

Ю. Б. Стецишин, О. Ю. Жолобок, А. М. Коструба, Ю. В. Земла,
К. С. Форнал, В. А. Дончак, Х. І. Гаргай, А. В. Будковські,
С. А. Воронов

Структура та властивості олігоестерного термочутливого нанощару, прищепленого до поверхні скла

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

Запропоновано нові підходи до модифікації поверхні скла, які полягають: 1) в іммобілізації пероксидовмісних олігоестерів на поверхні скла; 2) в прищепленні макромолекул N-ізопропілакриламідю “від поверхні”, ініційованого іммобілізованими пероксидними групами. У результаті на поверхні скла формується термочутливий прищеплений нанощар певної товщини й структури. Структура і властивості поверхневих нанощарів досліджені методами еліпсометрії, атомно-силової мікроскопії та визначення контактних кутів змочування. Виявлено зміну конформації макромолекул прищеплених термочутливих щіток залежно від зміни температури.

Модифікація поверхонь матеріалів з метою надання їм певних поверхневих властивостей є одним із основних напрямів розвитку сучасної полімерної хімії. В останні роки інтенсивно розвивається метод модифікації поверхні чутливими (“розумними”) полімерами, які змінюють свої властивості під дією чинників оточуючого середовища, зокрема температури, світла, рН тощо. При цьому властивості поверхні можуть змінюватись від гідрофобних до гідрофільних [1–3]. Одними із більш цікавих для використання у біотехнології, медицині та нанотехнологіях є термочутливі прищеплені полімерні нанощари [4–6]. Вони характеризуються тим, що при певних температурах відбуваються конформаційні зміни їх макромолекул, в результаті чого утворюється ще одна фаза. Відомо, що системи, для яких характерне фазове розділення вище певної критичної температури, мають нижню критичну температуру розшарування (НКТР). Причому, такі фазові переходи можуть відбуватися зворотно у відповідь на невеликі коливання температури [4, 6].

Метод прищепленої полімеризації мономерів “від поверхні”, без сумніву, є одним із перспективних, оскільки він дозволяє створювати на поверхні нанощари завдовжки від кількох нанометрів до кількох десятків нанометрів з контрольованими властивостями та дизайном поверхні. Для прищеплення мономерів “від поверхні” часто використовують радикальні ініціатори [7, 8]. Ефективним методом модифікації поверхонь є також використання гетерофункціональних олігопероксидів [9–11]. Формування на поверхні ковалентно прищепленого олігопероксидного шару з рівномірним розподілом пероксидних груп однакової природи дозволяє прищеплювати додаткові модифікуючі шари, які мають у своєму складі макромолекули гідрофільних полімерів або макроланцюги полімерів зі спеціальними властивостями. Раніше [9–11] було визначено основні закономірності прищеплення мономерів “від поверхні”, пероксидованої нанощаром олігопероксиду, та структуру і властивості отриманих нанощарів. Однак відзначимо таке: структура термочутливих нанощарів та їх властивості мають ряд особливостей, які істотно відрізняють їх від інших прищеплених нанощарів, що

відкриває можливості їх широкого практичного застосування і тому потребує детального вивчення.

Експериментальна частина. Отримання *пероксидовмісного олігоестеру на основі тетрахлороангідриду піромелітової кислоти, поліетиленгліколю-9 (ПЕГ-9) та трет-бутилгідропероксиду*. В тригорлому реакторі (ємність 100 мл), спорядженому мішалкою, термометром і крапельною лійкою, розчиняли 4,6 г (0,014 моль) тетрахлороангідриду піромелітової кислоти в 15 мл безводного дихлороетану і доливали 1,26 г (0,014 моль) *трет*-бутилгідропероксиду. Реакційну суміш охолоджували до 5 °С і добавляли по краплях розчин 1,1 г (0,014 моль) піридину в 10 мл безводного дихлороетану, слідкуючи за тим, щоб температура не підвищувалась понад 5 °С. При вказаній температурі суміш перемішували впродовж 1 год. Додавали 5,6 г (0,014 моль) ПЕГ-9 і знову добавляли по краплях розчин 2,2 г (0,028 моль) піридину в 10 мл безводного дихлороетану. Перемішували ще 3 год, поступово підвищуючи температуру до 15–20 °С. Далі відфільтровували осад $C_6H_5N \cdot HCl$; відганяли розчинник і сушили у вакуумі 0–2 мм рт. ст. при 313 К впродовж 3 год. Отримали 8,2 г продукту (81%) у вигляді жовтуватої смоли. К. ч. 193,1 мг КОН/г (розраховано 155,3 мг КОН/г); вміст активного кисню 1,62% (розраховано 2,2%). ІЧ-спектр, cm^{-1} : $\nu(C=O)$ у $Ar-C(O)Cl$ 1750; $\nu(C=O)$ в естерних групах 1760; $-OO-$ 830; *трет*-бутоксигрупа 848.

