

О. Жолобко, Ю. Стецишин, Х. Гаргай, Л. Ріпак, В. Дончак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ФОРМУВАННЯ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ рН- ТА ТЕРМОЧУТЛИВОГО НАНОШАРУ ОЛІГОПЕРОКСИД-ГРАФТ- ПОЛІ(N-ІЗОПРОПІЛАКРИЛАМІД), ПРИЩЕПЛЕНОГО ДО ПОВЕРХНІ ПЕРОКСИДОВАНОГО СКЛА

© Жолобко О., Стецишин Ю., Гаргай Х., Ріпак Л., Дончак В., 2012

На поверхні амінованого скла, модифікованого наночаром пероксидовмісного олігоестеру, методом ініціювання “від поверхні” сформували прищеплений наночар полі(N-ізопропілакриламід). Структуру та властивості утвореного наночару досліджували методами часопролітної вторинної іонної мас-спектроскопії (TOF-SIMS), еліпсометрії та визначення контактних кутів змочування поверхні. Виявлено, що модифікована поверхня має термочутливі властивості, які проявляються при рН >7 та блокуються при рН <7.

Ключові слова: пероксидовмісний олігоестер, полі(N-ізопропілакриламід), рН- та термочутливі властивості поверхні, еліпсометрія, TOF-SIMS.ж

On the aminated glass surface with grafted nanolayer peroxyccontained oligoester by method initiation “from the surface” was formed poly(N-isopropylacrylamide) nanolayer. The structure and properties of the formed nanolayers investigated using method time of flight secondary ion mass spectroscopy, ellipsometry and measurement of the contact wetting angles. We found that modified surface has temperatureresponsible properties which exposed рН >7 and blocked at рН <7.

Key words: peroxyccontained oligoester, poly(N-isopropylacrylamide), рН- and temperaturestimuli properties, ellipsometry, TOF-SIMS.

Постановка проблеми

Останніми роками інтенсивно розвивається напрям модифікації поверхні макромолекулами чутливих полімерів, які змінюють властивості під дією чинників навколишнього середовища, наприклад, температури, світла, рН тощо [1–7]. Так, суттєво зріз інтерес до створення мультичутливих систем, які можуть змінювати свої властивості під впливом кількох факторів, наприклад, рН та температури середовища [1–3]. Запропонований нами метод дає змогу створити рН- та температурочутливі поверхні, які мають перспективи застосування у медицині та біотехнології.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

У попередніх роботах ми показали можливість модифікації поверхонь матеріалів, зокрема скла, гетерофункціональними пероксидовмісними олігоестерами [8–14]. Формування на поверхні ковалентно прищепленого олігоестерного шару з рівномірним розподілом пероксидних груп однакової природи дає змогу ковалентно прикріпляти наступні модифікуючі шари, які складаються з макромолекули гідрофільних полімерів, полісахаридів або макроланцюгів полімерів зі спеціальними властивостями. В останні роки велику увагу звертають на модифікацію поверхонь полімерами, чутливими до дії зовнішнього середовища. Так, у ряді робіт описано створення термочутливих полімерних наночарів, прищеплених до поверхні [1–7]. Багато робіт [1, 4, 5] присвячено вивченню властивостей прищеплених наночарів на основі полі(N-ізопропілакриламід). Проте всі розглянуті роботи не описують рН чутливих властивостей у гомополімерів полі(N-ізопропілакриламід) та наводять дані про істотне погіршення температурочутливих властивостей для кополімерів на основі N-ізопропілакриламід, у структурі яких є рН-чутливі ланки.

Відомі роботи, у яких показано прищеплення рН- та температурочутливих тонких полімерних шарів методом радикальної кополімеризації від поверхні, модифікованої самоорієнтованими низькомолекулярними ініціаторами [15], а також одночасне прищеплення до поверхні скла попередньо активованих полі(гліцидилметакрилатом) гомополімерних ланцюгів ПНІМАу та полі(вінілпіридину) з кінцевими карбоксильними групами [16, 17].

Ціль роботи

Формування на поверхні пероксидованого скла щіток рН- та термочутливого наношару олігопероксид-графт-полі(*N*-ізопропілакриламід), дослідження закономірностей модифікації поверхні. Вивчення структури та властивостей прищепленого наношару за допомогою методів часопротитної вторинної іонної мас-спектроскопії, еліпсометрії та контактного кута змочування.

