

О.М. Шевчук, Н.М. Букартик, Є.Ю. Нікітішин, Р.О. Монцібович
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

ФОРМУВАННЯ ПРИЩЕПЛЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ НАНОШАРІВ НА ПЛАНАРНИХ ПОВЕРХНЯХ

© Шевчук О.М., Букартик Н.М., Нікітішин Є.Ю., Монцібович Р.О., 2012

Досліджено процеси прищеплення полімерних наночарів на планарних поверхнях шляхом "прищеплення від", ініційованого за рахунок попередньо іммобілізованих пероксидвмісних модифікаторів. Показано, що, змінюючи природу макроініціатора та мономерів, параметри процесу, можна регулювати товщину, структуру (зокрема формувати мозаїчні та наносегреговані структури), функціональність одержаних полімерних шарів, які можна використовувати як екзошаблони для формування мінеральних нано- і мікрочастинок різного призначення.

Ключові слова: макроініціатор, олігоперокси, полімерний наночар, адсорбція, атомно-силова мікроскопія.

The processes of polymer nanolayer grafting to planar surfaces via the technique of "grafting from" initiated by previously immobilized peroxide-containing modifiers have been studied. It was shown that changing macroinitiator and monomer nature one can control the thickness, structure (specifically to form mosaic and nanosegregated structures), functionality of obtained polymer layers, which can be used as exo-templates for obtaining mineral nano- and microparticles for different purposes.

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

Постановка проблеми

Відомо, що нерідко властивості полімерних покриттів залежать не тільки від природи використаного полімеру і наявних в ньому тих чи інших функціональних груп, але й від структури полімерного шару, орієнтації його макромолекул, способів їх закріплення на поверхні. Особливо великі можливості для цілеспрямованого регулювання властивостей полімерних шарів відкриваються у випадку кінцево закріплених полімерів або так званих структур типу "полімерна щітка". Це порівняно новий напрям міждисциплінарних досліджень з полімерної хімії, поверхневих явищ і нанотехнологій, що інтенсивно розвивається останнім часом і зумовлений нетривіальною поведінкою таких об'єктів (так звані "розумні" покриття або покриття з ефектом "перемикання") і широкими можливостями їх практичного застосування в різних галузях науки і техніки [1]. Тому дослідження процесів формування полімерних шарів такого типу (зокрема функціональних) та їх властивостей є актуальним завданням полімерної хімії.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Формування покриттів на основі кінцево закріплених полімерів або структур типу "полімерна щітка" може відбуватись за рахунок фізичної адсорбції (у разі селективної адсорбції одного з блоків блок-кополімерів на поверхні) [2], "прищеплення до" та "прищеплення від" [3, 4]. Фізична адсорбція не забезпечує незворотного зв'язування полімерного покриття з підкладкою, тоді як методи прищеплення дають змогу формувати полімерні шари заданої природи та товщини, хімічно зв'язані з поверхнею. "Прищеплення до" передбачає хімічну реакцію попередньо сформованого функціоналізованого полімеру з поверхнею, яка містить функціональні групи. Основною перевагою цього методу є технічно простий синтез і точніша характеристика попередньо сформованих полімерів. "Прищеплення від" передбачає *in situ* полімеризацію мономерів за рахунок ініціатора,

попередньо іммобілізованого на поверхні. Технологія "прищеплення від" дає змогу отримувати полімерні шітки з високою щільністю прищеплення, тому що прищеплені шари набрякають у розчині мономера, який живить ланцюги, що ростуть. Застосування як модифікаторів поверхні поверхнево-активних функціональних олігопероксидів дає змогу формувати прищеплені полімерні шари заданої товщини, структури та функціональності шляхом прищепленої полімеризації вінілових мономерів різної природи [5, 6].

Мета

Робота присвячена дослідженню процесів формування прищеплених полімерних наношарів на планарних поверхнях за допомогою прищепленої полімеризації, ініційованої за рахунок попередньо іммобілізованих пероксидних макроінісурфів.

