

УДК 541.64

Формування та властивості прищеплених наночарів деяких полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот на поверхні пероксидованого скла

М.О. Огар¹, Ю.Б. Стецишин¹, А.М. Коструба², Н.Г. Марінцова¹, В.П. Новіков¹

¹Національний університет "Львівська Політехніка"

12, вул. С. Бандери, Львів, 79013, Україна

²Львівська комерційна академія

9, вул. Самчука, Львів, 79011, Україна

*Сформовано прищеплені наночари деяких полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот на поверхні пероксидованого скла. Вивчено основні закономірності формування прищеплених наночарів. Показано значний вплив природи мономера на модифікацію поверхні та структуру прищепленого наночару. Визначено поверхневу енергію модифікованих поверхонь і встановлено їхні рН чутливі властивості.*

Ключові слова: прищеплені полімерні щітки, полі-*N*-метакрилоїл амінокислоти, еліпсометрія, наночар, біосумісні поверхні.

Останнім часом значна увага приділяється використанню природної сировини для створення нових синтетичних полімерів і наноструктурованих систем на їх основі. Цей підхід був широко висвітлений у роботі [1], де автори порівняли властивості біополімерів і синтетичних полімерів, створених на основі природної сировини.

З усіх природних сполук найбільш перспективним класом для синтезу синтетичних полімерів є модифіковані амінокислоти [2–4]. В 90-х роках реакціями радикальної полімеризації було вперше синтезовано ряд полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот і полі-*N*-акрилоїл-*L*-амінокислот [2]. Отримані таким чином полімери мають значну кількість потенційних застосувань. У роботах [5, 6] показано здатність амінокислотомісних полімерів утворювати селективні комплекси з іонами металів, що дає змогу розглядати їх як матеріал для виробництва селективних мембран чи каталітично активних полімерів. Більшість полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот – біосумісні полімери, а крім того вони мають рН чутливі, а в деяких випадках і температурочутливі властивості [2, 4, 7, 8]. Полімери такого типу здатні утворювати різноманітні капсули чи везикули для перенесення біологічно активних сполук організмом людини та можуть використовуватися у наномедицині [2, 9].

Останнім часом інтенсивно розвивається напрям модифікації поверхонь прищепленими макромолекулами, зокрема природних полімерів, що дає змогу не тільки надати поверхням бажаних фізико-хімічних властивостей, а й зробити їх біосумісними [10]. Проте

у літературі не відомо прикладів формування прищеплених щіток синтетичних полімерів, створених на основі амінокислот. Тому формування на твердих поверхнях ковалентно прищеплених біополімерних наночарів – один із перспективних напрямів контрольованого дизайну поверхні.

У поданій роботі нами синтезовано мономери *N*-метакрилоїл-*L*-метіоніну, *N*-метакрилоїл гліцину і *N*-метакрилоїл-*L*-проліну та сформовано на поверхні модифікованого скла, що містить центри радикальної полімеризації, їх прищеплені наночари. Нами досліджено закономірності формування прищеплених наночарів деяких полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот, їхню структуру та властивості.

Експериментальна частина.

*Синтез *N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот* (реакція Шотен-Баумана). Реакцію проводили згідно з модифікованою методикою [11] (схема 1).

Для цього амінокислоту (0,1 моль) розчиняли в 60 мл 2М гідроксиду натрію та охолоджували до 0 °С. Метакрилоїл хлорид (0,1 моль) і 60 мл 2 М гідроксиду натрію одночасно прикапували рівними порціями з інтервалом 3 хв. енергійно перемішуючи.

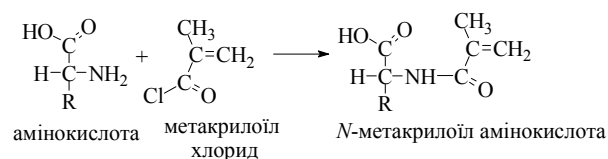


Схема 1. Синтез *N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот

Після закінчення прикапування реагентів суміш перемішували 2 год. за кімнатної температури, а потім підкислювали концентрованою HCl (≈20 мл). Суміш залишали на 2 год., а потім фільтрували, залишок на фільтрі промивали дистильованою водою і перекристалізували з суміші етанол-вода. Структуру отриманого мономеру підтверджували за допомогою спектрів ІЧ-спектроскопії.

