

М.Р. Чобіт, Є.Ю. Нікітішин, Л.В. Долинська, Р.О. Монцібович
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ФОРМУВАННЯ ТОНКИХ ШАРІВ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ КОПОЛІМЕРІВ НА ПЛАНАРНИХ ПОВЕРХНЯХ

© Чобіт М.Р., Нікітішин Є.Ю., Долинська Л.В., Монцібович Р.О., 2014

Досліджено процеси одержання та властивості тонких полімерних плівок сітчастої будови на основі реакційноздатних кополімерів. Показано, що зшиті сітчасті структури формуються як за рахунок реакцій пероксидних груп, присутніх у структурі кополімерів, так і за рахунок взаємодії ангідридних груп з біфункціональними спиртами. Визначено оптимальні умови та співвідношення компонентів для формування сітчастих тривимірних структур з високим ступенем зшивки.

Ключові слова: реакційноздатні кополімери, гель-фракція, вільна поверхнева енергія, сітчасті структури, полімерні плівки.

The processes of receiving and the properties of thin polymer pellicles of network structure on the basis of reactionary copolymers were researched. It was shown that the cross linked network structures are formed as a result of the reactions of peroxide groups presented in polymer structure as well as due to the interactions of anhydride groups with bifunctional alcohols. The optimal conditions and component correlation for the formation of network three-dimensional structures with high linking level were determined.

Key words: reactionary copolymers, gel-fraction, free surface energy, network structures, polymer pellicles.

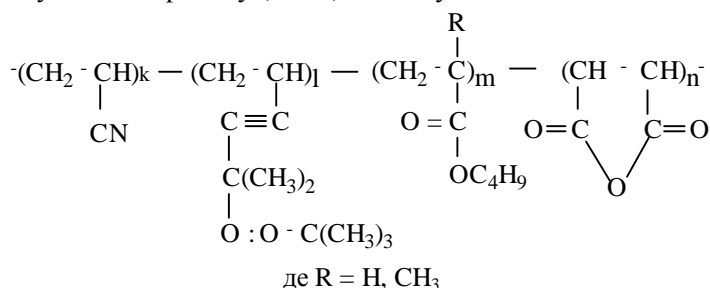
Постановка проблеми. Останнім часом особливу увагу викликають так звані органо-неорганічні гібридні матеріали, зокрема, нанокристали (НК) металів, оксидів, напівпровідників вбудовані у полімерну матрицю, які можуть бути використані у найрізноманітніших галузях: від біології і біомедицини (біомаркери, біосенсори) до фото-, опто- та мікроелектроніки (фотодетектори, світло-випромінювальні прилади, тонко-плівкові транзистори, сонячні батареї) [1]. У таких матеріалах не тільки значно зростає роль міжфазної взаємодії матриці і включень, але й природа самої матриці може впливати на властивості НК і в такий спосіб бути ще одним чинником в їх регулюванні або підсилювати чутливість НК до дії зовнішніх чинників у різних сенсорах. Досягнення у цій галузі тісно пов'язані з розробленням простих та доступних методів синтезу нанокристалів, серед яких особливої уваги заслуговують золь-гель-методи синтезу частинок в умовах обмеженого росту кристалів. Тому розроблення методів одержання полімерних матриць сітчастої структури, які можуть бути використані для синтезу у них нанокластерів неорганічних речовин, а також дослідження їх властивостей є сьогодні актуальним завданням полімерної хімії.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для синтезу НК неорганічних речовин у полімерних матрицях застосовуються різні методи. Так, повідомляється про успішне використання синтезу НК в міцелах і везикулах [2], зворотних мікроемульсіях [3], плівках Ленгмюра–Блоджетта [2]. У разі сітчастих полімерних структур матриця полімеру включає нанопори, в яких можуть відбуватись хімічні реакції, що призводять до формування нанокластерів, при цьому розмір кластерів регулюється розмірами нанопор подібно до нуклеації кластерів у зворотній міцелі [4]. Як полімерні матриці з сітчастою структурою використовуються поліакриламідні гелі [5], матриці на основі сегрегованих блок-кополімерів [6]. У [7] наночастинки CdS були отримані у тонких

