

ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 541.64

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

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ СКЛА ГЕТЕРОФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ПЕРОКСИДНИМИ ОЛІГОЕСТЕРАМИ

© Стецишин Ю., Жолобка О., Дончак В., Гаргай Х., 2010

Пероксидовмісний олігоестер, синтезований на основі хлорангідриду піромелітової кислоти, поліетиленгліколю-9 та *трет*-бутилгідроксипероксиду був використаний для хімічної модифікації поверхні скла.

Показано, що олігоестер здатний хімічно зв'язуватись з амінованою поверхнею скла. Це підтверджено зміною топографії поверхні та значеннями вільної поверхневої енергії. Модифікована поверхня містить радикалоутворювальні пероксидні групи і характеризується значно вищою гідрофобністю порівняно з немодифікованою та амінованою поверхнями.

Peroxidcontained oligoester has been synthesized on the basis of pyromellitic acid chloranhydride, polyethylene glycol-9, *tert*-butyl hydroperoxide and was used for chemical modification of glass surface.

It is shown, that oligoester is capable to bond with aminated glass surface. It has been confirmed by both surface topography variation and free surface energy changes. Modified surface of this kind contains radical forming peroxide groups and is characterized by considerably higher hydrophobity than native or aminated glass surface.

Постановка проблеми. Сучасні високі технології часто ґрунтуються на використанні матеріалів зі специфічними поверхневими властивостями, тому модифікація поверхні традиційних матеріалів сьогодні розглядається як одна з основних тенденцій розвитку полімерної хімії [1, 2]. Формування на твердих поверхнях ковалентно прищеплених полімерних шарів сьогодні розглядають як один з найперспективніших напрямків створення дизайну поверхні [3–5].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Певні перспективи модифікації поверхонь, зокрема скла, пов'язують з використанням радикальних ініціаторів. Цей тип модифікації є одним з найцікавіших, йому присвячені огляди, статті та патенти [6, 7]. Ефективним методом модифікації поверхонь може бути використання для модифікації гетерофункціональних пероксидовмісних олігоестерів [8–10].

Формування на поверхні ковалентно прищепленого олігоестерного шару з рівномірним розподілом пероксидних груп однакової природи дає змогу прищеплювати наступні модифікуючі шари, які мають у своєму складі макромолекули гідрофільних полімерів, полісахаридів або макроланцюги полімерів зі спеціальними властивостями. У роботі [11] сформовані прищеплені багат шарові полімерні структури, де як підкладку використовували аміносиланізовану скляну поверхню.

Ціль роботи. Хімічна модифікація аminosиланізованої поверхні скла новим пероксидовмісним олігоестером та вивчення структури прищепленого наночастику за допомогою методів атомно-силової мікроскопії та контактного кута змочування.

Експериментальна частина. Пероксидовмісний олігоестер формули (рис. 1) одержують за такою методикою.

У тригорлому реакторі, ємністю 100 мл, спорядженому мішалкою, термометром і крапельною лійкою, розчиняють 4,6 г (0,014 моль) тетрахлорангідриду піромелітової кислоти в 15 мл безводного дихлоретану і додають 1,26 г (0,014 моль) *трет*-бутилгідропероксиду. Реакційну суміш охолоджують до 278 К і додають краплями розчин 1,1 г (0,014 моль) піридину в 10 мл безводного дихлоретану, слідкуючи за тим, щоб температура не піднімалась вище 278 К. При вказаній температурі перемішують 1 год. Додають 5,6 г (0,014 моль) поліетиленгліколю-9 і знову добавляють по краплинах розчин 2,2 г (0,028 моль) піридину в 10 мл безводного дихлоретану. Перемішують ще 3 год, поступово підвищуючи температуру до 288–293 К. Відфільтровують осад $C_6H_5N \cdot HCl$. Відганяють розчинник і сушать у вакуумі 0–2 мм рт. ст. при 313 К протягом 3 год. Одержують 8,2 г продукту (81 %) у вигляді жовтуватої смоли. К.ч. 193,1 мг KOH/г (розр.155,3 мг KOH/г); вміст активного кисню 1,62% (розр.2,2%). ІЧ-спектр, cm^{-1} : ν (C=O) в $Ar-C(O)Cl$ 1750; ν (C=O) в естерних групах 1760; -OO- 830; *трет*-бутоксигрупа 848.