Експериментальна частина

Одержання *пероксидовмісного олігоестеру на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, ПЕГ-9 та трет-бутилгідропероксиду*. У тригорлому реакторі, місткістю 100 мл, спорядженому мішалкою, термометром і крапельною лійкою, розчиняють 4,6 г (0,014 моль) тетрахлорангідриду піромелітової кислоти у 15 мл безводного дихлоретану і додають 1,26 г (0,014 моль) *трет*-бутилгідропероксиду. Реакційну суміш охолоджують до 5 °С і додають краплями розчин 1,1 г (0,014 моль) піридину, розчиненого в 10 мл безводного дихлоретану, слідкуючи за тим, щоб температура не піднімалась вище за 5 °С. За вказаної температури перемішують 1 год. Додають 5,6 г (0,014 моль) поліетиленгліколю-9 і знову додають краплинами розчин 2,2 г (0,028 моль) піридину в 10 мл безводного дихлоретану. Перемішують ще 3 год, поступово піднімаючи температуру до 15–20 °С. Відфільтровують осад C₆H₅N·HCl. Відганяють розчинник і сушать у вакуумі за 0–2 мм рт. ст. та 313 К протягом 3 год. Одержують 8,2 г продукту (81 %) у вигляді жовтуватої смоли. К.ч. 193,1 мг КОН/г (розр. 155,3мг КОН/г); вміст активного кисню 1,62 % (розр. 2,2 %). ІЧ-спектр, см⁻¹: ν (C=O) в Ag-C(O)Cl 1750; ν (C=O) в естерних групах 1760; -OO- 830; трет-бутоксигрупа 848.

Модифікація скляної пластинки. Для модифікації поверхні скла 3-амінопропіл-(триетокси)силаном (Merck Chemical Co.), далі АПТЕС, скляні пластинки занурювали у 0,2 % розчин АПТЕСу в метанолі на 24 год. Ковалентно неприщеплений силан потім екстрагували метанолом у апараті Сокслета [12–14]. На наступному етапі аміновані скляні пластинки занурювали у 1 % мас. розчин пероксидовмісного олігоестеру на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, ПЕГ-9 та трет-бутилгідропероксиду в діоксані на 2 год. Не прищеплений до поверхні олігоестер екстрагували діоксаном у апараті Сокслета протягом 4 годин.

Формування термочутливого наношару. Модифіковані пероксидовмісним олігоестером пластинки вносили в ампули, заповнені 0,1 М водним розчином мономера (*N*-ізопропілакриламід), продували аргоном. Після запаювання ампули прогрівали при 90 °С упродовж необхідного часу (2–48 год). Модифіковані підкладинки виймали з ампул та екстрагували в апараті Сокслета протягом 4 годин водою.

Вимірювання контактного кута змочування. Вимірювали кути змочування дистильованою водою. На поверхню пластинки, за допомогою мікрошприца, наносили краплі рідини. Кількість паралельних замірів для одного виду пластинок – не менше за 12. Кювету з пластинкою термостатували за необхідних температур протягом 10 хв, після чого вимірювали розміри крапель.

Визначення ступеня модифікації поверхні. Для розрахунку та визначення ступеня модифікації поверхні, що охоплює ділянки з різною змочуваністю, застосовували рівняння Касьє [18, 19].

Дослідження поверхні методом еліпсометрії. Товщину та оптичні параметри адсорбованих полімерних наношарів досліджували методом еліпсометрії “*ex situ*”. Еліпсометричні вимірювання проводили для кожного зразка поверхні перед і після прищеплення полімерних шарів з застосуванням нуль-еліпсометрії LEF-3М (Інститут напівпровідникової фізики, Новоросійськ, Росія), точність оптичного елемента становила 0.01°.

Дослідження поверхні методом часопротитної вторинної іонної мас-спектроскопії (TOF-SIMS). TOF-SIMS вимірювання проводили, використовуючи TOF.SIMS 5 (ION-TOF GmbH) з бісмутною рідкометалічною іонною гарматою; величина струму становила 30 кеВ. Для кожного типу зразків вимірювання здійснювали два рази, а потім усереднювали отримані дані. Маси одержаних інтермедіатів калібрували за допомогою H^+ , H_2^+ , CH^+ , C_2H_2^+ і C_4H_5^+ піків.