полімерних мембранах на основі кополімерів бутилакрилату (БА), гліцидилметакрилату (ГМА) та 3-(біс-карбоксиметиламіно)-2-гідроксипропілового естеру метакрилової кислоти (ГМА-ІДА), де ГМА виконував роль зшивного агента, а ГМА-ІДА, який містить хелатоутворювальні групи, може зв'язувати іони Cd^{2+} . Показано, що зі збільшенням вмісту ланок ГМА-ІДА розмір НЧ CdS зростає у результаті збільшення розміру гідрофільних областей у мембрані. Також можливе формування полімерних матриць з сегрегованими макроланцюгами поетадйним прищепленням до попередньо модифікованої поверхні різних за полярністю мономерів [8]. Ми синтезували багато гетерофункціональних олігопероксидів, які здатні до незворотної адсорбції на поверхнях різної природи та за рахунок реакцій наявних у них функціональних груп (пероксидних, ангідридних) можуть формувати полімерні плівки сітчастої структури [9].

Мета роботи – дослідити процеси формування та властивості тонких полімерних плівок сітчастої структури на основі реакційноздатних кополімерів.

Експериментальна частина. Для формування тонких полімерних плівок використовувались реакційноздатні гетерофункціональні пероксидвмісні кополімери (РК) на основі пероксидного мономеру 5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ), малеїнового ангідриду (МА), бутилакрилату (БА) та бутилметакрилату (БМА) такої будови:



Синтез РК проводили радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в етилацетаті (сумарна концентрація мономерів 3 моль/л) за температури 333 К у присутності пероксиду лаурилу як ініціатора (концентрація ініціатора – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) [10]. Склад та деякі характеристики синтезованих кополімерів наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Склад та деякі колоїдно-хімічні властивості синтезованих кополімерів

№	Склад полімеру, % мол.					I_s^d , мН/м	I_s^h , мН/м	I_s , мН/м	Хар. в'язк. дл/г
	АН	ПМ	БА	БМА	МА				
I	24,2	12,0		37,0	26,8	21,8	21,6	43,4	0,081
II	32,8	4,0	29,5		33,7	25,7	9,3	35,0	0,113

Вміст ланок пероксидного мономеру розраховували за результатами аналізу продуктів термічного розпаду на газорідинному хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 за відомою методикою [11]. Вміст ланок малеїнового ангідриду визначали зворотним потенціометричним титруванням. Вміст ланок акрилонітрилу розраховували за елементним аналізом (С, Н, N).

Для визначення гель-фракції плівок кополімеру на скляних підкладках відливалися плівки з розчину кополімеру або розчину кополімеру з поліетиленгліколем (використовували ПЕГ-200, ПЕГ-400, діетиленгліколь (ДЕГ)) за мольного співвідношення [ланки МА в РК]:[ПЕГ] = 8:1 ÷ 4:1 в метилетилкетоні і висушувались. Плівки прогрівались у термошафі за різних температур (353, 393 К) для структурування полімерів. Екстракцію розчинної фракції проводили в апараті Сокслета в діоксані протягом 12 год. Гель-фракцію визначали за формулою

$$\Gamma = (m_{\text{plex}}/m_{\text{pl}}) \cdot 100 \% \quad (1)$$

де m_{plex} – маса плівки після екстракції; m_{pl} – маса наважки плівки.

Для визначення складових поверхневої енергії за методикою [12] проводили виміри крайового кута змочування поверхні двома рідинами – водою та дийодметаном. Кювету з пластинкою термостатували за температури 293 К протягом 15 хв для встановлення рівноваги, після чого заміряли розміри крапель.