Модифікація скляної пластинки. Для модифікації поверхні скла γ -амінопропіл(триетокси)силаном (Merck Chemical Co.) скляні пластинки занурювали у 0,2%-й за масою розчин γ -амінопропіл(триетокси)силану в метанолі на 24 год. Ковалентно неприщеплений силан потім екстрагували метанолом в апараті Сокслета [12, 13]. На подальшому етапі аміновані скляні пластинки занурювали у 1%-й за масою розчин пероксидовмісного олігоестеру на основі тетрахлороангідриду піромелітової кислоти, ПЕГ-9 та *трет*-бутилгідропероксиду в діоксані на 2 год. Неприщеплений до поверхні олігоестер екстрагували діоксаном в апараті Сокслета впродовж 4 год.

Формування термочутливого наношару. Пластинки, поверхню яких модифікували олігоестером, поміщали в ампули з 0,1 моль/л водним розчином мономера (N-ізопропілакриламід), продували вміст ампул аргоном. Після запаювання, ампули прогрівали при 90 °С впродовж необхідного часу (2–48 год). Модифіковані підкладки виймали з ампул та екстрагували водою неприщеплені мономер й полімер в апараті Сокслета впродовж 4 год.

Вимірювання контактного кута змочування. Вимірювали кути змочування дистильованої води. На поверхню пластинки за допомогою мікрошприца наносили краплі рідини. Кількість паралельних замірів для одного виду пластинок не менше 12. Кювету з пластинкою термостатували при необхідних температурах впродовж 10 хв, після чого заміряли розміри крапель.

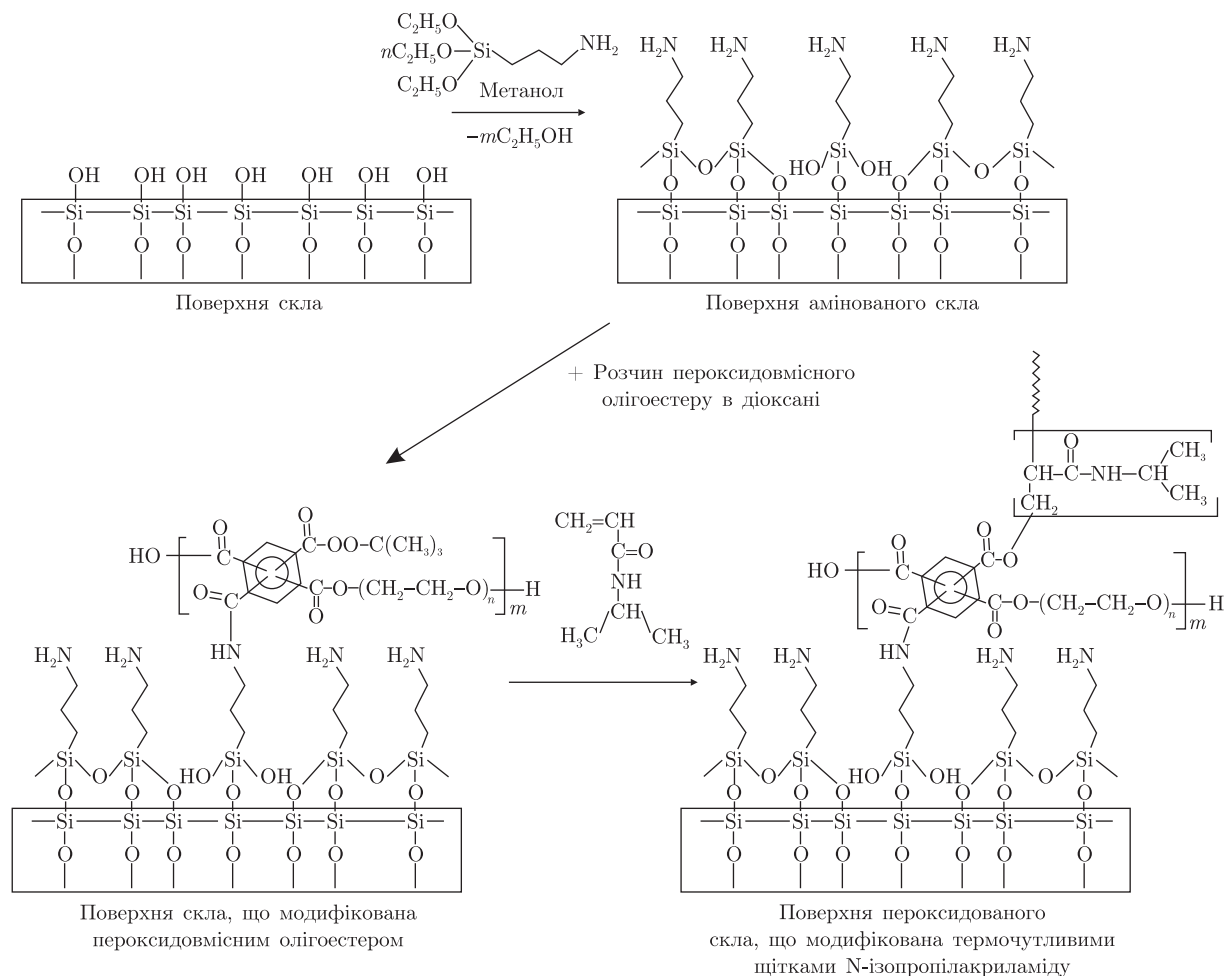
Визначення ступеня модифікації поверхні. Для розрахунку та визначення ступеня модифікації поверхні, що включає ділянки з різною змочуваністю застосовували рівняння Касьє [14].