Обговорення результатів

З метою іммобілізації на поверхні первинних аміногруп скляні пластинки обробляли 3-амінопропіл(триетокси)силаном, після чого за участю цих аміногруп до поверхні скла прищеплювали пероксидовмісний олігоестер [14]. Методом ініціювання “від поверхні” до отриманого пероксидованого олігоестерного наносару прищеплювали щітки полі(*N*-ізопропілакриламід) [14]. Прищеплення відбувається за рахунок радикалоутворення під час гомолізу пероксидних груп олігоестеру. Змінюючи час прищеплення, досягали контрольованого ступеня модифікації поверхні.

Характеристики модифікованих поверхонь. Для підтвердження процесів формування прищеплених наносарів здійснювали дослідження поверхні з використанням часопротитної вторинної іонної мас-спектроскопії (TOF-SIMS). Використання TOF-SIMS дає змогу отримати інформацію про тонку молекулярну будову поверхні. Ми застосували TOF-SIMS аналіз на порівняння зразків поверхонь, модифікованих наносарями АПТЕСу, АПТЕС/олігопероксиду та АПТЕС/олігопероксид-графт-полі(*N*-ізопропілакриламід). Результати TOF-SIMS представлено у вигляді спектрів позитивних іонів (рис. 1). Спектрограма з поверхні скла, модифікованого АПТЕСом (товщина покриття згідно з даними еліпсометрії ~ 0.5 нм), наведена на рис. 1, а. На спектрограмі ідентифікований CH_4N^+ сигнал, характерний для таких поверхонь. Спектрограма отримана з поверхонь, модифікованих прищепленим наносаром АПТЕС/олігопероксиду (товщина прищепленого наносару олігопероксиду, згідно з даними еліпсометрії, становить 1 нм) наведена на рис. 1, б. На ній ідентифіковані фрагменти олігопероксиду, які містять кисень (CH_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ та $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^+$), а також характерний фрагмент піромелітової кислоти (C_7H_7^+). Крім того, видно CH_4N^+ пік, а також $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ іон, що свідчить про прищеплення олігопероксиду до АПТЕСу. На останній стадії модифікації, методом «прищеплення від», формували щітки полі(*N*-ізопропілакриламід). Спектрограма TOF-SIMS цієї поверхні наведена на рис. 1, с. Товщина отриманого наносару, згідно з даними еліпсометрії, становила близько 25 нм. Вторинні іони, які характеризують прищеплений шар олігопероксиду, не представлені на цій спектрограмі, оскільки олігопероксид міститься під товщею шару полі(*N*-ізопропілакриламід). На спектрограмі добре виражені піки, характерні для полі(*N*-ізопропілакриламід) $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ і $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}^+$ [20, 21].

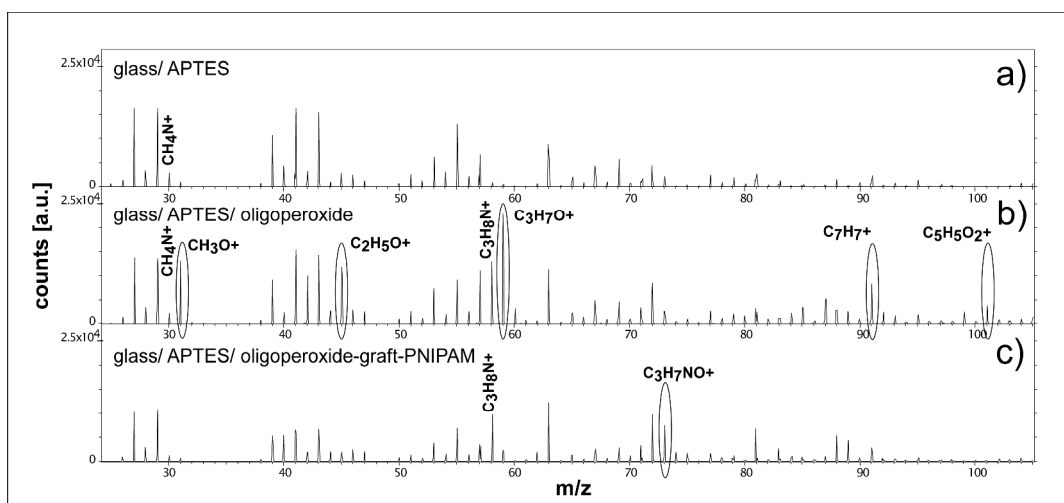


Рис.1. TOF-SIMS спектрограми піків позитивних вторинних іонів, отримані з поверхонь, модифікованих наносарями АПТЕСу (а), АПТЕС/олігопероксиду (б), АПТЕС/олігопероксид-графт-полі(НІПАМу) (с)

Ступінь модифікації поверхні, залежно від часу прищеплення (рис. 2), визначали за допомогою рівняння Касьє [19]. Значення контактного кута змочування водою поверхні «чистого» олігопероксиду становило $67 \pm 3^{\circ}$, а значення контактного кута змочування водою поверхні «чистого» полі(*N*-ізопропілакриламід) – $19 \pm 3^{\circ}$. Згідно з отриманими даними, досягнуто високих значень модифікації поверхні (більше ніж 90 %) прищепленим наночаром полі(*N*-ізопропілакриламід). Високий ступінь модифікації поверхні спостерігається після 20 год термообробки.