Модифікація поверхні скла. Скляні пластинки, що містили на своїй поверхні центри радикальної полімеризації, отримані згідно з методикою [12]. Для формування на їх поверхні прищепленого наночастиці полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот пластинки поміщали в ампули з 0,1 М етанольним розчином *N*-метакрилоїл-*L*-амінокислоти та продували вміст ампул аргонном. Після запаювання ампули прогрівали за температури 90 °С протягом певного часу. Модифіковані підкладки виймали з ампул, екстрагували в апараті Сокслета протягом 4 год. метанолом для видалення неприщепленого мономеру, сушили в вакуумі за кімнатної температури до постійної маси.

Вимірювання контактної кути змочування. На поверхню пластинки, за допомогою мікрошприца, наносили краплі рідини. Кількість паралельних замірів для одного виду пластинок не менше 12. Кювету з пластинкою термостатували за необхідних температур протягом 10 хв, після чого вимірювали розміри крапель.

Визначення ступеня модифікації поверхні. Для розрахунку та визначення ступеня модифікації поверхні, що включає ділянки з різною змочуваністю, застосовували рівняння Касье [13].

Визначення сумарної вільної поверхневої енергії (λ_s) та її складових (Лівшица-Ван-дер-Ваальса – λ_s^{LW} , кислотної – λ_s^- , основної – λ_s^+ і полярної – λ_s^{AB}) проводили за Лівшица-Ван-дер-Ваальс кислотно-основним методом [14, 15]. Для цього вимірювали контактні кути змочування поверхні трьома рідинами (водою, дийодометаном та 1,2-етандіолом). Значення поверхневої енергії рідин (λ_l) та її складових: Лівшица-Ван-дер-Ваальса (λ_l^{LW}), Льюїса кислотної складової (λ_l^+) і Льюїса основної складової наведені у табл. 1.

Оцінку складових поверхневої енергії за методом трьох рідин проводили шляхом розв'язування системи трьох рівнянь:

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

Таблиця 1. Значення поверхневої енергії та її складових для досліджуваних рідин

Рідина	λ^{LW} , мН/м	λ^+ , мН/м	λ^- , мН/м	λ , мН/м
Вода	21,8	25,5	25,5	72,8
Дийодометан	50,8	0	0	50,8
Гліцерин	34,0	3,92	57,4	64,0

де: λ – значення поверхневої енергії, в якій нижній індекс *s* стосується поверхні твердого тіла, а індекси 1/1, 2/1, 3/1 – води, дийодометану та 1,2-етандіолу відповідно; $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ – контактні кути змочування твердої поверхні водою, дийодометаном та етиленгліколем.

Значення полярної складової вільної поверхневої енергії розраховували за рівнянням:

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

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

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

Дослідження рН-чутливих властивостей модифікованих поверхонь. Зразки занурювали у буферні розчини з відповідним значенням рН на 60 хв. Витягали та висушували, а потім заміряли контактні кути змочування водою. Не менше 12 замірів для кожної точки.

Дослідження поверхні методом еліпсометрії. Товщину та оптичні параметри адсорбованих полімерних наночастиць досліджували методом еліпсометрії “*ex situ*”. Еліпсометричні вимірювання проводили для кожного зразка поверхні до і після прищеплення полімерних шарів із застосуванням нуля-еліпсометрії LEF-3М (Інститут напівпровідникової фізики, Новоросійськ, Росія), точність оптичного елемента становила 0,01°.

Обговорення результатів дослідження.

Формування прищеплених наночастиць полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот).

Для прищеплення до поверхні пероксидованого скла наночастиць полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот скляні пластинки обробляли 3-амінопропілтриетоксисиланом. У результаті обробки на них були іммобілізовані первинні аміногрупи. За участю цих аміногруп до поверхні скла прищеплювали пероксидовмісний естер хлорангідриду піромелітової кислоти [12].