Оцінку складових поверхневої енергії модифікованих підкладок проводили за рівнянням

$$1 + \cos \theta = 2 \left[\frac{(I_s^d)^{0.5} \cdot (I_l^d)^{0.5}}{I_l} + \frac{(I_s^h)^{0.5} \cdot (I_l^h)^{0.5}}{I_l} \right], \quad (2)$$

де λ – поверхневий натяг, мН/м; нижні індекси s, l належать до поверхневих натягів твердого тіла (підкладки) та рідини відповідно; верхні індекси d, h позначають складові дисперсійного (Лондонівського) та водневого зв'язування відповідно; θ – крайовий кут змочування.

Результати і обговорення. Дослідження здатності РК формувати тривимірні сітчасті структури проводили методом визначення гель-фракції плівок на їх основі. Одержані дані свідчать, що РК можуть формувати зшиті структури як за рахунок реакцій пероксидних груп, так і за рахунок взаємодії ангідридних груп з біфункціональними спиртами (ПЕГами) (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність величини гель-фракції плівок на основі РК від їх складу, температури та наявності додаткового структурувального агента

№	Склад РК	Природа ПЕГ	Співвідношення [ланки МА]: [ПЕГ]	Гель-фракція, %	
				353	393
1	АН-ПМ-БМА-МА (24:12:37:27)	-	-	1,9	34,9
2		ПЕГ-200	1:8	6,5	79,6
3		“-”	1:4	2,1	11,5
4		ДЕГ	1:8	1,0	44,7
5		ПЕГ-400	1:8	1,8	23,5
6	АН-ПМ-БА-МА (33:4:29:34)	-	-	1,9	16,1
7		ПЕГ-200	1:8	8,7	91,7
8		ПЕГ-200	1:4	5,3	24,7
9		ДЕГ	1:8	6,2	78,2
10		ПЕГ-400	1:8	5,4	88,1

Для формування сітчастих структур виключно за рахунок пероксидних груп необхідні високі температури (≥ 393 К) і ступінь зшивки закономірно збільшується зі збільшенням вмісту ланок пероксидного мономеру. Однак навіть за цієї температури величини гель-фракції не перевищують 40 %. Введення ж в розчин РК, з якого формується плівка, певної кількості поліетиленгліколю дає змогу за температури 393 К отримувати плівки зі ступенем зшивки 80–90 %, а температура 353 К є недостатньою і ступінь зшивки плівок при цьому є, відповідно, незначним.

Дослідження впливу молекулярної маси поліетиленгліколю на процеси формування зшитих плівок свідчать, що найвищі значення гель-фракції отримують за участю ПЕГ-200. Очевидно, що довжина ланцюга ПЕГ-200 є оптимальною для перебігу реакції ацилування групами малеїнового ангідриду кополімеру з утворенням сітчастих структур, тоді як у випадку біфункціонального спирту з довшим або коротшим ланцюгом стеричні труднощі перешкоджають утворенню міжмолекулярних зв'язків за рахунок цієї реакції.

Досліджували вплив концентрації ПЕГ-200 на формування сітчастих полімерних структур. Показано, що оптимальним є співвідношення ПЕГ до ланок МА у кополімерах 1:8 (табл. 2). Збільшення цього співвідношення до 1:4 призводить до зниження величини гель-фракції, очевидно

за рахунок незв'язаного ПЕГ, який через стеричні труднощі не бере участі у формуванні міжмолекулярних зв'язків.

Варто відзначити, що вищий ступінь зшивки спостерігається у випадку кополімеру, який містить в своєму складі бутилакрилат та характеризується вищим вмістом ланок малеїнового ангідриду, навіть за невисокої концентрації пероксидних груп. Це, з одного боку, вказує на те, що основною реакцією, яка забезпечує формування зшитих полімерних структур, є реакція ацилування гідроксильних груп ПЕГ ангідридними ланками РК. З іншого боку, макромолекули РК, що містять БА, є гнучкішими порівняно з кополімером з ланками БМА, що сприяє досягненню вищих ступенів зшивки.