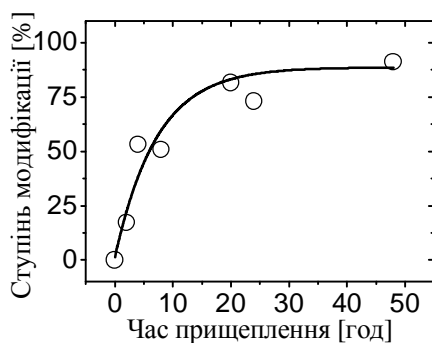


Рис.2. Залежність ступеня модифікації поверхні полі(*N*-ізопропілакриламідом) від часу прищепленої полімеризації рН- та термочутливі властивості модифікованих поверхонь

На рис. 3 зображено залежність контактних кутів змочування водою від температури, після занурювання поверхонь у буфери з різним рН середовища (3, 5, 7, 9). Заміри здійснено для поверхонь з різним часом модифікації полі(*N*-ізопропілакриламідом). Температурна залежність спостерігається для зразків, на яких сформовано прищеплений наночар полі(*N*-ізопропілакриламід) (рис. 3, б, в та г). Спостерігалися температурочутливі зміни після перебування поверхонь у буферних розчинах за рН 7 та 9, однак за рН 3 та 5 змін не виявлено. Виразність термочутливих переходів суттєво залежить від часу модифікації поверхні, а отже, від ступеня її модифікації та товщини прищепленого наночару. Для поверхонь з низьким ступенем модифікації (рис. 3, б) спостерігається порівняно слабо виражений температурний перехід. На противагу до цього, для поверхонь з високими ступенями модифікації відбувається істотна зміна природи поверхні, після переходу певної температурної точки. T_c – температура переходу (нижня критична температура розшарування) становить для досліджуваних поверхонь $31\text{--}32^{\circ}\text{C}$.

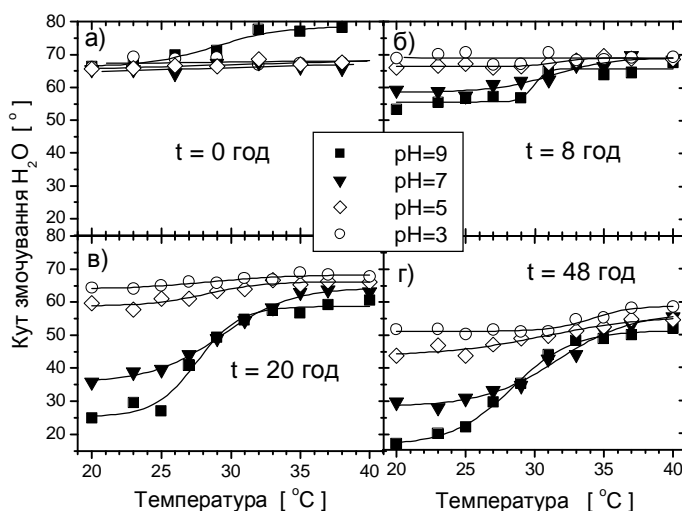


Рис. 3. Залежність контактних кутів змочування водою від температури, після занурювання поверхонь у буфери з рН середовища 3 (™), 5 (ˆ), 7 (q), і 9 (n) для поверхонь з часом модифікації полі(*N*-ізопропілакриламідом) 0 (а), 8 (б), 20 (в) і 48 (г) год

Для ілюстрації процесів, які проходять на поверхні за впливу різних рН та температур навколишнього середовища, пропонуємо (рис. 4) узагальнений механізм утворення водневих зв'язків між амідними групами полі(*N*-ізопропілакриламід), карбоксильними групами олігопероксиду та водою. За цією схемою, після занурення зразків у буферні розчини за рН=9 та 7 та $T < T_c$, переважають водневі зв'язки між гідрофільними групами (-NH-C=O) сегментів полі(*N*-ізопропілакриламід) і водою. Водночас за підвищення температури до $T > T_c$ розриваються водневі зв'язки та починає домінувати утворення водневих зв'язків між амідними групами полі(*N*-ізопропілакриламід) [4].