Методом ініціювання “від поверхні” до отриманого пероксидованого покриття прищеплювали шітки полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот (схема 2): полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіоніну, полі-*N*-метакрилоїл-*L*-гліцину або полі-*N*-метакрилоїл-*L*-проліну. Прищеплення

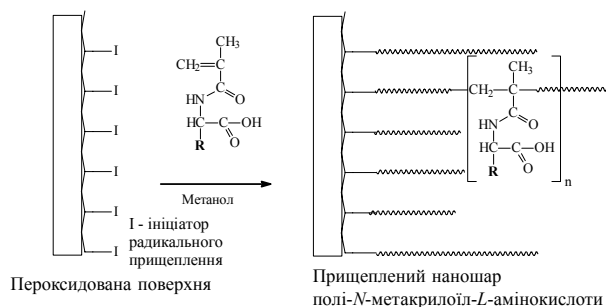


Схема 2. Модифікації поверхні пероксидованого скла прищепленими наночастицями полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот

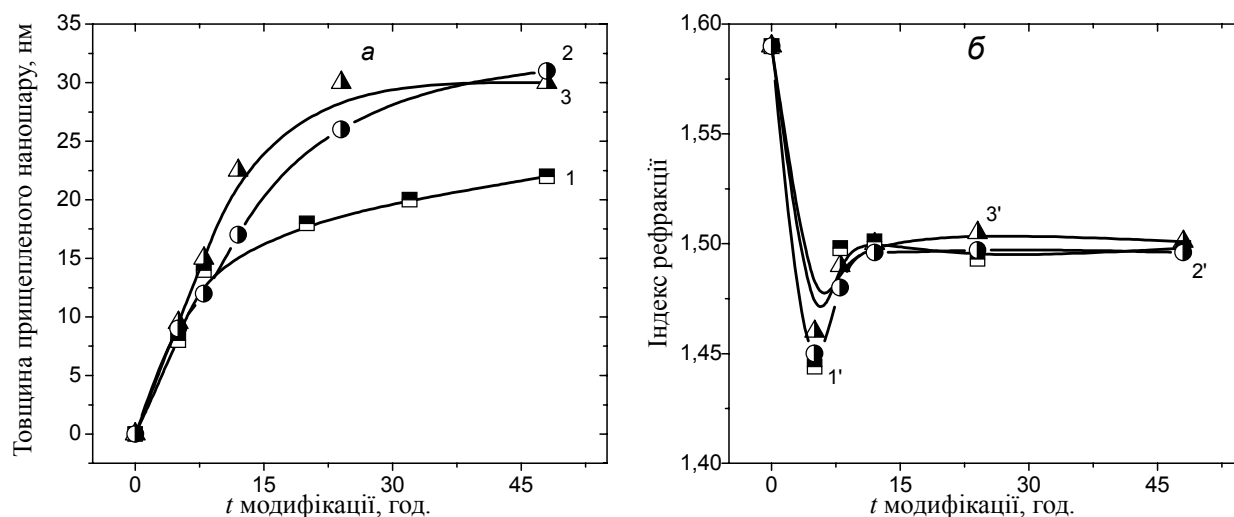


Рис. 1. Еліпсометрично визначені залежності товщини полімерних наночарів (а) та індексів рефракції (б) від часу модифікації: 1, 1' – полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіонін; 2, 2' – полі-*N*-метакрилоїл-*L*-пролін і 3, 3' – полі-*N*-метакрилоїл гліцин

відбувається за рахунок радикалоутворення при гомолізі пероксидних груп олігоестеру. Змінюючи час прищеплення, досягали контрольованого ступеня модифікації поверхні.

