

УДК 546.57.641.665

КОНФОРМАЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ОЛІГОПЕРОКСИДІВ НА МЕЖІ ФАЗ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

О.М. Герцик *, М.О. Ковбуз, Л.М. Бойчишин

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія 6, Львів 79005, Україна

Визначено адсорбційні характеристики водно-аміачних розчинів поліфункціональних олігопероксидів на основі вінілацетату, 2-третбутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну та малеїнового ангідриду, а також вінілацетату, 3-третбутилперокси-3-феніл-бутилметакрилату та малеїнового ангідриду на межі з повітрям, склом та аморфними металевими сплавами: $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$ і $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{6,5}B_{7,4}$.

ВСТУП

Застосування полімерних композитів в хімії і технології залежить від можливостей модифікування граничних шарів. Інтенсивний розвиток нанотехнологій пов'язаний з наданням поверхням спеціальних властивостей, оскільки взаємодія з оточуючими агентами відбувається виключно на поверхні. Модифікація твердих поверхонь, зокрема металевих, використовується з метою активації матеріалу, створення захисних шарів, а також плівок для іммобілізації специфічних реагентів. Безсумнівно, у всіх цих випадках важливу роль відіграє не тільки кінетика формування поверхневих покриттів, але і їхня рівноважна структура [1–8].

При нанесенні на поверхню розчинів полімерів першою стадією формування поверхневих шарів можна вважати адсорбцію і адгезивне прищеплення макромолекул до твердої поверхні, що залежить від характеру взаємодії функціональних груп полімеру, їхньої конформації і характеру сольватації. Умови виникнення адгезійного зв'язку сильно відрізняються від умов взаємодії полімеру і адсорбента в розчині. В процесі адсорбції з розчину відбувається конкуренція за місця на поверхні між молекулами полімеру і розчинника, що призводить до зниження величини адсорбції полімеру і послаблення міцності адгезійних зв'язків. Форма ланцюга макромолекули в початковій стадії адсорбції залежить від природи розчинника. Якщо полімер активно взаємодіє з поверхнею, то адгезія виникає практично тоді, коли розчинник майже видалений з по-

верхні і функціональні групи макромолекул не заблоковані молекулами розчинника. В результаті видалення розчинника змінюється кількісне співвідношення між молекулами полімеру і розчинника, характер взаємодії з поверхнею та структура полімеру. Внаслідок цього відбуваються процеси виникнення і релаксації внутрішніх напруг, що безпосередньо впливають на міцність адгезійних зв'язків.

Вивчення сукупності цих факторів впливу на щільність і адгезійну міцність полімерних покриттів вимагає детального дослідження як природи плівкоутворювача, його концентрації та тривалості контакту з адсорбатом, так і зміни потенціалу металеві поверхні внаслідок формування поверхневих макромолекулярних шарів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як плівкоутворювачі використовувалися олігомерні пероксиди молекулярною масою ~2000 на основі вінілацетату 2-третбутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну, малеїнового ангідриду (ГФО-1) та вінілацетату 3-третбутилперокси-3-феніл-бутилметакрилату, малеїнового ангідриду (ГФО-2) (синтезовані співробітниками кафедри органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка", м. Львів). Оцінка часових колоїдно-хімічних змін 5% водно-аміачних розчинів олігомерів проводилась потенціометрично за відомою методикою [8]. Для цього, як робочі електроди, використовувалися аморфні металеві сплави $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$ (АМС-1) та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{6,5}B_{7,4}$ (АМС-2), які виготовлялись із аморфних сплавів, одержаних в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАНУ, м. Київ.

* контактний автор o_hertsyk@yahoo.com

Поверхневу активність ГФО у водно-аміачних розчинах визначали за даними поверхневого натягу, виміряного методом Ребіндера (максимального тиску бульбашки) [7]. Із залежностей величини поверхневого натягу від концентрації розчинів олігомерів з використанням рівняння Гіббса обчислювали величину адсорбції (Γ) і площу, яку займає макромолекула на межі фаз (S).

