

УДК 546.57:641.665

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ОЛІГОПЕРОКСИДІВ НА СКЛЯНІЙ ПОВЕРХНІ

О.М. Герцик^{1*}, М.О. Ковбуз¹, А.М. Коструба^{2,3}, Н.Є. Мітіна⁴, Л.М. Бойчишин¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія 6, Львів 79005, Україна o_hertsyk@yahoo.com

²Львівська комерційна академія
вул. Самчука 9, Львів 79011, Україна

³Інститут фізичної оптики
вул. Драгоманова 25, Львів 79005, Україна

⁴Національний університет "Львівська політехніка"
вул. Степана Бандери 12, Львів 79013, Україна

Розглянуто кінетику формування адсорбційних плівок на скляних пластинках поверхнево-активних функціональних олігопероксидів на основі вінілацетату (ВА), 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР) та малеїнового ангідриду (МА), ВА:ВЕР:МА=1:1:1, та їхніх металокомплексів з Cu^{2+} і Fe^{3+} та встановлено стабільність адсорбції макромолекул.

ВСТУП

Низькотемпературне радикалоутворення високомолекулярних поліфункціональних пероксидів зумовлює їхню актуальність для модифікування поверхонь магнітом'яких матеріалів, виробу з яких часто використовуються в екстремальних умовах. Отже вони потребують стійкого антикорозійного захисту, що визначається щільністю попередньої адсорбції ініціатора.

Адсорбційна взаємодія на межі фаз зумовлює адгезію полімерного покриття до твердої поверхні. Під час адсорбції із розчинів відбувається конкуренція за місце на цій поверхні між макромолекулами та молекулами розчинника, яка знижує величину адсорбції та міцність зв'язку полімера з твердою поверхнею [1–7].

У гетерогенній системі завдяки різним властивостям матеріалів, які входять в композицію, а також наявності межі поділу фаз існує більше факторів, які зменшують міцність, у порівнянні з гомогенними системами. Умовою відмінності може бути існування слабких оксидних шарів на металевій поверхні або енергетичний стан адгезивної сполуки.

Аморфні металеві сплави мають відносно гомогенну поверхню, хоч і різноелементну. Однак, конформація, а відповідно, і напруженість макромолекул залежить не лише від природи підкладки, плівкоутворювача, але й від температури, концентрації та тривалості перебу-

вання останнього в розчиненому стані [8]. Умови, за яких відбувається адсорбція полімерів із розчинів, і умови виникнення адгезійного зв'язку відрізняються. Тому у кожному окремому випадку синтез захисних покриттів, зокрема на поверхнях металевих сплавів, вимагає детального вивчення передумов їх формування.

З метою уточнення умов формування бездефектних захисних покриттів, досліджувалися часові зміни товщини адсорбційних шарів в залежності від природи, концентрації та молекулярної маси плівкоутворювачів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Первинними плівкотвірними речовинами були вибрані гетерофункціональні олігомери (ГФО) на основі вінілацетату (ВА), 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР) і малеїнового ангідриду (МА) (ОП) за співвідношення ВА:ВЕР:МА=1:1:1 та їх металокомплекси (ОМК) за вмістом 0,30 та 0,85% Cu^{2+} (ОМК – 0,30% Cu^{2+}), (ОМК – 0,85% Cu^{2+}) та 0,45% Fe^{3+} (ОМК – 0,45% Fe^{3+}). Плівки наносились на поверхню скла та витримувались впродовж 10–3600 с у 0,5–5,0 мМ розчинах досліджуваних олігомерів молекулярної маси 2000 та 12000 в.о. у 1,5 М водно-аміачному середовищі.

Товщину полімерних плівок визначали еліпсометричним методом. Оптичні параметри (показник заломлення (n) та товщину (d)) адсорбованого полімерного шару на скляній

* "Контактний" автор o_hertsyk@yahoo.com

підкладинці оцінювались з використанням еліпсометра ЛЕФ-3М, виконаного за класичною схемою PCSA (поляризатор–компенсатор–зразок–аналізатор). Як джерело світла використовувався He-Ne лазер з довжиною хвилі 632,8 нм. Використаний прилад дозволяє визначати показник заломлення з точністю $\pm 0,0001$ та товщину плівки – $\pm 0,1$ нм.