Експериментальна частина

Як пероксидні макроінісурфи використано реакційноздатні пероксидвмісні кополімери (РК) на основі пероксидного мономера 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ), малеїнового ангідриду (МА), бутилакрилату (БА), бутилметакрилату (БМА) та диметиламіноетанолу (ДМАЕ).

Синтез функціональних реакційноздатних кополімерів проводили радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в етилацетаті (сумарна концентрація мономерів 3 моль/л) при 333 К у присутності пероксиду лаурилу як ініціатора (концентрація ініціатора – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) [7]. Модифікацію пероксидвмісного кополімеру аміном здійснено методом полімераналогічних перетворень за рахунок взаємодії гідроксильних груп аміноспирту із ланками малеїнового ангідриду кополімеру. Синтез здійснювали в етилацетаті за мольного співвідношення [амін] : [МА] = 1 : 2. Загальна концентрація розчину – 10 %. Температура синтезу – 60 °С. Час синтезу – 5 год. Склад та деякі характеристики синтезованих кополімерів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Умови кополімеризації, склад і характеристики пероксидвмісних кополімерів

№	Т, °С	Склад мономерної суміші, мол. частки					Склад полімеру, % мол.					Конверсія, %		$V_{\text{пол}} \cdot 10^3$, моль/л·с	Хар. в'язк. дл/г
		ПМ	БА	БМА	МА	ДМАЕ	ПМ	БА	БМА	МА	МА-ДМАЕ	С.З.	Дил.		
1	60	1			1		50,5			49,5		86,4	73,9	3,6	0,092
2	40	2	4		4		19,6	37,6		42,8		79,1	81,4	1,5	0,236
3	60	2	4		4		19,4	35,3		45,3		83,4	83,8	4,4	0,163
4	"-	2		4	4		22,9		30,2	46,9		79,1	78,6	3,7	0,098
5	60	2		4	4	2	22,9		30,2	26,1	20,8	-	-	-	0,014

Вміст ланок пероксидного мономера розраховували за результатами аналізу продуктів термічного розпаду на газорідному хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 за відомою методикою [8]. Вміст ланок малеїнового ангідриду визначали зворотним потенціометричним титруванням. Вміст ланок аміну розраховували за елементним аналізом (С, Н, N). Оцінку складових поверхневої енергії ПМІ, нанесених на підкладки, проводили за методом двох рідин (вода і метилен йодид) з визначенням крайових кутів змочування [9].

Синтез тонких прищеплених полімерних наношарів на планарних підкладках виконували так.

На першій стадії на скляні позолочені пластинки наносили тонкий полімерний шар (20 нм) суміші РК з поліетиленгліколем (ПЕГ-200) методом спін-коатингу з 5 % ацетонового розчину ($\omega = 2000 \text{ хв}^{-1}$) при мольному співвідношенні [МА ланки РК]:[ПЕГ-200]=8:1. Нанесений полімерний шар затверджували при $T = 373 \text{ К}$ протягом 1,5 год.

Синтез прищеплених полімерних покриттів проводили у двошійковому реакторі, обладнаному зворотним холодильником та капіляром для подання аргону. У реактор завантажували 20 % толуеновий розчин відповідного мономера, до якого додавали 0,5 % (відносно мономерів)

дивінілбензену як зшивального агента. Пластинки з отвердженим РК-ПЕГ покриттям занурювали у реактор і вмикали нагрів. Синтез гомополімерних покриттів проводили при 383 К протягом 8 год., у разі двостадійного синтезу мозаїчних покриттів кожна стадія прищепленої полімеризації тривала 4 год. Після цього пластинки витягали з реактора та ретельно відмивали відповідним розчинником від неприщепленого гомополімеру.