Дослідження залежності вільної поверхневої енергії полімерних плівок та її складових від складу плівки та умов отвердження свідчать, що введення ПЕГ-200 дещо підвищує загальну поверхневу енергію за рахунок зростання її водневої складової (табл. 3). Після прогрівання за температури 353 К загальна вільна поверхнева енергія модифікованої поверхні знижується, модифікована поверхня стає більш гідрофобною – кути змочування водою збільшуються на 5–15°, дисперсійна складова поверхневої енергії зростає, а воднева – зменшується. Особливо чітко це спостерігається на гістограмах кутів змочування (рис. 1). Якщо для вихідних плівок гістограми фактично накладаються, то після прогрівання спостерігається зсув кутів змочування водою у бік більших значень.

Таблиця 3

Залежність вільної поверхневої енергії полімерних плівок від їх складу та умов отвердження

Природа ПЕГ	Співвідношення [МА]:[ПЕГ-200]	Т, К	Крайовий кут змочування водою, град.	Крайовий кут змочування CH ₂ I ₂ , град.	I_s^d , мН/м	I_s^h , мН/м	I_s , мН/м
АН-ПМ-БМА-МА (24:12:37:27)							
	-	293	59,25	56,1	21,8	21,6	43,4
ПЕГ-200	1:4	293	53,2	56,2	20,7	26,8	47,5
		353	58,1	60,9	18,9	24,5	43,4
		393	64,5	51,6	25,4	16,0	41,4
	1:8	293	61,8	60,4	19,8	21,1	40,9
		353	85,7	61,6	23,8	5,3	29,1
		393	89,7	64,7	22,7	4,1	26,8
ПЕГ-400	1:8	293	63,1	64,7	17,6	21,8	39,4
		353	71,2	63,8	19,5	14,8	34,4
		393	85,2	65,9	21,0	6,4	27,4
ДЕГ	1:8	293	61,9	62,0	18,9	21,7	40,6
		353	85,4	58,1	26,1	4,7	30,7
		393	86,0	60,9	24,4	4,9	29,3
АН-ПМ-БА-МА (33:4:29:34)							
	-	293	75,6	55,1	25,7	9,3	35,0
ПЕГ-200	1:8	293	67,8	62,0	19,9	16,9	36,8
		353	82,8	62,2	22,8	6,8	29,6
		393	84,8	60,9	24,1	5,5	29,6

На нашу думку, це пояснюється тим, що під час нанесення покриття спін-коатінгом на поверхню внаслідок швидкого випаровування розчинника формується полімерний шар з неупорядкованою нерівноважною структурою. Макромолекули РК є біфільними, оскільки містять гідрофільні групи (ангідридні, карбоксильні) та олеофільні угруповання (вуглеводневий ланцюг, диалкільні пероксидні групи). У розчині вони знаходяться у вигляді статистичних клубків, які у міру випаровування

розчинника осаджуються на поверхні підкладки і формують покриття. За високої швидкості цього процесу макромолекули не встигають прийняти термодинамічно вигідну конформацію, розташовуються у покритті довільно, без певної орієнтації, в результаті чого поверхневий шар містить різні за полярністю групи і тому майже однаково змочується водою і CH_2I_2 (рис. 1, а).