Для вимірювання поверхневого натягу аміачно-водних розчинів гетерофункціональних олігомерів використовувався метод максимального тиску в бульбашці, що базується на вимірюванні тиску, за якого відбувається відрив бульбашки газу (повітря), що видувається в рідину через капіляр (метод Ребіндера).

В'язкість розчинів олігомерів вимірювали віскозиметром Оствальда у термостаті за температури 291 ± 2 К. Для розрахунку брали середній час витікання із 3–5 вимірювань в залежності від відтворюваності результатів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Результати еліпсометричних досліджень показали, що олігомери з молекулярною масою 2000 утворюють поверхневі плівки практично пропорційно до їхньої концентрації (рис. 1), тобто із зростанням концентрації товщина плівки збільшується. При 5,0 мМ концентрації олігомера в розчині плівка найбільшої товщини створюється у випадку ОМК 0,85% Cu^{2+} . Товщина плівки некоординованого олігомера досягає 20 нм, а у випадку ОМК 0,3% Cu^{2+} та ОМК 0,45% Fe^{3+} товщина плівки складає 10–12 нм.

Як відомо [1, 2], молекулярна маса олігомера не впливає на товщину плівок. Однак, збільшення молекулярної маси поліфункціонального олігомера обумовлює зміну форми кривих залежностей $d = f(C_{\text{ГФО}})$. В діапазоні (1,5–2,5) мМ з'являються концентраційні максимуми товщини плівки, після чого спостерігається тенденція до зменшення її поверхневих шарів аж до концентрації олігомера 3,5 мМ. За 5,0 мМ концентрації у всіх трьох випадках ОП та ОМК 0,3% і 0,85% Cu^{2+} товщина плівки збільшується (табл. 1). Однак, з порівняння даних товщин плівок у випадку $M \approx 2000$ і $M \approx 12000$ видно, що за вмісту в ОМК 0,85% Cu^{2+} збільшення молекулярної маси викликає зменшення товщини плівки у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій від 0,5 до 5,0 мМ (рис. 1).

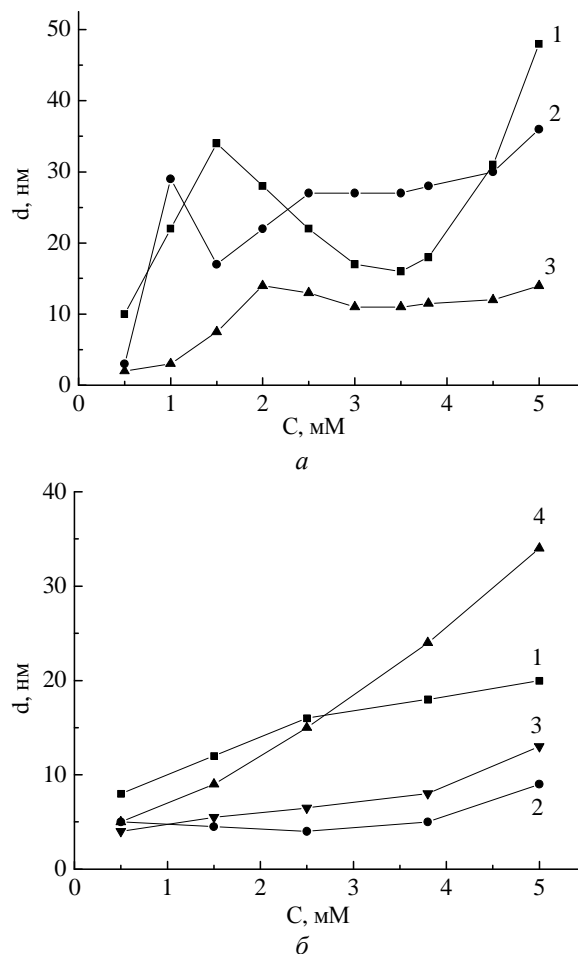


Рис. 1. Залежність товщини плівок на скляних пластинках від концентрації розчинів олігомерів ОП (1), ОМК 0,3% Cu^{2+} (2), ОМК 0,85% Cu^{2+} (3), ОМК 0,45% Fe^{3+} (4) різної молекулярної маси $M \approx 12000$ (а), $M \approx 2000$ (б)