Концентраційна залежність товщини адсорбційних шарів ГФО на гладкій поверхні скла оцінювалася еліпсометричним методом [6].

Оптимізація структури елементарної ланки олігопероксидів ГФО-1 та ГФО-2 проводилася з використанням комп'ютерної програми Chem Sketch.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У поверхневих адсорбційних шарах формуються надмолекулярні структури, параметри яких залежать від природи твердої поверхні до віддалі 150–170 мкм [4]. Безсумнівно, ступінь структурування олігомерів визначає щільність та товщину адсорбційних шарів. Ми контролювали зміну потенціалу поверхні АМС електродів у контакті з попередньо витриманими протягом 35 діб водно-аміачними розчинами.

Зміна стаціонарного потенціалу ($E_{ст.}$) АМС-електродів в розчинах ГФО-1 різного ступеня старіння (рис. 1) свідчить про їхню структурну нерівноважність. Стаціонарний потенціал обох електродів при зануренні у витримані певний час розчини зсувається в анодний бік, що свідчить про кращий захист поверхні АМС від корозії. Адсорбція самочинно агрегованих макромолекул внаслідок довготривалого витримування розчинів приводить до формування щільніших шарів.

Виходячи з того, що вміст заліза в обох сплавах відрізняється незначно і є базовим, а легуючих добавок небагато ($\Sigma \approx 5\%$), то можна було б припустити, що колоїдно-хімічні характеристики обох модифікованих поверхонь близькі. Однак наявність у сплаві купруму сприяє самочинному окисненню його поверхні. Як видно, оксидні шари сприяють адсорбції макромолекул, що зумовлює помітну різницю між величинами стаціонарних потенціалів обох сплавів (рис. 1). Таким чином, адсорбція на твердій поверхні має чіткі диференційовані особливості, що нівелюються на межі рідина – повітря.

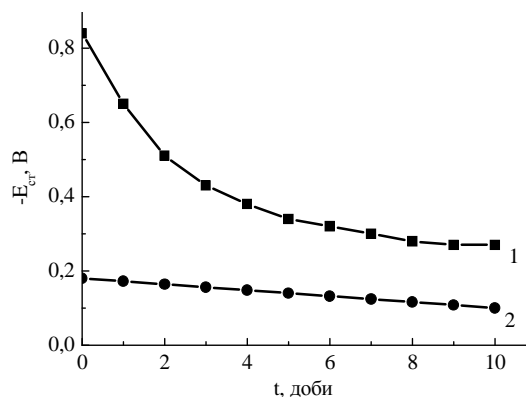


Рис. 1. Зміна стаціонарного потенціалу АМС $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}B_{6.0}Si_{14.0}$ (1) і $Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{6.5}B_{7.4}$ (2) у 5 ммоль/л водно-аміачному розчині ГФО-1 в залежності від тривалості попереднього старіння розчину олігомера

З термодинаміки нерівноважних процесів відомо, що організація макромолекул на активній АМС поверхні змінює її заряд і електричний потенціал. Безсумнівно, переносити закономірності адсорбції макромолекул на межі рідина – повітря і скло – повітря повністю не можна, не враховуючи особливостей хімічного складу металевої поверхні. Однак, з уваги на досить високу енергетичну однорідність поверхні аморфізованих металевих сплавів, закономірності формування поверхневих адсорбційних шарів практично аналогічні.

Результати дослідження адсорбції ГФО-1 і ГФО-2 різної концентрації із свіжовиготовлених і витриманих 35 діб водно-аміачних розчинів на межі з повітрям підтвердили часову агрегацію макромолекул ГФО (табл. 1, рис. 2). Початкова та кінцева адсорбція, визначені з часової зміни поверхневого натягу, свідчать про малопомітний вплив концентрації ГФО на цю характеристику. Винятком є адсорбція ГФО-2 при $C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, визначена з початкової та кінцевої стадії часової зміни поверхневого натягу розчинів.