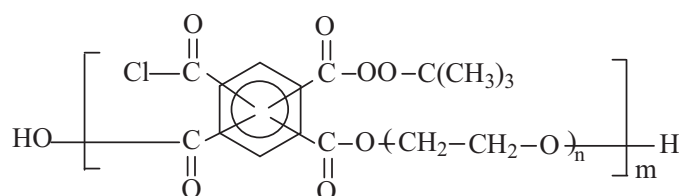


Рис. 1. Пероксидовмісний олігоестер на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, ПЕГ-9 та *трет*-бутилгідропероксиду. $n=9$; $m=3 \div 5$ (ПОЕ)

Модифікація поверхні скла. Для модифікації поверхні скла γ -амінопропіл(триетокси)силаном (Merck Chemical Co.) скляні пластинки занурювали у 0,2 % розчин γ -амінопропіл(триетокси)силану в метанолі на 24 год, ковалентно неприщеплений силан потім змивали метанолом у апараті Сокслета. На наступному етапі аміновані скляні пластинки занурювали у 1 % розчин олігоестеру в діоксані на 2 год. Неприщеплений до поверхні олігоестер змивали діоксаном у апараті Сокслета.

Обговорення результатів. Поверхню скла спочатку модифікували γ -амінопропіл(триетокси)силаном, а потім за аміногрупами до поверхні прищеплювали ПОЕ згідно з наведеною схемою (рис. 2).

Характеристики модифікованих поверхонь. Визначення сумарної вільної поверхневої енергії λ_s та її складових (Лівшиця-Ван-дер-Ваальса – λ_s^{LW} , кислотної – λ_s^- , основної – λ_s^+ та полярної λ_s^{AB}) проводили за Лівшиц-Ван-дер-Ваальсовим кислотно-основним методом [12, 13]. Для цього вимірювали контактні кути змочування поверхні трьома рідинами (водою, дийодометаном та 1,2-етандіолом). Значення поверхневої енергії рідин (λ_l) та її складових: Лівшиця-Ван-дер-Ваальса (λ_l^{LW}), Льюїса кислотної складової (λ_l^+) та Льюїса основної складової наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Значення поверхневої енергії та її складових для досліджуваних рідин

Рідина	λ_l^{LW} , мН/м	λ_l^+ , мН/м	λ_l^- , мН/м	λ_l , мН/м
Вода	21,8	25,5	25,5	72,8
Дийодометан	50,8	0	0	50,8
1,2-Етандіол	29,0	1,9	47,0	48

