчину олігопероксиду є основним фактором, який визначає конформацію адсорбованої молекули, як і щільність її пакування та коефіцієнт рефракції олігопероксидного наночастиці на плоскій поверхні. Водночас сорбційне насичення поверхні олігопероксидними металокомплексами відбувається швидше, ніж вихідними олігопероксидами внаслідок більш компактної структури ОМК у розчині.

У результаті іммобілізації радикалоутворюючих центрів на плоскій поверхні та наступної прищепленої полімеризації може бути досягнута контрольована модифікація властивостей поверхні. Природа олігопероксиду та умови модифікації поверхні на стадіях адсорбційної іммобілізації та прищепленої полімеризації є визначальними факторами впливу на властивості поверхні.

1. Roiter Y., Minko S. *AFM Single Molecule Experiments at the Solid-Liquid Interface: In Situ Conformation of Adsorbed Flexible Polyelectrolyte Chains* // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – 127(45). – 15688.
2. Lupitsky R., Roiter Y., Tsitsilianis C., Minko S. *From Smart Polymer Molecules to Responsive Nanostructured Surfaces* // *Langmuir*. – 2005. – 21(19). – 8591.
3. Minko S., Roiter Y. *AFM single molecule studies of adsorbed polyelectrolytes (Invited review)* // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2005. – 10(1–2). – 9.
4. Uhlmann P., Houbenov N., Minko S., Stamm M. *Surface functionalization by smart binary polymer brushes to tune physico-chemical characteristics at biointerfaces* // *e-Polymers*. – 2005. – 075. – 10.
5. Voronov A. and Shafranska O. *Dependence of thin polystyrene films stability on the thickness of grafted polystyrene brushes* // *Polymer*. – 2003. – 44. – 277.
6. Prucker O., Rühle J. *Mechanism of Radical Chain Polymerizations Initiated by Azo Compounds Covalently Bound to the Surface of Spherical Particles* // *Macromolecules*. – 1998. – 31. – 602.
7. Richard A.L. Jones, Randel W. Richards. *Polymers at Surfaces and Interfaces* (Cambridge: University press, 1999).
8. Zaichenko A., Shevchuk O., Voronov S., Sidorenko A. *Heterogeneous Catalytic Initiation by Cu⁰ Colloidal Particles of Water-Dispersion Polymerization* // *Macromolecules*. – 1999. – 32. – 5707.
9. Zaichenko A., Mitina N., Shevchuk O., Hevus O., Kurysko T., Bukartyk N., Voronov S. *Colloidal systems containing cold free-radical forming particles and coatings on their basis* // *Macromol. Symp.* – 2001. – 164. – 25.
10. Azzam R.M.A. and Bashara N.M. *Ellipsometry and polarized light* (Mir, Moscow, 1981).
11. Bootsma G.A., Meyer F. *Ellipsometry in the sub-monolayer region* // *Surface Science*. – 1969. – 14. – 52.
12. Zaichenko A.S., Mitina N.E., Kovbuz M.O. and Hertsyk O.M. *The colloidal chemical properties and features of the adsorption of functional oligoperoxides on to liquid ad solid surfaces* // *Adsorption Science & Technology*. – 2002. – 20. – 647.
13. Odian G. *Principles of Polymerization* (McGRAW-HILL, BOOK COMPANY, NEW YORK, 1970).