

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

ІЖИК ОЛЕГ БОРИСОВИЧ

УДК: 541.64+539.233:539.612+537.226+544.032.7

**РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ
ПОЛІМЕРНИХ ТА ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНИХ ЩІТОК ЗІ
СПЕЦІАЛЬНИМИ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИМИ ТА ОПТИЧНИМИ
ВЛАСТИВОСТЯМИ**

105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

(шифр і назва спеціальності)

10 «Природничі науки»

(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Іжик О. Б.

Науковий керівник:

Заїченко Олександр Сергійович

Д.Х.Н.

Львів 2023

АНОТАЦІЯ

Іжик О. Б. «Розроблення методів синтезу нанорозмірних полімерних та полімер-неорганічних щіток зі спеціальними електрофізичними та оптичними властивостями» — кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2023.

Дисертація присвячена розробленню та дослідженню нових підходів до створення пристроїв з керованими електрофізичними та оптичними властивостями на основі супрамолекулярних структур, утворюваних функціональними полімерними та полімер-неорганічними щітками на поверхні керамічних підкладок, наночастинок та нанофайбер матів. Нові підходи базуються на іммобілізації та реакціях поверхнево-активних олігомерів – прекурсорів з бічними та/або кінцевими реакційними пероксидними, епоксидними, карбоксильними групами, зокрема, олігопероксидних металокомплексів, для хемосорбційної активації поверхні та ковалентного приєднання полімерних ланцюгів для отримання багатошарових полімерних шарів. Результати виконання дисертаційної роботи забезпечують отримання детальної інформації про закономірності хемосорбційної активації та радикальних і адиційних реакцій з поверхні для конструювання багатошарових полімерних та полімер-неорганічних ансамблів. Дослідження встановлюють залежності висоти, щільності пакування полімерних щіток, топології поверхні від часу реакції, від природи та концентрації розчину полімеру-прекурсора, природи і складу мономерної суміші. Це обумовлює можливість прогнозованого контролю функціональності, структури і властивостей утворюваних на поверхні супрамолекулярних структур. Встановлено, що хемосорбція полімерів із режимів розбавленого та напіврозбавленого розчину, при яких макромолекули існують в різних конформаціях, визначає структуру і

щільність упакування іммобілізованих щіток на поверхні, і, відповідно, їх поверхневі властивості та фізичні характеристики. Це спричинило необхідність встановлення зв'язків між поведінкою полімерів в розчині та будовою і властивостями утворюваних полімерними щітками шарів на поверхнях. Розроблені у роботі методи та встановлені закономірності і властивості утворюваних на поверхнях функціональних полімерних структур необхідні для створення рН- та термочутливих матеріалів, отримання поверхонь із контрольованими змочувальними або супергідрофобними властивостями, модифікації поверхні катодів пристроїв перетворення, накопичення та зберігання енергії, забезпечення літіофільності полімерних пористих сепараторів, створення електропровідних, сцинтиляційних та люмінесцентних композитних матеріалів.

У першому розділі проаналізовано сучасні наукові джерела, які стосуються методів отримання енергозберігаючих та оптичних пристроїв з контрольованими електрофізичними та оптичними властивостями для підвищення ефективності та стабільності їх роботи на основі полімер-неорганічних струмопровідних або люмінесцентних плівок на поверхні катодів/анодів, оптично прозорих поверхнях або у порах полімерних сепараторів та нанофайбер матів. Отримання незворотне приєднаних до поверхні полімерних плівок контрольованих товщини та ступеню покриття потребує синтезу нових функціональних полімерів з кінцевими та/або бічними реакційними групами для незворотної іммобілізації на поверхні та реакцій, які забезпечують утворення за різними механізмами полімерних щіток з заданими структурними та молекулярно-масовими характеристиками. Створення нових полімерів та їх цільове використання для молекулярного конструювання полімерних щіток та супрамолекулярних структур з них на поверхні розширяють можливості контролю їх характеристик та діапазон застосування як компонентів енергозберігаючих та оптичних пристроїв.

В другому розділі представлено характеристики та реакції використаних для хемосорбційної іммобілізації функціональних полімерів – прекурсорів та інших реагентів, деталі підготовки підкладок, хемосорбційної активації їх поверхні та проведення синтезу полімерних щіток, методи дослідження поверхні, способи розрахунку молекулярних характеристик полімерів у розчинах та полімерних щіток для встановлення зв'язку між ними.

Третій розділ присвячений конструюванню полімерних щіток на попередньо активованій поверхні скляних підкладок реакціями аміногруп молекул γ -амінопропілтриетоксисілану (АПТЕС) із кінцевими або бічними епоксидними групами полімерів або утворенням сольових зв'язків між аміногрупами АПТЕС і бічними карбоксильними групами олігоелектролітів. Вперше досліджено утворення первинного полімерного шару з молекул гетеротелехелатного полівінілпіролідону з кінцевими епоксидною та пероксидною групами (ПВП-МП), кополімеру гліцидилметакрилату, вінілпіролідону та пероксидного комономеру (ПВП-ВЕР-ГМА), та координаційного металокомплексу Міді кополімеру вінілацетату, пероксидного комономеру та малеїнової кислоти (ОМК). У розділі вперше досліджено ініціювання радикальної полімеризації бічними або кінцевими пероксидними групами з активованої поверхні підкладок та утворення вторинного шару із ковалентне приєднаних щіток полівінілпіролідону (ПВП), поліметилметакрилату (ПММА), полі(2-диметиламіноетил) метакрилату (ПДМАЕМА), полі(етиленгліколь) метилетер метакрилату (ПЕГМА), та полі(гідроксі етил) метакрилату (ПГЕМА) і третинного шару полі(карбоксіетил) метакрилату (ПКЕА). Структурні та фізичні характеристики поверхні вивчали методами еліпсометрії, вимірювання крайових кутів змочування, атомно-силової мікроскопії (АСМ) або профілометрії. З'ясовано, що гігроскопічність та вміст гідрофобних пероксидних фрагментів щіток ПВП-МП при досягненні критичної щільності упакування ($0,39 \text{ nm}^{-2}$) призводять до появи екстремумів на залежності висоти щіток, кутів змочування та

поверхневого натягу поверхні від часу хемосорбції або концентрації розчину внаслідок зміни конформації іммобілізованих молекул на поверхні. Встановлено, що висота та щільність упакування щіток ПВП-ВЕР-ГМА досягає умовного насичення зі збільшенням часу хемосорбції або концентрації розчину, що також супроводжується зміною конформації молекул і зростанням гідрофільності та поверхневого натягу поверхні. Показано, що збільшення часу полімеризації ПЕГМА, ініційованих пероксидними групами первинних щіток ПВП-ВЕР-ГМА, приводить до утворення довших полімерних ланцюгів. Це обумовлює досягнення сталого значення показника заломлення, збільшення гідрофільності та поверхневого натягу підкладки. Полімеризація ПЕГМА, яку здійснювали в присутності функціонального передавача ланцюга МП у мономерній суміші, не призводила до суттєвого скорочення висоти щіток, але сприяла підвищенню гідрофобності та зменшенню поверхневого натягу поверхні, внаслідок входження його кінцевих гідрофобних фрагментів у структуру прищепленого ланцюга ПЕГМА.

Встановлено визначальний вплив природи мономера на висоту, топологію, шорсткість та змочувальні властивості щіток, прищеплених ініціюванням пероксидними групами прекурсорів ПВП-МП або ОК. В результаті утворюються острівково- або плівко подібні структури, висота, шорсткість та змочувальні властивості яких залежать одночасно від природи мономеру та прекурсорю, який ініціює полімеризацію.

Досліджено отримання та властивості поліелектролітних щіток ПДМАЕМА та ПКЕА з поверхні скла та сіталу, активованих прекурсором ОК та 4,4'-азобіс(4-ціанопентанової кислоти) (ДАК-СООН). Встановлено, що плівки є гідрофільними із суттєвим перепадом висоти щіток у різних ділянках.

У четвертому розділі розглядається отримання функціональних полімерних щіток на поверхнях полімерних одновимірних нановолокон (нанофайбер) та двовимірних волоконних матеріалів (нанофайбер матів), а також частинок дисульфід Молибдену за методами, аналогічними до

досліджених у третьому розділі. Підходи до хемосорбційної іммобілізації функціональних полімерів з кінцевими пероксидною та епоксидною групами, досліджені у третьому розділі для модифікації поверхні скляних субстратів, використані для активації поверхні полімерних нановолокон та волоконних матів. В результаті електроспінінгу полімерної суміші полібензімідазолу (ПБІ) та полі(вініл ацетату) (t-ПВА) з кінцевими пероксидною та епоксидною групами отримано нові композитні волоконні матеріали (ПБІ-t-ПВА) з ковалентне прищепленими до поверхні полімерами-прекурсорами t-ПВА з кінцевими пероксидними групами. Ініціюванням радикальної полімеризації пероксидними групами з поверхні нановолокон отримано композитні волокна будови «ядро-оболонка» з прищепленими щітками полістиролу (ПСТ), ПВП, ПГЕМА та ПДМАЕМА. Методи атомно-силової мікроскопії (АСМ), трансмісійної та скануючої електронної мікроскопії (ТЕМ, СЕМ), рентгенівської фотоелектронної мікроскопії (РФЕМ), функціонального аналізу та аналізу кутів змочування підтверджують прищеплення полімерів різної природи. Встановлено, що зі зростанням часу полімеризації діаметр волокон збільшується, а шорсткість оболонки зменшується. Гідрофільно-гідрофобні характеристики оболонки визначаються природою та ступенем прищеплення функціональних полімерів. Встановлено, що щітки ПГЕМА набрякають у воді, їх висота зростає внаслідок «виключеного об'єму».

Аналогічний підхід іммобілізації полімерів – прекурсорів ОМК з пероксидними бічними групами на поверхні частинок MoS_2 використано для полімеризаційного отримання щіток ПДМАЕМА. Досліджено вплив рН-середовища на розмір та полідисперсність наночастинок MoS_2 та оптимальні умови для забезпечення їх вузького розподілу за розміром. Встановлено, що підвищення концентрації мономеру в реакційній суміші обумовлює формування товстішої оболонки ПДМАЕМА, розмір частинок зростає, а зміни розміру частинок відбуваються без зміни їх полідисперсності. Дифрактограми

підтверджують розупорядкованість неорганічного «ядра» MoS_2 на етапах одержання оболонки.

П'ятий розділ присвячений дослідженню електрофізичних та оптичних властивостей нанокompatитів, отриманих у третьому та четвертому розділах. Дослідження імпедансної спектроскопії вказує на те, що модифіковані щітками ПДМАЕМА нановолоконні 2D матеріали ПБІ-t-ПВА мають менший опір та вищу діелектричну проникність порівняно із вихідним ПБІ-волоконном та їм властивий релаксаційний механізм поляризації типу Джоншера, на відміну від вихідних ПБІ-волоконних матеріалів з Дебайвським типом поляризації. Обидва нановолоконні композити мають низькі діелектричні втрати в достатньо широкому спектральному діапазоні. У розділі досліджено процес інтеркаляції літію в катодний матеріал на основі немодифікованих наночастинок MoS_2 та наночастинок з оболонкою ПДМАЕМА різної товщини. Проаналізовано залежність енергії Гіббса Li^+ -інтеркаляційної струмоутворюючої реакції наночастинок MoS_2 до та після поверхневої модифікації щітками ПДМАЕМА від різного ступеня гостьового навантаження. Встановлено, що розрядна ємність залежить від кількості прищепленого полімеру та сприяє її зростанню. Спостерігається як підвищення так і зменшення коефіцієнта дифузії за різної товщини оболонки ПДМАЕМА. Дослідженням щіток ПДМАЕМА та ПКЕА, отриманих на поверхні скляних та сітлових підкладок, до та після впровадження катіонів літію встановлено помітне зменшення їх поверхневого опору на 6 та 4 порядки для ПКЕА та ПДМАЕМА, відповідно, що, очевидно, обумовлено протонною провідністю, яка зменшується після обробки хлоридом літію, внаслідок зв'язування аніонів Cl^- та H^+ в протон-аніонні пари.

У розділі досліджено люмінесцентні властивості наночастинок CsPbBr_3 іммобілізованих на поверхню скла з іммобілізованим шаром ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА різної висоти. Встановлено, що модифікована поверхня краще змочується розчином прекурсору, що дозволяє отримати більш однорідний розподіл наночастинок по поверхні, а щітки слугують темплатами для

стабілізації, пасивації поверхні наночастинок та збільшенню їх вмісту, що забезпечує зростання інтенсивності люмінесценції.

Ключові слова: полімерні щітки, реакційні полімери, плівки, нанокомпозити, волоконні матеріали, структури ядро/оболонка, пористі структури, адсорбція, діелектричні властивості, показник заломлення, люмінесценція, наночастинки, атомно-силова мікроскопія, шорсткість, імпедансна спектроскопія.

ABSTRACT

Izhyk O. B. "Development of methods for synthesis of nanosized polymer and polymer-inorganic brushes with special electrophysical and optical properties" — qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis for the obtaining of the Doctor of Philosophy degree in specialty 105 "Applied Physics and Nanomaterials" - Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2023.

The dissertation is devoted to the development and research of new approaches to the creation of devices with controlled electrophysical and optical properties based on supramolecular structures formed by functional polymer and polymer-inorganic brushes on the surface of ceramic substrates, nanoparticles, and nanofiber mats. New approaches are based on the immobilization and reactions of surface-active oligomers - precursors with side and/or terminal reactive peroxide, epoxy, carboxyl groups, in particular, oligoperoxide metal complexes, for chemisorption activation of the surface and covalent attachment of polymer chains to obtain multilayer polymer layers. The results of the dissertation provide detailed information on the patterns of chemisorption activation and radical and addition reactions from the surface for the construction of multilayer polymer and polymer-inorganic ensembles. Research establishes the dependence of the height, packing density of polymer brushes, surface topology on the reaction time, on the nature and

concentration of the polymer-precursor solution, and on the nature and composition of the monomer mixture. This determines the possibility of predictable control of the functionality, structure and properties of supramolecular structures formed on the surface. It was established that the chemisorption of polymers from dilute and semi-diluted solution regimes, in which macromolecules exist in different conformations, determines the structure and packing density of immobilized brushes on the surface, and, accordingly, their surface properties and physical characteristics. This made it necessary to establish connections between the behavior of polymers in solution and the structure and properties of layers formed by polymer brushes on surfaces. The methods developed in the work and the regularities and properties of the functional polymer structures formed on the surfaces are necessary for the creation of pH- and thermo-sensitive materials, obtaining surfaces with controlled wetting or superhydrophobic properties, surface modification of the cathodes of energy conversion, storage and storage devices, ensuring the lithophilicity of polymeric porous separators, creation of electrically conductive, scintillating and luminescent composite materials.

The first chapter analyzes modern scientific sources related to methods of obtaining energy-saving and optical devices with controlled electrophysical and optical properties to increase the efficiency and stability of their operation based on polymer-inorganic conductive or luminescent films on the surface of cathodes/anodes, optically transparent surfaces or in pores polymer separators and nanofiber mats. Obtaining polymer films irreversibly attached to the surface of controlled thickness and degree of coverage requires the synthesis of new functional polymers with terminal and/or side reactive groups for irreversible immobilization on the surface and reactions that ensure the formation of polymer brushes with given structural and molecular mass characteristics by various mechanisms. The creation of new polymers and their targeted use for the molecular construction of polymer brushes and supramolecular structures from them on the surface will expand the

possibilities of controlling their characteristics and the range of applications as components of energy-saving and optical devices.

The second chapter presents the characteristics and reactions of functional polymers used for chemisorption immobilization - precursors and other reagents, details of substrate preparation, chemisorption activation of their surface and synthesis of polymer brushes, methods of surface research, methods of calculating molecular characteristics of polymers in solutions and polymer brushes for establishing connection between them.

The third section is devoted to the construction of polymer brushes on the previously activated surface of glass substrates by reactions of amino groups of γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) molecules with terminal or side epoxy groups of polymers or the formation of salt bonds between amino groups of APTES and side carboxyl groups of oligoelectrolytes. For the first time, the formation of the primary polymer layer from molecules of heterotelechelated polyvinylpyrrolidone with terminal epoxy and peroxide groups (PVP-MP), a copolymer of glycidyl methacrylate, vinylpyrrolidone and a peroxide comonomer (PVP-VEP-GMA), and a copper coordination metal complex of a copolymer of vinyl acetate, a peroxide comonomer and maleic acid was studied in detail (OMC). The chapter first investigated the initiation of radical polymerization by side or terminal peroxide groups from the activated surface of the substrates and the formation of a secondary layer from covalently attached brushes of polyvinylpyrrolidone (PVP), polymethyl methacrylate (PMMA), poly(2-dimethylaminoethyl) methacrylate (PDMAEMA), poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA), and poly(hydroxyethyl) methacrylate (PHEMA) and the tertiary layer of poly(carboxyethyl) methacrylate (PCEA). The structural and physical characteristics of the surface of the substrates modified at all stages were studied by the methods of ellipsometry, measurement of marginal wetting angles, atomic force microscopy (AFM) or profilometry. It was found that the hygroscopicity and the content of hydrophobic peroxide fragments of PVP-MP brushes upon reaching the critical packing density ($0,39 \text{ nm}^{-2}$) lead to the

appearance of extrema depending on the height of the brushes, wetting angles and surface tension of the surface on the time of chemisorption or the concentration of the solution due to changes in the conformation of immobilized polymer molecules on the surface. It was established that the height and packing density of PVP-VEP-GMA brushes reaches conditional saturation with an increase in chemisorption time or solution concentration, which is also accompanied by a change in the conformation of molecules and an increase in hydrophilicity and surface tension of the surface. It is shown that increasing the polymerization time of PEGMA, initiated by the peroxide groups of the primary brushes of PVP-VEP-GMA, leads to the formation of longer polymer chains. This determines the achievement of a constant value of the refractive index, an increase in the hydrophilicity and surface tension of the substrate. Polymerization of PEGMA, which was carried out in the presence of a functional transmitter of the MP chain in the monomer mixture, did not lead to a significant reduction in the height of the brushes, but contributed to an increase in hydrophobicity and a decrease in surface tension due to the inclusion of its terminal hydrophobic fragments in the structure of the grafted PEGMA chain.

The determining influence of the nature of the monomer on the height, topology, roughness and wetting properties of brushes grafted by initiation with peroxide groups of PVP-MP or OMC precursors was established. As a result, island- or film-like structures are formed, the height, roughness, and wetting properties of which depend simultaneously on the nature of the monomer and the precursor that initiates polymerization.

The production and properties of PDMAEMA and PCEA polyelectrolyte brushes from the surface of glass and sital, activated with precursors of OMC and 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (DAK-COOH), were studied. It was established that the films are hydrophilic with a significant difference in the height of the brushes in different areas.

The fourth chapter considers the production of functional polymer brushes on the surfaces of polymer one-dimensional nanofibers (nanofibers) and two-

dimensional fiber materials (nanofiber mats), as well as molybdenum disulfide particles using methods similar to those studied in the third chapter. Approaches to chemisorption immobilization of functional polymers with terminal peroxide and epoxy groups, studied in the third chapter for surface modification of glass substrates, are used for surface activation of polymer nanofibers and fiber mats. As a result of electrospinning of a polymer mixture of polybenzimidazole (PBI) and poly(vinyl acetate) (t-PVA) with terminal peroxide and epoxy groups, new composite fiber materials (PBI-t-PVA) with t-PVA precursor polymers covalently grafted to the surface with terminal peroxide groups. By initiating radical polymerization with peroxide groups from the surface of nanofibers, core-shell composite fibers with grafted polystyrene (PST), PVP, PHEMA, and PDMAEMA brushes were obtained. The methods of atomic force microscopy (AFM), transmission and scanning electron microscopy (TEM, SEM), X-ray photoelectron microscopy (XPS), functional analysis and analysis of wetting edge angles confirm the grafting of polymers of various nature. It was found that with increasing polymerization time, the diameter of the fibers increases, and the roughness of the shell decreases. The hydrophilic-hydrophobic characteristics of the polymer shell on the surface are determined by the nature and degree of grafting of functional polymers. It was established that PHEMA brushes swell in water, their height increases due to the "excluded volume".

A similar approach of immobilization of polymers - OMC precursors with peroxide side groups on the surface of MoS₂ particles was used to obtain polymer brushes from PDMAEMA molecules by polymerization. The effect of the pH environment on the size and polydispersity of MoS₂ nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis and the optimal conditions for ensuring their narrow size distribution were studied. It was established that an increase in the monomer concentration in the reaction mixture leads to the formation of a thicker PDMAEMA shell, moreover, the size of the particles increases with the increase of the polymer layer on their surface, and changes in the size of the particles occur practically

without changing their polydispersity. The diffractograms confirm the disorder of the inorganic "core" of MoS₂ at all stages of obtaining the polymer shell.

The fifth chapter is devoted to the study of electrophysical and optical properties of nanocomposites obtained in the third and fourth chapters. Impedance spectroscopy study indicates that PDMA-t-PVA nanofibrous 2D materials modified with PDMAEMA brushes have lower resistance and higher dielectric constant compared to the original PBI fiber and possess a Jonscher-type polarization relaxation mechanism, unlike the original PBI fiber materials with Debye type of polarization. Both nanofiber composites have low dielectric losses in a sufficiently wide spectral range. The chapter investigates the process of intercalation of lithium into the cathode material based on unmodified MoS₂ nanoparticles and nanoparticles with a PDMAEMA shell of different thicknesses. The dependence of the Gibbs energy of the Li⁺-intercalation current-generating reaction of MoS₂ nanoparticles before and after surface modification with PDMAEMA brushes on different degrees of guest loading was analyzed. It was established that the discharge capacity depends on the amount of grafted polymer and contributes to its growth. Both an increase and a decrease in the diffusion coefficient are observed for different thicknesses of the PDMAEMA shell. The study of PDMAEMA and PCEA brushes obtained on the surface of glass and sieve substrates, before and after the introduction of lithium cations, revealed a noticeable decrease in their surface resistance by 6 and 4 orders of magnitude for PCEA and PDMAEMA, respectively, which is obviously due to proton conductivity, which decreases after treatment lithium chloride, as a result of the binding of Cl⁻ and H⁺ anions into proton-anion pairs.

The section investigates the luminescent properties of CsPbBr₃ nanoparticles immobilized on the surface of glass with an immobilized layer of PVP-VEP-GMA-graft-PEGMA of different heights. It was established that the modified surface is better wetted by the precursor solution, which allows obtaining a more uniform distribution of nanoparticles on the surface, and the brushes additionally serve as

templates for stabilization, passivation of the surface of nanoparticles and an increase in their content, which ensures an increase in the intensity of luminescence.

Keywords: polymer brushes, reactive polymers, films, nanocomposites, fiber materials, core/shell structures, porous structures, adsorption, dielectric properties, refractive index, luminescence, nanoparticles, atomic force microscopy, roughness, impedance spectroscopy.

Список публікацій здобувача:

Статті у виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus або Web of Science:

1. N. Y. Mitina, A. O. Riabtseva, V. M. Garamus, R. B. Lesyk, K. A. Volianiuk, **O. B. Izhyk**, O. S. Zaichenko “Morphology of the Micelles Formed by a Comb-Like PEG-Containing Copolymer Loaded with Antitumor Substances with Different Water Solubilities”, *Ukr. J. Phys.*, vol. 65, no. 8, p. 670, Jul. 2020, doi.org/10.15407/ujpe65.8.670.

2. **O. B. Izhyk**, O. V. Balaban, N. Y. Mitina, K. A. Volianiuk, Kh. I. Harhay, I. I. Grygorchak, O. S. Zaichenko, “Unexpected Resistance of Polyelectrolyte Brushes Formed via Surface-Initiated Polymerization on Glass and Si₃N₄,” *Acta Phys. Pol.*, vol. 141, no. 4, 2022, doi: 10.12693/APhysPolA.141.293.

3. O. V. Balaban, **O. B. Izhyk**, O. S. Zaichenko, N. Y. Mitina, I. I. Grygorchak, and Kh. I. Harhay, “Li⁺ intercalation current generation in amorphous and crystalline MoS₂: Experiment and theory,” *Lith. J. Phys.*, vol. 63, no. 1, pp. 25–34, Apr. 2023, doi: 10.3952/PHYSICS.2023.63.1.4.

4. V. Datsyuk, N. Y. Mitina, O. S. Zaichenko, S. Trotsenko, O. V. Balaban, Kh. I. Harhay, M. Teucher, **O. B. Izhyk**, I. I. Grygorchak, L. Sygellou, O. Trotsenko, R. S. Stoika, O. Y. Klyuchivska, “Multipurpose composites with switched surface functionality and morphology based on oligoperoxide-modified electrospun

nanofiber,” *Appl. Nanosci.*, pp. 1–16, Jun. 2023, doi: 10.1007/S13204-023-02882-7/METRICS.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. O. S. Zaichenko, N. Y. Mitina, Kh. I. Harhay, K. A. Volianiuk, **O. B. Izhyk**, O. L. Paiuk, N. Kinash, O. I. Hevus, “LEGO-like assemblage, functional polyamphiphiles, block/branched architecture, supramolecular structures”, *Book of Abstracts International conference “The Sf nano – C’ nano Joint Meeting 2019”*, December 10th - 12th, 2019, Dijon, France, p. 5.

6. **O. B. Izhyk**, K. A. Volianiuk, O. L. Paiuk, O. V. Balaban, Yu. G. Shermolovich, N. Y. Mitina, O. S. Zaichenko, “Glass surface modification by comb-like polyethylene glycol and fluorine alkyl containing epoxide-terminated copolymers”, *Abstract book of International Research And Practice Conference “Nanotechnology And Nanomaterials” (NANO-2020)*, August 26th - 29th, 2020, Lviv, Ukraine, s. 5, pp. 383-384.

7. **O. B. Izhyk**, O. V. Balaban, O. M. Hertsyk, M. Y. Holovchuk, K. A. Volianiuk, N. Y. Mitina, O. S. Zaichenko, “Molecular assemblage and characterization of functional polymeric brushes on amorphous metal surfaces”, *Abstract book of International Research And Practice Conference “Nanotechnology And Nanomaterials” (NANO-2021)*, August 25th - 27th, 2021, Lviv, Ukraine, s. 5, p. 320.

8. **О. Б. Іжик**, К. А. Волянчук, О. В. Балабан, Х. І. Гаргай, Н. Є. Мітіна, О. С. Заіченко, “Отримання мультишарових поверхневих щіток методами молекулярної збірки”, *Тези доповідей 12-ої міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Сучасні проблеми хімії”*, Травень 19-21, 2021, Київ, Україна, ст. 203.

9. **O. B. Izhyk**, K. A. Volianiuk, O. V. Balaban, Kh. I. Harhay, N. Y. Mitina, O. S. Zaichenko, “Molecular assemblage and study of irreversibly attached hydrophobic and hydrophilic polymeric nanolayers on glass and metal flat plates”,

Abstract book of International Conference For Young Professionals In Physics And Technology, April 26th-30th, 2021, Kharkiv, Ukraine, s. 5, p. 47.

10. **O. B. Izhyk**, N. Y. Mitina, O. S. Zaichenko, K. A. Volianiuk, I. I. Grygorchak, O. V. Balaban, “Unexpected Conductivity of Anionic and Cationic Polyelectrolyte Nanobrushes on Flat Ceramic Surfaces”, *Book of Abstracts of International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2021)*, September 28 - October 2, 2021, Lviv, Ukraine, s. 1, p. 19.

11. **О. Б. Іжик**, К. А. Волянчук, Х. І. Гаргай, Н. Є. Мітіна, О. І. Гевусь, З. Я. Надашкевич, О. С. Заіченко, “Двоетапний метод отримання мультисферових полімерних покриттів на твердій підкладці”, *Тези доповідей 13-ої міжнародної науково-практичної інтернет-конференції “Сучасний рух науки”*, Жовтень 18-19, 2021, Дніпро, Україна, ст. 121.