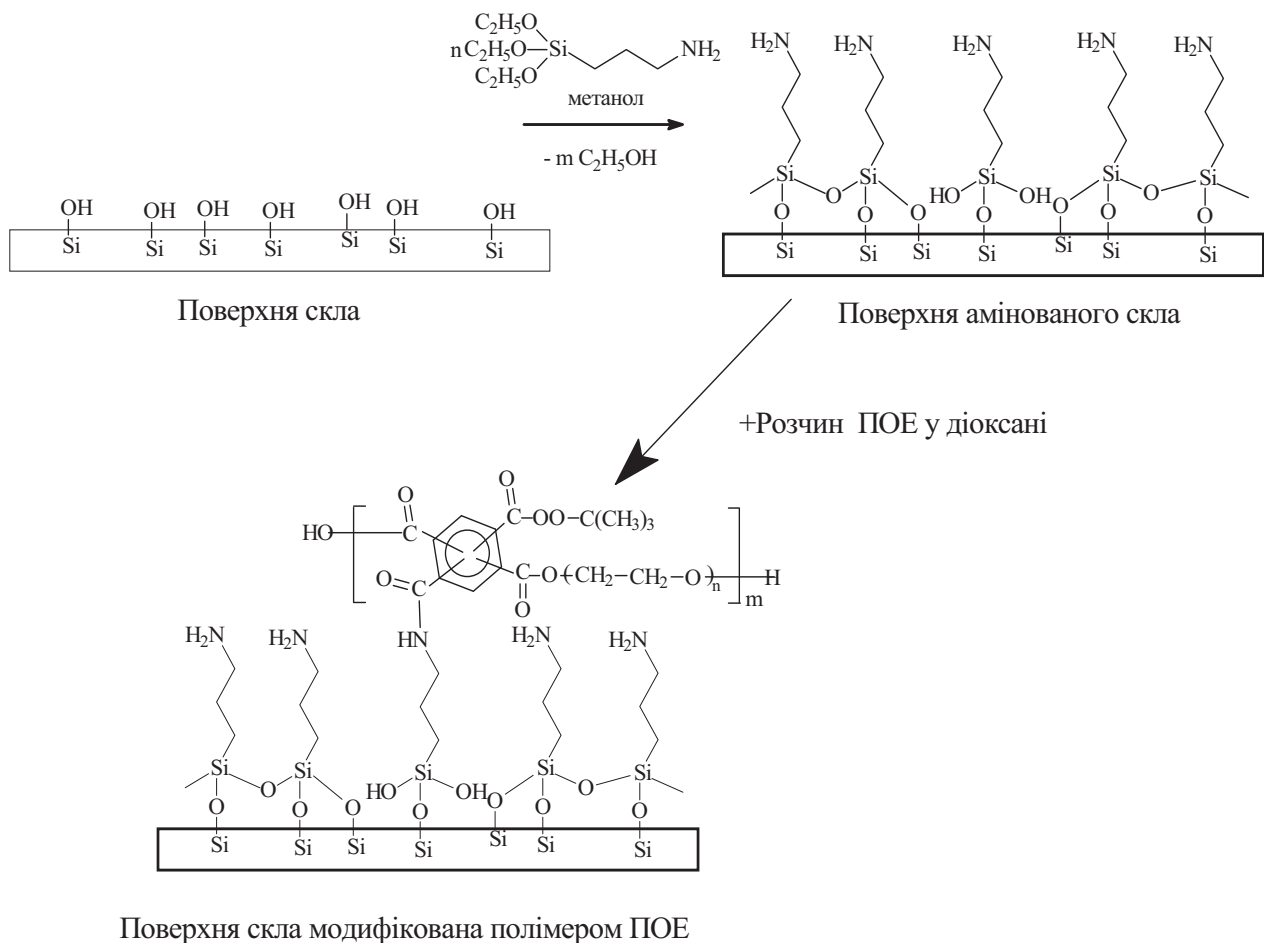


Рис. 2. Схема модифікації поверхні скла пероксидовмісним олігоестером (ПОЕ)

Оцінювали складові поверхневої енергії за методом трьох рідин розв'язуванням системи трьох рівнянь:

$$\begin{aligned}
 \lambda_{11}(1 + \cos \theta_1) &= 2(\lambda_{11}^{LW} \lambda_s^{LW})^{1/2} + 2(\lambda_{11}^+ \lambda_s^-)^{1/2} + 2(\lambda_{11}^- \lambda_s^+)^{1/2} \\
 \lambda_{21}(1 + \cos \theta_2) &= 2(\lambda_{21}^{LW} \lambda_s^{LW})^{1/2} + 2(\lambda_{21}^+ \lambda_s^-)^{1/2} + 2(\lambda_{21}^- \lambda_s^+)^{1/2} \\
 \lambda_{31}(1 + \cos \theta_3) &= 2(\lambda_{31}^{LW} \lambda_s^{LW})^{1/2} + 2(\lambda_{31}^+ \lambda_s^-)^{1/2} + 2(\lambda_{31}^- \lambda_s^+)^{1/2}
 \end{aligned} \quad (1)$$

де λ – значення поверхневої енергії, в якій нижній індекс s належить до поверхні твердого тіла, а індекси $1l$, $2l$, $3l$ – до води, дийодометану та 1,2-етандіолу, відповідно; θ_1 – контактний кут змочування твердої поверхні водою; θ_2 – дийодометаном; θ_3 – етиленгліколем.