Таблиця 1. Вплив молекулярної маси ГФО на параметри плівок, утворених з 5,0 мМ олігомерних розчинів на склі

ГФО	Молекулярна маса	Параметри плівки	
		d, нм	n
ОП	2000	21,5	1,45
	12000	50,0	1,50
ОМК 0,3% Cu^{2+}	2000	11,0	1,48
	12000	40,0	1,51
ОМК 0,85% Cu^{2+}	2000	15,0	1,49
	12000	34,0	1,52
ОМК 0,45% Fe^{3+}	2000	12,5	1,49

Полімери з досить великими боковими ланцюгами, для яких характерна функціональність, можуть вести себе достатньо самостійно, незалежно один від одного. Це спостерігається у випадку ОП. Однак, введення

координуючого іона викликає різку зміну у взаємодії бокових груп. Причому вміст ОМК 0,3% і 0,85% Cu^{2+} неоднозначно впливає на концентраційну залежність формування плівки. Якщо для низькомолекулярних фракцій товщина плівки координованого ОМК 0,85% Cu^{2+} ($M \approx 2000$) була найвищою, то у випадку ОМК 0,85% Cu^{2+} ($M \approx 12000$) крива концентраційної залежності товщини плівки розташована найнижче, тобто товщина плівки цього ОМК є незначною. Можливо, експонування скляних пластинок впродовж 10 с в розчині для формування плівки ОМК є надто коротким, зважаючи на молекулярну масу та коефіцієнт дифузії координованого олігомера. Максимум, який з'являється в інтервалі (1,5–2,5) мМ, можна пояснити неоднорідністю молекулярно-масового розподілу олігомерів, що приводить до конкурентної адсорбції макромолекул з різною молекулярною масою.

З метою дослідження кінетики плівкоутворення формування плівки проводилось, як і в попередніх випадках, експонуванням скляних пластинок у 0,5, 2,5, 5,0 мМ розчинах олігомерів від 10 до 3600 с. На кінетичних кривих також відбивається специфіка адсорбції макромолекул на склі. На рис. 2а наведено кінетичні криві формування плівок ОП. Крива 1 описує кінетику адсорбції ОП за найнижчої концентрації 0,5 мМ, коли залежність росту плівки від часу є досить плавною і, починаючи з 40–50 с, зростає.

У випадку більш концентрованих розчинів, 2,5 і 5,0 мМ, на кривих $d = f(t)$ у проміжку 30–40 с спостерігаються максимуми товщини плівок. За тривалості формування 70 с утворюється найтонша плівка (мінімум d), після чого товщина плівок пропорційно зростає протягом 60 хвилин.

Як показали попередні дослідження молекулярно-масового розподілу (ММР) подібних олігомерів [8], вони не є однофракційними, криві ММР бімодальні, де окрім основної фракції присутня частка як високомолекулярної, так і низькомолекулярної фракції. Чергування максимумів та мінімумів товщини поверхневих шарів можна пов'язати з конкурентною початковою адсорбцією менших макромолекул, які завдяки вищим коефіцієнтам дифузії швидше досягають межі фаз. Однак, більші макромолекули, яким властива вища адсорбційна здатність, поступово наближа-

ються до поверхні і виштовхують з неї низькомолекулярні макромолекули. Після 80–90 с тривалості адсорбції товщина плівок відповідно зростає. В розчинах олігомерів за присутності Cu^{2+} відбуваються процеси хелатоутворення. В'язкість таких розчинів в залежності від концентрації олігомера змінюється нелінійно (рис. 3). В інтервалі нижчих концентрацій 0,15–0,25 г/100 мл спостерігається мінімум, після якого в'язкість плавно підвищується.