12. O. S. Zaichenko, N. Y. Mitina, Kh. I. Harhay, K. A. Volianiuk, **O. B. Izhyk**, O. I. Hevus, “Molecular design of amphiphilic polymers and supramolecular assemblies based on them in the volume and surfaces”, *Book of Abstract International Scientific Online Conference "Modern Advances in Organic Synthesis, Polymer Chemistry and Food Additives" in honor of Prof. Stanislav Voronov, dedicated to the 80th anniversary of birth*, December 7th-8th, 2021, Lviv, Ukraine, p. 19.

13. **O. B. Izhyk**, O. V. Balaban, N. Y. Mitina, K. A. Volianiuk, Kh. I. Harhay, I. I. Grygorchak, O. S. Zaichenko, “Study of the resistance of polyelectrolyte brushes formed on ceramics via surface-initiated polymerization”, *Book of Abstract International Scientific Online Conference "Modern Advances in Organic Synthesis, Polymer Chemistry and Food Additives" in honor of Prof. Stanislav Voronov, dedicated to the 80th anniversary of birth*, December 7th-8th, 2021, Lviv, Ukraine, p. 68.

14. O. V. Balaban, N. Y. Mitina, O. S. Zaichenko, **O. B. Izhyk**, B. Y. Venhryn, A. S. Andrushchak, "Promising Cathode Material Based on Inorganic Nanocomposites for Li⁺-intercalation Current Generation", *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021, pp. 1-4, doi: 10.1109/NAP51885.2021.9568534.

15. **O. B. Izhyk**, M. Y. Holovchuk, S. A. Korniy, K. A. Volianiuk, O. V. Balaban, N. Y. Mitina, O. S. Zaichenko, "Obtaining of core-shell ZnO nanoparticles on glass surfaces", *Book of abstracts of V International (XV Ukrainian) scientific conference for students and young scientists*, March 22th-24th, 2022, Vinnytsia, Ukraine, p. 153.

16. **O. B. Izhyk**, O. V. Balaban, N. Y. Mitina, O. S. Zaichenko, "Polymer coatings & brushes: electro-physical study and application", *Abstract book of International Research And Practice Conference "Nanotechnology And Nanomaterials" (NANO-2022)*, August 25th-27th, 2022, Lviv, Ukraine, p. 170.

17. **O. B. Izhyk**, A. M. Kostruba, O. V. Balaban, K. A. Volianiuk, N. Y. Mitina, O. S. Zaichenko, "Peculiarities of the formation of functional oligomer brushes onto a glass surface in dilute and semi-dilute regimes", *Abstract book of International Research And Practice Conference "Nanotechnology And Nanomaterials" (NANO-2022)*, August 25th-27th, 2022, Lviv, Ukraine, p. 388.

18. К. А. Волянчук, Н. Є. Мітіна, Х. І. Гаргай, О. І. Гевусь, **О. Б. Іжик**, О. С. Заіченко, "Синтез блочних та розгалужених полімерів із прищепленими поліоксазоліновими ланцюгами", *Матеріали 2-ої міжнародної наукової конференції "Стратегічні напрямки розвитку науки: фактори впливу та взаємодії"*, квітень 7, 2023, Рівне, Україна, ст. 86-89, <https://doi.org/10.36074/mcnd-07.04.2023>.

19. К. А. Волянчук, Н. Є. Мітіна, Х. І. Гаргай, **О. Б. Іжик**, О. С. Заіченко, "Синтез поверхнево-активних розгалужених кополімерів на основі лігніну", *Proceedings of the 2nd International Scientific and Practical Conference*

“Modern Directions and Movements in Science”, April 16-18, 2023, Luxembourg, Luxembourg, pp. 508-513.

20. **О. Б. Іжик**, О. С. Заіченко, Н. Є. Мітіна, О. Р. Ліщинський, Ю. Б. Стецишин, Х. І. Гаргай, К. А. Волянчук, О. В. Балабан, О. С. Солопан, “Molecular building of diblock and triblock copolymer brushes from the planar surfaces”, *Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*, 19 квітня, 2023, Житомир, Україна, ст. 38, ISBN 978-617-7992-50-8.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| АНОТАЦІЯ..... | 2 |
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ..... | 25 |
| ВСТУП..... | 27 |
| | |
| РОЗДІЛ 1. ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ТА ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ В ЕНЕРГОНАКОПИЧУВАЛЬНИХ ТА ОПТИЧНИХ ПРИСТРОЯХ..... | 35 |
| 1.1. Сучасний стан проблеми пристроїв накопичення та збереження енергії..... | 35 |
| 1.2. Сучасний стан проблеми оптичних пристроїв..... | 40 |
| 1.3. Основні фізичні проблеми та технологічні труднощі пов'язані з отриманням полімерних оболонок та полімерних плівок..... | 43 |
| 1.4. Полімерні щітки як спосіб модифікації поверхні..... | 45 |
| 1.5. Методи синтезу полімерних щіток..... | 48 |
| 1.6. Визначальні фізичні характеристики полімерних щіток..... | 51 |
| Висновки до розділу 1..... | 54 |
| | |
| РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРНИХ ЩІТОК ТА ДЕТАЛІ ПРОВЕДЕННЯ ВИМІРЮВАНЬ І ОБЧИСЛЕНЬ..... | 56 |
| 2.1. Вихідні речовини, матеріали та допоміжні реагенти..... | 56 |
| 2.2. Методики синтезу полімерних щіток..... | 59 |
| 2.2.1. Очищення та активація поверхні..... | 59 |
| 2.2.2. Отримання полімерних щіток ПВП-МП..... | 59 |
| 2.2.3. Отримання полімерних щіток ПВП-ВЕР-ГМА..... | 59 |
| 2.2.4. Формування мультишарових щіток з поверхні модифікованої телехелатними щітками ПВП-МП..... | 60 |
| 2.2.5. Формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА та ПВП- ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА-МП..... | 61 |

| | |
|--|----|
| 2.2.6. Формування мультишарових щіток з поверхні модифікованої щітками ОМК..... | 61 |
| 2.2.7. Формування полімерних щіток з поверхні ПБІ-t-ПВА нанофайберів..... | 61 |
| 2.2.8. Синтез нанорозмірних частинок MoS ₂ з оболонкою ПДМАЕМА..... | 62 |
| 2.2.9. Синтез наночастинок перовскітів CsPbBr ₃ на поверхні модифікованого скла зі щітками ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА..... | 63 |
| 2.3. Методики досліджень у розчині та на поверхні..... | 63 |
| 2.3.1. Вимірювання крайового кута змочування та обчислення поверхневого натягу поверхні підкладки | 63 |
| 2.3.2. Еліпсометрія..... | 64 |
| 2.3.3. Атомно-силова мікроскопія..... | 64 |
| 2.3.4. Трансмійна електронна мікроскопія..... | 65 |
| 2.3.5. Рентгено-структурний аналіз..... | 65 |
| 2.3.6. Профілометрія..... | 66 |
| 2.3.7. Імпедансна спектроскопія..... | 66 |
| 2.3.8. Люмінесцентна спектроскопія..... | 66 |
| 2.3.9. Вимірювання поверхневого натягу водних розчинів..... | 67 |
| 2.3.10. Віскозиметрія..... | 67 |
| 2.3.11. Динамічне та статичне світлорозсіяння..... | 67 |
| 2.3.12. Гельпроникна хроматографія..... | 67 |
| 2.3.13. Малокутове рентгенівське розсіяння..... | 68 |
| 2.3.14. Елементний аналіз..... | 68 |
| 2.3.15. Рентгенівська фотоелектронна мікроскопія..... | 68 |
| 2.4. Розрахунки основних фізичних параметрів..... | 69 |
| 2.4.1. Розрахунок радіуса гірації полімеру..... | 69 |
| 2.4.2. Побудова моделі для визначення радіуса гірації полімеру методом малокутового рентгенівського розсіяння..... | 70 |

| | |
|--|----|
| 2.4.3. Розрахунок концентрації перекривання полімерів у розчині..... | 70 |
| 2.4.4. Обчислення критичної адсорбції та пов'язаних параметрів з кривої залежності поверхневого натягу розчину полімеру від його концентрації..... | 71 |
| 2.4.5. Обчислення щільності упакування полімерних щіток..... | 72 |
| 2.4.6. Обчислення міжмолекулярної відстані між щітками..... | 72 |
| 2.4.7. Розрахунок контурної довжини молекули полімеру..... | 72 |
| 2.4.8. Розрахунок радіуса гірації полімерної щітки в сухому (компактному) стані..... | 73 |
| 2.4.9. Розрахунок ступені покриття підкладки..... | 73 |
| 2.4.10. Обчислення товщини полімерної оболонки на поверхні наночастинок..... | 74 |
| Висновки до розділу 2..... | 74 |

РОЗДІЛ 3. КОНСТРУЮВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ЩІТОК НА

| | |
|--|----|
| ПОВЕРХНІ..... | 75 |
| 3.1. Основні підходи до конструювання полімерних щіток на поверхні. Реакційно-здатні полімери: їх структура, спосіб прищеплення, вирощування щіток з поверхні..... | 75 |
| 3.2. Отримання щіток ПВП-МП на поверхні скляної підкладки..... | 80 |
| 3.2.1. Властивості реакційно-здатного полімеру ПВП-МП у розчині..... | 80 |
| 3.2.2. Кінетична залежність формування щіток ПВП-МП з розчину..... | 83 |
| 3.2.3. Залежність формування щіток ПВП-МП від концентрації полімерного розчину | 86 |
| 3.2.4. Змочувальні властивості підкладок модифікованих щітками ПВП-МП..... | 88 |

| | |
|--|-----|
| 3.3. Формування щіток диблок- та триблок-кополімерів, прищеплених зі скляної поверхні активованої щітками ПВП-МП..... | 93 |
| 3.3.1. Висота та шорсткість щіток диблок- та триблок-кополімерів..... | 93 |
| 3.3.2. Топологія поверхні щіток диблок- та триблок-кополімерів, отриманих на основі щіток ПВП-МП | 96 |
| 3.3.3. Змочувальні властивості диблок- та триблок-кополімерних щіток, отриманих на основі щіток ПВП-МП..... | 99 |
| 3.4. Особливості модифікації поверхні щітками кополімеру ПВП-ВЕР-ГМА..... | 102 |
| 3.4.1. Властивості реакційно-здатного ПВП-ВЕР-ГМА у розчині..... | 103 |
| 3.4.2. Кінетика формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА..... | 104 |
| 3.4.3. Залежність формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА від концентрації полімерного розчину | 107 |
| 3.5. Отримання щіток ПЕГМА та ПЕГМА-МП з поверхні модифікованої щітками ПВП-ВЕР-ГМА..... | 113 |
| 3.5.1. Кінетична залежність формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА. Вплив вмісту передавача ланцюга МП на висоту шару..... | 113 |
| 3.5.2. Топологія поверхні вкритої щітками ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА..... | 115 |
| 3.5.3. Змочувальні властивості щіток ПЕГМА та ПЕГМА-МП отриманих на основі ПВП-ВЕР-ГМА..... | 117 |
| 3.6. Особливості отримання щіток на основі реакційно-здатного металокомплексу ОМК..... | 120 |
| 3.6.1. Висота та шорсткість щіток, сформованих з поверхні скляної підкладки активованої ОМК..... | 123 |
| 3.6.2. Топологія поверхні щіток, прищеплених з шару ОМК | 124 |
| 3.6.3. Змочувальні властивості поверхні зі щітками отриманими на основі ОМК..... | 127 |

| | |
|---|-----|
| 3.7. Властивості поверхні вкритої щітками ПДМАЕМА та ПКЕА отриманих на основі ОМК та ДАК-СООН з поверхні скляних та сітлових підкладок..... | 129 |
| Висновки до розділу 3..... | 131 |
| | |
| РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ЩІТОК ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ НАНОФАЙБЕР-МАТІВ ТА НАНОЧАСТИНОК..... | 134 |
| 4.1. Отримання полімерних щіток з поверхні нанофайберів-матів..... | 134 |
| 4.1.1. Характеристика вихідних ПБІ та модифікованих щітками ПБІ-t-ПВА нанофайберів..... | 134 |
| 4.1.2. Топологія поверхні та змочувальні властивості модифікованих ПБІ-t-ПВА нанофайберів..... | 138 |
| 4.2. Отримання щіток ПДМАЕМА з поверхні наночастинок MoS ₂ | 143 |
| 4.2.1. Колоїдні та фізичні характеристики вихідних та модифікованих щітками ПДМАЕМА наночастинок MoS ₂ | 144 |
| Висновки до розділу 4..... | 149 |
| | |
| РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ТОНКИХ ПЛІВОК..... | 150 |
| 5.1. Електрофізичні властивості ПБІ-t-ПВА нанофайбера, модифікованого щітками ПДМАЕМА..... | 150 |
| 5.2. Термодинаміка і кінетика Li ⁺ -інтеркаляційного струмоутворення в наночастинках MoS ₂ вкритих щітками ПДМАЕМА..... | 156 |
| 5.3. Електрофізичні властивості щіток ПДМАЕМА та ПКЕА отриманих на склі та сіталі..... | 160 |
| 5.4. Застосування щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА як темплатів для нуклеювання люмінесцентних наночастинок CsPbBr ₃ | 164 |
| Висновки до розділу 5..... | 167 |

| | |
|-------------------------------------|-----|
| ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ..... | 170 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ..... | 174 |
| Додаток А..... | 210 |
| Додаток Б..... | 210 |
| Додаток В..... | 212 |
| Додаток Г..... | 212 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

t-ПВА – полівінлацетат з кінцевими епоксидним та пероксидним фрагментами

АПТЕС - γ -амінопропілтриетоксілан

АСМ – атомно-силова мікроскопія

АТРП - радикальна полімеризація з передачею атома

ВА – вініл ацетат

ВЕП - 5-тертбутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ин

ГЕМА – гідроксіетил метакрилат

ГМА – гліцидил метакрилату

ДАК-СООН – 4,4'-азобіс(4-ціанопентанова кислота)

ДМФА - диметилформамід

КЕА – карбоксіетил акрилат

МП – монопероксин

НВП – н-вініл-2-пірролідон

НМП - нітроксид-індукована полімеризація

ОМК – олігопероксидний металокомплекс

ОМК-графт-ПВП-МП – блок ПВП прищеплений до ОМК, з кінцевим пероксидним фрагментом

ОМК-графт-ПВП-МП-графт-ПКЕА – диблок-кополімер ПВП та ПКЕА прищеплений до ОМК

ОМК-графт-ПГЕМА – блок ПГЕМА прищеплений до ОМК

ОМК-графт-ПДМАЕМА – блок ПДМАЕМА прищеплений до ОМК

ПБІ – полі[2,2'-m-(фенілен)-5,5'-дибензimidазол]

ПБІ-t-ПВА – композитний нанофайбер на основі ПБІ та t-ПВА

ПВП – полівінілпірролідон

ПВП-ВЕП-ГМА – кополімер вініл пірролідону, 5-тертбутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ин та гліцидил метакрилату

ПВП-ВЕП-ГМА-графт-ПЕГМА – блок ПЕГМА прищеплений до ПВП-ВЕП-ГМА

ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА-МП – блок ПЕГМА прищеплений до ПВП-ВЕР-ГМА в присутності передавача ланцюга МП, що забезпечує кінцевий пероксидний фрагмент

ПВП-МП – полівінілпірролідон з кінцевими епоксидним та пероксидним фрагментами

ПВП-МП-графт-ПВП – блок ПВП, прищеплений до ПВП-МП

ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА – блок ПДМАЕМА, прищеплений до ПВП-МП

ПВП-МП-графт-ПММА-МП – блок ПММА прищеплений до ПВП-МП в присутності передавача ланцюга МП, що забезпечує кінцевий пероксидний фрагмент

ПВП-МП-графт-ПММА-МП-графт-ПКЕА – триблок-кополімер ПВП, ПММА та ПКЕА

ПГЕМА – полі(2-гідроксіетил) метакрилат

ПДМАЕМА – полі(2-диметиламіно)етил метакрилат

ПЕГМА – оліго(етилен гліколь) метил етер метакрилат

ПКЕА – полі(2-карбоксіетил) акрилат

ПММА – поліметил метакрилату

ПСТ - полістирол

РАФТ - радикальна полімеризація з передачею ланцюга за механізмом приєднання/фрагментації

РФЕМ – рентгенівська фотоелектронна мікроскопія

СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія

СТ – стирол

ВСТУП

Актуальність теми. Створення нових нанокомпозитних матеріалів зумовлено зростаючими вимогами до енергонакопичувальних та оптоелектричних пристроїв є важливим предметом фундаментальних та прикладних досліджень. Про високу актуальність досліджень в цьому напрямку свідчить представлені у літературному огляді намагання забезпечити високу ємність, стабільність та ефективність роботи, зменшити собівартість чи негативний вплив на екологію літій-іонних батарей, суперконденсаторів або високі вимоги до оптичних пристроїв та властивостей матеріалів, що застосовуються у сонячних панелях, різного роду фоточутливих сенсорах, сприяло появі наноструктур, що являють собою наночастинки або нановолокна, вкриті зовнішньою неорганічною/органічною оболонкою або полімерні композитні плівки на плоских поверхнях чи на стінках пористих матеріалів. Полімерна оболонка/плівка виконує різні функції, зокрема, покращує диспергування чи сумісність зі середовищем, слугує матрицею для наповнення, захищає від небажаних впливів вологи чи забруднень, забезпечує необхідні електропровідні, люмінесцентні, антирефлексивні, змочувальні властивості тощо. Як показує практика, створення тонких покриттів на поверхнях різної кривизни дозволяє покращувати функціональні властивості матеріалу, і відповідні характеристики пристроїв або їх компонентів. Проте не вирішеною проблемою залишається одержання плівок/оболонок, надійно прищеплених до різних поверхонь, з контрольованими фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями. Хоча відомі методи такі як дїп-коутїнг, спїн-коутїнг, ленгмюр-блоджет, нанесення лезом, чи напилення, дозволяють отримувати полімерні плівки контрольованої висоти, пористості, різного хїмічного складу, вони потребують відповідного технічного обладнання, не дозволяють контролювати процес одержання полімерних оболонок на поверхні наночастинок, нановолокон, чи у порах. Альтернативним шляхом є синтез полімерних щїток. Формування полімерних щїток на підкладці, якою може бути кераміка, метали та їх сплави, полімери, колоїдні частинки чи пористі матеріали, передбачає

необхідність застосування контрольованих хімічних реакцій поблизу інтерфейсу поверхні. Можливість контролювати хімічні процеси через активність вибраних сполук, час реакції, концентрацію, температуру, рН середовища та природу розчинника дозволяє вирощувати полімерні щітки з контрольованою висотою, складом, щільністю упакування і відповідними змочувальними, оптичними та електрофізичними властивостями. Актуальність цього підходу підтверджується великою кількістю наукових публікацій, що присвячені не тільки вивченню самих полімерних щіток, але й створенню термо- та рН-чутливих сенсорів, органічних сонячних панелей, літій-іонних батарей, стабільних дисперсій наночастинок, де полімерні щітки застосовуються як важливий активний чи допоміжний компонент. Основними технологічними проблемами, які виникають у процесі вирощування таких полімерних наноплівочок, є отримання бажаного значення висоти сформованого шару, контроль над пористістю півки, досягнення високого ступеня покриття модифікованої підкладки, однорідність та стабільність шару полімерних щіток. Досліджень, за участі нових реакційно-здатних полімерів, що застосовуються для вирощування полімерних щіток безпосередньо із поверхні, з можливістю формування щіток різної природи, шар за шаром, практично відсутні в літературі. Такі відомі методи полімеризації щіток із поверхні як радикальна полімеризація із передачею атома (АТРП), нітроксид-індукована полімеризація (НМП), радикальна полімеризація в результаті передачі ланцюга з приєднанням та фрагментацією (РАФТ), фото-інфертерна індукована полімеризація (ПІМП), володіють як низкою переваг, так і недоліків. Очевидно, що розроблення нових способів отримання полімерних щіток, різної молекулярної архітектури, та з можливістю контрольованого регулювання висоти, щільності упакування, анізотропності, топології поверхні, та відповідних функціональних властивостей, є особливо перспективною та актуальною задачею. Розроблення новітніх методів синтезу полімерних щіток, та дослідження властивостей таких наноплівочок, дає змогу розширити і вдосконалити вже існуючі методи, подолати технологічні виклики, поглибити знання про фізико-хімічні процеси, що

відбуваються на інтерфейсі середовищ, що є критичною необхідністю при створенні різних функціональних матеріалів та пристроїв, в області збереження, накопичення, чи перетворення енергії, для різного виду сенсорів, оптичних застосувань.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка» – «Створення нанорозмірних матеріалів з фізичними характеристиками, які забезпечують практичне використання їх у техніці, зокрема, в сучасній електроніці». Наукові положення та висновки дисертації пов'язані також із виконанням робіт ДБ/поліструктура «Полімер/неорганічні супрамолекулярні структури високорозгалужених зіркоподібних макромолекул для біомедицини, каталізу та енергетики» (2022-2023, Державний реєстраційний номер: 0122U000861), міжнародного проекту CRDF № G-202206-68885 «Розумні поверхні для виробництва біопалива на основі мікроводоростей» (CRDF Global).

Мета роботи полягає у розробленні методології отримання ефективних матеріалів для пристроїв мікро/нано-електроніки, молекулярної енергетики та оптики на основі функціональних полімерних та полімер-неорганічних супрамолекулярних структур з контрольованими електрофізичними, енергонакопичувальними та оптичними властивостями на поверхнях різної полярності та кривизни. Для досягнення цілі було поставлено наступні завдання:

1. Розробити загальні принципи конструювання полімерних та полімер-неорганічних супрамолекулярних структур на поверхнях за радикальними і нерадикальними реакціями нових олігомер-прекурсорів іммобілізованих на поверхні, що будуть перспективними для використання в пристроях наноелектроніки, енергетики та оптики.

2. Дослідити залежності структурних характеристик (висота, щільність упакування, конформація полімерних ланцюгів) та властивостей полімерних та полімер неорганічних структур на поверхнях скляних субстратів від природи полімерів, розчинника, тривалості хемосорбційної іммобілізації і концентрації розчинів.
3. Розробити підходи іммобілізації супрамолекулярних полімерних структур і дослідити особливості їх утворення на поверхні 1 і 2 D полімерних волоконних матеріалів.
4. Розробити і дослідити закономірності синтезу неорганічно/органічних супрамолекулярних структур на основі функціональних полімерів і наночастинок MoS₂.
5. Розробити і дослідити методи інтеркаляції люмінесцентних наночастинок CsPbBr₃ в супрамолекулярні структури, іммобілізовані на поверхнях.
6. Дослідити та встановити залежності електропровідних та поляризаційних властивостей полімерних матеріалів від функціональності, структурних характеристик та будови супрамолекулярних структур, іммобілізованих на поверхні. Дослідити енергонакопичувальні властивості неорганічно/органічних нанокомпозитів на основі MoS₂.

Об'єктом дослідження є синтез полімерних щіток, процеси та етапи їх формування.

Предметом дослідження є закономірності формування щіток складної молекулярної архітектури з поверхні різної кривизни із контрольованими структурними параметрами в залежності від концентрації полімерного розчину, часу реакції, вмісту передавача ланцюга чи мономеру в реакційній суміші та вплив щіток на змочувальні, електрофізичні чи оптичні властивості керамічних поверхонь, наннофайбер-матів та наночастинок.

Методи дослідження: еліпсометрія, атомно-силова мікроскопія, крайовий кут змочування, динамічне та статичне світлорозсіяння, малокутове рентгенівське розсіяння, віскозиметрія, метод Ребіндера, сканувальна та трансмісійна електронна мікроскопія, профілометрія, імпедансна спектроскопія, функціональний аналіз, рентгенівська фотоелектронна мікроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів наступна:

- 1) Вперше для отримання ефективних матеріалів пристроїв автономної енергетики, мікро-, наноелектроніки та оптики запропоновано та досліджено нові підходи до молекулярного збирання на поверхнях полімерних та полімер-неорганічних супрамолекулярних структур поєднанням радикальних та нерадикальних реакцій функціональних полімерів – прекурсорів з бічними та кінцевими реакційними групами. Встановлено залежність їх морфології та поверхневих характеристик, електрофізичних, енергонакопичувальних та оптичних властивостей від природи, концентрації полімерів в розчинах та умов синтезу;
- 2) Вперше отримано та досліджено поверхневі властивості та морфологію багат шарових полімерних та полімер-неорганічних супрамолекулярних структур сандвічевої будови із функціональних гідрофобних та гідрофільних полімерних щіток;
- 3) Вперше розроблено та досліджено новий підхід до отримання функціональних полімерних щіток та супрамолекулярних структур на їх основі на поверхні полімерних 1 та 2D волоконних матеріалів, отримуваних методом електроспінінгу та подальшими реакціями радикальної полімеризації, ініційованої з поверхні. Вперше встановлено перспективність застосування матеріалу ПБІ-t-ПВА для високо добротних конденсаторів завдяки досягненню комбінації високого значення діелектричної проникності з низькими значеннями діелектричних втрат.

- 4) Вперше отримано супрамолекулярні структури наночастинок дисульфиду Молибдену з іммобілізованими полімерними щітками поліДМАЕМ, допованими катіонами Li^+ та встановлено залежності Li^+ інтеркаляційного струму утворення, розрядної ємності, дифузії іонів літію та опору струмоперенесення у катодному матеріалі від товщини іоновмісної полімерної оболонки.
- 5) Вперше розроблено метод інтеркаляції наночастинок CsPbBr_3 в супрамолекулярні структури, утворювані функціональними полімерними щітками на поверхні, та досліджено їх люмінесцентні властивості. Встановлено можливість захисту наночастинок від агрегації та стабілізації люмінесцентних властивостей

Практичне значення одержаних результатів.

Результати досліджень мають вагоме значення для:

- Покращення адгезійних властивостей керамічних, полімерних поверхонь, отримання стабільних дисперсій наночастинок;
- Покращення електропровідних, поляризаційних, люмінесцентних властивостей нанокомпозитів;
- Можливість формування пошарових полімерних плівок/оболонок з поверхні плоских/пористих поверхонь чи наночастинок для отримання нових композитних матеріалів, застосування яких є перспективним в енергонакопичувальних чи оптоелектричних пристроях.