Значення полярної складової вільної поверхневої енергії розраховували за рівнянням (2):

$$\lambda_s^{AB} = 2\sqrt{\lambda_s^- \lambda_s^+} \quad (2)$$

Розв'язок рівняння (3) дає змогу визначити сумарну вільну поверхневу енергію:

$$\lambda_s = \lambda_s^{LW} + \lambda_s^{AB} \quad (3)$$

У табл. 2 наведені значення контактних кутів змочування та складових вільної поверхневої енергії немодифікованої та модифікованої скляної поверхні. Як бачимо з табл. 2, амінування поверхні скла дещо зменшує її гідрофільність і сумарну вільну поверхневу енергію. Подальша модифікація амінованої поверхні скла веде до значного зростання гідрофобності поверхні та зменшення полярної складової вільної поверхневої енергії (λ_s^{AB}).

**Значення контактних кутів змочування
та величин вільної поверхневої енергії скляних поверхонь**

Поверхня	Контактний кут змочування, град			Значення вільної поверхневої енергії, мН/м				
	H ₂ O	CH ₂ I ₂	C ₂ H ₄ (OH) ₂	λ_S^{LW}	λ_S^-	λ_S^+	λ_S^{AB}	λ_S
Скло	21±3	30±1,5	35±2	44,1	69,7	0,3	9,3	53,4
Аміноване скло	64,8±3	38±3	40,5±2	40,6	16,3	0,2	2,8	43,4
Аміноване скло з прищепленим шаром ПОЕ	73±3	20±3	45±2	47,7	8,9	0,04	0,38	48,1

Дослідження топографії поверхонь. Топографію поверхонь модифікованого і немодифікованого скла досліджували за допомогою атомно-силової мікроскопії з використанням приладу “CP Park Scientific Instruments” (контактний метод), шуп Si₃N₄ за звичайних умов в пульсаційно-силовому режимі, на площі заміру 0,5×0,5 мкм². На рис. 3 наведено топографії поверхонь амінованого скла та амінованого скла з прищепленим шаром ПОЕ.

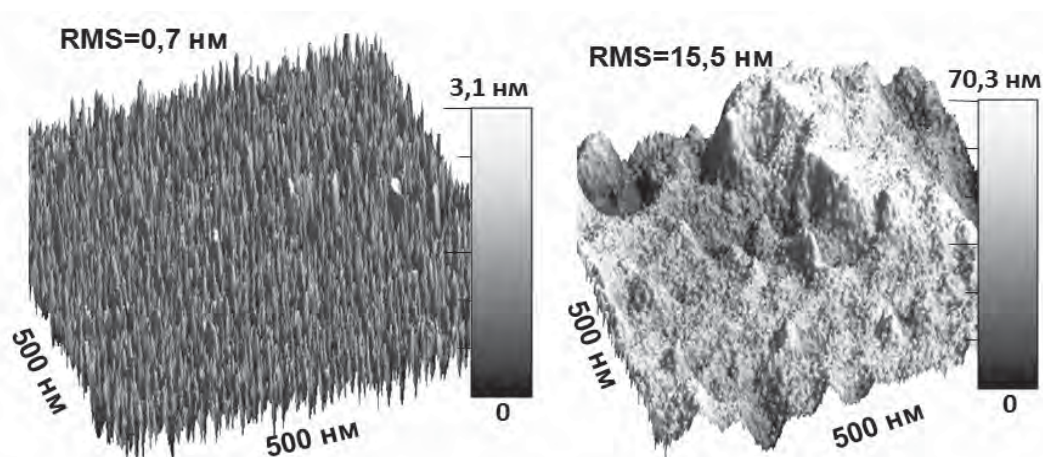


Рис. 3. Топографії поверхонь отриманих за допомогою атомно-силової мікроскопії: амінованого скла (а) та амінованого скла з прищепленим шаром ПОЕ (б)