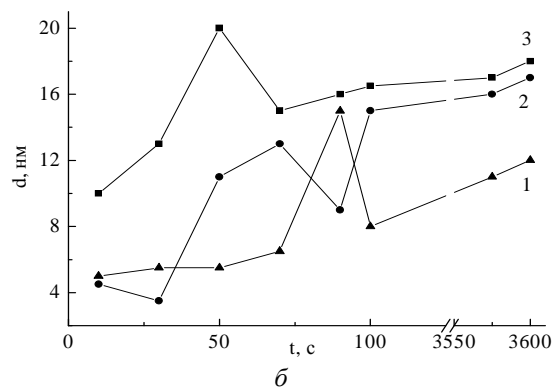
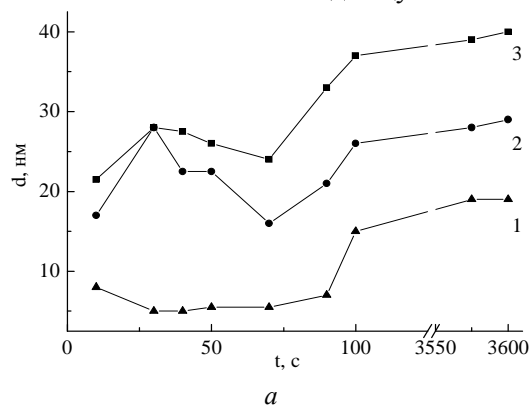


Рис. 2. Залежність товщини плівок від тривалості їх формування на скляних пластинках у 1,5 М аміачно-водних розчинах 0,5 мМ (1), 2,5 мМ (2), 5,0 мМ (3) ОП (а) та ОМК 0,3% Cu^{2+} (б)

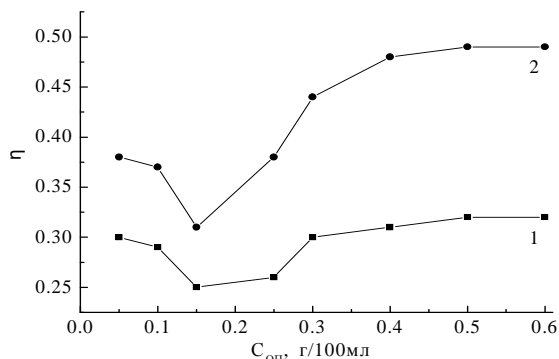


Рис. 3. Залежність приведенної в'язкості ОП від концентрації у аміачно-водних розчинах в присутності купрум нітрату: 0,5% (1) та 1,0% (2)

За введення в ОМК 0,3% координуючого іону купруму (рис. 2б) нелінійний характер зміни товщини плівки від часу зберігається, тобто на кінетичних кривих спостерігаються максимуми. Однак, за найвищої (5,0 мМ) концентрації плівка найбільшої товщини формується вже через 50 с. За концентрації 2,5 мМ максимум товщини плівки зсувається до тривалості формування 60 с, а за 0,5 мМ – до 95 с. Отже, чим менша концентрація ОМК 0,3% [Cu²⁺], тим пізніше спостерігається максимум товщини плівки. У випадку ОМК 0,85% [Cu²⁺] (рис. 4а) за всіх концентрацій розчину відбувається швидкий ріст товщини плівки до максимального значення в межах 30–40 с, після чого плівки стають тоншими. Надалі в процесі адсорбції плівка нарощується.