Особистий внесок здобувача. Пошук та аналіз літературних джерел, проведення експериментів та аналіз і обробка даних виконані автором особисто. Результати опубліковані в співавторстві отримані за безпосередньої участі автора на всіх етапах роботи. Вибір матеріалів дослідження, постановка завдань, обговорення, аналіз та інтерпретацію одержаних результатів здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., проф., Заїченком О. С. та д.х.н., с.н.с

Мітіною Н. Є. Еліпсометричні дослідження проводили спільно з д.ф-м.н., проф. Кострубою А. М. (Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, м. Львів). Дослідження топології поверхні методом АСМ та еліпсометрію проводили у співпраці з аспірантом Ліщинським О. Р. (Гентський університет, Бельгія) та д.х.н., проф. Стецишиним Ю.Б. (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів). Електрофізичні дослідження були проведені спільно з к.т.н., доц., Балабан О. В. (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів). Люмінесцентну спектроскопію проводили у співпраці з д.ф-м.н., проф. Волошиновським А. С. (Львівський національний університет ім. Івана Франка, м. Львів). Синтез та дослідження нанофайбер-матів проводили спільно з к.т.н. Дацюком Віталієм (Вільний університет Берліна, Німеччина). Автор вдячний всім колегам за плідну наукову співпрацю, результати якої увійшли у спільні наукові праці.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були представлені та обговорені на міжнародних та всеукраїнських конференціях, а саме: International conference “The Sfnano – C’nano Joint Meeting 2019” (Діжон, Франція, 2019), Міжнародна конференція "Нанотехнології та наноматеріали" (НАНО-2020, НАНО-2021, НАНО-2022) (Львів, 2020, 2021, 2022), 22th International Conference for Students, PhD Students and young scientists “Modern Chemistry Problems” (Київ, 2021), International Conference For Young Professionals In Physics And Technology (Харків, 2021), International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2021) (Львів, 2021), 13th International Scientific and Practical Internet Conference “Modern Movement of Science” (Дніпро, 2021), International Scientific Online Conference "Modern Advances in Organic Synthesis, Polymer Chemistry and Food Additives" (Львів, 2021), 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) (Одеса, 2021), 4th International Conference “Actual problems of fundamental science” – (APFS’2021)

(Луцьк, 2021), V International (XV Ukrainian) scientific conference for students and young scientists (Вінниця, 2022), IEEE 41th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (Київ, 2022), 2-га міжнародна наукова конференція “Стратегічні напрямки розвитку науки: фактори впливу та взаємодії” (Рівне, 2023), 2nd International Scientific and Practical Conference «Modern Directions and Movements in Science» (Люксембург, 2023), Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2023).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 20 публікацій, зокрема 4 статті, що входять до міжнародних наукометричних баз Web of Science або Scopus, з них 3 у наукових періодичних виданнях інших держав, та 1 у періодичному виданні України, і 16 тез доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, переліку посилань і додатків. Основний зміст роботи викладено на 147 сторінках. Робота містить 54 рисунків, 16 таблиць і 264 бібліографічних найменувань. Її загальний обсяг становить 212 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ТА ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПЗИТИВ В ЕНЕРГОАКОПИЧУВАЛЬНИХ ТА ОПТИЧНИХ ПРИСТРОЯХ

1.1. Сучасний стан проблеми пристроїв накопичення та збереження енергії

Постійно зростаючі вимоги енергетики, разом із виснаженням ресурсів та негативним впливом на екологію обумовлюють пошук та розроблення нових видів матеріалів для високо-ефективних енергозберігаючих пристроїв. Перспективним шляхом подолання існуючих викликів є зменшення розмірів пристроїв та їх компонентів через цілеспрямований синтез наноматеріалів: наночастинок, нанотрубок, 2D-наноструктур, нанофайберів, тощо. Зростання питомої площі поверхні, доступної для окисно-відновних реакцій струмоутворення, обумовлює підвищення густини енергії накопиченого заряду [1]. Потреба у зменшенні розмірів активних матеріалів електроніки призвела до появи цілого ряду нанокмпозитів на основі графену [2], кремнію [3], [4], дихалькогенідів перехідних металів [5], [6], оксидів металів [7], тощо. Хоча така стратегія дозволяє вирішувати ряд проблем, таких як покращення механічних властивостей катода/аноду, підвищення питомої ємності, стабільності та швидкості циклу зарядки/розрядки, все ж значна зміна об'єму матриці-господаря під час реакції інтеркалювання [8], формування дендритів літію [9], недостатня електропровідність [10] залишаються проблемами нанокмпозитів. Для прикладу, низька електропровідність наночастинок дисульфиду молібдену MoS_2 спричиняє низьку циклічну стабільність та швидкість заряджання/розряджання [11], тоді як наночастинок Si [12], Fe_2O_3 [13] або ZnO [14] сильно змінюються в об'ємі. Можливим способом покращення електропровідності та зменшення ефекту розшарування наночастинок під час інтеркаляції/деінтеркаляції літію є формування зовнішньої органічної, зокрема, полімерної оболонки, з її подальшою карбонізацією при високій температурі [15]. Ліу та співавтори [16]

стверджують, що карбонізація оболонки полідопаміну отриманої на поверхні наночастинок NiFe_2O_4 сприяла підвищенню ефективності літій-іонної батареї, а саме стабільності під час циклювання, зростанню питомої ємності та збереженню швидкості заряджання/розряджання. Мо та інші [17], у ролі первинного джерела для формування карбонізованої оболонки прищепили поліацетилен товщиною 2,5 нм до поверхні наночастинок LiFePO_4 і показали, що наноккомпозит характеризується нижчою напругою поляризації, вищою циклічною здатністю та стабільністю. В роботі [18], безпосередньо з поверхні відлущених моношарів MoS_2 було проведено полімеризацію електропровідного поліаніліну з подальшою карбонізацією глюкози на поверхні наноккомпозиту. Питома ємність наноккомпозиту сягала більше 700 Ф/г з 80%-им її збереженням після 10000 циклів. Це свідчить, що формування зовнішньої полімерної оболонки на поверхні наночастинок з подальшою її карбонізацією є ефективним методом покращення характеристик енергозберігаючих пристроїв.

З іншого боку, наявність полімерної оболонки забезпечує стабільність наночастинок у дисперсіях та запобігає їх агломерації [19]. Так, висока поверхнева енергія моношарів MoS_2 та міжшарове ван-дер-ваальсове притягання неминує призводить до їх агломерації, що обумовлює зменшення ефективної площі поверхні наночастинок та веде до неповного використання наявних активних сторін для проведення окисно-відновних реакцій [20]. Менг та співавтори показали, що поверхнева модифікація наночастинок MoS_2 стеариновою кислотою та триетаноламіном забезпечує не тільки добру стабільність дисперсій, а й збільшує міжшарову відстань та знижує енергію адсорбції у ван-дер-ваальсову щілину [21].

Невирішеною проблемою енергозберігаючих пристроїв залишається низька діелектрична проникність матеріалів. Незважаючи на те, що полімери володіють хорошими механічними властивостями, їх діелектрична проникність доволі низька [22]. Часто цю проблему вирішують наповненням полімерної матриці неорганічними, зокрема струмопровідними, наночастинами [23]. Проте впровадження неорганічної фази в полімерну матрицю часто спричиняє

зростання діелектричних втрат через погану сумісність наночастинок з полімерною матрицею та колосальну невідповідність їх діелектричних властивостей, викликає появу дефектів або формування небажаних провідних доріжок [24]. Модифікація поверхні наночастинок полімерною оболонкою дозволяє рівномірно впроваджувати наночастинки в полімерні матриці. Для прикладу, низька енергія взаємодії між карбоновими нанотрубками та полімерами призводить до фазового розшарування та зменшення їх вмісту під час деформування полімерної матриці [25]. Прищеплення полімерних ланцюгів поліметилметакрилату до поверхні нанотрубок покращує диспергування у спорідненій полімерній матриці [26], що є критичним для досягнення високої діелектричної проникності полімерних нанокомпозитів, де карбонові нанотрубки використовуються як наповнювачі [27].

Проблема підвищення ефективності енергозберігаючих систем полягає не лише у розробці нових композитних матеріалів зі структурою «ядро-оболонка», але й вимагає створення спеціальних полімерних покриттів на плоскій чи пористій поверхні. В контексті мінітюаризації функціональних пристроїв, виник цілий ряд нових тонко-плівкових полімерних матеріалів, що застосовуються для створення друкованих батарей [28], суперконденсаторів [29], електродів [30], твердих електролітів [31], і виготовляються методами спін-коутінгу [32], спреї-коутінгу [33], електростатичною адсорбцією [34], друкуванням [35], тощо. Формування полімерних покриттів на плоскій чи пористій поверхні є успішною стратегією для подолання таких типових проблем, як формування дендритів на межі аноду та електроліту [36], забезпечення однорідності та стабільності літійового аноду шляхом формування літіофільного полімерного покриття на його поверхні [37], забезпечення селективної мобільності катіонів та фіксації аніонів [38], зменшення опору на межі катод/анод та електроліт [39]. Використання привитого до поверхні електрода поліетиленоксиду, для покращення характеристик твердотілого полімерного електроліту, згадується у недавній публікації Саттона [40]. Як зазначають автори, попередня модифікація сталевого електрода

поліетиленоксидом з якірною тіольною групою (6 нм), неочікувано вплинула на зменшення опору межі між електродом та досліджуваним полімерним електролітом (товщина 1 мм), що демонструє важливість електрод-електролітного інтерфейсу, щоб максимізувати доступ іонів літію до поверхні електрода. Значущість електрод-електролітного інтерфейсу для забезпечення стабільної та довготривалої роботи літій-іонної батареї показана у роботі Шена [41]. Використання прищепленого поліметилметакрилату, як штучного твердотілого електролітного інтерфейсу на поверхні кремнієвого електрода, дозволило підвищити кулонівську ефективність від 62,4% до 76,3%, підвищити ємність від 3157 до 4024 $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, а також зменшити розкладання етилен карбонату і літієвої солі LiPF_6 . Модифікація пористих електродів полімерним покриттям, шляхом *in-situ* полімеризації безпосередньо у порах електрода, дозволила суттєво зменшити опір межі розділу, стримати формування дендритів літію, та позитивно позначилась на механічних характеристиках пристрою, у порівнянні із простим нанесенням гелю (*ex-situ*) [42], [43].

Окремо виділяється проблема змочувальних властивостей пористих структур. Наприклад, пористі сепаратори, що виготовляються фазово-інверсивним методом, діп-коутінгом, опромінюванням електронним пучком, центрифугуванням або методом електроспінінгу [44], використовуються у ролі сепаратора між катодом і анодом літій-іонної батареї [45]. Однією із критичних вимог до пористих сепараторів є високе змочування розчином електроліту [46], з метою підвищення поглинальної здатності та транспорту електроліту, оскільки неповне, чи нерівномірне заповнення пор сепаратора, призводить до незворотної дифузії іонів літію [44]. У роботі Ївона [47], мікропористий поліетиленовий сепаратор модифікували прищепленням поліметилметакрилату, що дозволило підвищити йонну провідність до 1.3 mS/cm , збільшити поглинання електроліту, а також сприяло термічній стабільності сепаратора. Інший підхід був застосований у роботі Лі [48], де шляхом нанесення лезом [49], був сформований двошаровий пористий

сепаратор, із комерційного поліетиленового сепаратора, та пористого оксиду графену, додатково модифікованого привитими ланцюгами поліакриламідю. Впровадження такого сепаратора в структуру літій-іонного акумулятора, дозволило досягнути відмінної стабільності під час циклювання (більше ніж 2600 год). У недавній роботі Чанга [50], пориста матриця на основі полівінілідендифлуориду, із порами модифікованими поліетигенгліколем, була використана для створення літій-іонної батареї і продемонструвала чудові характеристики: йонна провідність сягала 2,39 мСм/см, кулонівська ефективність 99,2% після 400 циклів зарядки/розрядки, трансферне число $t_{Li^+} = 0,89$. Також, можливість контролю літійової провідності, завдяки привитим молекулам поліпентафторфенілакрилату на поверхні пор поліолефінового сепаратора, показана у недавній роботі Ченга [51]. Подібно у роботі Ма [52], прищеплене полімерне покриття, сформоване на поверхні пор поліетиленового сепаратора, на основі спеціального функціонального мономера (похідної борану), дозволило суттєво підвищити трансферне число для катіонів літію порівняно із немодифікованою мембраною ($t_{Li^+} = 0,5$ для модифікованої, $t_{Li^+} = 0,27$ для немодифікованої мембрани).

Серед пористих структур, що застосовуються в літій-іонних батареях як сепаратори, на особливу увагу заслуговують нанофайбери [53]. Завдяки великому об'єму пор, винятковій механічній та термічній стабільності [54], а також перевагам самого методу електроспінінгу [55], який чудово підходить для індустріального масштабування, пористі нанофайбер-мати є перспективними у ролі сепараторів літій-іонних батарей, та для застосування в інших приладах гнучкої електроніки [56]. У роботі Ху [57], поліетиленімін використали для поверхневої модифікації нанофайберів на основі поліакрилонітрилу, що дозволило не тільки покращити адгезію електроліту, підвищити Кулонівську ефективність до 98% для 120 циклів зарядки/розрядки, але й призвело до зменшення формування дендритів літію. Ліу та співавтори [58], у своїй роботі, завдяки поверхнево-ініційованій полімеризації зуміли не

тільки покращити електрохімічну стабільність нанофайберів на основі полі(вініліденфторид-ко-гексафторпропілену), вкритих оболонкою силсесквіоксану, але й досягнути кращих механічних властивостей.

Хоча багато кроків було здійснено для розв'язання проблеми ефективного, екологічного, дешевого енерго-накопичення та -збереження завдяки використанню полімерів, проте все нові вимоги, потреби та виклики в галузі енергетики та електроніки щорічно появляються на тлі розробок нових гаджетів, діджиталізованого автономного обладнання, роботи в польових умовах. Тому важливо продовжувати науковий пошук в цих галузях, використовуючи новітні підходи та інноваційні рішення.

1.2. Сучасний стан проблеми оптичних пристроїв

Пошук нових композитних матеріалів, зокрема зі структурою «ядро-оболонка», для пристроїв оптики та оптоелектроніки, мотивований рядом проблем – низьким квантовим виходом люмінесценції деяких матеріалів (ZnO [59], InP [60]), фотокорозією матеріалів (Cu₂O [61], ZnS [62]), низькою хімічною стабільністю в різних середовищах (CsPb(Br/Cl/I)₃ [63]), мерехтінням квантових точок (CdSe) [64], широким спектром емісії світла через значну полідисперсність наночастинок [65], тощо. Наприклад, люмінесцентні наночастинки перовскітів CsPb(Br/Cl/I)₃ є функціональним матеріалом діодів [66], сонячних панелей [67], фотохімічних та оптичних сенсорів [68][69], завдяки високому квантовому виходу [70] та легкому регулюванню оптичних властивостей [71]. Проте ці наночастинки є нестабільними особливо в кислотному чи полярному середовищі, наприклад у воді [72], що обмежує їх застосування для детекції катіонів важких металів [73], робить їх чутливими до вологості [74]. Застосування зовнішньої полімерної оболонки полівінілпірролідону або полі(н-ізопропіл акриламід) на поверхні наночастинок CsPbBr₃ в роботі [75] суттєво покращує інтенсивність емісії та стабільність кристалічної структури, наночастинки утворюють стабільні водні

дисперсії і підходять для високочутливої детекції катіонів міді Cu^{2+} . З іншого боку, полімерна оболонка на поверхні наночастинок CsPbBr_3 виконує не лише захисну функцію, але й пасивує поверхню, тобто зменшує вплив поверхневих дефектів, рекомбінацію, полегшує розділення заряду в сонячних панелях [76]. В роботі [77] наночастинок CsPbBr_3 вкрили оболонкою полімерної суміші полі(етилен вініл ацетату) та терпен фенолу, та методом спінінгу отримали тонкі композитні плівки товщиною 300-350 нм. Композитні плівки володіли удвічі вищою інтенсивністю люмінесценції, більшими коефіцієнтами абсорбції та збудження. Подібно, Кайд та співавтори [78], отримали композитні плівки наночастинок CsPbBr_3 інкапсульованих у матрицю поліметилметакрилату, що забезпечило кращу стабільність за звичайних умов, підвищило квантовий вихід та фотоелектричні властивості пасивованих наночастинок.

Окремим випадком є необхідність отримання тонких полімерних покриттів з метою регулювання гідрофобних/гідрофільних чи олеофобних/олеофільних властивостей оптичних лінз, фотоелектричних пристроїв, антирефлексивних поверхонь, оптичних фібрітів [79]–[81]. Наприклад, Шімура та співавтори [82], застосовуючи гідрофільну оболонку на основі полівінілпірролідону та полівінілідидифлюориду на поверхні оптичного волокна розробили чутливий сенсор вологості, що працює в сухих умовах (близько 0% відносної вологості) за принципом зміни інтенсивності прохідного світла при набряканні полімерної оболонки. В протилежному випадку, проблема конденсації парів води чи накопичення забруднень знижують оптичну прозорість оптичних лінз [83] або сонячних панелей [84], тому є потреба забезпечити таку поверхню самоочисними, зокрема, супергідрофобними властивостями і при цьому не завадити оптичній прозорості поверхні [85]. Саме з цією метою Іпексі та співавтори [86] використали композит із гідрофобних полістирольних щіток та наночастинок діоксиду кремнію як покриття на поверхні скла. В результаті крайовий кут змочування перевищував 170° . Подібний підхід використаний у роботі Оухіба [87], де синтезований аміфіфільний фтормісний кополімер в

композиті з наночастинками SiO₂ наносили методом спін-коутінгу на скляну поверхню, досягнувши значення крайового кута змочування 153°. На відміну від супергідрофобних/супергідрофільних поверхонь, отриманих методом структурування поверхні [88], нанесення ультра-тонких полімерних плівок висотою до 100 нм не збільшує шорсткість та розсіяння пропускового світла [87].

Щоб подолати проблему френелівського відбивання світла, спричинену невідповідністю показників заломлення на межі повітря/підкладка, також почали використовувати полімерні покриття [89]. Їх наносять на оптично прозору підкладку. Вважається, що для створення антирефлективного покриття, потрібно підібрати плівку з показником заломлення $\sqrt{n_{\text{повітря}} \cdot n_{\text{підкладка}}}$. Вирішують цю проблему шляхом формування мультишарових, градієнтних, а також пористих структур на інтерфейсі двох середовищ [89]. Так, Жао та Лі [90] шляхом нанодруківання попередньо заготовленим шаблоном, створили регулярні нерівності на скляній поверхні із нанесеною плівкою поліметилметакрилату, що дозволило суттєво зменшити відбивання світла на рівні 1-4%. Проте тут залишається проблема стабільності покриття, що пов'язано з низькою адгезією плівки до підкладки. Інший спосіб контролю пористості нанесеної плівки, а, отже, і показника заломлення, був запропонований Вонгом та співаторами [91]. Вони сформували антирефлективне покриття спін-коутінгом суміші латексних наночастинок поліметилметакрилату та полістиролу із подальшим селективним відмиванням полістирольних частинок, що забезпечило високу пористість матеріалу. Сформоване пористе покриття дозволило зменшити частку відбитого світла в оптично-видимому діапазоні до 0,02%. Покриття зі значними антирефлективними властивостями (1-4%) було розроблене Ксу та Чангом [92] з використанням суміші полі(вініл пірролідону) та наночастинок SiO₂.

Таким чином, полімерні оболонки чи тонкі полімерні плівки сприяють підвищенню ефективності люмінесцентних композитних матеріалів,

дозволяють регулювати змочувальні властивості оптичних пристроїв, зменшувати відбивання падаючого світла від поверхні, що свідчить про необхідність розробки таких композитів для оптичних та оптоелектричних пристроїв. Проте ряд проблем залишається: недостатня стабільність наночастинок, низька адгезія полімерів до підкладки, неконтрольована пористість плівок, незадовільні оптичні чи механічні властивості покриття.

1.3. Основні фізичні проблеми та технологічні труднощі пов'язані з отриманням полімерних оболонок та полімерних плівок

З огляду на можливість подолання типових проблем енергозберігаючих, оптичних чи оптоелектричних пристроїв, завдяки отриманню полімерної оболонки чи полімерних тонких покриттів на поверхні наночастинок, підкладок чи у порах, варто розглянути основні виклики, що стосуються отримання таких матеріалів.

Однією з типових проблем отримання наночастинок з функціональною полімерною оболонкою є погана розчинність полімерів у середовищі, в якому наночастинок кристалізуються під час їх синтезу. Наприклад, перовскіти CsPbBr_3 отримують методом осадження в неполярному толуолі чи гексані [93], проте водорозчинний полівінілпірролідон, бажаний в ролі зовнішньої оболонки, на відміну від його мономеру [94], в таких середовищах не розчиняється [95]. Можливим способом подолання цієї проблеми є полімеризація ініційована з поверхні наночастинок безпосередньо в толуолі, що вимагає розробки нового методу синтезу під цю потребу.

В іншому випадку, полімерна оболонка може не повністю огортати наночастинок в зв'язку зі слабким кріпленням до її поверхні. Для прикладу, плазмонні наночастинок магнію Mg , які активно вивчають у ролі більш дешевої альтернативи до наночастинок срібла або золота [96], або наночастинок MgO , що застосовуються як наповнювачі полімерних матриць для підвищення діелектричної проникності та надання п'єзоелектричних властивостей композитам [97], мають погану стабільність у водних дисперсіях через

спонтанне утворення шару $Mg(OH)_2$ при контакті з водою [98]. Автори роботи [98], показали, що оболонка полідопаміну краще захищає наночастинки магнію ніж оболонка SiO_2 , оскільки остання гірше взаємодіє з їх поверхнею, що не дозволяє отримати щільну суцільну оболонку на поверхні наночастинок.

Одним із недоліків адсорбційної модифікації поверхні наночастинок полімерами з високою молекулярною масою є зростання полідисперсності наночастинок та кількості їх агломератів. Набіоуні та співавтори [99], підтвердили, що адсорбція поліетиленгліколю вищої молекулярної маси до поверхні наночастинок ZnO призводить до підвищення їх полідисперсності, що безумовно впливатиме на їх оптичні властивості [100].

З іншої сторони, типовою проблемою є забезпечення щільної оболонки з контрольованою товщиною та наявністю функціональних реакційних груп з можливістю їх використання для побудови більш складних оболонок [101]–[103]. Лише у незначній кількості публікацій описано формування щільних полімерних оболонок з можливістю регулювання їх товщини [104]–[107]. Проте технологія їх отримання є складною і вимагає ретельного очищення від побічних продуктів, синтез передбачає використання дорогих реагентів, реакція відбувається при підвищеній температурі.

Найбільш поширеною проблемою тонких покриттів є недостатня стабільність під впливом зовнішніх факторів [108]–[110]. Фізично адсорбовані покриття не мають здатності оборотно та розумно реагувати на навколишнє середовище (наприклад, розчинники) і можуть бути чутливими до відшарування від поверхні під впливом змочування [111], що практично унеможлиблює створення рН- та термочутливих сенсорів [112], [113], пористих [114] або мікроструктурованих [115]–[117] наноплівки. Для прикладу, Едмонсон та Армес [118] стверджують, що навіть привиті до підкладки полімери зі значною товщиною плівки є менш стабільними та легко відриваються у середовищі доброго розчинника. В оглядовій роботі [119] детально розглянуті основні причини нестабільного прищеплення полімерів до керамічних та металічних підкладок та можливі шляхи їх вирішення, такі як

стабілізація самоорганізованих моношарів через впровадження додаткових полярних груп, реакції зшивання сусідніх полімерних ланцюгів, використання реакційно-здатних макро-ініціаторів зі значною кількістю якірних груп, прищеплення диблок-кополімерів з гібридними властивостями. Очевидно, що запропоновані способи модифікації поверхні потребують спеціальних функціональних полімерів з високим вмістом функціональних груп, бічних або кінцевих, які служитимуть якорями прикріплення до поверхні, і надаватимуть можливість для розвитку молекулярної структури, тобто забезпечуватимуть реакції зшивання або прищеплення полімерних блоків іншої природи. Отримання таких полімерів, уже з хімічної точки зору, також є непростю задачею. Контроль довжини полімерного ланцюга традиційно досягався за допомогою методів живої іонної полімеризації [120]. Але добре відомо, що іонні процеси страждають від строгих вимог до синтезу і в деяких випадках вони чутливі до функціональних груп, які потрібно включити [121]. З іншого боку, вільна радикальна полімеризація є більш гнучкою і менш чутливою до умов полімеризації та функціональних груп. Однак звичайні вільнорадикальні процеси не забезпечують достатнього контролю молекулярної маси полімерного ланцюга та стовідсоткового впровадження кінцевих функціональних груп [122].

Таким чином, труднощі отримання стабільних полімерних оболонок та тонких полімерних плівок вказують на необхідність розробки нових методів їх синтезу, в контексті забезпечення незворотної адсорбції до функціональної підкладки та можливості подальшого розвитку молекулярної архітектури полімерів у контрольованій спосіб.

1.4. Полімерні щітки як спосіб модифікації поверхні

Полімери, що незворотно кріпляться до різних поверхонь, таких як керамічні, полімерні, металеві підкладки, нанофайбери та поверхні з контрольованою кривизною (наприклад, наночастинки або колоїдні частинки

різного розміру), називають полімерними щітками. Сучасні можливості синтезу високомолекулярних сполук дозволяють отримувати полімерні щітки різної природи та архітектури, а також контрольованої щільності прищеплення та довжини ланцюга (рис. 1.1).

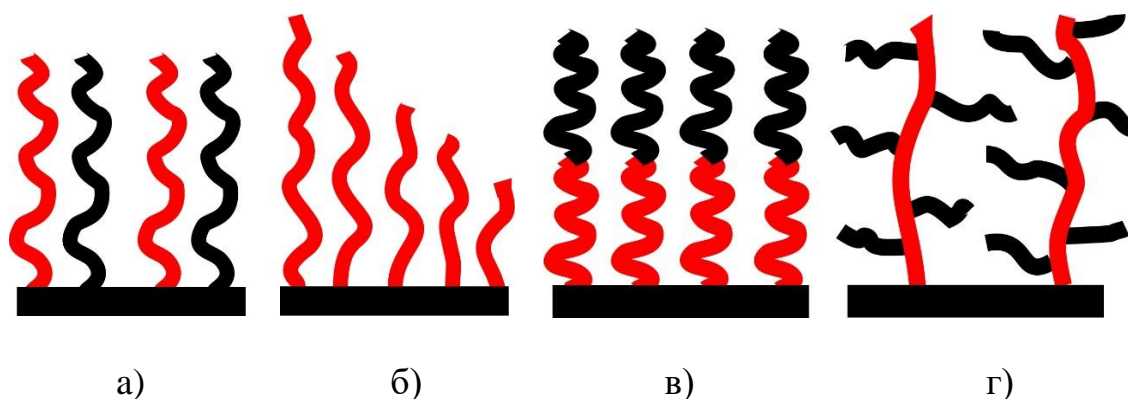


Рис. 1.1. Полімерні щітки різної природи та архітектури: змішані щітки (а); градієнтні щітки (б), бішарові щітки (в); гребнеподібні щітки (г)

На відміну від плівок отриманих методом спін-коутінгу [123], або методом Ленгмюра-Блоджетта [124], контроль фізичних параметрів полімерних щіток досягається умовами синтезу і не потребує додаткового обладнання, проте це створює додаткові вимоги до методів їх синтезу. Полімерні щітки дозволяють уникнути такі обмеження як мікрофазова сепарація (отримання плівок із двох несумісних полімерів [125]) та ефект проковзування (нестабільність ультратонких плівок на низькоадгезивних поверхнях у процесі висушування [126], [127]). Оскільки формування полімерних щіток визначається зв'язуванням із поверхнею ковалентними, сольовими, чи слабшими комплексними зв'язками [128], то є можливим не тільки утворення гладких суцільних плівок, але й окремо локалізованих острівкових структур. Ще однією перевагою модифікації поверхні полімерними щітками є значне архітектурне різноманіття. Керування молекулярною архітектурою окремого полімерного ланцюжка через радикальні та нерадикальні реакції завдяки

впровадженню кінцевих та/або бічних реакційноздатних функціональних груп дозволяє отримувати полімерні щітки складної будови: мультишарові [129], петлеподібні [130], гребнеподібні [131], драбинчасті [132], зіркоподібні [133], високорозгалужені [134]. Більше того, контролюючи природу полімерної щітки, а також довжину основного чи бічного ланцюга, як у напрямку перпендикулярному до поверхні, так і в латеральному, можна ефективно впливати на анізотропність властивостей сформованої плівки.

Хемосорбція полімерів на підкладку здійснюється шляхом впровадження функціональних груп в структуру полімерної щітки. Ці функціональні групи, в залежності від їх просторового розміщення, поділяють на кінцеві та бічні. Кінцеві функціональні групи вбудовуються у структуру полімерної молекули на початку та/або в кінці, тобто в крайніх просторових позиціях, тоді як бічні групи розташовуються вздовж усього ланцюжка, або його окремого блоку. До функціональних груп належать аміногрупи ($-\text{NH}_2$), сульфогрупи ($-\text{SO}_3\text{H}$), карбоксильні ($-\text{COOH}$), тіольні ($-\text{SH}$), , фосфатні ($-\text{PO}_4\text{H}_2$), гідроксильні ($-\text{OH}$), епоксидні, пероксидні, арильні, фенольні, бромідні ($-\text{Br}$), сіланольні (Si-O) та багато інших груп. Більшість електродонорних груп, наприклад аміногрупи, добре підходять для реакцій приєднання, як до поверхні металів, оксидів металів, так і до попередньо модифікованих полімерних підкладок, тоді як пероксидні, бромідні групи використовуються у радикальних реакціях росту полімерного ланцюга, а сіланольні та арильні групи для взаємного зшивання. Очевидно, що деякі функціональні групи можуть використовуватися як для формування більш складних молекулярних структур, так і в ролі якірних груп. Чисельність якірних груп в структурі полімерної щітки безпосередньо впливатиме на морфологію, висоту, щільність упакування та пористість плівки, ступінь міжмолекулярної взаємодії, і, відповідно, на гідрофільні/гідрофобні, електропровідні/діелектричні властивості, розподіл та просторову доступність інших функціональних груп на поверхні.