Дослідження поверхні методом атомно-силової мікроскопії (АСМ). Топографію модифікованої та немодифікованої поверхонь скла вивчали безконтактним АСМ методом з використанням приладу “CP Park Scientific Instruments” (щуп Si_3N_4) за звичайних умов у пульсаційно-силовому режимі.

Дослідження поверхні методом еліпсометрії. Товщину та оптичні параметри адсорбованих полімерних наношарів вивчали методом еліпсометрії *ex situ*. Еліпсометричні вимірювання проводили для кожного зразка поверхні перед і після прищеплення полімер-

них шарів з застосуванням нуля-еліпсометра LEF-3M. Точність оптичного елемента становила $0,01^\circ$.

Результати та їх обговорення. Для прищеплення термочутливих полімерних щіток до поверхні скла скляні пластинки обробляли γ -амінопропіл(триетокси)силаном [12, 13]. У результаті обробки на поверхні пластинок були іммобілізовані первинні аміногрупи. До модифікованої поверхні скла (за участю аміногруп) прищеплювали пероксидовмісний олігоестерний модифікатор, згідно з наведеною нижче схемою. Методом ініціювання “від поверхні” до отриманого пероксидованого олігоестерного наночару прищеплювали термочутливі щітки полі(N-ізопропілакриламід):



Змінюючи умови прищеплення N-ізопропілакриламід (час та температуру термообробки), досягали контрольованого ступеня модифікації поверхні.

Залежність висоти отриманого наночару олігоестеру залежно від часу реакції ілюструє рис. 1. Максимальна висота наночару, що досягалась на 180 хв процесу модифікації, становила близько 1,5 нм.

Методом атомно-силової мікроскопії досліджено структуру прищеплених наночарів (рис. 2). Поверхні амінованого скла та амінованого скла з прищепленим наночаром олігоестеру значно відрізняються за своєю структурою (рис. 2, а й б). Модифікація поверхні полі(N-ізопропілакриламідом) спричинює її значні зміни (див. рис. 2, в й г). Поверхня

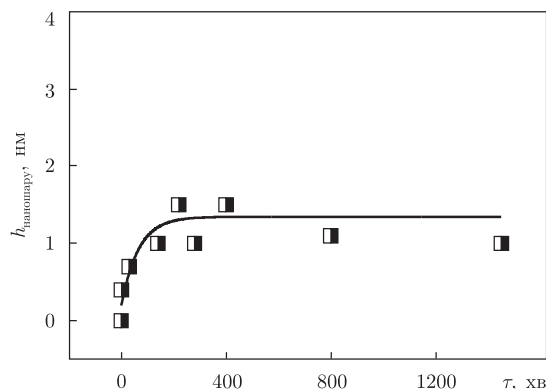


Рис. 1. Середня висота прищепленого шару пероксидовмісного олігоестеру, яка визначена еліпсометричним методом залежно від часу реакції