Після занурення зразків у кислий буферний розчин у межах усього досліджуваного температурного інтервалу домінують зв'язки між протонуваними карбоксильними групами олігопероксиду та амідними групами полі(*N*-ізопропілакриламід). Отже, водневі зв'язки між амідними групами молекул полі(*N*-ізопропілакриламід) та карбоксильними групами олігопероксиду блокують утворення водневих зв'язків між амідними групами полі(*N*-ізопропілакриламід) та молекулами води. Тому термочутливі властивості модифікованих поверхонь не проявляються [4].

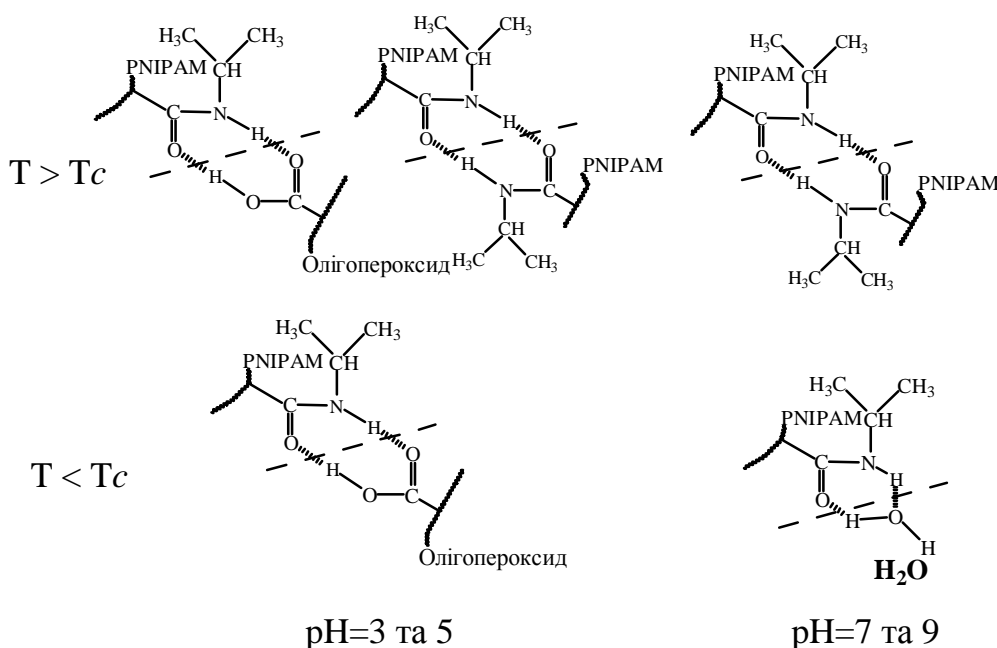


Рис. 4. Гіпотетичні утворення водневих зв'язків між амідними групами полі(*N*-ізопропілакриламід), карбоксильними групами олігопероксиду та водою за різних температур та рН середовища

Висновки

У роботі запропоновано новий метод створення одночасно рН- та температурочутливих наночарів на поверхні амінованого скла. За участю первинних аміногруп до поверхні амінованого скла прищеплено олігопероксид. До отриманого олігопероксидного наночару прищепили термочутливі щітки полі(*N*-ізопропілакриламід).

Структуру та властивості утвореного наночару досліджували методами TOF-SIMS, еліпсометрії та визначенням контактних кутів змочування поверхні. Запропонований метод дає змогу створити поверхні з рН- та температурочутливими властивостями.

1. Tokarev I., Minko S. Stimuli-responsive hydrogel thin films // *Soft Matter*. – 2009. – 5. – P. 511-524. 2. Qiu Yo., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2001. – 53. – P. 321–339. 3. Yamato M., Konno C., Utsumi M., Kikuchi A., Okano T. Thermally responsive polymer-grafted surfaces facilitate patterned cell seeding and co-culture // *Biomaterials*. –