1.5. Методи синтезу полімерних щіток

Серед методів синтезу полімерних щіток умовно виділяють три категорії: «прищеплення до», «прищеплення від» та «прищеплення через» [135]. У першому випадку, формування полімерних щіток відбувається через зв'язування між реакційноздатними групами полімерного ланцюжка і підкладки. Відмінність цього методу полягає в тому, що на етапі синтезу полімеру в його структуру вводяться необхідні функціональні групи (аміногрупи, епоксидні, гідроксильні групи) і тільки пізніше сформований полімерний ланцюжок через нерадикальні реакції прищеплюють до поверхні (рис. 1.2а).

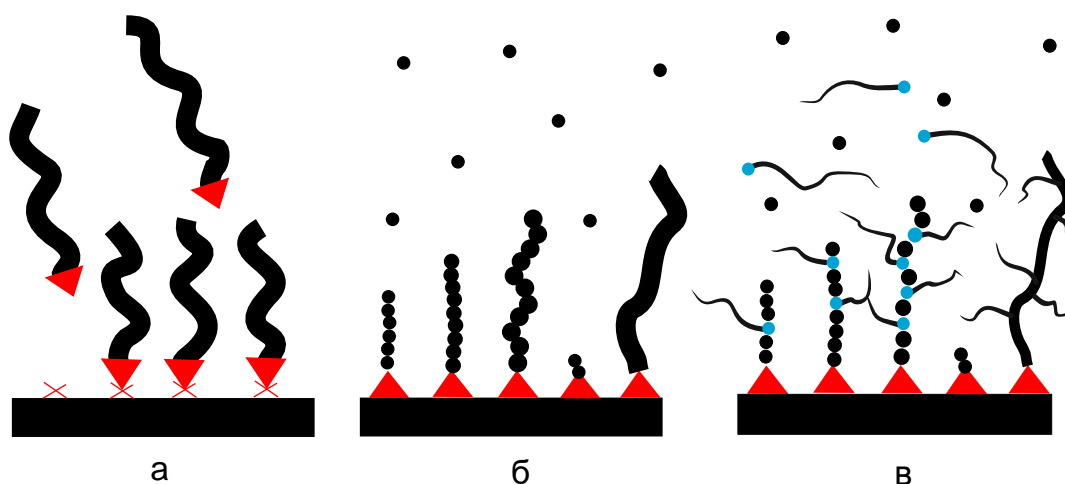


Рис. 1.2. Способи модифікації поверхні полімерними щітками: метод «прищеплення до» (а), «прищеплення від» (б), «прищеплення через» (в)

У випадку, коли субстрат не містить реакційноздатних груп, його попередньо модифікують. Так, для попередньої модифікації скляних, кварцових підкладок, що збагачені поверхневими гідроксильними групами, чи металів, оксидів металів, використовують органосілани [136], такі як γ -амінопропілтриетоксілан (АПТЕС), γ -гліцидоксіпропілтриметоксілан,

(ГПТМС), або алкантіоли (3-меркапто-1-пропанол) [137], чи інші речовини здатні до утворення самоорганізованих моношарів на поверхнях.

Способом «прищеплення до» поверхні були отримані полімерні щітки полістиролу (полістирол-NH₂ + ГПТМС [138], полістирол-SH + золото [139]), поліетиленгліколю (ПЕГ-альдегід + АПТЕС [140]), полі(гліцидил етеру) (ПГЕ-NH₂ + золото [141], [142]), полі(н-ізопропіл акриламід) (ПНІПАМ-SH + 3-(триметоксісіلیل)-пропіл акрилат [143]), тощо. Поряд із низкою переваг цього методу, а саме: а) контроль над щільністю прищеплення та конформацією полімерних щіток в умовах хемосорбції з розбавленого, напіврозбавленого та концентрованого розчину чи розплаву, б) можливістю попереднього визначення молекулярних характеристик полімеру (молекулярної маси, полідисперсності, радіусу гірації, нижньої/верхньої критичної температури конформаційного переходу) [144], існує значний недолік, що стосується недостатньої щільності прищеплення та низької висоти сформованого шару в порівнянні з іншими доступними методами [145]. Причиною виникнення цього обмеження є явище самодифузії, оскільки для незворотного прищеплення полімерного ланцюжка, він повинен подолати стеричний бар'єр із уже сформованих щіток, які при зростанні їх щільності упакування різко обмежують доступ до поверхні, що спричиняє зменшення коефіцієнта самодифузії [146].

Метод «прищеплення від», який користується особливою популярністю серед методів формування полімерних щіток, базується на полімеризації ініційованій безпосередньо з підкладки (рис 1.2б). Формування полімерних щіток за цим підходом відбувається у два етапи: 1) попередня модифікація субстрату моношарами так званого ініціатора, який забезпечує реакційні поверхневі групи, необхідні для початку полімеризації; 2) безпосереднє формування полімерних щіток з розчину мономеру у поверхневих шарах на підкладці. Утворення активних радикалів на поверхні, що запускають полімеризацію, індукують каталітично [147], [148], термічно [149], [150], чи

електронним [151] або ультрафіолетовим опроміненням [152], [153]. Метод «прищеплення від» володіє низкою переваг: 1) висока щільність упакування синтезованих полімерних щіток та виражена їх орієнтація; 2) добрий контроль над висотою плівки; 3) низька полідисперсність полімерних ланцюжків; 4) можливість впровадження функціональних груп в структуру полімерної щітки; 5) висока швидкість полімеризації; 6) можливість синтезу полімерних щіток на різних підкладках. Найбільш яскравими представниками цього підходу є радикальна полімеризація із передачею атома (АТРП), нітроксид-індукована полімеризація (НМП), радикальна полімеризація в результаті передачі ланцюга з приєднанням та фрагментацією (РАФТ), вільна радикальна полімеризація (ВРП), фото-інфертерна індукована полімеризація (ПІМП) [154]. Зважаючи на вимоги до контролю над висотою щіток, їхньою щільністю упакування, однорідністю шару та полідисперсністю сформованих щіток, так звана контрольована радикальна полімеризація, до якої відноситься більшість вище згаданих методів (АТРП, НМП, РАФТ, ПІМП), має значну перевагу над вільною радикальною полімеризацією (ВРП). В першу чергу це пов'язано із унеможливленням або мінімізацією реакцій спонтанного обриву ланцюжка, який росте [155]. Завдяки стабілізації полімерного радикала, вдається суттєво збільшити час його існування, а також повторно регенерувати полімеризаційний процес. Це в свою чергу позначається на кращих характеристиках полімерної щітки (нижча полідисперсність, вища ймовірність введення функціональних груп) та вищому ступеню контролю над її молекулярною масою. За такою методикою було синтезовано низку полімерних щіток: полістирол [156]–[158], полі(вінілпірролідон) [159], [160], полі(метил метакрилат) [161]–[163], полі(н-ізопропіл акриламід) [164]–[166], полі(2-диметиламіноетил метакрилат) [167]–[169], та інші. Тим не менш, такі недоліки як чутливість до повітря [170], домішок [171], обмеженість на природу мономера [172] створюють певні труднощі під час синтезу полімерних щіток.

Спосіб отримання полімерних щіток шляхом «прищеплення через» (рис. 1.2в) не набув такого значного поширення, як попередній метод, але у роботах Кіжаккедату [173] та Ченга [174] слугував для отримання розгалужених щіток на поверхні латексних частинок та плоскій поверхні, відповідно. Суть підходу полягає у застосуванні макромерів, або суміші макромерів із мономерами, які формують полімерну щітку складної архітектури на поверхні способом поверхнево-ініційованої полімеризації, тобто «прищеплення від». Іншими словами, це гібридне поєднання двох попередніх підходів.

Важливо зазначити, що кількість наукових публікацій, де формування полімерних щіток здійснюють шляхом «прищеплення від», кратно переважає інші два методи, а наукові дослідження, де полімерні щітки формують шляхом поєднання декількох методів, для прикладу, «прищеплення до» підкладки макроініціатора з подальшою поверхнево-ініційованою полімеризацією зустрічаються рідко.

1.6. Визначальні фізичні характеристики полімерних щіток

Передумови для фундаментального розуміння поведінки та унікальних властивостей полімерних щіток були закладені видатними Флорі [175] та де Женом [176]. Було очевидним, що полімерна щітка, як структурний елемент тонкого полімерного покриття, просторово витягується перпендикулярно до поверхні, завдяки ефекту «виключеного об'єму» [177], тобто взаємодіям між сусідніми мономерними ланками, які конкурують за одиничний простір поблизу поверхні, що призводить до характерного видовження полімерної щітки. «Виключений об'єм» пов'язаний із критичним розміром полімерного ланцюжка в умовах його максимального стискання, або по-іншому, це той простір, куди одинична мономерна ланка не може потрапити під час своїх випадкових блукань, бо перетнеться з іншими мономерними ланками. Внаслідок ефекту «виключеного об'єму», висота полімерної щітки є тісно

пов'язаною з кількістю молекул прищеплених до одиниці площі поверхні, або які її називають, щільністю упакування [178]. Цей важливий фізичний параметр є одним із ключових у фізиці полімерних щіток. Саме завдяки контролю над щільністю упакування, досягається певна чисельність полімерних щіток на поверхні та змінюється їх висота, конформація, що впливає на ступінь скручення/видовження, взаємодію між сусідніми молекулами, та молекулою і підкладкою, ступінь покриття поверхні, дифузію до підкладки, що в результаті впливає на властивості полімерних плівок. Для прикладу, Ішіда і Біггс [179] продемонстрували, як при нижчій щільності упакування молекул температурочутливого полі(н-ізопропіл акриламід), фазовий перехід відбувається у більш вираженій манері, ніж для полімерних щіток із більшою щільністю упакування, при чому, критична температура конформаційного переходу зменшується від 30°C до 28°C зі зростанням щільності упакування. Також Вонг і автори [180] методом фото-індукованої полімеризації з поверхні, сформували патернові 3D структури, користуючись вищою щільністю упакування молекул сформованих під ультрафіолетовим опроміненням у порівнянні з неопроміненими областями.

Різна щільність упакування викликає зміну конформації полімерної щітки, через що виділяють такі конформаційні стани (рис. 1.3) як: грибоподібний стан, щітка помірної щільності, густа щітка [181]. При низьких щільностях упакування, висота щітки підпорядковується залежності $h \propto \sigma^0$, тоді як для помірної щітки $h \propto \sigma^{\frac{1}{3}}$, а для густої щітки $h \propto \sigma^\alpha$ [182]–[184], де h - це висота полімерної щітки, σ - щільність упакування, показник степені $\alpha > \frac{1}{3}$ (для густої щітки досі залишається нез'ясованим).

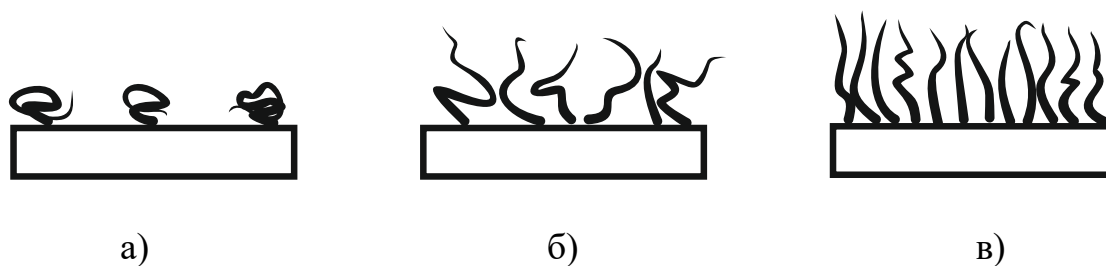


Рис. 1.3. Зміна конформації полімерних щіток зі зростанням щільності їх упакування: грибоподібна щітка (а), щітка помірної щільності (б), густа щітка (в)

Зміна залежності висоти полімерних щіток, як функції від щільності упакування, є індикатором переходу від одного конформаційного стану до іншого, що тісно пов'язано з умовами хемосорбції. В умовах прищеплення полімерної щітки із розбавленого, напіврозбавленого, чи концентрованого розчину, важливими характеристиками є критична концентрація перекривання [185] (концентрація полімерного розчину, при якій сусідні полімерні молекули починають зазнавати взаємного перекривання), яка тісно пов'язана з радіусом гірації полімерної молекули [186], який в свою чергу залежить від молекулярної маси полімеру, природи розчинника (показник Флорі), з якого прищеплюється полімерна щітка, температури, рН. Визначення радіуса гірації доступне методом малокутового рентгенівського розсіювання [187], чи наближено його можна оцінити візкозиметрією [188] (із критичної концентрації перекривання) або динамічним світлорозсіюванням [189]. Радіус гірації може бути використаним для оцінки критичної щільності упакування [190], тобто такої щільності упакування, при якій відбувається конформаційний перехід від грибоподібного стану до щітки помірної щільності.

Зв'язок висоти сформованого шару з молекулярними характеристиками полімерної щітки (ступенем полімеризації, радіусом гірації, жорсткістю ланцюжка, щільністю упакування, осмотичним тиском), а також із середовищем, яке впливає на висоту щітки (показник Флорі, іонна сила,

температура), є основним предметом експериментальних досліджень та багатьох комп'ютерних симуляцій [191]–[194]. Визначають висоту полімерних щіток методами еліпсометрії [195], атомно-силової мікроскопії [196], профілометрії [197].

Одним із важливих характеристик при дослідженні полімерних щіток також є ступінь набрякання [198], що визначається відношенням висоти щітки в

розчиненому стані до висоти у твердому стані, $s = \frac{h}{h_{dry}}$. Залежність ступеня

набрякання від щільності упакування, ступеня полімеризації, а також природи розчинника, насиченості пари (якщо дослідження стосуються парів розчинників), є постійним предметом досліджень, у зв'язку із потенційним застосуванням для газових сенсорів, формування супрамолекулярних структур під впливом селективних парів, поглинанням вологи [114]. Варто зауважити, що ступінь набрякання часто використовується при дослідженні поліелектролітних щіток [199], та використовується для одержання величини їх щільності упакування [200].

Таким чином, висота полімерних щіток, щільність упакування, ступінь набухання, а також жорсткість полімерного ланцюжка (сегмент Куна), ступінь полімеризації, радіус гірації є основними фізичними величинами, що характеризують полімерні щітки.

Висновки до розділу 1

В цьому розділі розглянуто основні фізичні проблеми енергозберігаючих та оптичних матеріалів/пристроїв та застосування полімерів у ролі оболонки неорганічних/органічних наночастинок чи покриття пор або плоских поверхонь з метою їх ефективного подолання. Підтверджується доцільність застосування полімерів для поверхневої модифікації наночастинок, зокрема, для покращення їх електропровідності, стабільності під інтеркаляції/деінтеркаляції, для

зростання питомої ємності, забезпечення сумісності з полімерними матрицями, для захисту, стабільності їх дисперсій, підвищення квантового виходу через заліковування поверхневих дефектів. Полімерні плівки успішно використовуються для зменшення опору та підвищення стабільності електрод-електролітного інтерфейсу, покращення поглинальної здатності та іонної провідності полімерних сепараторів та нанофайбер-матів, для надання гідрофільних/гідрофобних чи антирефлексивних властивостей оптичним та фотоелектричним пристроям. Такі проблеми як погана розчинність полімерів, слабе кріплення до підкладки, недостатня щільність/висота оболонки або ступеню покриття, руйнування плівок під впливом зовнішніх факторів, обумовлюють потребу в синтезі нових реакційно-здатних полімерів з високою концентрацією функціональних груп. Полімерні щітки, як особливі наноструктури, що міцно закріплені до бажаної поверхні різним типом зв'язків, є інструментом побудови плівок та оболонок зі складною молекулярною архітектурою та гібридними керованими властивостями. Проте сучасні методи синтезу не дозволяють повністю керувати висотою, щільністю упакування, конформацією чи вмістом функціональних груп полімерних щіток, або ж потребують безкисневого середовища, дорогих ініціаторів і каталізаторів, чи застосовуються до обмеженої кількості мономерів. Це свідчить про необхідність розробки таких методів синтезу, що є предметом цієї дисертації.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРНИХ ЩІТОК ТА ДЕТАЛІ ПРОВЕДЕННЯ ВИМІРЮВАНЬ І ОБЧИСЛЕНЬ

2.1. Вихідні речовини, матеріали та допоміжні реагенти

Для отримання полімерних щіток використовували реакційно-здатні полімери:

1. Реакційно-здатні полімери:

- а) Полі(н-вініл пірролідон) (ПВП-МП) із кінцевими епоксидним та пероксидним фрагментами.

Структурна формула:

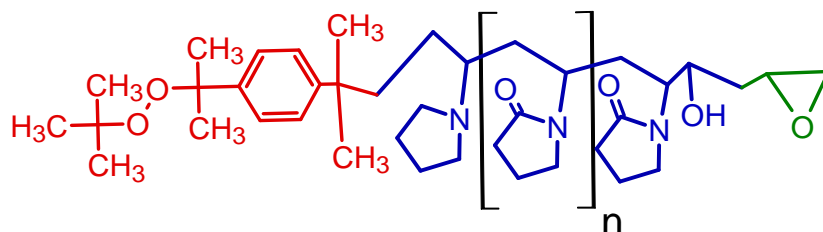


Рис. 2.1. Телехелатний полі(н-вініл пірролідон) – червоним позначено пероксидний фрагмент на основі монопероксину, синім – ланки н-вініл пірролідону, зеленим – епоксидний фрагмент на основі гліцидолу. n – повторюване число мономерних ланок

Молекулярна маса ПВП-МП складає 2200 Да. Для отримання ПВП-МП використовували наступні реагенти: $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}](\text{NO}_3)_6$ (церій(IV) диамоній нітрат) (Sigma-Aldrich) ($M_w=548$ г/моль); 1-ізопропіл-4-[1-(терт-бутилпероксі)-1-метилетил]бензен (монопероксин, МП) [201]; н-вініл-2-пірролідон (НВП) (Merck); 2,3-епоксі-1-пропанол (гліцидол) (Sigma-Aldrich).

- б) Кополімер н-вініл-2-пірролідону (НВП), 5-тертбутилпероксі-5-метил-1-гексен-3-ину (ВВП) та гліцидил метакрилату (ГМА) під назвою ПВП-

ВЕП-ГМА отримували за методикою [202]. Молекулярна маса – 3500 Да.

Структурна формула ПВП-ВЕП-ГМА:

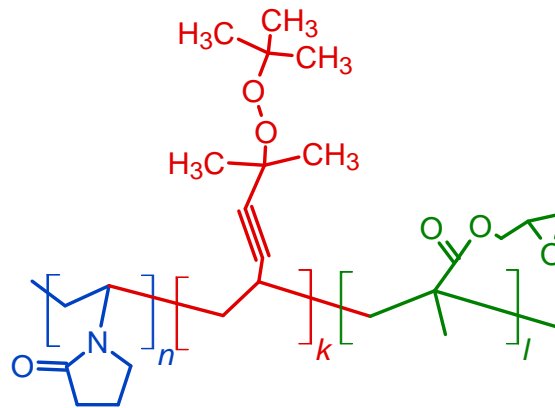


Рис. 2.2. Кополімер ПВП-ВЕП-ГМА: синім кольором позначено блок НВП, червоним – ВЕП, зеленим – ГМА

- с) Олігопероксидний металокомплекс (ОМК) на основі Міді (CuCl_2 (Сфера-Сім)) та кополімеру вініл ацетату (ВА), 5-тертбутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ину (ВЕП) та малеїнової кислоти (МК) отриманий за методикою [203].

Структурна формула ОМК ($M_w=2000$ Да):

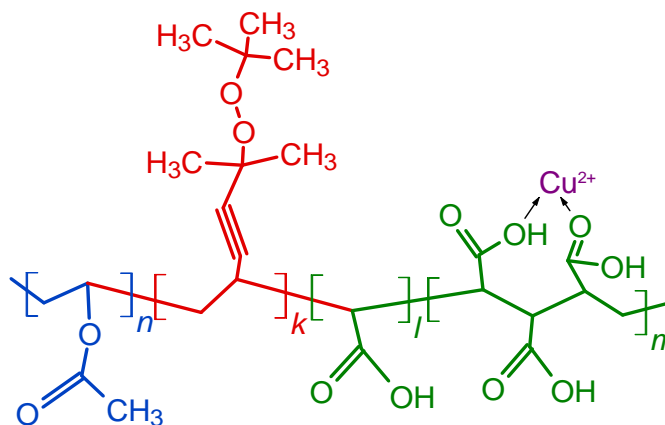


Рис. 2.3. Кополімер ОМК: синім кольором позначено вініл ацетат (ВА), червоним – ВЕП, зеленим – блок малеїнової кислоти із випадковим чином розташованими катіонами Cu^{2+} , що утримуються координаційними зв'язками

2. Мономери: н-вініл-2-пірролідон (НВП) (Merck), н,н-диметиламіноетил метакрилату (ДМАЕМА) (Fluka) (вміст осн. речовини – 98%), полі(етиленгліколь метил етер) метакрилат (ПЕГМА) (Aldrich) (97%, $M_w=475$ Да), метил метакрилат (ММА) (Aldrich) (98,5%), карбоксі етил акрилат (КЕА) (Aldrich), гідрокіетил метакрилат (ГЕМА) (Aldrich) (96%), стирол (СТ) (Merck). Мономери не очищали.
3. Як передавач ланцюга використовували 1-ізопропіл-4-[1-(трет-бутилперокси)-1-метилетил] бензен (монопероксин, МП) синтезований за методикою [201]:

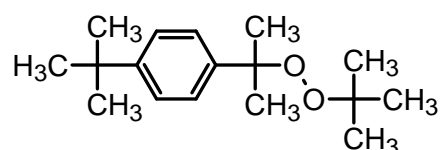


Рис. 2.4. Структурна формула монопероксину

4. Розчинники придбали у Сфера-Сім кваліфікації “ХЧ” або “ОСЧ” та використовували без очистки: ацетон, етанол, н-пропанол, метанол, диметилформамід (ДМФА), толуол. Воду очищали за допомогою дистилятора LSWD-A20 (LabTron).
5. Інші речовини: γ - амінопропіл триетоксі сілан (АПТЕС) (99%), 4,4'-азобіс(4-ціанопентанова кислота) (ДАК-СООН) (98%), CsBr, PbBr₂, LiCl, Li₂MoO₄, (NH₄)₂S (20%), N₂H₄·H₂O придбали в Sigma-Aldrich. Олеїнову кислоту, н-бутиламін, HCl отримали СфераСім. Бідистильовану воду та метилен йодид (дийодометан) (Sigma-Aldrich) використовували для вимірювання крайового кута змочування.
6. Як підкладки для отримання щіток використовували предметне скло (Волес) або сітал (Al₂O₃) отримані від Західприлад (Львів).

Окремо використовували нанофайбери для формування щіток. Нанофайбери на основі полі[2,2'-m-(фенілен)-5,5'-добензimidазол] (ПБІ) та телехелатного полі(вініл ацетату) (t-ПВА) із кінцевими епоксидною та

пероксидною групами, що був синтезований за методикою описаною в роботі [204].

2.2. Методики синтезу полімерних щіток

2.2.1. Очищення та активація поверхні

Підкладки перед модифікацією поверхні очищали механічно, ватним спонжиком змоченим ацетоном, етанолом та водою для усунення будь-яких забруднень та висушували при 100°C.

Активацію поверхні проводили у наступний спосіб: предметні скельця (скло або сітал) занурювали у 1%-ий розчин АПТЕС в метанолі на 2 год при температурі 20°C. Не осушуючи, зразки промивали у метанолі 3-4 рази протягом 2-3 хв та зберігали в метанолі 24 год. Опісля зразки висушували при 80°C.

2.2.2. Отримання полімерних щіток ПВП-МП

Для дослідження кінетики хемосорбції щіток, скляні підкладки зі шаром АПТЕС занурювали у 1%-ий розчин ПВП-МП у метанолі на 0,5 год, 1 год, 4 год, 7 год, 12 год, 17 год, 27,5 год, відповідно. Хемосорбцію щіток ПВП-МП з розчинів концентрації 0,05%, 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7% у метанолі проводили протягом 17 год. Зразки промивали 4-5 разів дистильованою водою та ДМФА і сушили 48 год при 40°C.

2.2.3. Отримання полімерних щіток ПВП-ВЕР-ГМА

Щітки ПВП-ВЕР-ГМА одержували на активованому АПТЕСом склі з 1%-го розчину ПВП-ВЕР-ГМА в н-пропанолі протягом 0,5 год, 1 год, 2 год, 4 год, 7 год, 12 год, 17 год, 24 год, 27 год, 48 год, та з 0,1%, 1%, 3%, 5%, 7%, 9%,

11%-го розчинів протягом 24 год при температурі 25°C. Зразки промивали в н-пропанолі, ДМФА та воді і сушили 48 год при 40°C.

2.2.4. Формування мультишарових щіток з поверхні модифікованої телехелатними щітками ПВП-МП

На скляних підкладках з шаром АПТЕС отримували щітки ПВП-МП з 1%-го розчину у метанолі протягом 26 год при 20°C. Зразки промивали водою та сушили протягом 48 год при 40°C. Полімеризацію НВП, ДМАЕМА та КЕА проводили в н-пропанолі з концентрацією мономеру 1 моль/л при 85°C протягом 24 год. Полімеризацію ММА в присутності монопероксину (МП) (ММА:МП=1:0.15 моль/л) проводили за тих самих умов. Зразки промивали у воді, н-пропанолі та ацетоні 4-5 разів і сушили протягом 48 год при 40°C.

Скляні підкладки зі щітками ПВП-МП-графт-ПММА-МП поміщали у розчин КЕА концентрації 1 моль/л в н-пропанолі на 24 год при 85°C. Щітки ПВП-МП-графт-ПММА-МП-графт-ПКЕА промивали в н-пропанолі та воді і висушували протягом 48 год при 40°C.

2.2.5. Формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА та ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА-МП

Щітки ПВП-ВЕР-ГМА одержували з 1%-го розчину в н-пропанолі протягом 70 год при температурі 20°C на поверхні активованого скла. Промивали модифіковані зразки водою, ДМФА та н-пропанолом і сушили протягом 48 год при 40°C. Полімеризацію ПЕГМА проводили в розчині концентрації 0.5 моль/л в н-пропанолі при 85°C протягом 1 год, 2 год, 4 год, 8 год, 14 год та 24 год. Полімеризацію ПЕГМА за участі МП проводили за концентрації мономеру 0,5 моль/л та 0,02 моль, 0,05 моль, 0,1 моль, 0,15 моль,

0,2 моль та 0,3 моль МП в н-пропанолі при 85°C протягом 24 год. Зразки промивали у н-пропанолі та воді 4-5 разів та сушили при 40°C протягом 48 год.

2.2.6. Формування мультишарових щіток з поверхні модифікованої щітками ОМК

А) Скло, вкрите шаром АПТЕС, витримували в 1%-му розчині ОМК в метанолі 26 год при 20°C, промивали у метанолі та сушили 24 год на при 20°C. Далі зразки поміщали у розчини мономерів НВП, КЕА, ГЕМА, ПЕГМА та ДМАЕМА при концентрації 1 моль/л в н-пропанолі та у розчин суміші НВП та МП співвідношенням 1:0,15 моль/л, відповідно. Полімеризацію проводили при 40°C протягом 24 год, після чого зразки промивали н-пропанолом 3-4 рази та сушили при 40°C протягом 48 год.

Щітки ОМК-графт-ПВП-МП використали для поверхнево-ініційованої полімеризації ПКЕА. Модифіковані підкладки витримували у розчині мономеру КЕА при концентрації 1 моль/л в н-пропанолі при 85°C протягом 24 год. Після промивання в н-пропанолі сформовані щітки ОМК-графт-ПВП-МП-графт-ПКЕА висушували при 40°C протягом 48 год.