Табл. 1. Адсорбція (Γ) і площа (S) макромолекул ГФО-1 і ГФО-2 з свіжовиготовлених (I) та витриманих протягом 35 діб (II) водно-аміачних розчинів на межі рідина-повітря

Олігомер	C·10 ³ , моль/л	$\Gamma_{поч.} \cdot 10^7$, моль/м ²		$S_{поч.} \cdot 10^{20}$, м ²		$\Gamma_{кінц.} \cdot 10^7$, моль/м ²		$S_{кінц.} \cdot 10^{20}$, м ²	
		I	II	I	II	I	II	I	II
ГФО-1	1,25	19,34	15,03	85,9	110,5	30,12	9,03	550,2	184,0
ГФО-2		6,02	15,06	275,9	110,3	3,01	48,90	551,9	34,0
ГФО-1	0,50	9,04	30,76	183,8	54,0	3,62	29,95	458,9	55,5
ГФО-2		14,47	36,14	114,8	46,0	16,32	54,20	101,8	30,6

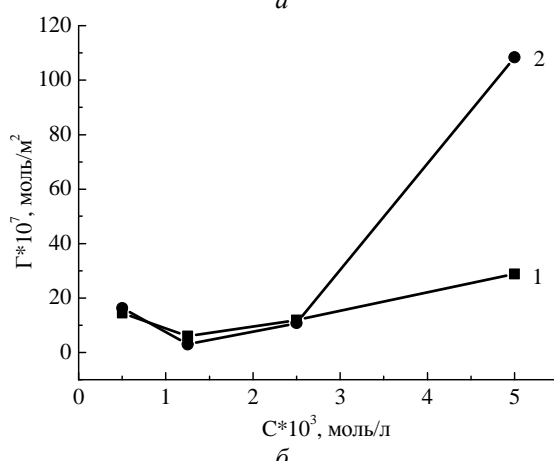
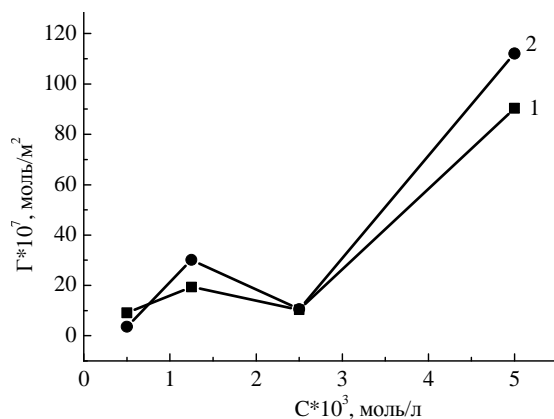


Рис. 2. Адсорбція ГФО-1 (а) та ГФО-2 (б) з 5% свіжовиготовлених водно-аміачних розчинів; 1 – початкова, 2 – кінцева адсорбція

В цілому, вищі величини адсорбції досягаються у випадку попередньо витриманих протягом 35 діб розчинів ГФО. Помітні відмінності розмірів площ макромолекул на межі фаз підтверджують нерівноважність процесу формування адсорбційних шарів (табл. 1). Очевидно, адсорбція ГФО в першу чергу залежить від транспорту макромолекул до поверхні. Якщо припустити, що дифузія поліфункціональних полярних ГФО, а також їхня орієнтація є досить швидкими процесами, то буде відбуватися релаксація з утворенням подвійного електричного шару, тоді поверхневий натяг σ пов'язаний з електрохімічним потенціалом φ_i :

$$d\sigma = -\sum_{ik} \left(\frac{N_i^k}{A} \right) d(\varphi_i^k - \varphi_i^\alpha),$$

де A – площа поверхні, N_i^k – число частинок i у найближчому шарі, різниця електрохімічних потенціалів $(\varphi_i^k - \varphi_i^\alpha)$ відповідає спорідненості k -шару у міжфазній ділянці, індекс α від-

носиться до розчину. Частка зміни поверхневого натягу, яка залежить від дифузії

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = \sum_{ik} N_i^k \frac{d(\varphi_i^k - \varphi_i^\alpha)}{d\tau},$$

а із врахуванням орієнтаційного ефекту ($C \frac{dm_i}{d\tau}$), де C – стала величина і $C > 0$ за умови моношару:

$$A \frac{d\sigma}{d\tau} = \sum_{ik} N_i^k \frac{d(\varphi_i^k - \varphi_i^\alpha)}{d\tau} - C \frac{d(m_i)}{d\tau},$$

де $(m_i) = \frac{\chi_d A}{4\pi N^n}$.