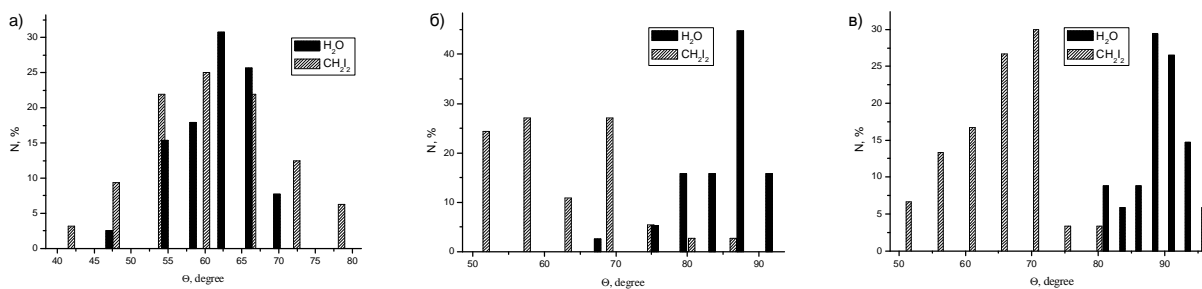


Рис. 1. Гістограми розподілу кутів змочування скляних підкладок з нанесеним нанощаром РК-1 з ПЕГ-200 ($[\text{МА}]:[\text{ПЕГ}200]=8:1$ мол) без прогрівання (а), прогрітих за температури 353К (б), прогрітих за температури 393К (в)

Під час прогрівання плівки РК переходить у в'язко-текучий стан, рухливість його макромолекул збільшується, що дає їм змогу змінювати свою конформацію, орієнтуватись у такий спосіб, щоб полярні групи переважно були направлені і контактували з високополярною поверхнею підкладки (скла), а малополярні і неполярні групи орієнтувались і “виходили” на міжфазну поверхню з повітрям. Рушійною силою цього процесу є вигреш у ентальпії, який компенсує втрати ентропії. У результаті формується впорядкованіше покриття. Паралельно з впорядкуванням нанощару РК відбувається його зшивання, яке стабілізує нову структуру внаслідок утворення міжмолекулярних зв'язків. Наслідком такої впорядкованості є збільшення кутів змочування водою, зниження загальної вільної поверхневої енергії за зростання її дисперсійної складової і зменшення водневої, крім того, звужується розподіл кутів змочування (рис. 1, б, табл. 3).

Прогрівання за високої температури викликає подальшу гідрофобізацію поверхні, спостерігається більша різниця у кутах змочування водою та CH_2I_2 , а також звуження розподілу кутів змочування (рис. 1, в). Це, очевидно, пояснюється збільшенням рухливості макромолекул РК з ростом температури і, відповідно, здатності їх до вигідної орієнтації і формування впорядкованішого покриття на поверхні скляної підкладки. За цих умов зміна конформації і орієнтація макромолекул РК відбувається швидше, ніж їх зшивка і утворення тривимірної структури, тому утворене покриття є досконалішим, про що свідчать фізико-хімічні параметри його поверхні.

Цікаво, що найрізкіше падіння вільної поверхневої енергії спостерігається у випадку використання як структурувального агента ПЕГ-200 за мольного співвідношення $[\text{ПЕГ}-200]:[\text{ланки МА}] = 1:8$. Ці дані добре корелюють з результатами, одержаними під час визначення гель-фракції плівок. Тобто це співвідношення ПЕГ-200 до ланок МА є оптимальним для одержання плівок з високим ступенем зшивки і відповідно вищим ступенем перетворення полярних гідроксильних і ангідридних груп у неполярні естерні.

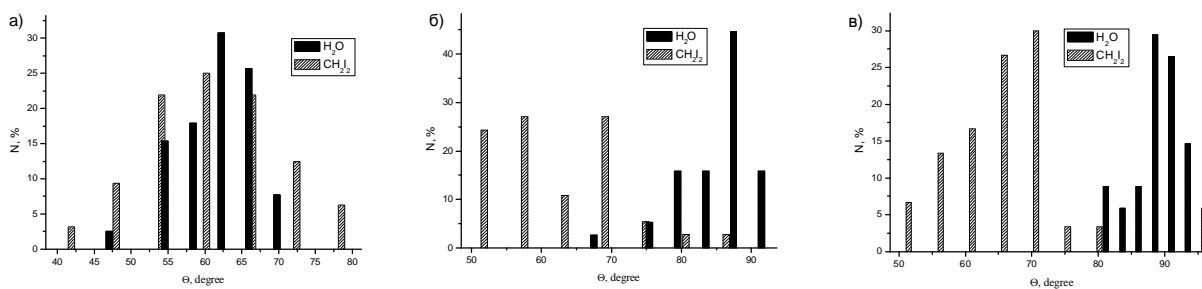


Рис. 2. Гістограми розподілу кутів змочування скляних підкладок з нанесеним нанощаром РК-1 з ПЕГ-200 (а), ПЕГ-400 (б), ДЕГ (в), прогрітих за температури 393 К