Б) Активовані АПТЕСом скляні та сіталові підкладки витримували в 1%-му розчині ОМК або ДАК-СООН в ацетоні протягом 2 год при 20°C, промивали в ацетоні та сушили 2 год при 20°C. Полімеризацію ДМАЕМА та КЕА проводили з ізопропанолу при концентрації мономеру 0,5 моль/л протягом 8 год при температурі 40°C та 60°C, для ОМК та ДАК-СООН, відповідно. Після промивання в ізопропанолі та воді, зразки занурювали у 0,5% розчин LiCl·H₂O в етанолі на 2 год при 20°C для впровадження іонів літію поміж щітками. Промивали етанолом і сушили на повітрі протягом 48 год.

2.2.7. Формування полімерних щіток з поверхні ПБІ-t-ПВА нанофайберів

ПБІ-t-ПВА-нанофайбери отримували методом електроспінінгу суміші ПБІ та t-ПВА, як це описано у роботі [204], занурювали у розчини мономерів ГЕМА, ДМАЕМА, НВП, СТ, з концентрацією 0,055 моль/л в н-пропанолі та толуолі (для СТ). Полімеризацію ГЕМА проводили протягом 4 та 8 год, для інших мономерів 8 год, при температурі 85°C. Модифіковані нанофайбери промивали 5 разів у н-пропанолі (для стиrolу в толуолі), і також 2 рази в ацетоні. Сушили при 50°C протягом 24 год.

2.2.8. Синтез нанорозмірних частинок MoS₂ з оболонкою ПДМАЕМА

На першій стадії 8,7г Li₂MoO₄ розчиняли в 68 мл 20% (NH₄)₂S. Отриманий Li₂MoS₄ змішували з 3 мл гідразин гідрату N₂H₄·H₂O та 100 мл дистильованої води. Введенням хлористоводневої кислоти рівень рН реакційного середовища змінювали в діапазоні від 7,8 до 1. Розчин витримували при температурі 220°C впродовж 24 год. Отриманий чорний осад промивали дистильованою водою та етанолом і після центрифугування висушували при температурі 40°C.

Сорбційну модифікацію проводили наступним чином: 0,05 г наночастинок MoS₂ 1 хв. диспергували ультразвуком в 5 мл ацетону; до отриманої дисперсії додавали розчин ОМК (0,05г на 5 мл розчинника). Перемішували дисперсію 0,5 години при 25°C. Модифіковані частинки декілька разів промивали ацетоном і сушили.

Для проведення полімеризації до 0,2 г MoS₂ додавали 0,1 або 0,2г ДМАЕМА. До отриманої суміші додавали 12 мл ізопропілового спирту і диспергували ультразвуком. Полімеризацію проводили при температурі 40°C протягом 8 годин. Після закінчення полімеризації наночастинки багаторазово промивали етиловим спиртом та ацетоном.

Функціоналізовані полімер-неорганічні наночастинки обробляли солями літію за наступною процедурою: у водному розчині 2,125 г LiCl у 50 мл води

диспергували нанокompatні частинки протягом 7 годин. Після перемішування промивали водою та очищали методом діалізу, використовуючи діалізні мішки з середнім розміром пор 4,8 нм. Після діалізу зразки сушили під вакуумом.

2.2.9. Синтез наночастинок перовскітів CsPbBr₃ на поверхні модифікованого скла зі щітками ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА

Синтез наночастинок CsPbBr₃ здійснювали за наступною методикою: отримані щітки ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА (див. 2.2.5) занурювали у розчин прекурсорів на 30 хв при 20°C. Розчин прекурсорів [205]: 0,1468 г PbBr₂, 0,0851 г CsBr, 0,6 мл н-бутил аміну та 1,8 мл олеїнової кислоти розчинені в 10 мл ДМФА. Для отримання прозорого розчину прекурсорів суміш нагрівали до 90°C протягом 2-ох год, охолоджували до кімнатної температури та відфільтровували від осаду. Зволожені прекурсором підкладки швидко занурювали в 10 мл толуолу на 10 хв для отримання наночастинок CsPbBr₃ та сушили на повітрі 24 год.

2.3. Методики досліджень у розчині та на поверхні

2.3.1. Вимірювання крайового кута змочування та обчислення поверхневого натягу поверхні підкладки

Вимірювання статичного крайового кута змочування проводили на цифрового USB мікроскопа Ootdy DM-1600. Для змочування використовували води та метилен йодид. Вимірювання здійснювалися при 20°C та при відносній вологості повітря 45-50%.

Поверхневий натяг розраховували методом Оуенса-Вендта [206]:

$$\left(\gamma_S^d\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\gamma_{L_1}(\cos\theta_1+1) - \sqrt{\gamma_{L_1}^n/\gamma_{L_2}^n} \gamma_{L_2}(\cos\theta_2+1)}{2(\sqrt{\gamma_{L_1}^d} - \sqrt{\gamma_{L_1}^n \gamma_{L_2}^d/\gamma_{L_2}^n})} \quad (2.1)$$

$$\left(\gamma_S^n\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\gamma_L(\cos\theta+1) - 2\sqrt{\gamma_S^d/\gamma_L^d}}{2\sqrt{\gamma_L^n}} \quad (2.2)$$

де загальний поверхневий натяг є сумою двох компонент: $\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^n$, γ_S^d - вклад неполярних сил, γ_S^n - вклад полярних сил, γ_{L_1} - поверхневий натяг води ($\gamma_{L_1}^d = 21,8$ мН/м, $\gamma_{L_1}^n = 51$ мН/м), γ_{L_2} - поверхневий натяг метилен йодиду ($\gamma_{L_2}^d = 49,5$ мН/м, $\gamma_{L_2}^n = 1,3$ мН/м); θ_1 , θ_2 - крайові кути змочування води та метилен йодиду, відповідно.

2.3.2. Еліпсометрія

Вимірювання проводили серійним нуль-еліпсометром LEF-3М, оснащеним схемою «поляризатор-компенсатор-аналізатор» (точність 0.01°) та He-Ne одномодовим лазером ($\lambda = 632,8$ нм). Параметри поляризації ψ і Δ , визначали за двозонною методикою (у третій і четвертій зоні вимірювання) для кута падіння ϕ від 58° до 63° (з кроком 1°). Для підгонки даних була використана ітераційна процедура зі застосуванням одно- та двошарових моделей.

2.3.3. Атомно-силова мікроскопія

АСМ-зображення поверхні плівок отримували за допомогою мікроскопа Nanosurf Flex AFM C3000, у напів-контактному режимі роботи, оснащеного кремнієвими зондами з константою пружності близько 2 Н/м і резонансними частотами близько 80 кГц. АСМ-зображення аналізували за допомогою програмного забезпечення WSxM.

Дослідження топології поверхні ПБІ та ПБІ-t-ПВА нанофайберів, проводили на мікроскопі Park AFM, в неконтактному режимі роботи. Для дослідження зміни висоти щіток у розчиннику використовували in-situ АСМ. Зображення отримували за допомогою MultiMode 8 (Брукер) (Санта-Барбара, США) використовуючи PeakForce QNM контактний режим. SCANASYST-AIR (константа пружності 0,4 Н/м, довжина кантилевера 115 мкм і ширина 25 мкм; Брукер, Санта-Барбара, США) та NP-S10 (константа пружності 0,32 Н/м, довжина кантилевера 120 мкм і ширина 25 мкм; Брукер, Санта-Барбара, США) були використані для отримання зображень на повітрі та у воді, відповідно.

2.3.4. Трансмійсна електронна мікроскопія

А) Діаметр та топологію поверхні нановолокон ПБІ та ПБІ-t-ПВА нанофайберів досліджували на мікроскопі JEM 1400 Jeol, при напрузі 100кВ. Зразки були отримані методом електроспінінгу безпосередньо на сітці мікроскопа. Для покращення контрасту між ПБІ та t-ПВА, зразки обробляли тетроксидом рутенію.

Б) ТЕМ зображення наночастинок MoS₂ були отримані на електронному мікроскопі JEM-200A (JEOL, Japan), при прискорювальній напрузі 200 кВ. Зразки готували напилюванням дисперсії досліджуваного порошку в робочій рідині на підкладку за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-1А (UkrRosPribor Ltd, Ukraine).

2.3.5. Рентгено-структурний аналіз

Фазовий склад та розмір нанокристалів MoS₂ досліджували на рентгенодифрактометрі ДРОН-3. Як джерело випромінювання використовували ізотоп: CoK α , з довжиною. хвилі $\lambda = 1,7902\text{\AA}$.

2.3.6. Профілометрія

Дослідження шорсткості та профілю висоти зразків проводили на безконтактному 3D профілометрі S lynch фірми Sensofar (м. Терраса, Іспанія). Реєстрацію поверхні проводили конфокальним методом з кроком висоти 1 нм. У дослідженні використовувався об'єктив з числовою апертурою 0,95 і збільшенням 150х.

2.3.7. Імпедансна спектроскопія

Імпедансну спектроскопію проводили за допомогою вимірювального комплексу Autolab (MetrohmAutolab B.V., Нідерланди) в діапазоні частот 10^{-2} - 10^5 Гц з амплітудою вимірювального сигналу 5×10^{-3} В. Для видалення сумнівних точок використовувався фільтр Діріхле. Помилки апроксимації не перевищували 4%.

Для електрохімічних досліджень MoS_2 формувалися електроди площею $0,45 \text{ см}^2$ на нікелевій сітці. Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал - струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) - зв'язуючий агент як 85%:10%:5%. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. Термодинамічні закономірності літєвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні, літєвим протиелекродом і хлор-срібним електродом порівняння.

2.3.8. Люмінесцентна спектроскопія

Спектри люмінесценції при оптичному збудженні вимірювались на експериментальній установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-23 зі світлодіодом LED-360 ($\lambda_{\text{випр}}=360$ нм потужність 3 Вт) та фотоелектронним помножувачем ФЕУ-100 (область спектральної чутливості 170-830 нм).

2.3.9. Вимірювання поверхневого натягу водних розчинів

Поверхневий натяг вимірювали методом Ребіндера на приладі ППНЛ-1 [207]. Значення максимального тиску в середині бульбашки фіксували в часовій точці 5 ± 1 с від утворення бульбашки.

2.3.10. Віскозиметрія

Для визначення приведеної в'язкості використовували віскозиметр Уббелохде, користуючись відомою методикою [208]. Для розрахунку приведеної в'язкості використовували формулу [209]: $\eta_{пр} = \frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_1 C}$, де τ_1 - час витікання розчину полімеру, τ_0 - час витікання розчинника, C - концентрація полімерного розчину в грамах на 100 мл.

2.3.11. Динамічне та статичне світлорозсіяння

Гідродинамічні розміри полімерів та радіуси гірації в середовищі розчинника вимірювали методом динамічного та статичного світлорозсіяння на приладі DynaProNanoStar (Wyatt Technology, USA) за технологією неінвазивного зворотного світлорозсіювання при температурі 298К.

2.3.12. Гельпроникна хроматографія

Молекулярну масу визначали методом гельпроникної хроматографії, використовуючи рідинний хроматограф „Waters 150С” з вбудованими детектором RI (Waters Corporation, Мілфорд, США) та колонкою Shodex 602 (Kawasaki, Японія). Як елюент використовували тетрагідрофуран, швидкість потоку варіювалась в межах 0,5 – 2,5 мл/хв. Для калібрування колонок були

використані стандарти полістиролу з вузьким молекулярно-масовим розподілом.

2.3.13. Малокутове рентгенівське розсіяння

Вимірювання кривих малокутового рентгенівського розсіювання (МКРР) здійснювали на приладі P12 BioSAXS Європейської лабораторії молекулярної біології (EMBL) в накопичувальному кільці PETRA III Німецького Електронного Синхротрона (DESY, Гамбург, Німеччина) з використанням Pilatus 2M детектора (1475-1679 пікселів; Dectris, Швейцарія) і синхротронним випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda = 1 \text{ \AA}$.

Обробку отриманих даних та побудову моделей проводили у програмному середовищі SASfit.

2.3.14. Елементний аналіз

Метод елементного аналізу був застосований для обчислення кількості прищеплених полімерних щіток до поверхні ПБІ-t-ПВА нанофайберів або наночастинок MoS_2 . Зміна вмісту карбону була використана для обчислення композиційного вмісту нанофайберів. Визначення загальної кількості карбону проводили методом повного спалювання при $950^\circ\text{-}1200^\circ$ [210], використовуючи елементний аналізатор Vario MAX Cube (Елементар, Німеччина).

Для окремо синтезованих полімерів ПГЕМА, ПДМАЕМА, ПВП та ПСТ, використовуючи як ініціатор пероксид бензоїлу [211], вміст карбону визначали за процедурою описаною вище.

2.3.15. Рентгенівська фотоелектронна мікроскопія

Аналіз поверхні нанофайберів, після прищеплення щіток ПГЕМА, проводили у вакуумній камері ($P < 10^{-9}$ мбар), обладнаної напівсферичним аналізатором електронів SPECS LHS-10. Вимірювання РФЕМ проводили при

кімнатній температурі з використанням немонохроматизованого випромінювання АІКа в умовах, оптимізованих для отримання максимального сигналу (режим постійного ΔE з енергією проходження 36 еВ, що дає ширину на напіввисоті (FWHM) 0,9 еВ для піку Au 4f7/2). Аналізована ділянка являла собою еліпс розмірами 2,5*4,5 мм². Спектри РФЕМ були проаналізовані за допомогою підгонки, яка може розкласти кожен спектр на окремі змішані піки Гауса-Лоренца після віднімання фону Ширлі.

2.4. Розрахунки основних фізичних параметрів

2.4.1. Розрахунок радіуса гірації полімеру

Розрахунок радіуса гірації R_g полімеру, проводили за відомим емпіричним співвідношенням (2.3), використовуючи константи Марка-Хоуінка [212] для досліджуваного полімеру, дані про який брали із літератури.

$$R_g = KM_w^\nu \quad (2.3)$$

де K та ν - константи Марка-Хоуінка, M_w - молекулярна маса полімеру.

Для полімеру ПВП-МП при обчисленні R_g використовували наступні значення наведені в таблиці 2.1 [213]:

Таблиця 2.1. Константи Марка-Хоуінка для ПВП-МП

| Розчинник | K | ν | M_w , Да |
|-----------|--------|-------|------------|
| вода | 0,0565 | 0,55 | 2200 |
| метанол | 0,023 | 0,65 | |

2.4.2. Побудова моделі для визначення радіуса гірації полімеру методом малокутового рентгенівського розсіяння

Для визначення радіусу гірації полімеру ПВП-МП у водному розчині при концентрації 1% використовували модель Беаукеджа [214]:

$$I_{Beaucage}(Q) = G \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right) + B \exp\left(-\frac{Q^2 R_{sub}^2}{3}\right) \left(\frac{\left(\operatorname{erf}(QkR_g / \sqrt{6})\right)^3}{Q}\right)^P + G_s \exp\left(-\frac{Q^2 R_s^2}{3}\right) + B_s \left(\frac{\left(\operatorname{erf}(Qk_s R_s / \sqrt{6})\right)^3}{Q}\right)^{P_s} \quad (2.4)$$

де R_g описує розмір супрамолекулярної структури, що складається із структур меншого розміру (полімерів) R_{sub} . Вимога, що $R_{sub} = R_s$ для масових фракталів дотримується. G та G_s - фактори Гвіньєра для структури та її підструктури, відповідно. B та B_s - фактори, що залежать від того, до якого режиму фрактальності належать степеневі показники P та P_s , відповідно, що в свою чергу пов'язані із компактністю великою та малої структури.

2.4.3. Розрахунок концентрації перекривання полімерів у розчині

Обчислення концентрації перекривання C^* , що є концентрацією, вище якої полімерні молекули у розчині починають взаємодіяти, проводили за відомою формулою [215]:

$$C^* = \frac{M_w}{\frac{4}{3} \pi R_g^3 N_A} \quad (2.5)$$

де R_g - радіус гірації полімеру, M_w - молекулярна маса полімеру, N_A - стала Авогадро.

2.4.4. Обчислення критичної адсорбції та пов'язаних параметрів з кривої залежності поверхневого натягу розчину полімеру від його концентрації

Визначення величини критичної адсорбції Γ_{∞} на межі інтерфейсу вода-повітря, проводили через вимірювання залежності поверхневого натягу розчину полімеру від його концентрації, та подальшою підгонкою до експериментальних точок за формулою [216]:

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma_{\infty} \ln(AC + 1) \quad (2.6)$$

де γ - поверхневий натяг розчину полімеру, γ_0 - поверхневий натяг води (72,8 мН/м), R - універсальна газова стала, T - температура, A - коефіцієнт підгонки, C - концентрація розчину.

Площу S , яку одна молекула займає на межі інтерфейсу вода-повітря, обчислювали за наступною формулою:

$$S = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} \quad (2.7)$$

де N_A - стала Авогадро.

Орієнтовну контурну довжину молекули полімеру l визначали наступним чином:

$$l = \Gamma_{\infty} \frac{M_w}{\rho} \quad (2.8)$$

де M_w - молекулярна маса полімеру, ρ - густина полімеру.

Максимальну щільність упакування полімеру на межі інтерфейсу вода-повітря обчислювали за наступною формулою:

$$\sigma_{\max} = \frac{1}{S} \quad (2.9)$$

2.4.5. Обчислення щільності упакування полімерних щіток

Обчислення щільності упакування полімерних щіток на підкладці проводили на основі результатів еліпсометрії:

$$\sigma_1 = \frac{\rho h}{M_w} N_A \quad (2.10)$$

де σ_1 - кількість полімерних молекул, що припадає на одиницю площі поверхні, ρ - густина полімеру, h - висота сформованого шару, M_w - молекулярна маса полімеру, N_A - стала Авогадро.

Також для обчислення щільності упакування використовували формулу (2.11) [217], припускаючи, що полімерні щітки можуть перебувати у зволоженому (розгорнутому) стані:

$$\sigma_2 = \frac{3}{b^2} \left(\frac{h}{aN} \right)^3 \quad (2.11)$$

де σ_2 - щільність упакування, h - висота щіток, b - сегмент Куна, a - розмір повторюваного сегмента (мономеру), N - ступінь полімеризації.

2.4.6. Обчислення міжмолекулярної відстані між щітками

На основі даних про щільність упакування σ полімерних ланцюгів закріплених до поверхні проводили розрахунок середньої міжмолекулярної відстані між ними за формулою [178]:

$$D = \left(\frac{4}{\pi\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

2.4.7. Розрахунок контурної довжини молекули полімеру

Обчислення контурної довжини L молекули полімеру здійснювали за наступною формулою:

$$L = Na \quad (2.13)$$

де N - ступінь полімеризації, a - розмір повторюваного сегмента (розмір мономеру).

Для обчислення розміру мономеру a використовували наступну формулу [218]:

$$a = \left(\frac{M_{\text{мон}}}{N_A \rho} \right)^{1/3} \quad (2.14)$$

де $M_{\text{мон}}$ - молекулярна маса мономеру, ρ - густина полімеру, N_A - стала Авогадро.

Для порівняння величини контурної довжини обчисленої за формулою (2.13), також використовували формулу (2.8).

2.4.8. Розрахунок радіуса гірації полімерної щітки в сухому (компактному) стані

Оцінити радіус гірації R'_g полімерної щітки на підкладці в сухому стані можна наступним чином [178]:

$$R'_g = a \left(\frac{N}{6} \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

де a - розмір мономера, N - ступінь полімеризації.

2.4.9. Розрахунок ступені покриття підкладки

Обчислення ступеня модифікації підкладки проводили на основі даних про крайові кути змочування водою за рівнянням Касьє [219]:

$$\alpha = \frac{\cos\theta - \cos\theta_{\text{немод}}}{\cos\theta_{\text{пол}} - \cos\theta_{\text{немод}}} \quad (2.16)$$

де α - ступінь модифікації у відсотках, θ - кут змочування модифікованої підкладки, $\theta_{\text{немод}}$ - кут змочування немодифікованої підкладки, $\theta_{\text{пол}}$ - кут змочування на плівці полімеру нанесеної методом спін-коутінгу.

2.4.10. Обчислення товщини полімерної оболонки на поверхні наночастинок

Товщину полімерної оболонки розраховували за формулою:

$$h = (A_m / (10^3 \rho S)) \times 10^8 (\text{Å}) \quad (2.17)$$

де A_m - кількість полімеру, адсорбованого на одиничних частинках (мг/г), ρ - густина полімеру (г/см³), S - площа однієї частинки (см²).

Кількість полімеру визначали з вмісту карбону, отриманого з елементного аналізу:

$$C_{\text{пол}} = (C_1 / C_2) \times 100\% \quad (2.18)$$

де C_1 - експериментальний вміст карбону, C_2 - теоретичний вміст карбону в полімері.

Висновки до розділу 2

В цьому розділі наведена інформація щодо характеристики використовуваних полімерів, методики синтезу, а також теоретичні і експериментальні методи досліджень синтезованих у роботі структур.

РОЗДІЛ 3

КОНСТРУЮВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ЩІТОК НА ПОВЕРХНІ

3.1. Основні підходи до конструювання полімерних щіток на поверхні. Реакційно-здатні полімери: їх структура, спосіб прищеплення, виращування щіток з поверхні

Можливість формування полімерних щіток на поверхні має особливу цінність для низки прикладних застосувань, зокрема, модифікації компонентів літій-іонних батарей, суперконденсаторів [220], створенням сенсорів [221], стабілізації наночастинок [222], тощо. Саме тому, в цьому розділі буде представлено ефективні способи модифікації поверхні полімерами, що дозволяють контролювати щільність укладання полімерних щіток, їх висоту, використовувати полімери різної природи та функціональності, і, що найважливіше, впливати на кінцеві змочувальні, оптичні, діелектричні та енергонакопичувальні властивості. Суть розроблених методів полягає у використанні реакційно-здатних полімерів, які спочатку закріплюють до поверхні у незворотній спосіб, тобто стратегією «прищеплення до», а після використовують для формування полімерних щіток методами вільної радикальної полімеризації ініційованої з поверхні («прищеплення від»). Таке гібридне поєднання двох методів дозволяє отримувати полімерні щітки зі складною молекулярною архітектурою та унікальними фізичними властивостями.

Формування полімерних щіток та полімер-неорганічних композитів здійснюється поетапно: 1) активація поверхні; 2) прищеплення реакційно-здатних щіток; 3) формування щіток поверхнево-ініційованою полімеризацією. Метою першого етапу активації є забезпечення комплементарних фрагментів здатних ковалентно зв'язуватися із якірними групами реакційно-здатної щітки. У випадку обробки субстратів скла чи сіталу, як в цій дисертаційній роботі, поширеним способом є сіланізація поверхні [223], тому для активації поверхні використовували АПТЕС (рис. 3.1a). Молекули АПТЕСу містять аміногрупи,

необхідні для ковалентного прищеплення ряду реакційно-здатних полімерів. Використовуючи АПТЕС для попередньої активації, на поверхні формується тонкий шар (<10 нм), що характеризується високою стабільністю та щільністю плівки. Завдяки зв'язкам Si-O-Si-O між сусідніми молекулами АПТЕСу вздовж поверхні, а також ковалентному прищепленню до самої підкладки, сформований має високу концентрацію аміногруп, необхідних для прищеплення полімерної щітки.

Після процедури активації підкладок реакційно-здатні полімерні щітки формували трьома способами (рис. 3.1).

Перший спосіб полягає у формуванні ковалентно прикріпленої полімерної щітки на основі полівінілпірролідону телехелатної структури (ПВП-МП). Функціональні групи введені у структуру ПВП-МП, а саме кінцева епоксидна група на основі залишку гліцидолу, та пероксидна група на основі залишку монопероксину, в даному випадку використовуються як якірна та радикало-утворююча, відповідно (рис. 3.1б).

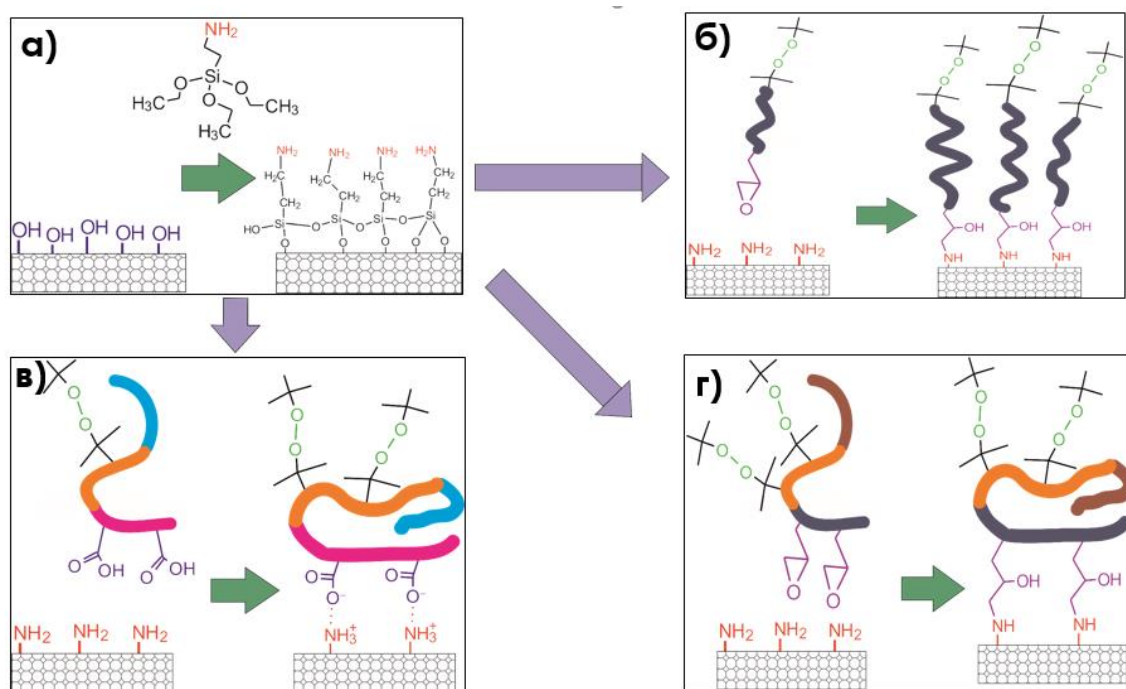


Рис. 3.1. Три способи формування реакційно-здатних полімерних щіток на підкладці: активація підкладки шарами АПТЕСу (а); прищеплення лінійного телехелатного полімеру ПВП-МП кінцевою епоксидною групою (б); формування щіток олігопероксидних металокомплексів ОМК, через якірні бічні карбоксильні групи (в); формування щіток кополімеру ПВП-ВЕР-ГМА через якірні бічні епоксидні групи (г)

Другий спосіб – це формування реакційно-здатних щіток кополімерів. Вибраний полімер ПВП-ВЕР-ГМА (рис. 3.1г), що є кополімером н-вініл-2-пірролідону (НВП), 5-тертбутилпероксі-5-метил-1-гексен-3-ину (ВЕР) та гліцидил метакрилату (ГМА), теж містить у структурі епоксидні групи, але розташовані вони вздовж основного ланцюга. Велика кількість бічних епоксидних фрагментів підвищує імовірність прищеплення за однакових умов, у порівнянні з першим способом.

Третій спосіб модифікації полягає у прищепленні металокомплексів на основі реакційно-здатного кополімеру. Металокомплекс міді та кополімеру (ОМК) на основі вініл ацетату (ВА), 5-тертбутилпероксі-5-метил-1-гексен-3-ину (ВЕР) та малеїнової кислоти (МК), формували на активованій поверхні через взаємодію бічних карбоксильних груп з аміногрупами плівки АПТЕСу. Такий зв'язок завдяки високій щільності бічних карбоксильних груп забезпечує достатньо стабільне прищеплення ОМК до поверхні модифікованого скла чи сіталу. З іншого боку, наявність карбоксильних груп також дозволяє модифікувати металеві підкладки, що розширює сферу застосування таких щіток. Варто додати, що певна частина функціональних карбоксильних груп не доступна для формування зв'язків із підкладкою, оскільки зв'язана із координуваним катіоном Cu^{2+} . Причиною вибору ОМК є можливість низько-температурної полімеризації, високі константи швидкості полімеризації, велика кількість радикало-утворюючих фрагментів у його структурі [203].