Закономірності формування прищеплених наночарів полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот досліджували методами еліпсометрії та визначенням контактних кутів змочування поверхні водою. На рис. 1а, б наведені результати досліджень модифікованих поверхонь методом еліпсометрії. Показано (рис. 1а), що максимальна товщина прищеплених наночарів полі-*N*-метакрилоїл-*L*-проліну та полі-*N*-метакрилоїл гліцину становила близько 30 нм, у той же час полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіоніну – близько 22 нм. На кривих можна виділити дві різні ділянки швидкостей формування прищепленого шару. Це ділянки швидкого та

повільного прищеплення макромолекул полі-*N*-метакрилоїл-*L*-мінокислот. Повільне прищеплення настає після 15–17 год. модифікації поверхні, коли товщина наночару у часі практично не збільшується. Слід відмітити, що зростання товщини прищеплених наночарів полі-*N*-метакрилоїл-*L*-проліну та полі-*N*-метакрилоїл гліцину відбувається набагато інтенсивніше, ніж полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіоніну.

На рис. 2б наведена залежність значень індексів рефракції прищеплених наночарів від часу модифікації поверхні. У процесі модифікації поверхні спостерігаються значні зміни величин індексів рефракції. Індекс рефракції пероксидованої поверхні становить 1,59. Через 5 год. процесу модифікації на всіх кривих спостерігається спад величин індексів рефракції, що є звичайним явищем при топографічній неоднорідності

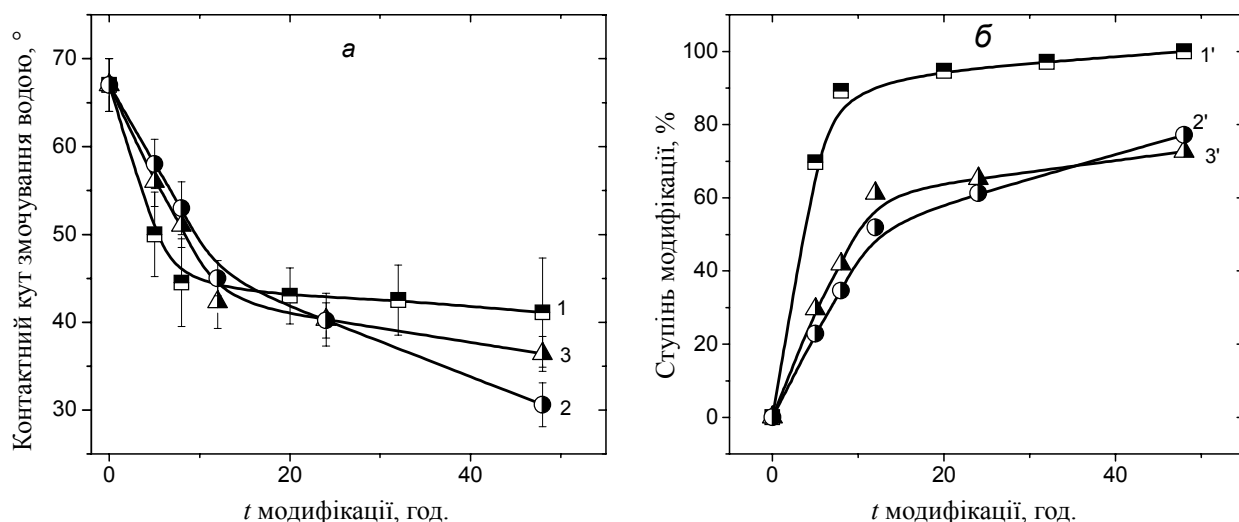


Рис. 2. Залежність контактного кута змочування водою (а) та ступеня модифікації поверхні (б) від часу модифікації поверхні: 1, 1' – полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіонін; 2, 2' – полі-*N*-метакрилоїл-*L*-пролін і 3, 3' – полі-*N*-метакрилоїл гліцин

поверхні, коли спостерігається “острівковість” прищеплених наночарів полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот. Після 10 год. модифікації значно зростає як однорідність поверхні, так і значення індексів рефракції для модифікованих поверхонь. Отримані величини індексів рефракції для відповідних прищеплених наночарів полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот на 48 год. модифікації становили: полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіоніну – 1,510; полі-*N*-метакрилоїл-*L*-проліну – 1,497 та полі-*N*-метакрилоїл гліцин – 1,501.