Як видно, орієнтація макромолекул зумовлюється дипольною частиною (m_i) і прямо пропорційна потенціалу χ_d і обернено пропорційна кількості макромолекул у моношарі. Отже, із збільшенням об'ємної концентрації ГФО у розчині відповідно збільшується їх вміст у моношарі, що провокує перехід від "плоского" розташування макромолекул до "частоколу" в адсорбційних шарах. Тобто, це приводить до зменшення займаної площі (рис. 3, табл. 1).

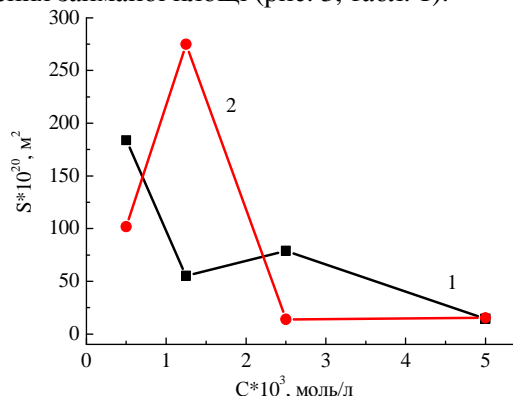


Рис. 3. Залежність площі макромолекули ГФО-1 (1) та ГФО-2 (2) на поверхні поділу фаз від концентрації розчину

Товщина шару залежить від властивостей твердої поверхні і від полімерної фази, зокрема, гнучкості та рухливості макромолекул. З еліпсометричних вимірювань товщини полімерного покриття (ГФО-1) на скляній непровідній поверхні з незначною адсорбційною здатністю виявилось, що як концентраційна, так і часова залежність має синусоїдальну форму з послідовним чергуванням максимумів та мінімумів товщини шару (d), що пов'язано з поверхневою релаксацією макромолекул, як і у випадку часових залежностей товщини шару (d) (рис. 4), і площі макромолекули на поверхні поділу фаз (рис. 3, табл. 1), а також кінетики досягнення сталого значення стаціонарного потенціалу під час адсорбції.

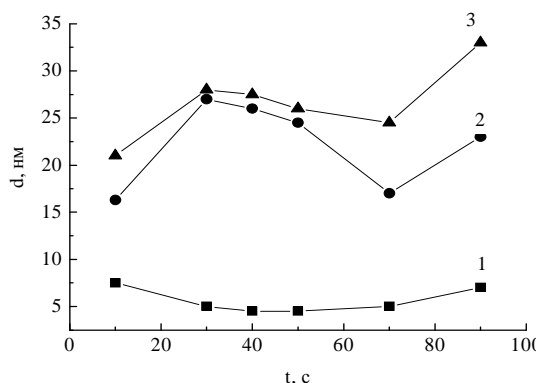
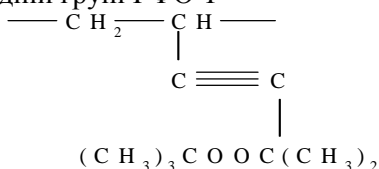


Рис. 4. Залежність товщини плівок на скляній поверхні, одержаних з розчинів ГФО-1 різної концентрації: 0,5 ммоль/л (1); 2,5 ммоль/л (2); 5,0 ммоль/л (3) від тривалості їх формування

Ланка ГФО-1 і ГФО-2 відрізняються лише середньою пероксидною групою. Дві крайні – вінілацетат та малеїновий ангідрид, однакові. В пероксидній групі ГФО-1