Спільним для усіх трьох способів формування щіток є те, що вони відносяться до однієї групи методів «прищеплення до», тобто контроль над щільністю упакування, висотою, топологією поверхні, і відповідними фізичними властивостями, можна здійснювати через варіювання концентрації полімерного розчину, у середовищі якого відбувається незворотна адсорбція, змінюючи час хемосорбції, а також температуру, рН, чи полярність розчинника. Саме тому, у межах даної роботи чільне місце відводилось на дослідження кінетичної та концентраційної залежності.

Після процедури модифікації поверхні реакційно-здатними полімерами здійснювалось подальше вирощування щіток (рис. 3.2). Оскільки кожен реакційно-здатний полімер окрім якірних груп містить також пероксидні групи: для ПВП-МП це кінцева пероксидна група, тоді як для ПВП-ВЕР-ГМА та ОМК – це бічні пероксидні групи, то при певних температурних умовах, зв'язок О-О руйнується із утворенням вільних активних радикалів, які стають центрами ініціювання полімеризації для мономерів різної природи та функціонального призначення.

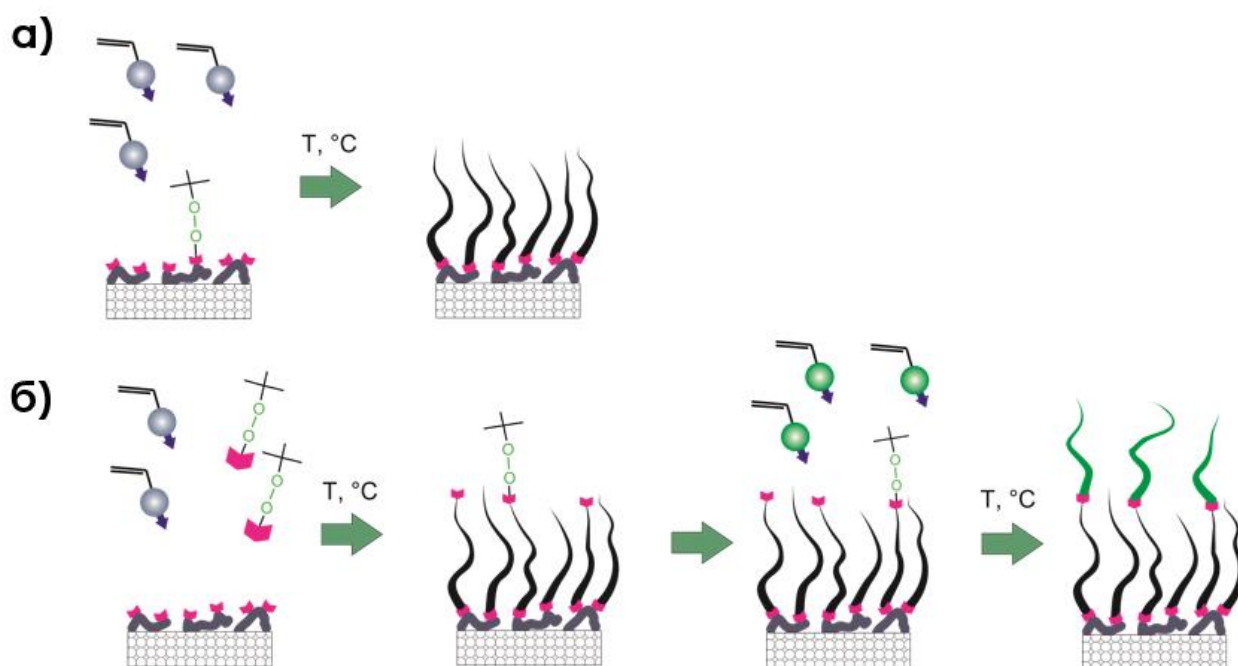


Рис. 3.2. Полімеризація ініційована пероксидними фрагментами полімерних щіток із поверхні підкладки: у розчині мономеру (а); у розчині мономеру та

передавача ланцюга (б). На рисунку (б) також продемонстровано, що функціональний передавач ланцюга вбудований у структуру щітки можна використовувати для подальшого формування щіток шар за шаром

Для щіток ПВП-МП та ПВП-ВЕР-ГМА ініціювання полімеризації проводили при 85°C, що є оптимальною температурою для утворення активних радикалів на поверхні. Поверхнево-ініційовану полімеризацію із підкладки модифікованої щітками ОМК проводили при 40°C. На рисунку 3.2 показано, що формування полімерних щіток було здійснено двома альтернативними шляхами: а) вирощування щіток у розчині мономеру; б) вирощування щіток у розчині мономеру та у присутності передавача ланцюга. У першому випадку, отримані щітки не будуть містити жодних кінцевих функціональних фрагментів, тому побудова багатошарових структур є неможливою. В другому випадку, введення передавача ланцюга у певній концентрації до розчину мономеру дозволяє вирощувати щітки, які володіють кінцевими пероксидними фрагментами. Недоліком такої процедури є формування певної фракції полімерних щіток, що не міститимуть кінцевих функціональних груп, тобто не кожна полімерна щітка буде реакційно-здатною. Причиною цього є явище утворення так званих «мертвих» ланцюгів, що спостерігається при радикальній полімеризації [224]. З іншого боку, введення передавача ланцюга призводить до скорочення довжини полімерного ланцюга [225], що залежно від кінцевої мети, може бути як недоліком, так і перевагою. Тим не менш, ті полімерні щітки, що володітимуть кінцевими радикало-утворюючими фрагментами, можуть бути використані для подальшого розвитку молекулярної архітектури. Це дозволяє вирощувати щітки шар за шаром, змінюючи при цьому природу полімерних щіток. В такий спосіб гідрофільна-гідрофобна-гідрофільна, чи діелектрична-електропровідна-діелектрична щітка може бути сконструйована на молекулярному рівні.

Як підсумок, запропоновані у дисертації методи модифікації поверхні дозволяють формувати реакційно-здатні щітки лінійної чи блочної структури, з кінцевими чи бічними функціональними групами, контролюючи при цьому їх щільність упакування та висоту (змінюючи концентрацію полімерного розчину, або час хемосорбції), а також створювати багатошарові полімерні щітки з поверхні різної природи, знову ж таки контролюючи їх висоту та щільність упакування (змінюючи концентрацію мономера у розчині, час полімеризації, чи співвідношення мономер/передавач ланцюга).

3.2. Отримання щіток ПВП-МП на поверхні скляної підкладки

3.2.1. Властивості реакційно-здатного полімеру ПВП-МП у розчині

Відомо, що підхід універсального масштабування [226] допомагає зрозуміти зміни в полімерних розчинах, і на поверхні, з'ясувати взаємозв'язки між ними на мікроскопічному рівні, та передбачити цінні параметри, що характеризують структури, утворені полімерними щітками на поверхні. Виходячи з припущення, що колоїдно-хімічні характеристики поверхнево-активного ПВП-МП у розчині, зумовлюють особливості формування його полімерних щіток, деякі визначальні параметри, такі як радіус гірації R_g , гідродинамічний радіус R_h , розмірне співвідношення A , концентрація перекриття C' (перехід до напіврозбавленого розчину), було визначено експериментально та теоретично (табл. 3.1). З таблиці видно, що експериментальні та розрахункові значення колоїдно-хімічних параметрів, що характеризують поведінку молекул ПВП-МП в розчині, близькі з достатньою мірою достовірності.

Таблиця 3.1. Колоїдні характеристики ПВП-МП у розчині метанолу та води

| Розчинник | R_g , нм | R_g^* , нм | R_h , нм | C' , г/дл | C'^* , г/дл | A | M_w , Да |
|-----------|------------|--------------|------------|-------------|---------------|------|------------|
| вода | 3,9 | 3,9 | 2,6 | 1,0-2,0 | 1,5 | 0,67 | 2200 |
| метанол | - | 3,4 | 2,0 | 1,5-2,5 | 2,2 | 0,59 | |

R_g - радіус гірації, експериментально визначений методом малокутового рентгенівського розсіювання;

R_g^* - радіус гірації, розрахований за формулою (2.3);

R_h - гідродинамічний радіус, отриманий методом динамічного світлорозсіювання;

C' - концентрація перекриття, визначена методом віскозиметрії;

C'^* - концентрація перекриття, розрахована за формулою (2.5);

A - розмірне співвідношення, $A = R_h / R_g$;

M_w - середня молекулярна маса.

Гідродинамічний радіус R_h ПВП-МП становив 2,6 нм та 2,0 нм, у воді та у метанолі, відповідно. Невеликий розмір молекули добре узгоджується із низькою молекулярною масою $M_w=2200$ Да (ступінь полімеризації $N = 20$), і свідчить, що ПВП-МП можна віднести до класу олігомерів. У розчині метанолу молекула ПВП-МП перебуває у більш компактній формі, ніж у водному середовищі, що пов'язано із кращою взаємодією між окремими ланками НВП та молекулами води, що призводить до більшого розгортання молекули у воді. З іншого боку, це може вказувати на те, що полімерні шітки, які

формуваватимуться із метанолу володіють вищою щільністю упакування на поверхні.

Радіус гірації R_g^* молекули ПВП-МП розрахований за формулою (2.3) для води та метанолу становив 3,9 нм та 3,4 нм, відповідно. Пізніше, те, що розмір молекули ПВП-МП становить 3,9 нм у водному середовищі, було підтверджено експериментально методом малокутового рентгенівського розсіювання. Для моделювання використовували підхід масових фракталів, а саме модель Беаукеджа [214]. Результат моделювання можна бачити на рис. А.1, а параметри моделювання у таблиці А.1 (додаток А). Подібно до гідродинамічного радіуса, радіус гірації R_g дещо більший у водному середовищі, ніж у метанолі, що додатковий раз підтверджує тезу про вищу ступінь набрякання полімеру у воді.

З таблиці 3.1 бачимо, що розмірне співвідношення $A = R_h / R_g$, для полімеру в обох розчинниках є дещо нижчим типового значення для лінійних полімерів 0,7-0,8 [227]. Ймовірно, причиною є полідисперсність полімерних ланцюгів, та недостатня точність вимірювання, через їх критично малий розмір.

Концентрація перекриття C' для ПВП-МП у розчині метанолу перебуває у межах 1,5-2,5 г/дл. Результати були отримані експериментально на основі спостереження за зміною лінійної поведінки залежності приведеної в'язкості від концентрації полімерного розчину, як показано на рис. 3.3.

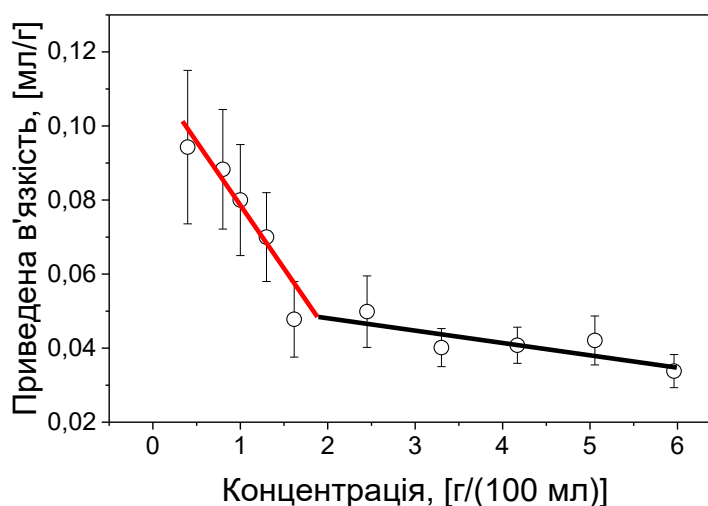


Рис. 3.3. Залежність приведеної в'язкості полімерного розчину ПВП-МП в метанолі, як функція від концентрації ПВП-МП, що вказує на перехід від режиму розбавленого розчину до напіврозбавленого

Передбачуване значення концентрації перекриття $C^* = 2,2$ г/дл, було розраховано за формулою (2.5) і добре узгоджується із даними, що отримані експериментально. Фізичним змістом концентрації перекриття є початок міжмолекулярних взаємодій між окремими молекулами полімеру у розчині. Нижче цієї концентрації, окремі молекули полімеру, перебуваючи у постійному броунівському русі, практично не перетинаються під час їх вільного пробігу, тоді як вище концентрації перекривання, фактор зіткнення полімерних молекул суттєво зростає, що призводить до появи їх міжмолекулярних взаємодій. Очевидно, це суттєво впливатиме на процес формування полімерних щіток, отриманих із полімерного розчину вище та нижче концентрації перекривання, як це буде показано нижче.

3.2.2. Кінетична залежність формування щіток ПВП-МП з розчину

Як відомо, висота шару полімерних щіток h є тісно пов'язана зі щільністю їх упакування σ . На рисунку 3.4а бачимо, що після сорбційної

модифікації сіланізованої поверхні скла щітками ПВП-МП, формується шар щіток різної висоти в залежності від часу хемосорбції. За перших 4 год модифікації, висота полімерних щіток досягає значення 10,5 нм, після чого товщина шару поступово зменшується. Така незвична поведінка, ймовірно, пов'язана із гетерогенністю поверхні на початковому етапі модифікації, коли щітки знаходяться на недостатньо близькій відстані і повністю не покривають поверхню підкладки. Імовірно, тоді щітки ПВП-МП, які характеризуються високою гігроскопічністю [228], можуть перебувати у гідратованому стані, утримуючи навколо себе адсорбовану із повітря вологу, яка накопичується у процесі їх зберігання, що в свою чергу веде до надлишкового розгортання молекул в напрямку перпендикулярному до поверхні. Іншою причиною може бути десорбція окремих молекул шару АПТЕСу [229], оскільки під час його формування певна фракція молекул може адсорбуватися на поверхню скла полярними аміногрупами, і не забезпечити ковалентного прикріплення до поверхні скла.

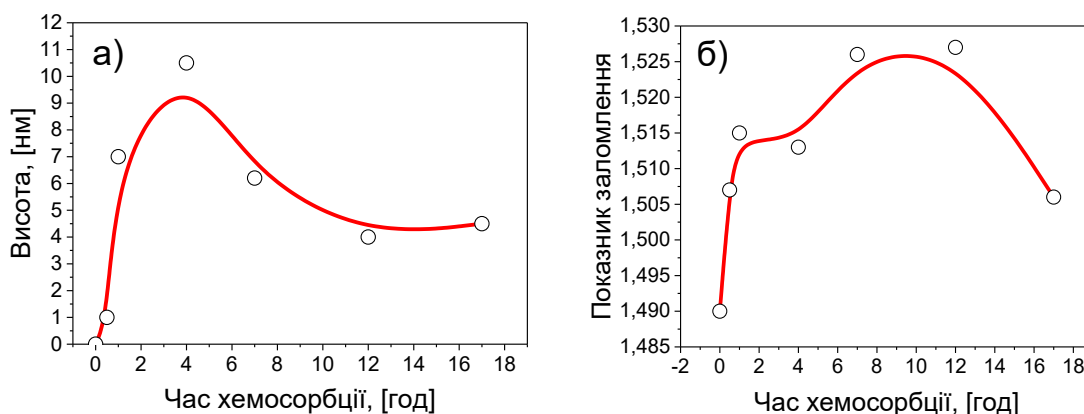


Рис. 3.4. Висота (а) та показник заломлення (б) для шару щіток ПВП-МП, отриманих за різного часу хемосорбції із розчину метанолу.

Цікаво, що значення висоти щіток 10,5 нм, є співмірним із контурною довжиною молекули ПВП-МП $L = Na = 10$ нм. Дещо інше значення контурної довжини $L = 7,9$ нм, було отримано із дослідження поверхневого натягу

розчину полімеру, як це описано в експериментальній частині цієї роботи (формула (2.8), додаток Б). Це означає, що формування полімерних щіток, що досягають значення висоти у межах 7-10 нм, є цілком можливим. Для цього, полімерні щітки повинні володіти високою щільністю упакування, якої важко досягнути за відносно короткий час хемосорбції. Все ж, якщо припустити, що полімерні щітки висотою у 10,5 нм таки були сформовані, розрахована щільність упакування за формулою (2.10) повинна складати $3,75 \text{ нм}^{-2}$, що є неможливо, оскільки максимальна теоретична щільність упакування, якої можна досягнути для щіток ПВП-МП, є $2,8 \text{ нм}^{-2}$ (формула (2.9), додаток Б). Саме тому, очевидним є припущення про набрякання щіток ПВП-МП за рахунок адсорбованої з повітря вологи. Щільність упакування для полімерних щіток у набряклому стані можна розрахувати за формулою (2.11) (додаток В), і для висоти 10,5 нм, σ має значення $0,39 \text{ нм}^{-2}$.

Теорія передбачає, що зміна конформаційного стану полімерних щіток від «грибоподібного» до «щітки помірної щільності», виникає при певній щільності упакування σ_r , що задовольняє умові $\Sigma = \sigma_r \pi R_g^2 > 1$. Знаючи, що $\Sigma = 1$, та розрахувавши R'_g для щітки ПВП-МП за формулою (2.15), отримуємо $\sigma_r = 0,38 \text{ нм}^{-2}$. Як видно, при щільності упакування $0,38 \text{ нм}^{-2}$ очікується, що окремі молекули ПВП-МП на поверхні будуть достатньо близько, щоб взаємодіяти одна з одною. Величина $0,39 \text{ нм}^{-2}$ щільності упакування, досягнута за перші 4 год сорбційної модифікації, дуже близька до значення, при якому очікується зміна конформаційного стану щіток ПВП-МП. Звідси ми робимо наступні висновки: 1) формування щіток ПВП-МП протягом перших 4 год реакції з підкладкою характеризується стрімким зростанням висоти шару, який володіє високою гігроскопічністю, і здатен накопичувати адсорбовану з повітря вологу, яка, завдяки взаємодії між полярними ланками НВП та диполями води, розгортає полімерну щітку практично на всю її контурну довжину; 2) після досягнення певної критичної щільності упакування, виникає взаємодія між сусідніми щітками ПВП-МП, що призводить до зміни їх конформаційного

стану, при якому такі щітки не здатні накопичувати та утримувати вологу, тому їх висота поступово зменшується.

Зростання показника заломлення (рис. 3.4б) свідчить про поступове формування плівки ПВП-МП, та зменшення її пористості і неоднорідності. Характерним для плівок на основі ПВП є показник заломлення 1,55 [230]. Як бачимо, зі зростанням часу модифікації поверхні, та, відповідно, щільності упакування щіток ПВП-МП, показник заломлення зростає, намагаючись досягнути цього характерного значення.

3.2.3. Залежність формування щіток ПВП-МП від концентрації полімерного розчину

Вплив концентрації розчинів полімерів на щільність упакування щіток теж має певні особливості. При невеликих концентраціях, таких що менші концентрації перекриття, полімерні молекули в хорошому розчиннику поведуться як окремі частинки, тоді як при вищих концентраціях слід враховувати їх взаємодію. Зменшення розміру окремого полімеру при вищій концентрації в полімерних розчинах впливає на щільність упакування. При більш високих концентраціях підвищується ймовірність прищеплення щітки, тому модифікація поверхні відбувається швидше. Перебудова полімерних щіток забезпечується конкурентною дифузією до поверхні поверхнево-активних полімерів ПВП-МП. Таким чином, на ефективність прищеплення, товщину, щільність упакування, змочування та інші властивості, сильно впливає конформаційно-контрольована дифузія до поверхні підкладки.

На рисунку 3.5 бачимо, що поведінка висоти та показника заломлення сформованих шарів щіток ПВП-МП корелює із результатами, отриманими при дослідженні кінетичної залежності їх формування. Дослідження впливу концентрації полімерного розчину на формування щіток ПВП-МП проводили протягом однакового часу - 17 год.

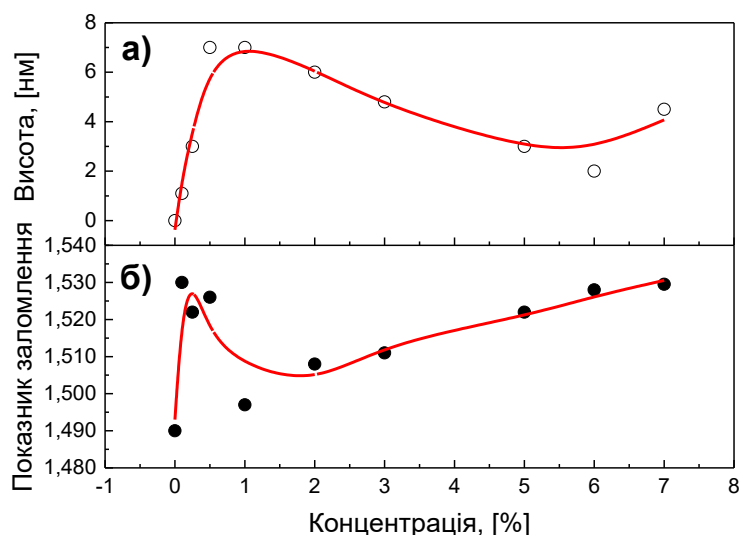


Рис. 3.5. Висота (а) та показник заломлення (б) шарів сформованих із щіток ПВП-МП, отриманих із полімерних розчинів різної концентрації у метанолі

При зростанні концентрації розчину ПВП-МП, висота щіток сягає певного максимуму при $C_1' = 0,75-1\%$, і складає 7 нм, після чого, як і на кінетичній кривій (рис. 3.4), вона поступово зменшується. Попередньо, в дисертації було встановлено, що концентрація перекриття для розчину ПВП-МП у метанолі $C_1^{*} = 2,2$ г/дл (2,8%). Основним поясненням, чому $C_1' < C_1^{*}$ є наступне: щітки ПВП-МП сформовані із розчину полімеру, концентрації близької до C_1^{*} , в абсорбованому стані на поверхні підкладки можуть мати вищу поверхневу концентрацію ніж у розчині, в зв'язку із перерозподілом вільної енергії, тобто набуттям додаткової потенціальної енергії за рахунок втрати ентропійної складової. З іншого, боку між підкладкою та щіткою ПВП-МП відбувається реакція, тому зі зростанням часу цієї реакції, цілком логічно очікувати зміщення максимуму кривої на рисунку 3.5а в область нижчих концентрацій. Знову ж таки, саму появу цього екстремуму, як у випадку із кінетичною кривою, ми пояснюємо накопиченням вологи із повітря. Зі зростанням щільності упакування молекул ПВП-МП, щітки проявляють меншу

здатність до акумулювання вологи, через що загальна висота шару зменшується.

Розрахунок щільності упакування молекул ПВП-МП на підкладці, без урахування впливу від вологи, було проведено для зразка, де щітки одержували зі 7%-го розчину ПВП-МП, з припущенням, що сформовані щітки мають достатньо високу щільність упакування, і вплив адсорбованої вологи на висоту мінімальний. Такі щітки ПВП-МП з висотою 5 нм мають щільність упакування $1,8 \text{ нм}^{-2}$, обчислену за формулою (2.10). У цьому випадку середню відстань між сусідніми молекулами за формулою (2.12) становить 0,85 нм. Оскільки розмір полімерної щітки $2R'_g \approx 1,9 \text{ нм}$, відбувається значне перекривання сусідніх полімерних щіток, що в свою чергу сприяє їх видовженню.

На рисунку 3.5б бачимо, що показник заломлення щіток ПВП-МП зі зростанням концентрації зростає, за винятком малих концентрацій (0,1-0,5%), де спостерігається значне відхилення від загальної прямолінійної залежності. Очевидно, що при низьких концентраціях полімерного розчину протягом заданого часу хемосорбції шар щіток ПВП-МП не встигає сформувати тонку однорідну плівку, тому гетерогенність поверхні суттєво впливає на показник заломлення.

3.2.4. Змочувальні властивості підкладок модифікованих щітками ПВП-МП

Застосування полімерних матеріалів у мікро- та нано-електроніці передбачає керування провідністю та поляризаційними характеристиками матеріалів. Ці параметри значно залежать від стану поверхні матеріалу, зокрема, від змочувальної здатності. Саме тому наступним кроком є дослідження крайових кутів змочування для полярної та неполярної речовин, таких як вода та метилен йодид, для уже згаданого кінетичного ряду зі сформованих щіток ПВП-МП (рис. 3.4).

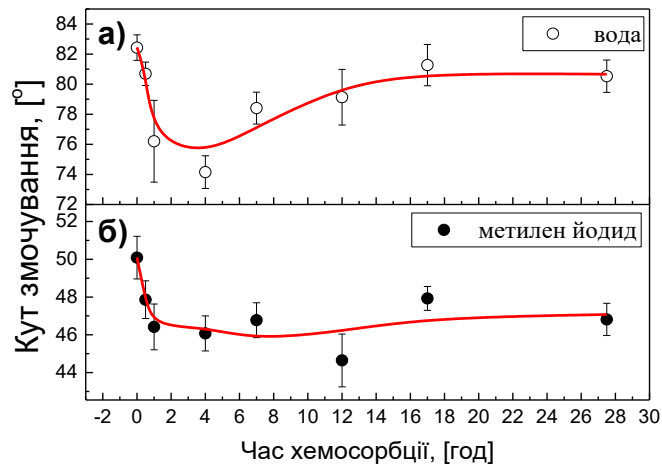


Рис. 3.6. Крайовий кут змочування водою (а) та метилен йодидом (б) на поверхні модифікованого скла щітками ПВП-МП за різного часу сорбційної модифікації

Видно, що зміна адгезивних властивостей поверхні модифікованої щітками ПВП-МП чітко корелює зі зміною їх висоти, досягаючи найменшого значення крайового кута змочування при найбільшому значенні висоти полімерних щіток. На ранніх етапах (до 4 год реакції), формування полімерних щіток ПВП-МП супроводжується поступовою гідрофілізацією поверхні, тоді як після 4 год сорбційної модифікації, поверхня підкладки гідрофобізується (рис. 3.6а). Як очікувалося, поява на поверхні гідрофільних щіток ПВП-МП веде до зменшення крайового кута змочування водою від 82° , що характерне для шару АПТЕС, до значення 74° (для ПВП-МП, нанесеного методом спін-коутінгу, кут змочування становив $\theta \approx 40^\circ$). Після 4 год реакції між щітками ПВП-МП та підкладкою, кут θ починає зростати досягаючи значення 80° . Така поведінка пояснюється двома режимами хемосорбції: 1) прищепленням в умовах низького покриття поверхні (одиничний полімерний ланцюг адсорбується на поверхню, не зайняту будь-якими сусідніми полімерними щітками); 2) прищеплення в умовах високого покриття поверхні (одиничний полімерний ланцюг повинен дифундувати між сусідніми полімерними щітками, щоб зв'язатися з підкладкою). У першому випадку, збільшення кількості полімерних щіток призводить до

зростання кількості полярних груп НВП на підкладці, забезпечуючи можливість формування супрамолекулярних зв'язків між молекулами розчинника та модифікованою поверхнею. У другому випадку, за достатньої щільності упакування, перекриття сусідніх полімерних щіток ускладнює формування супрамолекулярних зв'язків між молекулами води та полімерними щітками, тому адгезія до підкладки знижується.

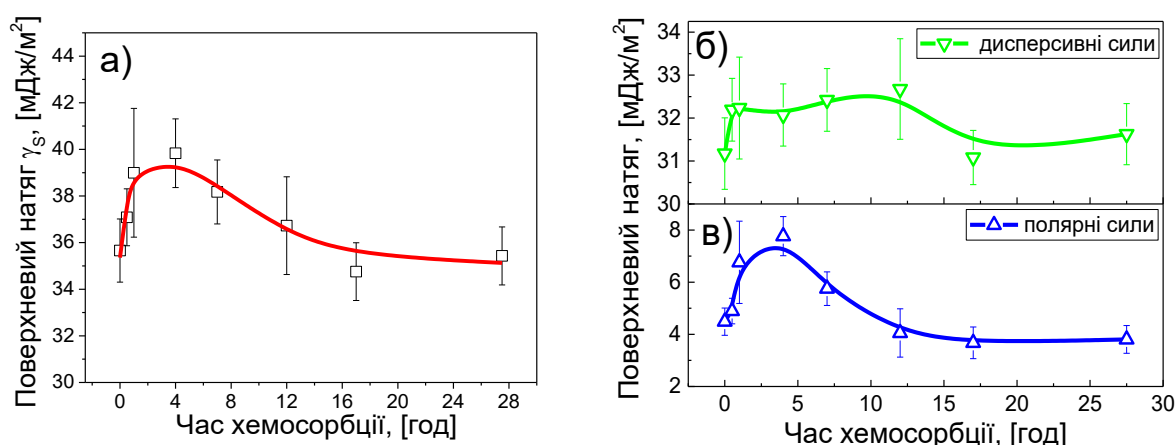


Рис. 3.7. Залежність поверхневого натягу підкладки модифікованої щітками ПВП-МП від часу їх хемосорбції: загальний поверхневий натяг (а); дисперсивна компонента поверхневого натягу (б); полярна компонента (в)

Варто додати, що кінцеві гідрофобні фрагменти МП, присутні в структурі полімерної щітки ПВП-МП, також роблять суттєвий внесок у гідрофобізацію поверхні. Зростання щільності упакування щіток ПВП-МП веде до збільшення поверхневої концентрації гідрофобних груп МП, створюючи стеричні перешкоди для формування супрамолекулярних зв'язків між полярними групами води та ланок НВП.