2002. – 23. – P.561–567. 4. Fujishige S., Ando K.K.I. Phase transition of aqueous solutions of poly(*N*-isopropylacrylamide) and poly(*N*-isopropylmethacrylamide) // *J. Phys. Chem. A.* – 1989. – 93. – P.3311–3313. 5. Lutz J.-F., Akdemir O., Hoth A. Point by Point Comparison of Two Thermosensitive Polymers Exhibiting a Similar LCST: Is the Age of Poly(NIPAM) Over // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – 128. – P. 13046–13047. 6. Badi N., Lutz J.-F. PEG-based thermogels: Applicability in physiological media // *Journal of Controlled Release.* – 2009. – 140. – P. 224–229. 7. Hu Z., Cai T., Chi C. Thermoresponsive oligo(ethylene glycol)-methacrylate-based polymers and microgels // *Soft Matter.* – 2010. – 6. – P. 2115–2123. 8. Conformation of Macromolecules / Medvedevskikh Y., et al. (Ed.) // Voronov S., Tokarev V., Samaryk V. *Design of Polymer Nanolayers on Interfaces Using Oligoperoxides.* – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2007. – P. 211–241. 9. Самарик В.Я., Стецишин Ю.Б., Носова Н.Г., Варваренко С.М., Воронов С.А. Формування антибактеріальних покриттів на пероксидованих полімерних поверхнях // *Доповіди НАН України.* – 2006. – №1. – С.153–156. 10. Stetsyshyn Yu., Donchak V., Harhay K., Voronov S. Main regularities of polyethyleneterephthalate surface modification by oligoperoxides // *Chemistry and Chemical Technology.* – 2008. – 2(3). – P.185–189. 11. Stetsyshyn Yu., Donchak V., Harhay Kh., Voronov S., Raczkowska J., Budkowski A. Modification of poly(ethylene terephthalate) surface by attached dextran macromolecules // *Polym. Int.* – 2009. – 58(9). – P.1034–1040. 12. Стецишин Ю., Жолобка О., Дончак В., Гаргай Х. Модифікація поверхні скла гетерофункціональними пероксидними олігоестерами // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2010. – № 667. – С. 351–356. 13. Стецишин Ю., Жолобка О., Бегей І., Дончак В., Гаргай Х., Ріпак Л. Структура та властивості поверхні пероксидованого скла, модифікованого полі(моноетилованим триетиленглікольметакрилатом) // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2011. – № 700. – С.387–391. 14. Стецишин Ю., Жолобка О., Коструба А., Земля Ю., Форнал К., Дончак В., Гаргай Х., Будковські А., Воронов С. Структура та властивості олігоестерного термочутливого наношару, прищепленого до поверхні скла // *Доповіди НАН України.* – 2011. – № 10. – С.125–130. 15. Fan Xia, Lin Feng, Shutao Wang, Taolei Sun, Wenlong Song, Wuhui Jiang, and Lei Jiang. Dual-Responsive Surfaces That Switch between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity // *Adv. Mater.* – 2006. – 18. – P. 432–436. 16. Burkert Sina, Bittrich Eva, Kuntzsch Marco, Muller Martin, Eichhorn Klaus-Jochen, Bellmann Cornelia, Uhlmann Petra and Stamm Manfred. Protein Resistance of PNIPAAm Brushes: Application to Switchable Protein Adsorption // *Langmuir.* – 2010. – 26(3). – P.1786–1795. 17. Bittrich Eva, Kuntzsch Marco, Eichhorn Klaus-Jochen, Uhlmann Petra. Complex pH- and Temperature-Sensitive Swelling Behavior of Mixed Polymer Brushes *Journal of Polymer Science: Part B // Polymer Physics.* – 2010. – 48. – P.1606–1615. 18. Gu Y. Contact angle measurement techniques for determination of wettability // *Encyclopedia of Surface and Colloid Science.* – 2002. – P.1213–1227. 19. Cassie A.B.D. Contact angles // *Discuss. Faraday Soc.* – 1948. – 3. – P.11–16. 20. Heinz P., Bretagnol F., Mannelli I., Sirghi L., Valsesia A., Ceccone G., Gilliland D., Landfester K., Rauscher H., Rossi F. Poly(*N*-isopropylacrylamide) grafted on plasma-activated poly(ethylene oxide): Thermal response and interaction with proteins // *Langmuir.* – 2008. – 24. – P. 6166–6175. 21. Cole M. A., Jasieniak M., Thissen H., Voelcker N. H., Griesser H. J. Time-of-Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry Study of the Temperature Dependence of Protein Adsorption onto Poly(*N*-isopropylacrylamide) Graft Coatings // *Anal. Chem.* – 2009. – 81. – P. 6905–6912.