метильний радикал замінений на $-\text{C}_6\text{H}_5$ у ГФО-2 і це зумовлює його вищу поверхневу активність в порівнянні з ГФО-1. Для уточнення специфіки їхньої адсорбції на металевій поверхні, яка, як відомо, у водних розчинах заряджається позитивно, нами проведена спроба моделювання функціонального фрагменту олігомерів ГФО-1 та ГФО-2 з метою наближеної характеристики їхньої просторової конформації, що впливає безпосередньо на їхню адсорбцію (табл. 2, рис. 5). Як видно, фенільний радикал не екранується і має здатність до адсорбції всією площиною з поляризованим негативним зарядом. При вищих концентраціях відбувається перебудова адсорбційного шару, що вимагає вищої енергії активації процесу релаксації, про що свідчать результати часу релаксації розраховані з часових залежностей зміни товщини адсорбційних шарів підчас еліпсометрії.

Табл. 2. Значення енергії активації групового (E_A^1) та сегментного (E_A^2) рухів макромолекул ГФО

$C_{\text{ГФО}} \cdot 10^4$, моль/л	ГФО-1		ГФО-2	
	E_A^1 , кДж/моль	E_A^2 , кДж/моль	E_A^1 , кДж/моль	E_A^2 , кДж/моль
5,0	8,5	62,3	12,4	84,3
2,5	6,2	42,0	11,2	102,0
0,5	5,4	56,0	8,6	33,2

Порівнюючи величини релаксації в початковий період часу (0–60 с) можна зробити висновок, що значення E_A^1 характеризують груповий рух, а E_A^2 – сегментний, який відбувається важче.

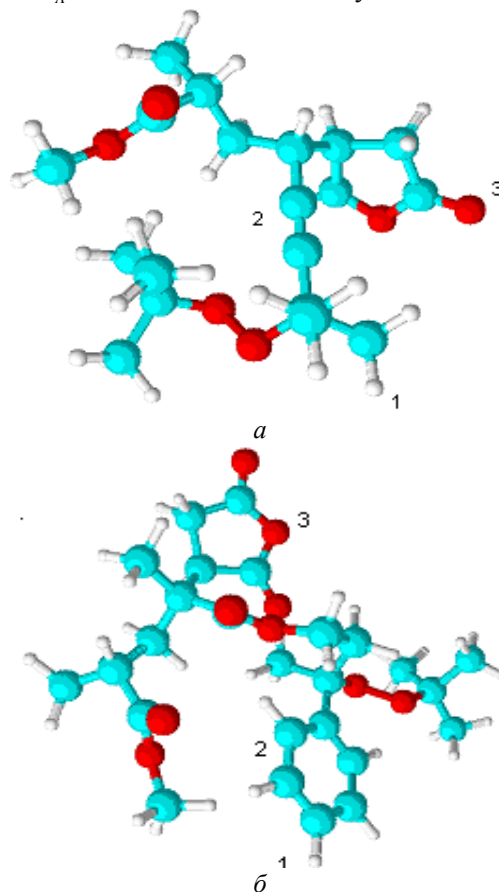


Рис. 5. Ймовірна структура фрагмента ГФО-1 (а) та ГФО-2 (б) (позначення: 1 – атом гідрогену; 2 – атом карбону; 3 – атом оксигену)

ВИСНОВКИ

Введення фенільного радикала у ГФО-2 сприяє підвищенню його адсорбційної здатності на межі повітря/розчин як у початковій, так і рівноважній фазі процесу формування поверхневих шарів у порівнянні з ГФО-1.

Макромолекулярні утворення, що формуються впродовж тривалого попереднього витримання розчинів (35 діб), в першій стадії адсорбції займають на поверхні більшу площу, яка вкінці зменшується у зв'язку з переходом від "плоскої" конформації до "частоколу".

Стационарний потенціал поверхні АМС із вмістом Cu ($\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{7,4}$) практично стабільний від початку контакту з розчином олігомера до 10 діб, що зумовлено агрегацією атомів купруму в кластери з високою спорідненістю до олігомерних пероксидів. На АМС

Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0} швидкість зсуву потенціалу в анодний бік $2,3 \cdot 10^{-3}$ В/год до стаціонарного стану, що відповідає тривалості формування захисних полімерних покриттів.