Важливий метод дослідження процесу модифікації поверхні прищепленими наночарами – вимірювання контактних кутів змочування поверхні рідинами. Так, на рис. 2а зображено залежності контактного кута змочування поверхні водою (а) та ступеня модифікації поверхні (б) від часу прищеплення полі-*N*-метакрилоїл-амінокислот. Для визначення ступеня модифікації поверхні застосовували рівняння Касье. Отримані поверхні відносно гідрофільні. Значення контактних кутів змочування водою “чистих” поверхонь полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіоніну, полі-*N*-метакрилоїл-*L*-проліну та полі-*N*-метакрилоїл гліцину становили $41,2 \pm 3,2$; $16,1 \pm 2$ та $0 \pm 0^\circ$ відповідно. З рис. 2б видно, що практично повна модифікація поверхні полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіоніном досягається приблизно за 10 год прищеплення. У той же час модифікація поверхні прищепленими щітками полі-*N*-метакрилоїл-*L*-проліну та полі-*N*-метакрилоїл гліцину дає змогу отримати покриття з максимальним ступенем модифікації близько 75 %.

На рис. 3 наведено залежність ступеня модифікації поверхні від товщини прищеплених наночарів. При модифікації поверхні прищепленим наночаром полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіоніну майже 100 %-ва модифікація поверхні досягається за товщини прищепленого наночару 18–22 нм. При максимально можливій модифікації поверхні, близько 75 %, полі-*N*-метакрилоїл-*L*-проліном або полі-*N*-метакрилоїл гліцином товщина їхніх наночарів становить близько 30 нм.

Можна припустити, що різний максимально можливий ступінь модифікації поверхні полі-*N*-метакри-

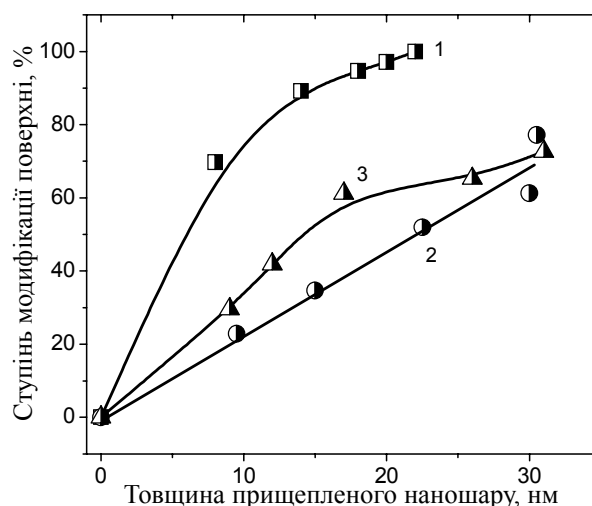


Рис. 3. Залежність ступеня модифікації поверхні від товщини прищеплених полімерних наночарів: 1, 1' – полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіонін; 2, 2' – полі-*N*-метакрилоїл-*L*-пролін і 3, 3' – полі-*N*-метакрилоїл гліцин

лоїл-*L*-амінокислотами можна пояснити різною реакційною здатністю їх мономерів, а також упакуванням прищепленого ланцюга на поверхні. Так, за рахунок великої кількості гідрофобних алкільних компонентів у складі *N*-метакрилоїл-*L*-метіоніну, упакування прищеплених макромолекул полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіоніну значно щільніше, ніж макромолекул полі-*N*-метакрилоїл-*L*-проліну або полі-*N*-метакрилоїл-*L*-гліцину.

Характеристики модифікованих поверхонь.

У табл. 2 наведено контактні кути змочування поверхні трьома різними рідинами та визначені величини сумарної вільної поверхневої енергії λ_s та її складових (Лівшица-Ван-дер-Ваальса – λ_s^{LW} , кислотної – λ_s^- , основної – λ_s^+ та полярної λ_s^{AB}).

Отримані поверхні характеризуються досить високими значеннями сумарної вільної поверхневої енергії. Слід відмітити значний внесок у цю величину складових Лівшица-Ван-дер-Ваальса та кислотної.