Нижче щільності упакування σ_{tr} , при якій щітки переходять від «грибоподібного» до стану «щітки помірної щільності», загальний поверхневий натяг підкладки зростає до 40 мДж/м² (рис. 3.7а), при чому суттєвий внесок у це

зростання полярні зв'язки (рис. 3.7в), які досягають максимального значення 8 мДж/м² протягом перших 4 год хемосорбції щіток ПВП-МП. Подальше зменшення полярної компоненти поверхневого натягу підтверджує гіпотезу про те, що доступ до полярних груп полімерних щіток погіршується, як за рахунок взаємного перекриття щіток, так і через зростання поверхневої концентрації гідрофобних фрагментів МП.

Схожими змочувальними властивостями володіють щітки ПВП-МП отримані за однакового часу хемосорбції, але при різних концентраціях використуваного полімерного розчину. Результати вимірювання крайових кутів змочування можна бачити на рисунку 3.8.

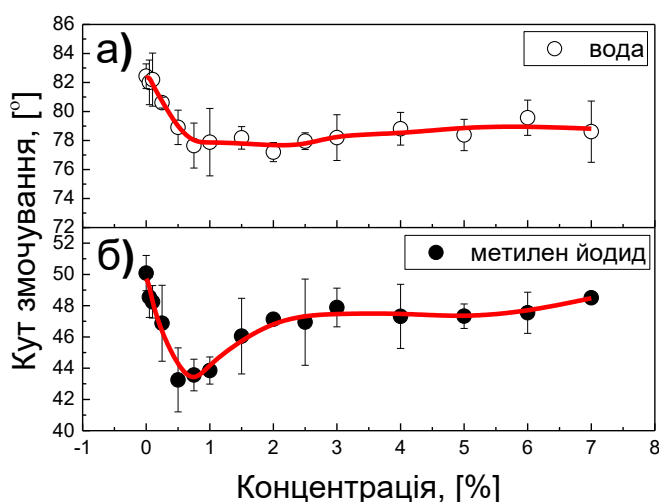


Рис. 3.8. Залежність крайового кута змочування для води (а) та метилена йодиду (б), як функція від концентрації полімерного розчину ПВП-МП, з якого формували дані полімерні щітки

Як у випадку формування щіток ПВП-МП за різного часу хемосорбції адгезивні властивості модифікованих підкладок строго залежать від висоти та щільності упакування щіток, сформованих при різній концентрації. Зменшення крайового кута змочування для води від 82° до 78° та для метилена йодиду від

50° до 43° спостерігається для концентрацій менших ніж C_1' . Як було проаналізовано раніше, при концентрації C_1' відбувається конформаційний перехід від «грибоподібного» стану до стану «щітки помірної щільності». При цій концентрації крива, що описує залежність крайового кута змочування для води, досягає певного плато, і при вищих концентраціях кут θ практично не змінюється (рис. 3.8а). На кривій залежності крайового кута змочування для метилен йодиду (рис. 3.8б) можна бачити дві характерні точки: одна із них спостерігається при концентрації C_1' , де кут θ досягає мінімального значення 43°, та інша точка поблизу 2-3%, де крива залежності для крайового кута змочування виходить на насичення. Очевидно, що концентрація перекриття C'^* , вище якої одиничні полімерні ланцюжки у розчині взаємодіють, є достатньою для формування однорідного шару щіток із високою щільністю упакування та ступенем покриття. При концентраціях вище C'^* ступінь покриття підкладки практично не змінюється, тому крайові кути змочування приймають стабільних значень. Поблизу концентрації C_1' полімерні ланцюжки у розчині ще поведуться як окремі глобули, які не перекриваються, проте відповідні щітки ПВП-МП уже взаємодіють, оскільки поверхнева їх концентрація дещо вища, при якій виникає характерна зміна змочувальних властивостей.

Варто відмітити, що вихід на плато залежності поверхневого натягу щіток від концентрації розчину ПВП-МП (рис. 3.9а) спостерігається при концентрації C'^* , і пов'язано це із полярними та дисперсивними силами, які при досягненні цієї концентрації виходять на насичення (рис. 3.9б, в).

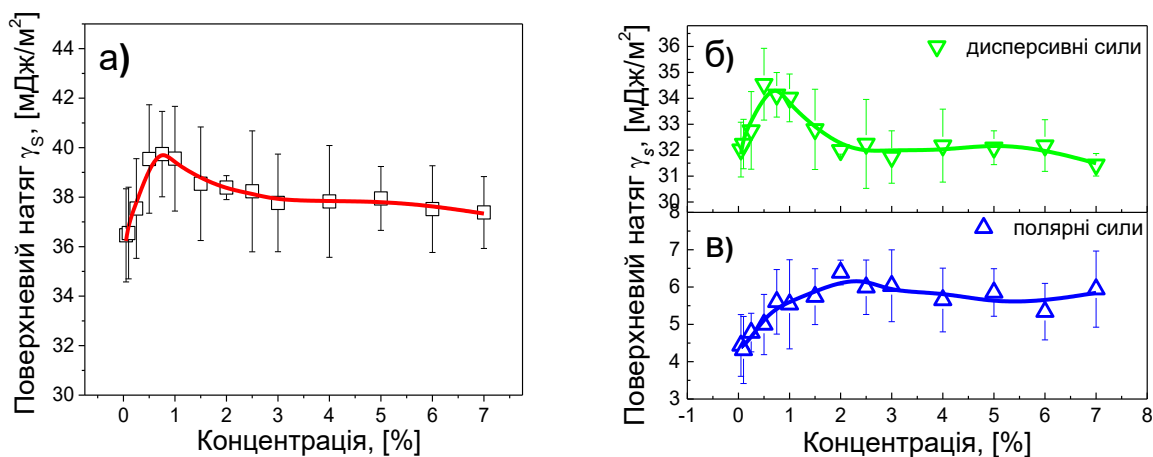


Рис. 3.9. Залежність поверхневого натягу (а) та його дисперсивної (б) і полярної (в) компонент від концентрації розчину, із якого формували полімерні щітки ПВП-МП

Для кривої залежності загального поверхневого натягу від концентрації характерним є максимум у точці C'_1 , що пов'язаний з внеском неполярних зв'язків. Таким чином, контролювати змочувальні властивості вдається при концентраціях полімерного розчину, нижчих концентрації перекриття полімерів C'^* , тоді як при вищих концентраціях, особливого контролю змочування від концентрації розчину не спостерігається.

Отже, змочувальні властивості модифікованих підкладок щітками ПВП-МП чітко підпорядковуються умовам синтезу, а саме часу хемосорбції та концентрації полімерного розчину, за рахунок формування щіток різної висоти та щільності упакування, що впливає на конформаційний стан щіток ПВП-МП.

3.3. Формування щіток диблок- та триблок-кополімерів, прищеплених зі скляної поверхні активованої щітками ПВП-МП

3.3.1. Висота та шорсткість щіток диблок- та триблок-кополімерів

Предметом поточного дослідження є формування багат шарових полімерних щіток з поверхні активованої щітками ПВП-МП. Висота плівок, шорсткість, топологія поверхні, змочувальні властивості розглядаються на кожному із етапів модифікації.

Спочатку, із 1%-го розчину в метанолі, протягом 26 год, були сформовані щітки ПВП-МП, так як ці умови є оптимальними, і забезпечують достатню ступінь покриття поверхні. Як мономері використано метил метакрилату (ММА), н-вініл пірролідон (НВП), диметиламіноетил метакрилату (ДМАЕМА) та карбокіетил акрилат (КЕА).

На першому етапі, було проведено модифікацію поверхні із застосуванням АПТЕС та привиття первинного шару щіток ПВП-МП. Адсорбований шар АПТЕС мав товщину 8 нм (див. таблицю 3.2), що більше типової товщини моношару АПТЕС (0,5-0,8 нм) [231]. Це означає, що плівка АПТЕС була багат шаровою. Щітки ПВП-МП сягали висоти 7,9 нм, що добре узгоджується з попередніми результатами, отриманими при дослідженні кінетики хемосорбції та концентраційної залежності їх формування. Прищеплення моношару щіток ПВП-МП до поверхні АПТЕСу, призвело до незначного збільшення шорсткості поверхні від 2,2 нм до 4 нм.

Таблиця 3.2. Характеристики плівок на різних етапах модифікації

| Етап модифікації | Назва зразка | Загальна товщина плівки, нм | Приріст товщини, нм | Шорсткість, нм | Показник заломлення |
|------------------|------------------|-----------------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| 1 | АПТЕС | 8 | | 2,2 | |
| 2 | ПВП-МП | 15,9 | 7,9 | 4 | 1,540 |
| 3 | ПВП-МП-графт-ПВП | 40,6 | 24,7 | 1,9 | 1,531 |

| | | | | | |
|---|---------------------------------|------|------|-----|-------|
| 3 | ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА | 61,3 | 45,4 | 0,5 | 1,522 |
| 3 | ПВП-МП-графт-ПММА-МП | 45,7 | 29,8 | 2 | 1,527 |
| 4 | ПВП-МП-графт-ПММА-МП-графт-ПКЕА | 58,9 | 13,2 | 1,9 | 1,519 |

Шар щіток ПВП-МП має показник заломлення 1,540, що дещо відрізняється від типового значення ПВП 1,55 [230], і свідчить про пористість сформованої плівки.

Після проведення поверхнево-ініційованої полімеризації, щітки ПВП-МП-графт-ПВП, ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА та ПВП-МП-графт-ПММА-МП сформували плівки висотою 24,7 нм, 45,4 нм та 29,8 нм, відповідно. Більша висота щіток ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА пояснюється вищою швидкістю полімеризації ПДМАЕМА за даних умов синтезу. Натомість, для щіток ПВП-МП-графт-ПММА-МП, додатковою причиною меншої товщини шару є присутність передавача ланцюга МП, який обриває зростаючі полімерні радикали.

Для ПВП-МП-графт-ПВП спостерігається зменшення показника заломлення до значення 1,531. Причиною може бути зростання пористості плівки, у зв'язку із тим, що лише частина кінцевих фрагментів МП в щітках ПВП-МП розклалися із утворенням радикалів, тобто ефективність ініціювання була невеликою. Схожа ситуація спостерігається для щіток ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА, для яких показник заломлення зменшився до 1,522, що близько до значення 1,517 [232]. В цьому випадку, стає зрозуміло, що щітки ПДМАЕМА завдяки вищій швидкості полімеризації мають вищу молекулярну масу та

щільність упакування, і достатньо добре покривають всю площу поверхні. Про формування однорідної та гладкої плівки також свідчить зменшення шорсткості від 4 до 0,5 нм. Натомість, для щіток ПВП-МП-графт-ПММА-МП, показник заломлення не наблизився до очікуваної величини 1,49 [233], і становив 1,527. Ймовірно, сформована плівка є гетерогенною, неоднорідною, ступінь покриття щітками ПММА невисокий.

Для всіх трьох вище згаданих зразків, загальна шорсткість поверхні зменшилася: з 4 нм до 2 нм для щіток ПВП-МП-графт-ПВП та ПВП-МП-графт-ПММА-МП, а для ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА до 0,5 нм, що вказує на тенденцію до згладжування плівки зі збільшенням довжини полімерного ланцюга.

Четвертий етап модифікації проводили на щітках ПВП-МП-графт-ПММА-МП, які завдяки фрагменту МП здатні до формування триблок-кополімеру. Третій шар на основі полімеру ПКЕА збільшив товщину плівки на 13,2 нм, тому загальна висота усієї трьохшарової щітки становила 58,9 нм. При цьому відбулося незначне зменшення показника заломлення від 1,527 до 1,519, що пов'язано зі зміною топології поверхні та пористості. Загалом можна стверджувати, що з кожним наступним шаром ефективність ініціювання падає, через зменшення поверхневої концентрації кінцевих фрагментів МП, які в результаті випадкових процесів обривання полімерного радикала, не можуть вбудуватися в структуру кожної щітки. З іншого боку, процес ініціювання полімеризації із поверхні пов'язаний із доступом до фрагментів МП, активністю їх розпаду, тому ефективність ініціювання падає.

3.3.2. Топологія поверхні щіток диблок- та триблок-кополімерів, отриманих на основі щіток ПВП-МП

Дослідження АСМ виявило поетапні зміни в топології поверхні для кожного зразка як для модифікованих за допомогою АПТЕС скляних

підкладок, так і для прищеплених реакційно-здатних щіток ПВП-МП, що використовувались для створення багатошарових щіток, і для всіх щіток, підготовлених поверхнево-ініційованою полімеризацією. Плівка АПТЕС демонструє згаджену топологію з незначною шорсткістю, величиною 2,2 нм (рис. 3.10а). Немає видимих скупчень або помітних неоднорідностей, що свідчить про те, що отриманий шар відповідає бажаному рівню якості. Аналіз розподілу висоти (рис. 3.11) показує, що крива досягає максимуму на 7,5 нм, що добре узгоджується з даними еліпсометрії (табл. 3.2).

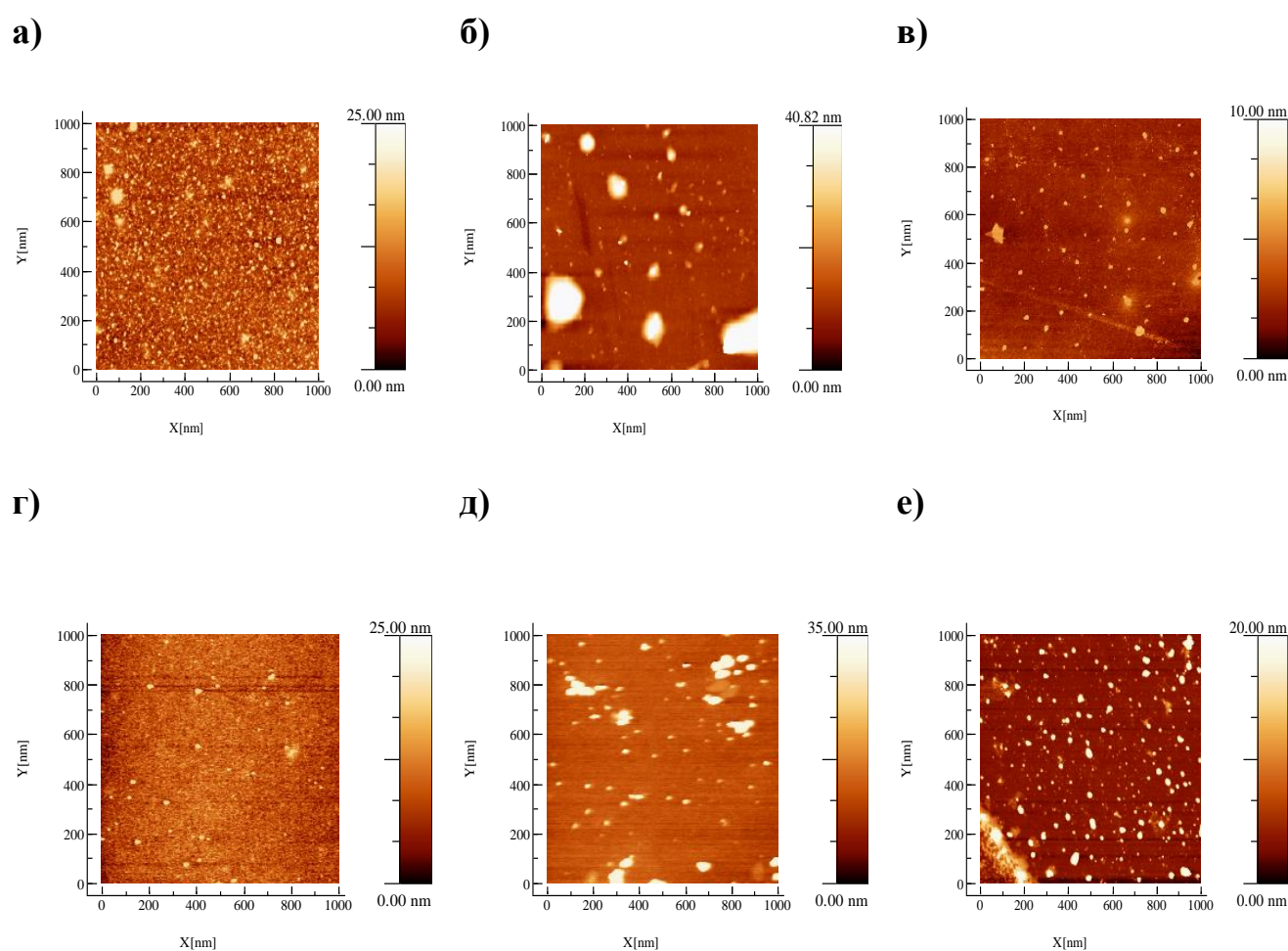


Рис. 3.10. Результати АСМ, отримані на різних етапах модифікації поверхні скла для: АПТЕС (а), ПВП-МП (б); ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА (в); ПВП-МП-графт-ПВП (г); ПВП-МП-графт-ПММА-МП (д); ПВП-МП-графт-ПММА-МП-ПКЕА (е)

Після формування щіток ПВП-МП шляхом «прищеплення до» поверхні, з'являються полідисперсні острівцеподібні кластери, хаотично розташовані по поверхні. Вони збереглися навіть після інтенсивного промивання у розчиннику, що свідчить про їхню стійкість. Після прищеплення щіток ПВП-МП на кривій розподілу висоти спостерігається зміна середнього її значення від 7,5 нм до 10,6 нм. Збільшення товщини шару на 3,1 нм узгоджується із типовими розмірами молекули ПВП-МП. Розрахована щільність упакування для щіток ПВП-МП висотою 3,1 становить 1 нм^{-2} .

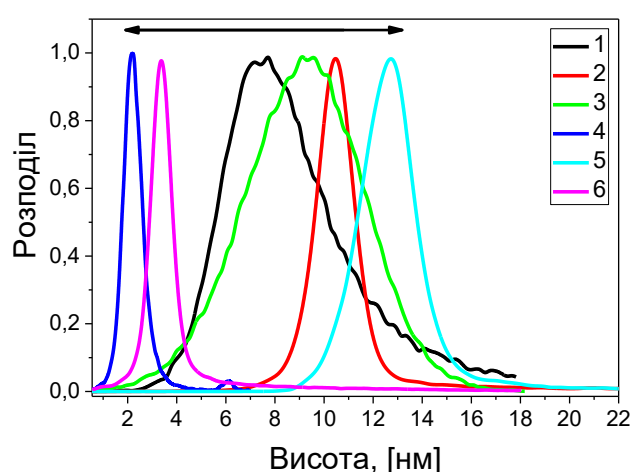


Рис. 3.11. Нормалізований розподіл висоти для щіток на різних етапах їх формування на склі, отриманий на основі аналізу АСМ: АПТЕС (1), ПВП-МП (2), ПВП-МП-графт-ПВП (3), ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА (4), ПВП-МП-графт-ПММА-МП (5), ПВП-МП-графт-ПММА-МП-графт-ПКЕА (6)

Після проведення поверхнево-ініційованої полімеризації на щітках ПВП-МП, спостерігаються видимі зміни у топології поверхні. Серед усіх зразків найодноріднішу та найгладшу поверхнею має шар щіток ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА (рис. 3.10в), які мали середню шорсткість величиною 0,5 нм. На певних ділянках поверхні спостерігаються острівцеподібні структури, причиною формування яких може бути вища щільність упакування щіток ПВП-МП на цих ділянках, отже і більша висота вирощених ланцюгів ПДМАЕМА.

Крива розподілу для щіток ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА має максимум близько 2,3 нм (рис. 3.11), що вказує на зменшення шорсткості.

Поверхня, покрита щітками ПВП-МП-графт-ПВП (рис. 3.10г), також має рівномірний рельєф, за винятком незначних острівцеподібних виступів, що здіймаються над поверхнею плівки на максимальну висоту 25 нм. Ширина кривої розподілу висоти для зразка більша, ніж для щіток ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА, а середня шорсткість становить 1,9 нм.

Прищеплення третього блоку ПКЕА на поверхні шару ПВП-МП-графт-ПММА-МП не призвело до жодних змін шорсткості. Однак спостерігається помітна зміна топології поверхні після модифікації (рис. 3.10д, е). Зростає загальна кількість острівків, які розподілені щільніше у порівнянні з попереднім шаром ПВП-МП-графт-ПММА-МП. Підтверджується, що ступінь покриття щітками ПВП-МП-графт-ПММА-МП був недостатнім для повного покриття поверхні, тому після прищеплення блоку ПКЕА, ймовірно утворюються не лише щітки триблок-кополімеру ПВП-МП-графт-ПММА-МП-графт-ПКЕА, але й ПВП-МП-графт-ПКЕА, одночасно щітки блок-кополімерів структури та змішані щітки.

Зміна поверхневого рельєфу після кожного етапу модифікації, в тому числі для щіток різної функціональної природи, свідчить про те, що запропонований у цій роботі метод синтезу дозволяє формувати багат шарові структури, а для досягнення шарів із строго контрольованою висотою, щільністю упакування та топологією поверхні, необхідним є підбір оптимальних умов синтезу для кожного окремого полімеру: вибір природи розчинника, температури синтезу, концентрації передавача ланцюга МП, часу формування щітки.

3.3.3. Змочувальні властивості диблок- та триблок-кополімерних щіток, отриманих на основі щіток ПВП-МП

Розроблений у дисертації метод синтезу щіток, дозволяє впливати на адгезією підкладки введенням гідрофільних або гідрофобних блоків у багатошарову структуру полімерних щіток. Отриманий шар АПТЕС на поверхні предметного скла мав значення 58° для крайового кута води (рис. 3.12а), що добре корелює з літературним значенням 57° [140]. Після прищеплення щіток ПВП-МП крайовий кут змочування водою і загальний поверхневий натяг змінилися з 58° до 67° , і з 50 мДж/м^2 до 37 мДж/м^2 , відповідно. Очевидно, причиною збільшення кута змочування є зменшення кількості гідрофільних поверхневих аміногруп, до яких щітка ПВП-МП ковалентно зв'язується, і додатково закриває доступ, через слабкі взаємодії між полімерним ланцюжком та активованою поверхнею. Досягнуте значення кута змочування 67° , непогано корелює із величиною 73° отриманою для щіток ПВП, сформованих подібним методом «прищеплення до» [234]. Зменшення поверхневого натягу після прив'язування щіток ПВП-МП відбувається за рахунок різкого зменшення дисперсивної складової (рис. 3.12б), тобто поява полімерних щіток на поверхні призводить до перерозподілу тимчасових диполів, з якими взаємодіє змочувальна рідина.

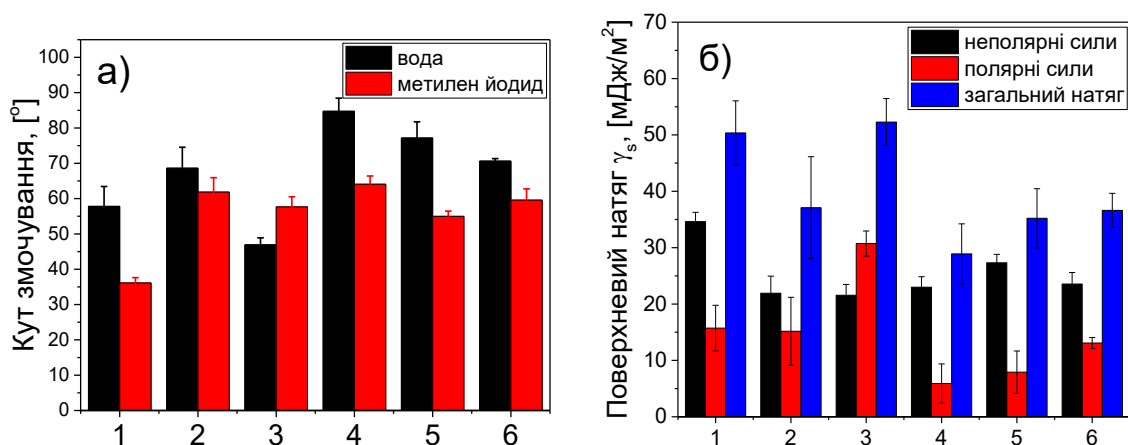


Рис. 3.12. Крайовий кут змочування (а) та поверхневий натяг із відповідною полярною та неполярною складовою (б) на модифікованих підкладках: АПТЕС (1), ПВП-МП (2), ПВП-МП-графт-ПВП (3), ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА (4), ПВП-МП-графт-ПММА-МП (5), ПВП-МП-графт-ПММА-МП-графт-ПКЕА (6)

Після проведення полімеризації із поверхні з уже прищепленими щітками ПВП-МП, чітко простежується зміна змочувальних властивостей, що залежить від природи обраного полімеру. Вирощування другого блоку ПВП щіток ПВП-МП-графт-ПВП, не внесло особливих змін у загальну хімічну структуру такого блок-кополімеру, лише збільшило його загальну молекулярну масу, але в свою чергу це дозволило суттєво зменшити крайовий кут змочування від 67° до 47° , демонструючи таким чином зв'язок між зростанням молекулярної маси щітки та покращенням гідрофільності поверхні. Поверхневий натяг покриття зріс до 52 мДж/м^2 за рахунок збільшення полярної складової з 15 до 31 мДж/м^2 (рис. 3.12б), що свідчить про збільшення кількості полярних груп ПВП на поверхні підкладки.

Натомість для щіток ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА та ПВП-МП-графт-ПММА-МП кут змочування зростає до 85° та 77° , відповідно. Цікаво, що щітки ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА є більш гідрофобними, ніж ПВП-МП-графт-ПММА-МП, хоча ПДМАЕМА є відомим водорозчинним полімером [235]. Очевидно, що щітки ПДМАЕМА, завдяки високій щільності їх упакування, і, відповідно, високій ступені покриття поверхні, взаємодіють між ближніми сусідніми молекулами, що утруднює зміну їх конформації під впливом води, таким чином, полярні групи залишаються недоступними для утворення водневих зв'язків, що робить значний внесок у гідрофобну поведінку поверхні. Щітки ПВП-МП-графт-ПММА-МП мають дещо вищий крайовий кут змочування 77° , ніж типова величина 68° , яка зустрічається в літературі для цього полімеру [236]. Причиною є неоднорідність плівки, про що свідчили результати АСМ та еліпсометрії, а також присутність гідрофобних фрагментів МП в структурі щітки. Обидва зразки ПВП-МП-графт-ПДМАЕМА та ПВП-МП-графт-ПММА-МП, показали найменші значення загального поверхневого натягу з поміж досліджуваних щіток, і становили $28,9 \text{ мДж/м}^2$ та $35,2 \text{ мДж/м}^2$,

відповідно, що пов'язано із малим вкладом полярної компоненти поверхневого натягу, а отже браком полярних груп для взаємодії з водою.

Отримання останнього блоку ПКЕА на щітках ПВП-МП-графт-ПММА-МП призвело до зменшення кута змочування від 77° до 71° , тим самим підтверджуючи наявність гідрофільного блоку ПКЕА. Загальний поверхневий натяг майже не змінився, досягнувши значення $36,6 \text{ мДж/м}^2$, проте відбувся перерозподіл його компонент: полярна складова зросла, а дисперсійна зменшилась, вказуючи на зростання концентрації карбоксильних груп блоку ПКЕА на поверхні підкладки.