Результати і обговорення

Прищепленою гомополімеризацією вінілових мономерів (стиролу (Ст), акрилової (АК) та метакрилової (МАК) кислоти), ініційованою з поверхні скляних підкладок, попередньо модифікованих пероксидовмісними гетерофункціональними макроініціаторами, отримано прищеплені полімерні наносири на основі відповідних гомополімерів, тоді як в результаті почергової полімеризації Ст та АК одержано покриття, що складаються із сегрегованих макроланцюгів відповідних гомополімерів.

Отримані мікрознімки свідчать про негомогенність верхнього шару (рис. 1, а) у випадку формування полімерного шару на основі поліАК. Чітко видно великі сфероліти пАК геліосферної форми, філаменти яких спрямовані від центра до країв. АСМ зображення (рис. 1, б) гомополімерного пАК покриття добре узгоджуються із зображеннями, одержаними за допомогою СЕМ. Спостерігаються достатньо великі кристаліти пАК, а загальна товщина шару становить 150–200 нм.

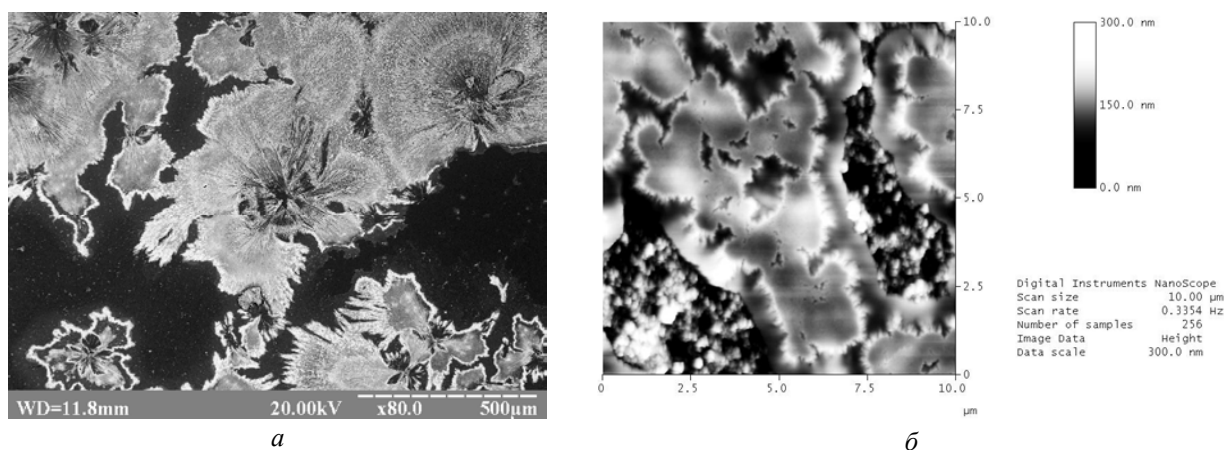


Рис. 1. Мікрофотографія (а) та АСМ-зображення (б) полімерного шару на основі поліАК. Ініціатор – РК-І

У разі синтезу полімерного наносиру методом послідовної полімеризації Ст та АК він має мозаїчну структуру, що складається з наносегрегованих макроланцюгів пСт та пАК, прищеплених до поверхні через затверджений шар РК-ПЕГ (рис. 2).

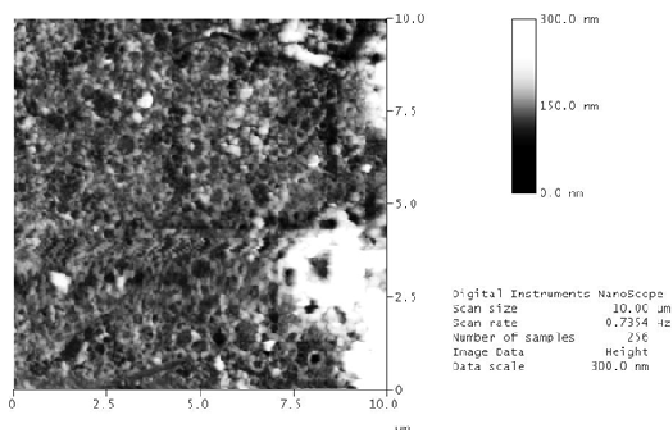


Рис. 2. АСМ-зображення полімерного шару, одержаного послідовною полімеризацією Ст та АК. Ініціатор – РК-І