Дослідження впливу довжини ланцюга ПЕГ на формування сітчастих структур РК показали, що найрізкіше падіння вільної поверхневої енергії та її водневої складової спостерігається у випадку ПЕГ-200 (табл. 3). З отриманих гістограм кутів змочування підкладок з полімерним шаром бачимо, що якщо у випадку використання як зшивного агента ПЕГ-400 і ДЕГ навіть після прогрівання за температури 393 К кути змочування частково перекриваються, що, на нашу думку, свідчить про низьку конверсію реакції ацилування гідроксильних груп ПЕГ ланками МА, то у випадку ПЕГ-200 гістограми не перекриваються (рис. 2). Це добре узгоджується з даними, отриманими під час дослідження ступеня зшивання отриманих полімерних плівок методом визначення гель-фракції і є підтвердженням висновку, що для формування структурованих плівок довжина ланцюга ПЕГ-200 є оптимальною.

Висновки. Отже, результати проведених досліджень свідчать про те, що синтезовані реакційноздатні кополімери можуть формувати зшиті сітчасті структури як за рахунок реакцій пероксидних груп, присутніх в їх структурі, так і за рахунок взаємодії ангідридних груп з біфункціональними спиртами (ПЕГами), причому основною реакцією, яка веде до формування зшитих полімерних структур, є реакція ацилування гідроксильних груп ПЕГ ангідридними ланками РК. Визначено оптимальні умови та співвідношення компонентів для формування сітчастих тривимірних структур на основі РК з високим ступенем зшивання.

1. Schmid, G. *Nanoparticles: from theory to application*. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2010. – 522 p. 2. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Усп. химии. – 2000. – Т. 69, 1. – С. 60–89. 3. Иванова Н. И., Руделев Д. С., Сумм Б. Д. Получение наночастиц сульфида кадмия в обратных микроэмульсионных системах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42, 6. – С. 405–407. 4. Суздаев И. П. Нанотехнология. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с. 5. Zhao Q., Chen W., Zhu Q. Synthesis of various size CdS nanocrystals in pore of polyacrylamide gels at room temperature. – *Materials Letters*. – 2003. – V. 57, 11. – P. 1756–1758. 6. Seifarth O., Krenek R., Tokarev I., Burkov Y. Metallic nickel nanorod arrays embedded into ordered block copolymer templates. // *Thin Solid Films*. – 2007. – V. 515, 16. – P. 6552–6556. 7. Chu Y.-C., Wang C.-C., Chen C.-Y. A new approach to hybrid CdS nanoparticles in poly(BA-co-GMA-co-GMA-IDA) copolymer membranes // *J. Membrane Sci.* – 2005. – V. 247. – P. 201–209. 8. Токарев В. С., Лычук Г. А., Шевчук О. М., Українець В. О. Синтез наночастинок Cd_xS_y , вбудованих у тонкі полімерні покриття, прицеплені до твердої поверхні // ДАН України. – 2009. – № 8. – С. 146–151. 9. Шевчук О. М., Букартик Н. М., Токарев В. С., Монцібович Р. О. Формування тонких шарів пероксидних макроінісурфів на поверхнях різної природи // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2011. – № 700. – С. 382–386. 10. Курганский В. С., Пучин В. А., Воронов С. А., Токарев В. С. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами // *Высокомолекулярное соед.* – 1983. – Т. (А) 25, № 5. – С. 997–1004. 11. Васильев В. П., Глушь Л. С., Губарь С. П. Разработка газохроматографического метода анализа пероксидного мономера ВЭП // Вестн. Львов. политех. ин-та. “Химия, технология веществ и их применение”. – 1985. – № 191. – С. 24–26. 12. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. – 413 с.