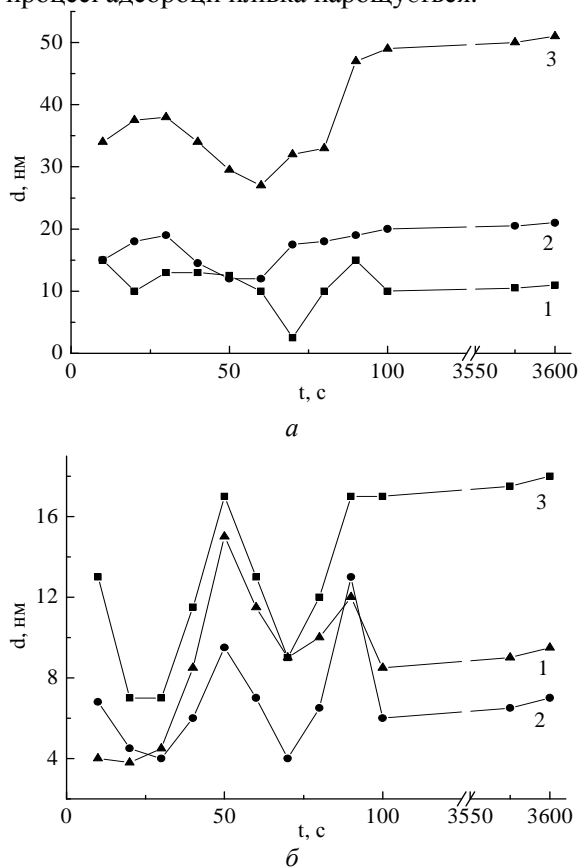


Рис. 4. Залежність товщини плівок від тривалості їх формування на скляних пластинках у 1,5 М аміачно-водних розчинах 0,5 мМ (1), 2,5 мМ (2), 5,0 мМ (3) ОМК 0,85% Cu²⁺ (а) та ОМК 0,45% Fe³⁺ (б)

Дещо складніша часова залежність формування плівки з розчинів ОМК 0,45% Fe³⁺ (рис. 4б). Практично, у всіх випадках до 30 с товщина плівки мало змінюється, але вже за 50 с з'являються максимуми d, які чергують-

ся з мінімумами. Отже, кінетика адсорбції в досліджуваних нами поліфункціональних олігомерів описується нелінійною залежністю зростання товщини плівки, як і у випадку концентраційних залежностей.

Підтвердженням міграції макромолекул на границі фаз є також часова зміна поверхневого натягу водно-аміачних розчинів ОП на межі розчин–повітря (рис. 5).

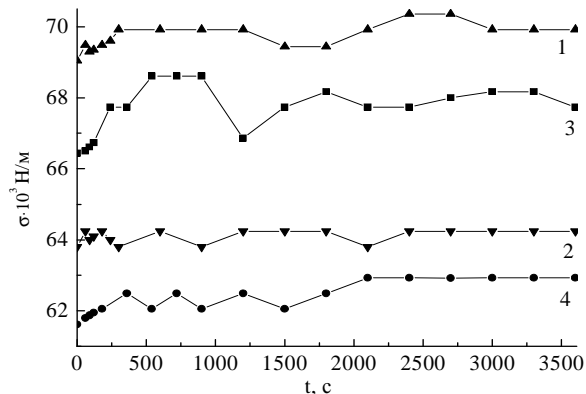


Рис. 5. Часова зміна поверхневого натягу аміачно-водних розчинів ОП: 0,5 мМ (1, 2) та 1,25 мМ (3, 4) свіжовиготовлених (1, 3) і через 35 днів (2, 4)

Як видно з рис. 5, в початковий період спостереження приблизно до 1000 с відбувається помітна міграція макромолекул також на межі поділу розчин–повітря, після чого поверхневі шари олігомера стабілізуються. При цьому за зазначених концентрацій ОП після попередньої 35-денної витримки розчину поверхневий натяг знижується на 6–8 мН/м² і впродовж спостереження змінюється менш помітно. Очевидно, це обумовлено формуванням первинних структур вже в об'ємі розчину.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив природи і концентрації гетерофункціональних олігомерів та їхніх координаційних сполук з Cu²⁺ та Fe³⁺ на тривалість формування їхніх адсорбційних шарів на скляних пластинках.

Встановлено стадійність адсорбції макромолекул, що пов'язано з конкурентною початковою адсорбцією менших макромолекул з вищою дифузійною поступовою заміною їх на межі поділу фаз більшими макромолекулами, а також міграцією окремих надмолекулярних утворень до поверхні.