Причому, якщо прищеплене покриття з мозаїчною структурою містить пСТ та пАК ланцюги, їх властивість кристалізуватись пригнічується, що призводить до утворення аморфного полімерного шару, товщина якого становить 100–150 нм.

Таблиця 2

Складові поверхневої енергії, визначені на скляних підкладках з наночаром пероксидовмісних РК та наночарів, одержаних у результаті прищепленої полімеризації

РК	Природа мономера	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
2	-	85,3	55,3	27,8	4,3	32,1
–''–	Ст	81,8	58,4	25,0	6,5	31,5
–''–	МАК	79,3	52,4	28,2	6,6	34,8
3	-	86,3	55,5	27,9	3,9	31,8
–''–	Ст	78,3	55,6	25,5	8,0	33,5
–''–	МАК	71,9	53,2	26,1	11,2	37,4
5	-	81,5	53,8	27,8	5,8	33,6
–''–	Ст	79,2	55,7	26,1	7,3	33,4
–''–	МАК	70,4	54,2	25,1	12,5	37,6

Досліджено вплив молекулярної маси іммобілізованого РК на формування прищеплених полімерних шарів. Як видно (табл. 2, рис. 3, 4), молекулярна маса РК практично не впливає на енергетичні характеристики модифікованої ним поверхні – в обох випадках поверхня є гідрофобною. Однак видно, що розподіл кутів змочування є вужчим у разі низькомолекулярного РК-3 (рис. 3, а, 4, а). Очевидно, в цьому випадку формується рівномірніше покриття. В результаті прищепленої полімеризації стиролу поверхнева енергія полімерного шару змінюється незначно (рис. 3, б, 4, б), оскільки, як відомо [9], поверхнева енергія поліСт становить 32–42 мН/м, залежно від методу вимірювання. Однак розподіл кутів стає ширшим, що може свідчити про острівковий характер отриманого покриття.

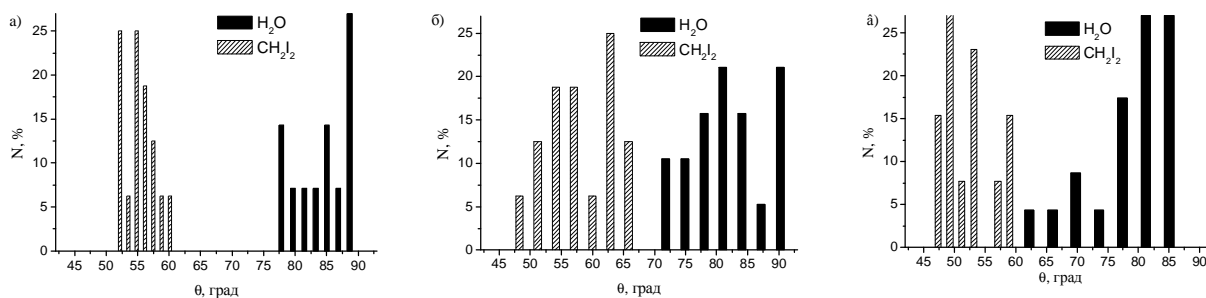


Рис. 3. Гістограми розподілу кутів змочування скляних підкладок з нанесеним наночаром РК-2 (а), та наночарів, одержаних в результаті прищепленої полімеризації Ст (б), МАК (в)

При полімеризації МАК, як і очікувалось, загальна поверхнева енергія покриття зростає (це особливо помітно у випадку низькомолекулярного РК), покриття стає гідрофільнішим. Значення кутів змочування водою і метиленом йодистим зближуються (в основному, за рахунок зменшення кута змочування водою), а у разі низькомолекулярного РК навіть частково перекриваються. Тобто на підставі одержаних даних можна зробити висновок, що низькомолекулярний РК є ефективнішим макроініціатором при отриманні прищеплених полімерних шарів.