Варто відзначити, що поверхня амінованого скла та поверхня амінованого скла з прищепленим шаром ПОЕ істотно відрізняються за своєю структурою, так RMS (середньо-квадратична шорсткість) поверхні амінованого скла становить 0,7 нм, а RMS поверхні амінованого скла з прищепленим шаром ПОЕ – 15,5 нм. Крім того, під час модифікації поверхні шаром ПОЕ значно зростають величини максимального та середнього перепаду висот на поверхні. Максимальний перепад висот модифікованої поверхні становить 70,3 нм, а амінованого скла – 3,1 нм.

Висновки. Вперше здійснено хімічну модифікацію поверхні скла олігоестером з пероксидними функціональними групами. Встановлено, що гетерофункціональні пероксидовмісні олігоестери є ефективними модифікаторами поверхні амінованого скла, завдяки наявності в їхній структурі реакційно здатних хлорангідридних груп. Методом атомно-силової мікроскопії досліджено структуру прищепленого шару ПОЕ на поверхні скла. За допомогою методу визначення контактних кутів змочування поверхні рідинami розраховані складові вільної поверхневої енергії прищепленого шару ПОЕ та її сумарна величина.

У результаті проведеної модифікації на поверхні скла іммобілізуються пероксидні функціональні групи, які можуть виступати як радикалоутворювальні центри у процесах ініціювання,

прищеплення, структурування, що створює нові перспективи для надання скляній поверхні заданих специфічних властивостей.

Цю роботу фінансово підтримано Державним фондом фундаментальних досліджень України (ДФФД), грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених GP/F27/0070.

1. *Conformation of Macromolecules* / Y. Medvedevskikh, 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. 2. Самарик В.Я., Стецишин Ю.Б., Носова Н.Г., Варваренко С.М., Воронов С.А. Формування антибактеріальних покриттів на пероксидованих полімерних поверхнях // Доповіді НАН України. – 2006. – № 1. – С. 153–156. 3. Halperin A, Tirrell M, Lodge T.P. Tethered chain in polymer microstructures // *Adv.Polym.Sci.* – 1992. – 100. – P. 31–71. 4. Sanchez I.C. *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*.-Butterworth: London, 1992. 5. Zhao B, Brittain W, *Polymer Brushes: Surface-Immobilized Macromolecules* // *J.Prog.Polym. Sci.* – 2000. – 25. – P. 677–710. 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. – P. 602. 7. Richard A.L. Jones, Randel W. Richards. *Polymers at Surfaces and Interfaces*.-Cambridge: University press, 1999. 8. 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. 9. 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. 10. Donchak V., Stetsyshyn Yu., Harhay Kh., Zholobko Ox., Voronov S. Poly(ethylene terephthalate) surface modification by peroxide oligomers and dextran // V наук.-техн. конф. «Поступ у нафтогазопереробній промисловості». – Львів, 2009. – С. 77–78. 11. Beyer D., Bohanon T.M., Knoll W., Ringsdorf H., Elender G., Sackmann E. *Surface Modification via Reactive Polymer Interlayers* // *Langmuir*. – 1996. – 12. – P. 2514–2518. 12. Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K. The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in hydrophobic interactions between biopolymers and low energy surfaces // *J. Coll. Inter. Sci.* – 1986. – 11. – P. 378–390. 13. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J., *Monopolar surfaces* // *Adv. Coll. Inter. Sci.* – 1987. – 28. – P. 35–64.