Таблиця 2. Значення контактних кутів змочування та величин вільної поверхневої енергії для скляних поверхонь, модифікованих прищепленими полімерними щітками

Поверхня з наведеним ступенем модифікації	Контактний кут змочування, град.			Значення вільної поверхневої енергії, мН/м				
	H ₂ O	CH ₂ I ₂	C ₃ H ₆ (OH) ₃					
				λ_s^{LW}	λ_s^-	λ_s^+	λ_s^{AB}	λ_s
Пероксидовмісний естер хлорангідриду піромелітолітової кислоти	67±3	44,4±2	50,4±4,8	37,3	8,3	2,10	8,4	45,7
Полі(<i>N</i> -метакрилоїл гліцин) – 70 %	36,4	50,8	65,6	33,8	69,1	0,50	11,3	45,1
Полі(<i>N</i> -метакрилоїл пролін) - 70 %	30,6	52,1	59,6	33,1	69,5	0,06	4,1	37,2
Полі(<i>N</i> -метакрилоїл метіонін) – 100 %	41,1	43,0	52,5	38,1	43,8	0,10	4,2	42,3

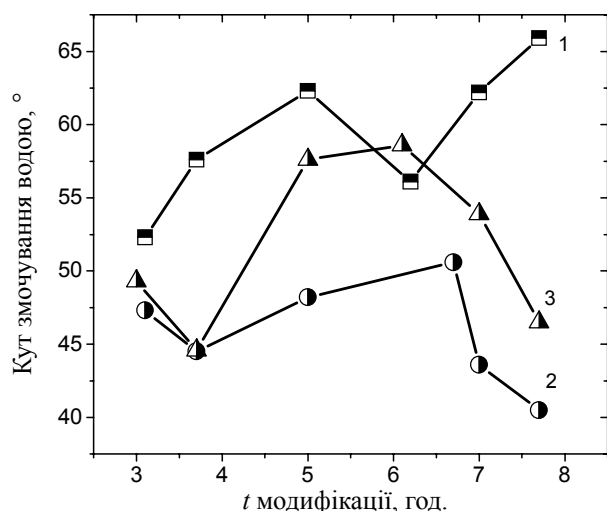


Рис. 4. Вплив рН середовища на контактний кут змочування поверхні модифікованої полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислоти: 1, 1' – полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіонін; 2, 2' – полі-*N*-метакрилоїл-*L*-пролін і 3, 3' – полі-*N*-метакрилоїл гліцин

У той же час, внесок основної складової у сумарну вільну поверхневу енергію незначний. Високі значення кислотної складової вільної поверхневої енергії пояснюються наявністю вільних карбоксильних груп у структурі прищеплених макромолекул. А значний внесок у сумарну поверхневу енергію складової Лівшица-Ван-дер-Ваальса – гідрофобними фрагментами у структурі прищеплених наночарів.

Аналіз наукової літератури [2] дає змогу припу-

стити наявність рН-чутливих властивостей поверхонь, модифікованих прищепленими щітками полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот. Ці властивості можуть реалізовуватись за рахунок вільних карбоксильних груп у структурі прищеплених макромолекул. Поверхні, модифіковані прищепленими наночарами полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот зі ступенем модифікації близько 70 %, були внесені у відповідні буферні розчини та потім висушені. Потім здійснено заміри контактних кутів змочування водою. Результати наведені на рис. 4.

Слід відмітити, що у всіх досліджуваних випадках спостерігали статистично обґрунтовані зміни в контактних кутах змочування поверхні водою залежно від впливу рН буферного розчину.

Висновки.

Вперше здійснено модифікацію поверхні пероксидованого скла прищепленими наночарами полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот): полі-*N*-метакрилоїл-*L*-метіоніну, полі-*N*-метакрилоїл-*L*-проліну та полі-*N*-метакрилоїл гліцину. Методами еліпсометрії та вимірюванням контактного кута змочування досліджено основні закономірності формування прищеплених наночарів полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот. Показано, що закономірності формування прищеплених наночарів залежать від природи мономерів. Визначено сумарну поверхневу енергію модифікованих поверхонь та її складові. Встановлено рН чутливі властивості поверхонь, модифікованих наночарами полі-*N*-метакрилоїл-*L*-амінокислот.