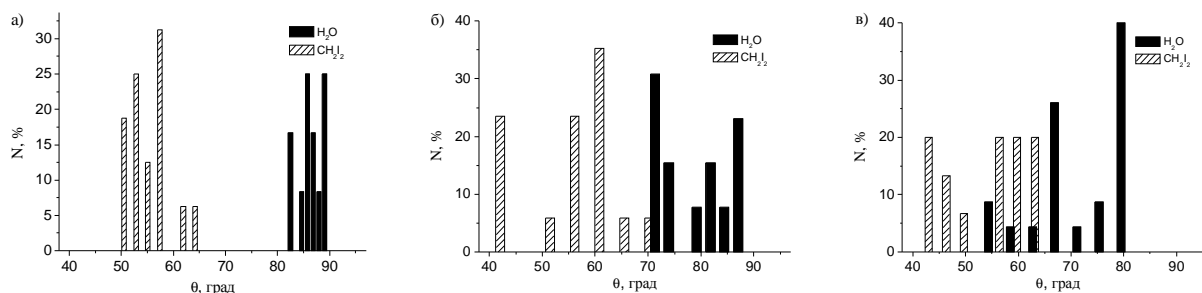


Рис. 4. Гістограми розподілу кутів змочування скляних підкладінок з нанесеним наношаром PK-3 (а) та наношарів, одержаних у результаті прищепленої полімеризації Ст (б), МАК (в)

Висновки

Результати досліджень свідчать, що запропонований метод дає змогу формувати на дисперсних та планарних поверхнях прищеплені тонкі полімерні шари методом "прищеплення від" у результаті радикальної полімеризації, ініційованої попередньо іммобілізованими на міжфазній поверхні гетерофункціональними пероксидовмісними макроініціаторами. Змінюючи природу макроініціатора та мономерів, параметри процесу, можна регулювати товщину, структуру (зокрема формувати мозаїчні та наносегреговані структури), функціональність одержаних полімерних шарів, які можна використати як екзошаблони для формування нано- і мікрочастинок мінеральних речовин різного призначення.

1. Liang L., Xiangdong F., Martin P.F.C., Peurrung L.M. Temperature-sensitive switch from composite poly(*N*-isopropylacrylamide) sponge gels // *J. Appl. Polym. Sci.*– 2000.– V. 75, 14.– P. 1735-1739. 2. Kent, M. S. A quantitative study of tethered chains in various solution conditions using Langmuir diblock copolymer monolayers // *Macromol. Rapid Commun.*– 2000.– V. 21, 6.– P. 243-270. 3. Minko S. Grafting on Solid Surfaces: “Grafting to” and “Grafting from” Methods // In book: *Polymer Surfaces and Interfaces* / Editor: Stamm M. / Berlin: Springer-Verlag, 2008.– P. 215-234. 4. 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. 5. Oduola M.K.; Tokarev V., Voronov S. Polymer Modification of Mineral Surface Using Peroxide-Containing Oligomers // *Advanced Materials Research*, Vol. 18-19, 2007, p.219-224. 6. Шевчук О.М., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., Токарев В.С., Воронов С.А. Формування компатибілізуючих шарів на поверхні дисперсного оксиду цинку шляхом прищепленої полімеризації вінілових мономерів // *Вопросы химии и химической технологии*, 2004. – № 1. – С. 154–158. 7. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А., Токарев В.С. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами // *Высокомолекулярное соединение*. – Т (А) 25. – № 5. – С. 997–1004. 8. 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. 9. Ван Кревелен Д.Е. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. – 416 с.