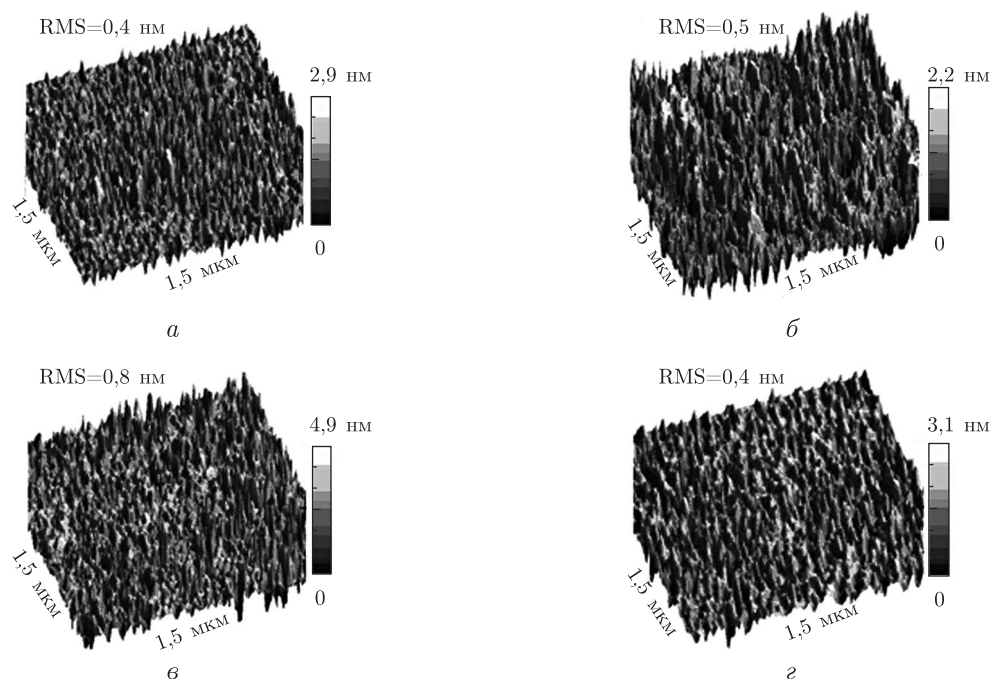


Рис. 2. Топографії поверхонь отримані за допомогою атомно-силової мікроскопії: амінованого скла (а); амінованого скла з прищепленим нанощаром пероксидовмісного олігоестеру (б); олігоестеру з прищепленим нанощаром полі(N-ізопропілакриламідом) — ступінь модифікації 56,8% (в) та 98,2% (г)

з “частковим ступенем модифікації (56,8%) характеризується зростанням значення RMS (середньоквадратичної жорсткості) практично у 2 рази у порівнянні з поверхнею, модифікованою пероксидовмісним олігоестером. Слід відзначити, що “повна” модифікація поверхні (98,2%) веде до зменшення значення RMS, поверхня стає більш “гладкою”.

Залежність кута змочування модифікованої поверхні полі(N-ізопропілакриламідом) водою від часу при різних температурах: 40 й 23 °C ілюструє рис. 3. Видно, що залежно від ступеня модифікації поверхні контактний кут змочування її водою змінюється. Крім того, спостерігається значне зростання величини контактного кута змочування (гідрофобізація поверхні) при проведенні замірів при 40 °C.

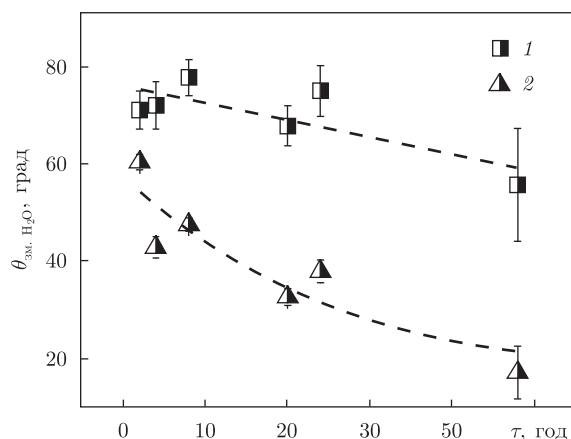


Рис. 3. Залежність кута змочування поверхні водою від часу її модифікації полі(N-ізопропілакриламідом) при різних температурах, °С: 1 – 40; 2 – 23