Література

- Rodriguez-Hernandez J., Checot F., Gnanou Y., Lecommandoux S. // Prog. Polym. Sci. -2005. -**30**, №7. - P. 691-724.
- O'Reilly R. // Polym. Int. -2010. -**59**. - P. 568-573.
- Mori H., Matsuyama M., Endo T. // Macromol. Chem. Phys. -2008. -**209**. - P. 2100-2112.
- Mori H., Matsuyama M., Endo T. // React. and Func. Pol. - 2007. -**67**, №10. - P. 916-927.
- Lekchiri A., Morcellet J., Morcellet M. // Macromol. - 1987. - **20**, №1. - P. 49-53.
- Shimazaki Y., Takani M., Yamauchi O. // Dalton Trans. Is. - 2009. - **38**. - P. 7854-7869.
- Chung I-D., Britt P., Xie D., Harth E., Mays J. // Chem. Commun. - 2005. - №8. - P. 1046-1048.
- Casolaro M., Bottari S., Ito Y. // Biomacromol. - 2006. - **7**, №5. - P. 1439-1448.
- Skey J., Hansell C., O'Reilly R. // Macromol. -2010. - **43**, № 3. - P. 1309-1318.
- Zhao B., Brittain W. // J. Prog. Polym. Sci. - 2000. - **25**. - P. 677-710.
- Тутце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. / Пер. с нем. - М.: Мир, 1999. - 704 с.
- Стецишин Ю., Жолобок О., Дончак В., Гаргай Х. // Вісн. НУ "ЛП". - 2010. - № 667. - С. 351-356.
- Cassie A. // Discuss. Faraday Soc. -1948.-**3**.-P. 11-16.
- Van Oss C., Good R., Chaudhury M. // J. Coll. Inter. Sci. -1986. -**11**. -P.378-390.
- Van Oss C., Chaudhury M., Good R. // Adv. Coll. Inter. Sci. -1987. -**28**. -P. 35-64.

Надійшла до редакції 26 жовтня 2012 р.

Формирование и свойства привитых нанослоев некоторых поли-*N*-метакрилоил-*L*-аминокислот на поверхности пероксидированного стекла

*М.О. Огар*¹, *Ю.Б. Стецишин*¹, *А.М. Коструба*², *Н.Г. Маринцова*¹, *В.П. Новиков*¹

¹Национальный университет «Львівська Політехніка»

12, ул. С. Бандеры, Львов, 79013, Украина

²Львовская коммерческая академия

9, ул. Самчука, Львов, 79011, Украина

*Сформировано привитые нанослои некоторых поли-*N*-метакрилоил-*L*-аминокислот на поверхности пероксидированного стекла. Изучены основные закономерности формирования привитых нанослоев. Показано значительное влияние природы мономера на процесс модификации поверхности и структуру привитого нанослоя. Определена поверхностная энергию модифицированных поверхностей и установлено их рН чувствительные свойства.*

Ключевые слова: привитые полимерные щетки, поли-*N*-метакрилоил аминокислоты, эллипсометрия, нанослой, биосовместимые поверхности.

Formation and properties grafted nanolayers some poly-*N*-methacryloyl amino acids on to peroxidized glass surface

*М.О. Ohar*¹, *Y.B. Stetsyshyn*¹, *A.M. Kostruba*², *N.G. Marintsova*¹, *V.P. Novikov*¹

¹National University «Lvivska Politechnika»

12, S.Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

²Lvivska Commercial Academy

9, Samchuk str. Lviv, 79011, Ukraine

*The grafted nanolayers some poly-*N*-methacryloyl amino acids on to peroxidized glass surface were formed. Main regularities of the formation grafted nanolayers were studied. We demonstrated significant influence monomer nature onto surface modification process and structure of the grafted nanolayers. Surface energy modified surface and their pH sensitive properties were determined.*

Key words: grafted polymer brushes, poly(*N*-methacryloyl amino acids), ellipsometry, nanolayer, biocompatible surface.