Розраховані значення енергії активації з часових залежностей товщини адсорбційних шарів під час еліпсометричних вимірювань свідчать про те, що в початковий період відбуваються конформаційні зміни макромолекул, зумовлені груповими рухами з нижчими значеннями $E_A^1 = 5 \div 13$ кДж/моль, а вертикально орієнтація відбувається за рахунок сегментних рухів при $E_A^2 = 30 \div 100$ кДж/моль.

ЛІТЕРАТУРА

1. Barrias C.C., Martins M.C., Almeida-Porada G. et al. The correlation between the adsorption of adhesive proteins and cell behaviour on hydroxyl-methyl mixed self-assembled monolayers // *Biomaterials*. – 2009. – V. 30, N 3. – P. 307–316.
2. Menz B., Knerr R., Göpferich A., Steinem C. Impedance and QCM analysis of the protein resistance of self-assembled PEGylated alkanethiol layers on gold // *Biomaterials*. – 2005. – V. 26, N 20. – P. 4237–4243.
3. Герцик О., Ковбуз М., Мітіна Н., М'якота О. Адгезія гетерофункційних олігомерів до поверхні легованих аморфних металевих сплавів на основі Со // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2010. – Вип. 51. – С. 372–378.
4. Ковбуз М., Герцик О., Беднарська Л., Котур Б. Колоїдно-хімічні властивості гетерофункційних олігомерних пероксидів на поверхні аморфних металевих сплавів на основі заліза // *Праці НТШ. Хемія і біохемія*. – 2010. – Т. 25. – С. 152–162.
5. Hong H.-G., Park W. A study of adsorption kinetics and thermodynamics of ω -mercaptoalkylhydroquinone self-assembled monolayer on a gold electrode // *Electrochim. Acta*. – 2005. – V. 51, N 4. – P. 579–587.
6. Kostruba A., Zaichenko A., Mitina N. et al. Kinetics of the formation and structure of oligoperoxide nanolayers and grafter polymer brushes on glass plate surface // *Cent. Eur. J. Phys.* – 2008. – V. 6, N 3. – P. 454–461.
7. Герцик О.М., Ковбуз М.О., Коструба А.М. та ін. Особливості формування поверхневих шарів олігопероксидів на скляній поверхні // *Хімія, фізика і технологія поверхні*. – 2010. – Т. 1, № 4. – С. 431–435.
8. Hertsyk O., Kovbuz M., Yezerska O. et al. Optimization of the preparation oligoperoxide films on the amorphous metallic surface Fe-(Me)-Si-B // *Chem. Met. Alloys*. – 2009. – V. 2. – P. 94–101.

Надійшла 11.05.2011, прийнята 06.06.2011

Конформационные особенности полифункциональных олигопероксидов на границе фаз различной природы

О.М. Герцик, М.А. Ковбуз, Л.М. Бойчишин

Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 6, Львов 79005, Украина, o_hertsyk@yahoo.com

Определены адсорбционные характеристики водно-аммиачных растворов полифункциональных олигопероксидов на основе винилацетата, 2-третбутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ина и малеинового ангидрида, а также винилацетата, 3-третбутилперокси-3-фенил-бутилметакрилата и малеинового ангидрида на границе с воздухом, стеклом и аморфными металлическими сплавами: Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0} и Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{6,5}B_{7,4}.

Conformational Features of Multifunctional Oligoperoxides at Various Interfaces

O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, L.M. Boichyshyn

Ivan Franko National University of Lviv
6 Kyryla & Mefodiya Street, Lviv 79005, Ukraine, o_hertsyk@yahoo.com

The adsorption properties of aqueous ammonia solutions have been determined of oligoperoxides derived from polyfunctional vinyl acetate, 2-tert-butylperoxy-2-methyl-5-hexen-3-yne, and maleic anhydride as well as from vinyl acetate, 3-tert-butylperoxy-3-phenylbutylmetacrylate, and maleic anhydride at the interface with air, glass, and amorphous metallic alloys Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0} and Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{6,5}B_{7,4}.