Часові зміни поверхневого натягу олігомерних пероксидів на межі поділу розчин–повітря, а також концентраційні залежності

в'язкості розчинів олігомера за присутності Cu^{2+} підтверджують відносну активність молекулярних рухів поліфункціональних олігомерів, що пов'язані з конформаційними змінами в розчині та міграцією в поверхневих шарах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. – Киев: Наукова думка, 1972. – 456 с.
2. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – Москва: Мир, 1986. – 544 с.
3. Арчламов В.В. Полимерные монослои пленки Ленгмюра-Блоджет. Влияние химической структуры полимера и влияние условий на формирование и свойства организованных планарных ансамблей // Усп. химии. – 1994. – Т. 63, № 1. – С. 3–43.
4. Ковбуз М., Заіченко О., Мітіна Н., Герцик О. Конформаційні зміни та реакційна здатність гетерофункціональних олігопероксидів // Праці НТШ. Хемія і біохемія. – 2005. – Т. 15. – С. 81–93.
5. Shen D., Huang M., Chow L.-M., Yang M. Kinetic profile of the adsorption and conformational change of lysozyme on self-assembled monolayers as revealed by quartz crystal resonator // Sens. Actuators B. – 2001. – V. 77, N 3. – P. 664–670.
6. Ito E., Noh J., Hara M. Steric effects on adsorption and desorption behaviors of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111) // Chem. Phys. Lett. – 2008. – V. 462, N 4–6. – P. 209–212.
7. Shimura T., Aramaki K. Preparation of one-dimensional polymer films by modification of a hydroxymethylbenzene self-assembled monolayer on iron with alkyltriethoxysilanes for preventing iron corrosion // Corros. Sci. – 2007. – V. 49, N 9. – P. 3742–3758.
8. Kovbuz M.O., Hertsyk O.M., Mitina N.E. et al. Formation of protective coating on amorphous metallic surfaces by controlled adsorption of functional oligoperoxides from aqueous solutions // Pol. J. Chem. – 2008. – V. 82. – P. 93–100.

Надійшла 07.06.2010, прийнята 08.09.2010

Особенности формирования поверхностных слоев олигопероксидов на стеклянной поверхности

О.М. Герцик, М.А. Ковбуз, А.М. Коструба, Н.Е. Митина, Л.М. Бойчишин

Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 6, Львов 79005, Украина, o_hertsyk@yahoo.com
Львовская коммерческая академия, ул. Самчука 9, Львов 79011, Украина
Институт физической оптики, ул. Драгоманова 25, Львов 79005, Украина
Национальный университет "Львовская политехника", ул. Степана Бандеры 12, Львов 79013, Украина

Рассмотрена кинетика формирования адсорбционных пленок на стеклянных пластинках поверхностно-активных функциональных олигопероксидов на основе винилацетата (ВА), 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ина (ВЕР) и малеинового ангидрида (МА) – ВА:ВЕР:МА=1:1:1, а также их металлокомплексов с Cu^{2+} и Fe^{3+} , и установлена стадийность адсорбции макромолекул.

Features of Forming Superficial Layers of Oligoperoxides on Glass Surfaces

O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, A.M. Kostrubia, N.E. Mitina, L.M. Boichyshyn

Ivan Franko Lviv National University
6 Kyryla & Mefodiya Street, Lviv 79005, Ukraine, o_hertsyk@yahoo.com
Lviv Academy of Commerce, 9 Samtshuk Street, Lviv 79011, Ukraine
Institute of Physical Optics, 25 Dragomanov Street, Lviv 79005, Ukraine
Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandera Street, Lviv 79013, Ukraine

The kinetics of formation of adsorption layers of surface-active functional oligoperoxides (FSAP) based on vinyl acetate (VA), 2-t-butylperoxy-2-methyl-5-hexene-3-yne (VEP), maleic anhydride (MAN), VA:VEP:MAN = 1:1:1 and derived metal complexes (OMC) with Cu^{2+} and Fe^{3+} on the surface of glass plates were examined, and the stages of adsorption of macromolecules were determined.