Таким чином, нами встановлено, що гетерофункціональні пероксидовмісні олігоестери є ефективними модифікаторами поверхні амінованого скла, завдяки наявності в їх структурі реакційноздатних хлороангідридних груп. У результаті модифікації на поверхні скла іммобілізуються пероксидні функціональні групи, які можуть виступати як радикалоутворювальні центри у процесах ініціювання, прищеплення, структурування, що відкриває нові перспективи для надання скляній поверхні заданих специфічних властивостей. З використанням пероксидних груп, іммобілізованих на поверхні скла, здійснено прищеплену полімеризацію N-ізопропілакриламиду. Запропонований метод дозволяє отримувати поверхні з контрольованими ступенем модифікації поверхні, товщиною та структурою прищепленого термочутливого наночару. Структуру й властивості термочутливих наночарів досліджено сукупністю методів еліпсометрії, атомно-силової мікроскопії та визначення контактних кутів змочування. Показано зміну конформації прищеплених термочутливих щіток при різних температурах.

1. Lupitskiy R., Roiter Y., Minko S., Tsitsilianis C. From smart polymer molecules to responsive nanostructured surfaces // *Langmuir*. – 2005. – **21**, No 19. – P. 8591–8593.
2. Uhlmann P., Houbenov N., Stamm M., Minko S. Surface functionalization by smart binary polymer brushes to tune physico-chemical characteristics at biointerfaces // *E-Polymers*. – 2005. – No 075. – P. 1–10.
3. Yamato M., Konno C., Utsumi M. et al. Thermally responsive polymer-grafted surfaces facilitate patterned cell seeding and co-culture // *Biomaterials*. – 2002. – **23**, No 2. – 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. Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2001. – **53**, No 3. – P. 321–339.
6. Cho H. S., Jhon M. S., Yuk S. H., Lee H. B. Temperature-induced phase transition of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate-co-acrylamide) // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* – 1997. – **35**, No 4. – P. 595–598.
7. Prucker O., Rühle J. Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles // *Macromolecules*. – 1998. – **31**, No 3. – P. 602–613.
8. Jones R. A. L., Richards R. W. *Polymers at surfaces and interfaces*. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999. – 388 p.
9. Voronov S., Tokarev V., Samaryk V. Design of polymer nanolayers on interfaces using oligoperoxides // *Conformation of macromolecules* / Ed. by Y. Medvedevskikh. – New York: Nova Sci., 2007. – P. 211–241.
10. Stetsyshyn Yu., Donchak V., Harhay Kh. et al. Modification of poly(ethylene terephthalate) surface by attached dextran macromolecules // *Polym. Int.* – 2009. – **58**, pr. 9. – P. 1034–1040.

11. *Nosova N., Roiter Yu., Samaryk V. et al.* Polypropylene surface peroxidation with heterofunctional polyperoxides // *Macromolec. Symp.* – 2004. – No 210. – P. 339–348.
12. *Kim J., Seidler P., Wan L., Fill C.* Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates // *J. Coll. and Interface Sci.* – 2009. – **329**, No 1. – P. 114–119.
13. *Лисичкин Г. В., Фадеев А. Ю., Сердан А. А. и др.* Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. – Москва: Физматлит, 2003. – 592 с.

Національний університет “Львівська політехніка”

Львівська комерційна академія

Ягелонський університет, Краків, Польща

Надійшло до редакції 11.03.2011

**Yu. B. Stetsyshyn, O. Yu. Zolobko, A. M. Kostruba, J. V. Zemla, K. S. Fornal,
V. A. Donchak, K. I. Harhay, A. V. Budkowski, S. A. Voronov**

The structure and properties of an oligoperoxide thermosensitive nanolayer grafted to glass surface

A new two-step method of glass surface modification has been developed. The method consists of: 1) immobilization of an oligomeric peroxide initiator onto the glass surface; 2) attachment of poly(N-isopropylacrylamide) by the method of polymerization “from the surface” which is initiated by immobilized oligoperoxide. As a result, the thermosensitive attached nanolayers with definite thickness and structure are formed. The structure and properties of these layers are investigated using ellipsometric measurements, atomic force microscopy, and contact angle determination. The changes via temperature in the conformation of attached poly(N-isopropylacrylamide) are revealed.