3.4. Особливості модифікації поверхні щітками кополімеру ПВП-ВЕР-ГМА

На відміну від ПВП-МП телехелатної структури, ПВП-ВЕР-ГМА є полімером із вищим вмістом реакційно-здатних фрагментів, за рахунок розташування якірних та радикало-утворюючих функціональних груп вздовж основного ланцюга. З одного боку, така хімічна структура полімеру дозволяє підвищити ймовірність прищеплення до активованої підкладки, і відповідно збільшити ступінь покриття, у порівнянні зі щітками ПВП-МП за однакових умов та часу хемосорбції. Водночас наявність ВЕР в структурі ПВП-ВЕР-ГМА дозволяє формувати щітки з поверхні, які матимуть вищу щільність упаковки та товщину сформованого полімерного шару.

З'ясування та встановлення закономірностей формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА в залежності від часу хемосорбції, концентрації полімерного розчину, а також вивчення кінетики формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА, отриманих поверхнево-ініційованою полімеризацією, та вплив концентрації передавача МП на формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА-МП представлено нижче.

3.4.1. Властивості реакційно-здатного ПВП-ВЕР-ГМА у розчині

У таблиці 3.3 наведено результати визначення молекулярних параметрів ПВП-ВЕР-ГМА, важливих при одержанні їх щіток. Бачимо, що ПВП-ВЕР-ГМА, подібно до ПВП-МП, відноситься до класу олігомерів, завдяки відносно невеликій молекулярній масі 3500 Да, та низькому ступеню полімеризації $N=31$. Загалом, на основі даних про хімічний склад [202] та молекулярну масу встановлено, що даний полімер містить приблизно 26 повторюваних ланок ПВП, 3 ланки ГМА, та 2 ланки ВЕР.

Таблиця 3.3. Колоїдні та молекулярні характеристики ПВП-ВЕР-ГМА

| Речовина | M_w , Да | R_g , нм | R_g^* , нм | R_F , нм | N | L , нм | a , нм | C' , г/дл |
|-----------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|-----|-------------|-------------|----------------|
| ПВП-ВЕР- ГМА | 3500 | 3,9 | 3,8 | 3,8 | 31 | 16,1 | 0,52 | 2,5 |

R_g - радіус гірації, визначений методом статичного світлорозсіяння (додаток Г);

R_g^* - радіус гірації, розрахований із концентрації перекриття, за формулою (2.5);

R_F - радіус Флорі полімеру, розрахований за класичною формулою [237].

З таблиці видно, що після формування шару щіток на поверхні підкладки, товщина шару не повинна перевищувати значення контурної довжини молекули.

На рисунку 3.13, наведені експериментальні дані вимірювання приведеної в'язкості від концентрації розчину ПВП-ВЕР-ГМА в н-пропанолі. При

досягненні концентрації розчину $C' = 2,5$ г/дл, лінійна залежність приведеної в'язкості від концентрації різко змінюється, що пов'язано із початком активних міжмолекулярних взаємодій, і свідчить про досягнення концентрації перекриття.

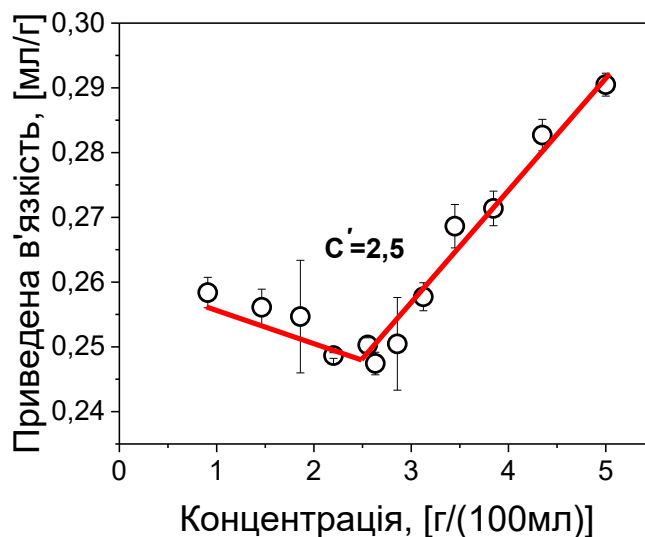


Рис. 3.13. Залежність приведеної в'язкості розчину ПВП-ВЕР-ГМА в n-пропанолі від його концентрації

Варто відзначити, що для ПВП-ВЕР-ГМА спостерігається високе значення C' , причиною чого є низька молекулярна маса обраного полімеру.

3.4.2. Кінетика формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА

У зв'язку із особливістю хімічної структури ПВП-ВЕР-ГМА, після прищеплення окремих полімерних ланцюжків до поверхні попередньо активованої підкладки, виникають певні обмеження на зміну конформації такої щітки. Оскільки епоксидні групи ГМА розташовуються випадковим чином вздовж основного полімерного ланцюга, сформована полімерна щітка має декілька якірних точок, які ковалентно зв'язані з підкладкою, що веде до переважного латерального напрямку розташування молекули на поверхні. В

такій ситуації, видовження полімерної щітки в перпендикулярному напрямку, і висота фінального шару, будуть значно меншими, а формування плівки із товщиною близькою до контурної довжини молекули буде практично неможливим. Тому, незважаючи на гігроскопічні властивості ПВП-ВЕП-ГМА, подібно до ПВП-МП, ступінь набрякання шару з отриманих щіток повинен бути нижчим.

На рис. 3.14а, б наведені результати еліпсометрії для щіток ПВП-ВЕП-ГМА, що були сформовані за різного часу реакції між полімером та підкладкою скла, та за однакової концентрації полімерного розчину 1% (нижче концентрації перекриття).

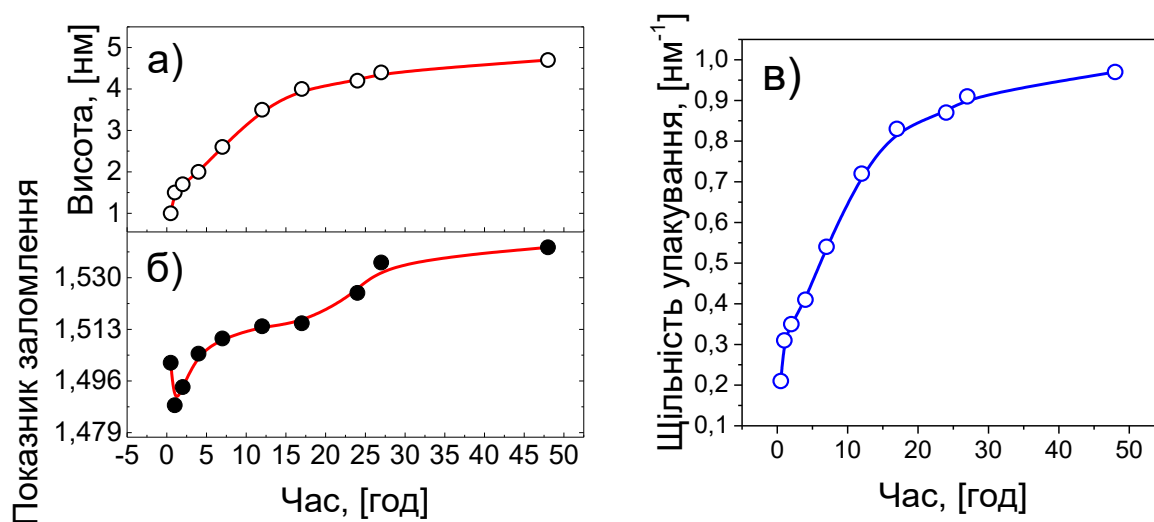


Рис. 3.14. Кінетична залежність формування щіток ПВП-ВЕП-ГМА з 1%-го розчину *n*-пропанолу: висота щіток (а), показник заломлення плівки (б), розрахована щільність упакування (в)

За різного часу модифікації, щітки ПВП-ВЕП-ГМА мають різну висоту, щільність упакування, та показник заломлення (рис. 3.14). За довший час реакції між молекулами ПВП-ВЕП-ГМА та підкладкою формуються щітки вищої висоти та щільності упакування, досягаючи максимального значення 4,5

нм та $0,97 \text{ нм}^{-1}$, для висоти та щільності упакування, відповідно. Вихід обох кінетичних залежностей на умовне насичення настає після 17 год реакції. Знаючи, що ступінь полімеризації N для ПВП-ВЕР-ГМА становить 31 повторюваний блок, за формулою (2.15) отримуємо, що радіус гірації R'_g , для щітки в згорнутому стані становить 1,2 нм, тобто перехід від «грибоподібної» конформації до «щітки помірної щільності» очікується при досягненні висоти плівки більшої, ніж $h = 2R'_g = 2,4 \text{ нм}$. Щітки з висотою вище 2,4 нм досягаються за часу хемосорбції 7 год, тому можна стверджувати, що вихід кривої залежності висоти ПВП-ВЕР-ГМА від часу модифікації на насичення, пов'язане із переходом до стану «щітки помірної щільності». Хоча теорія передбачає, що критична щільність упакування, пов'язана із переходом між двома конформаційними станами, відбувається при $\Sigma = \sigma_{ir} \pi R_g^2 > 1$, тобто при $\sigma_{ir} = 0,23 \text{ нм}^{-1}$, експериментально характерна зміна відносно лінійної залежності щільності упакування від часу спостерігається при $0,83 \text{ нм}^{-1}$ (рис. 3.14в). Така розбіжність може виникати через ряд причин, серед яких основними є недостатня точність вимірювання висоти щіток, полідисперсність молекул, шорсткість або локальна неоднорідність плівок, в тому числі попереднього шару АПТЕС, що призводить до переоціненого значення середньої висоти щіток, і відповідно, некоректного розрахунку їх щільності упакування.

Загалом, максимальна щільність упакування для ПВП-ВЕР-ГМА була досягнута за час реакції 48 год, і становила $0,97 \text{ нм}^{-1}$. Параметр видовження таких щіток, означений як відношення реальної їх висоти до $2R'_g$ [238], становить $r=1,9$, тоді як загальна висота щіток сягає лише $\approx 1/3$ від максимального теоретичного значення, яке задає контурна довжина ланцюга ПВП-ВЕР-ГМА. Ці результати вкотре підтверджують висновок про перебування щіток ПВП-ВЕР-ГМА у стані помірної щільності.

Формування щіток зі збільшенням їх товщини супроводжується зростанням показника заломлення, значення якого прямує до характерного для

ПВП – 1,55. Максимально близький до типового значення, а саме 1,54, показник заломлення отриманий для щіток ПВП-ВЕР-ГМА висотою 4,5 нм, за час модифікації 48 год. Це означає, що такого часу є достатньо, щоб сформована плівка практично повністю покрила поверхню підкладки.

3.4.3. Залежність формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА від концентрації полімерного розчину

Оскільки зростання взаємодії між сусідніми полімерними молекулами, впливає як на дифузію до поверхні підкладки, так і на процес прищеплення щіток, були вибрані такі концентрації для розчину ПВП-ВЕР-ГМА, що вище і нижче C' , щоб дослідити властивості щіток, сформованих з розбавленого та напіврозбавленого розчинів. Результати вимірювання еліпсометрії, а також розрахована щільність упакування для щіток ПВП-ВЕР-ГМА, представлені на рис. 3.15.

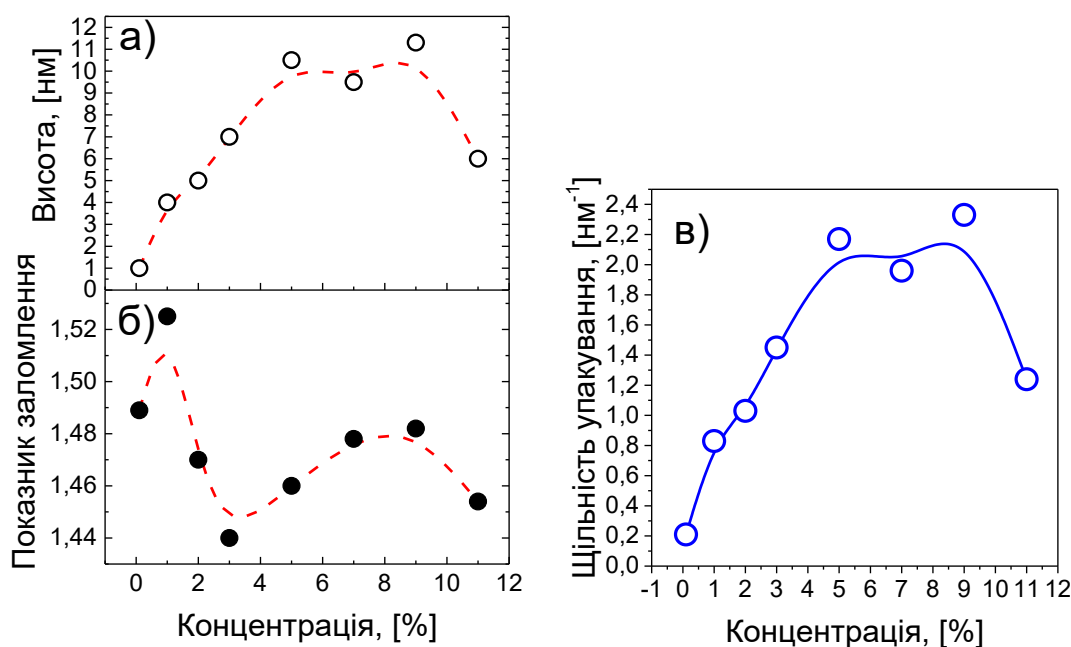


Рис. 3.15. Висота (а), показник заломлення (б) та щільність упакування (в), для щіток ПВП-ВЕР-ГМА, сформованих із полімерних розчинів різної концентрації

Як і у випадку із кінетичною залежністю, висота плівки зростає зі зростанням концентрації розчину ПВП-ВЕР-ГМА, за винятком останнього вимірюваного зразка, модифікованого з 11%-го розчину. На рисунку 3.15а бачимо, що максимальне значення висоти щіток ПВП-ВЕР-ГМА досягає 11,3 нм, що відповідає щільності упакування $2,3 \text{ нм}^{-2}$. Спостерігається вихід на насичення кривої залежності висоти щіток від концентрації полімерного розчину у межах 5-9%. Раніше встановлено, що для щіток отриманих із 1%-го розчину ПВП-ВЕР-ГМА достатньо 7-17 год для переходу у режим «щітки помірної щільності», тому, вихід на насичення кривої на рис. 3.15а, скоріш за все пов'язаний із наступним критичним переходом до конформації «густої щітки». Про це свідчить і висока щільність упакування, у межах $1,9-2,3 \text{ нм}^{-1}$, та висота щіток, яка перевищує $1/2$ від контурної довжини L молекули ПВП-ВЕР-ГМА, що становить приблизно 16 нм.

Показник заломлення отриманих плівок становить 1,44-1,525. Поведінка залежності показника заломлення щіток ПВП-ВЕР-ГМА від концентрації вказує на критичну зміну властивостей щіток при концентрації близькій та вище C' . Зростання показника заломлення в діапазоні від 3% до 9% супроводжується зростанням висоти щіток і свідчить про збільшення їх щільності упакування. Зменшення показника заломлення від 1,47 до 1,44, при збільшенні концентрації від 1% до 2%, з більшою вірогідністю пов'язано із перебудовою топології поверхні, ніж із пористістю щіток, оскільки щітки перебувають в конформації «помірної щільності».

3.4.4. Змочувальні властивості щіток ПВП-ВЕР-ГМА

Модифікація підкладок щітками ПВП-ВЕР-ГМА впливає на змочувальні властивості поверхні (рис. 3.16). Протягом перших 2-ох годин спостерігається зростання крайового кута змочування, для води від 75° до $77-78^\circ$, та для

метилен йодиду від 45° до 49° , що свідчить про активне прищеплення щіток до поверхні покритої шаром АПТЕС. Бачимо, що крайовий кут змочування крапель обох речовин сягає максимального значення, коли час модифікації становить 17 год. За цей час загальний поверхневий натяг набуває мінімального значення $35,5 \text{ мДж/м}^2$, при чому за рахунок зменшення неполярної складової, тоді як полярна його складова практично не змінюється.

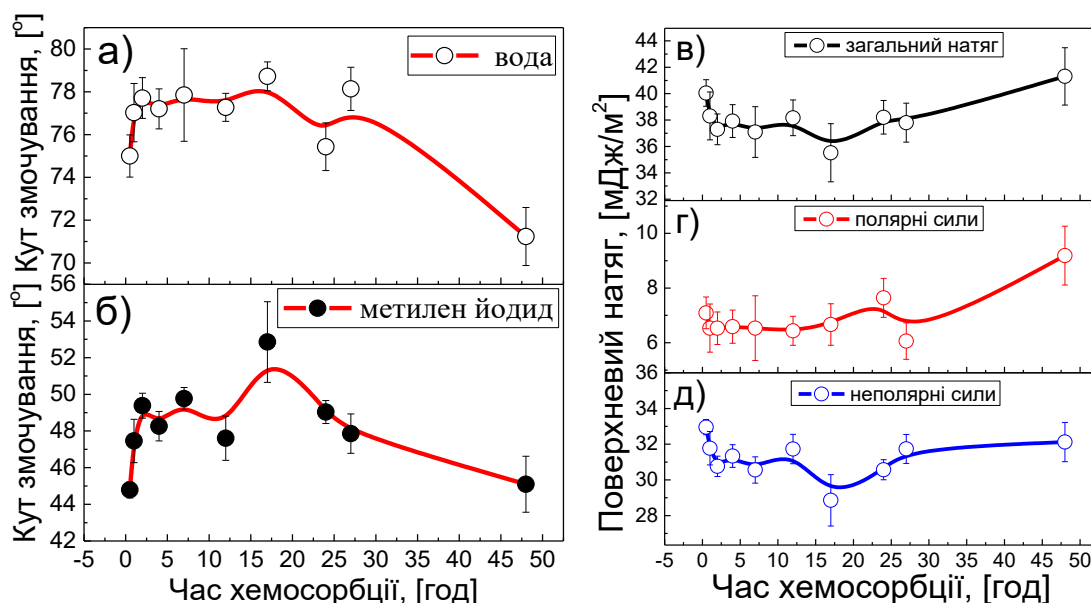


Рис. 3.16. Залежність крайових кутів змочування для води (а) та метилен йодиду (б), для модифікованих скляних підкладок щітками ПВП-ВВП-ГМА від часу їх формування. Поверхневий натяг (в) та його полярна (г) і неполярна (д) компоненти, як функція від часу формування щіток

Після 17 год модифікації поверхні спостерігається чітка тенденція до гідрофілізації поверхні (рис. 3.16а), що також супроводжується зменшенням крайового кута змочування для метилен йодиду. Як бачимо, зростання внеску полярних та неполярних зв'язків на поверхні підкладки, за часу модифікації від 17 год, призводить до загального поверхневого натягу (рис. 3.16в, г, д). Це свідчить про збільшення кількості постійних та індукованих диполів на

поверхні, що відображає збільшення кількості та щільності упакування щіток ПВП-ВЕР-ГМА. Загалом ці дані корелюють із результатами дослідження висоти щіток ПВП-ВЕР-ГМА, і є додатковим підтвердження критичної зміни властивостей поверхні при переході щіток від одного конформаційного стану до іншого.

Підтвердження існування певних критичних точок, при досягненні яких, топологія поверхні змінюється, зі збільшенням часу хемосорбції, можна простежити на рисунку 3.17. В даному випадку, усі модифіковані зразки помістили на 30 хв у метанол, та просушили при 40°C протягом 3-ох годин. Така процедура мала на меті визначити, яким чином висушування після хорошого розчинника іншої хімічної природи (попередньо використовували дистильовану воду), впливатиме на топологію поверхні модифікованих зразків, та їх відповідні змочувальні властивості.

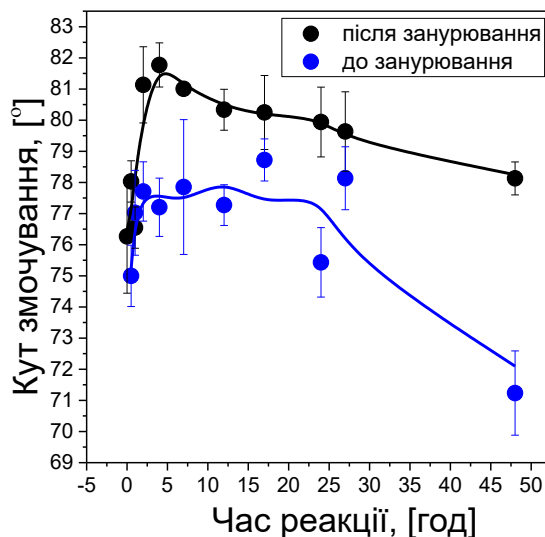


Рис. 3.17. Крайовий кут змочування водою на поверхні підкладок з прищепленими щітками ПВП-ВЕР-ГМА, що були сформовані за різного часу хемосорбції. Синім кольором позначено залежність крайового кута змочування до процедури занурювання в метанол та висушування, чорним – після згаданої процедури

Видно (рис. 3.17), що зміна топології поверхні під впливом метанолу суттєво впливає на кінцеві змочувальні властивості щіток ПВП-ВЕР-ГМА. Після висушування модифіковані зразки є більш гідрофобними, а поведінки обох кривих залежностей кута змочування від часу відрізняються до та після проведення вищеописаної процедури. Швидше за все, підвищення гідрофобності поверхні спричинене двома факторами, перший з яких пов'язаний зі зміною рельєфу поверхні, а другий із додатковим осушуванням щіток ПВП-ВЕР-ГМА від адсорбованих та утримуваних молекул води під впливом леткого метанолу. В обох випадках спостерігається зростання крайового кута змочування на початковому етапі модифікації до 5 годин реакції, і свідчить про активне прищеплення щіток до поверхні. Розходження поведінки кривих настає у межах від 5 год до 27 год модифікації. Спільне для обох залежностей, зменшення кута змочування зі зростанням часу модифікації, настає лише після 27 год реакції.

Беручи до уваги ці результати, а також дослідження еліпсометрії, (див. п. 0), можна зробити висновки, що процес переходу щітки ПВП-ВЕР-ГМА з «грибоподібного» стану до «щітки помірної щільності», триває поступово, і розпочинається приблизно після 5 год реакції з підкладкою, як раніше подібне спостерігалось для щіток ПВП-МП. З іншого боку щітки ПВП-ВЕР-ГМА здатні перебудовуватися під зовнішнім впливом, що відображається на змочувальних властивостях підкладок. Загалом подальше прищеплення щіток ПВП-ВЕР-ГМА після досягнення певної критичної щільності упакування $\approx 0,5-0,6 \text{ нм}^{-2}$, веде до поступової гідрофілізації поверхні, так як блоки ПВП добре взаємодіють із полярними молекулами води.

Формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА із розчинів різної концентрації також відображається на змочувальних властивостях підкладок, як і в ситуації з кінетичною залежністю. Відбувається зменшення крайового кута змочування водою (рис. 3.18а) для поверхні модифікованої щітками ПВП-ВЕР-ГМА, що

були сформовані за однакового часу хемосорбції, але за різної концентрації використаного полімерного розчину. Тоді як кут змочування водою зменшується від 76° до 63° , для неполярної речовини (метилен йодиду) спостерігається його зростання від 42° до 49° (рис. 3.18б). Очевидно, що підвищення гідрофільності модифікованої поверхні пов'язано зі збільшенням щільності упакування щіток ПВП-ВЕР-ГМА, та корелює зі зростанням висоти плівки.

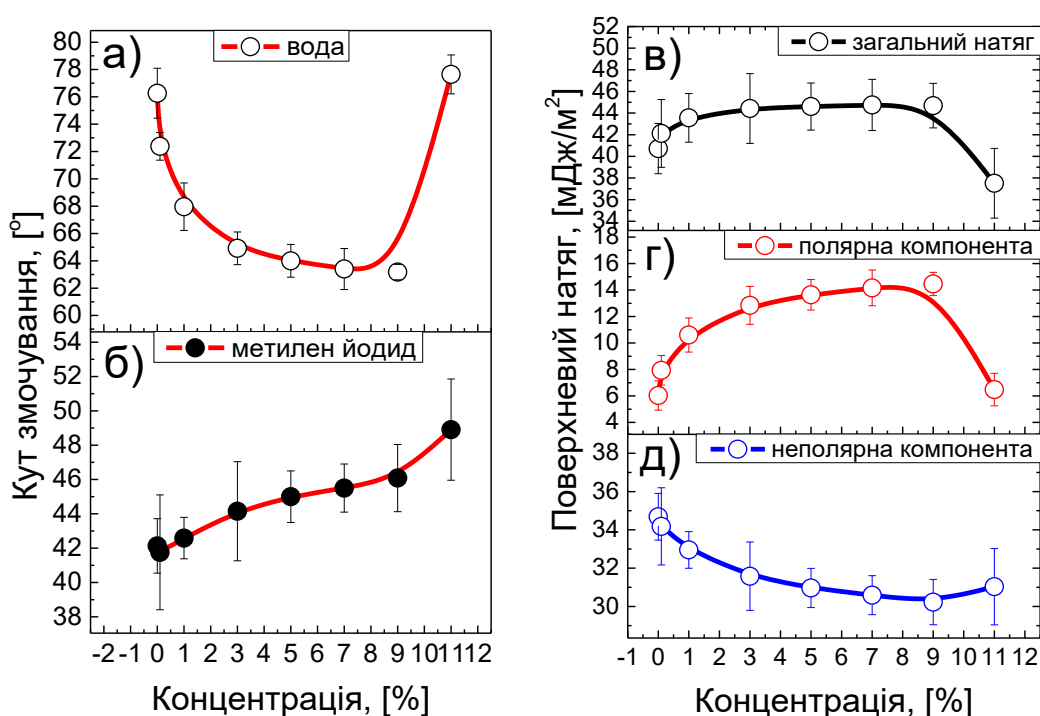


Рис. 3.18. Крайові кути змочування водою (а) та метилен йодидом (б), щіток ПВП-ВЕР-ГМА, сформованих із розчинів різної концентрації. Загальний поверхневий натяг (в) підкладок та його полярна (г) і неполярна (д) складові

На рисунку 3.18в, спостерігається вихід на насичення кривої залежності повного поверхневого натягу від концентрації. Вихід на плато спостерігається при концентрації близькій до 3%, яка є точкою переходу від розбавленого до напіврозбавленого розчину. Раніше було встановлено, що щітки ПВП-ВЕР-ГМА отримані з розчинів концентрації 5-9%, перебувають у конформаційному

стані «густої щітки». Бачимо, що обидві компоненти поверхневого натягу (полярна та неполярна), практично виходять на насичення при цих концентраціях, що підтверджує гіпотезу про повне покриття поверхні щітками ПВП-ВЕР-ГМА, отриманих за даних умов.

3.5. Отримання щіток ПЕГМА та ПЕГМА-МП з поверхні модифікованої щітками ПВП-ВЕР-ГМА

3.5.1. Кінетична залежність формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА. Вплив вмісту передавача ланцюга МП на висоту шару

Як згадувалося у розділі 3.1, використання реакційно-здатних полімерів дає змогу не лише забезпечувати високу ефективність прищеплення до поверхні підкладки скла, але й створювати багатошарові полімерні щітки зі складною молекулярною архітектурою. Радикало-утворюючі фрагменти ВЕР, що містяться в структурі ПВП-ВЕР-ГМА, дозволяють проводити полімеризацію, що ініційована безпосередньо із функціональної поверхні. Змінюючи умови полімеризації, а саме температуру, час реакції, концентрацію мономерної суміші, розчинник, або вміст передавача ланцюга, є можливість регулювати висоту отриманих багатошарових щіток. В даному випадку, як модель дослідження, було вибрано щітки ПЕГМА.

Перед отриманням щіток ПЕГМА попередньо підкладки скла модифікували щітками ПВП-ВЕР-ГМА, що мали висоту 4,5 нм та щільність упакування $0,93 \text{ нм}^{-2}$.

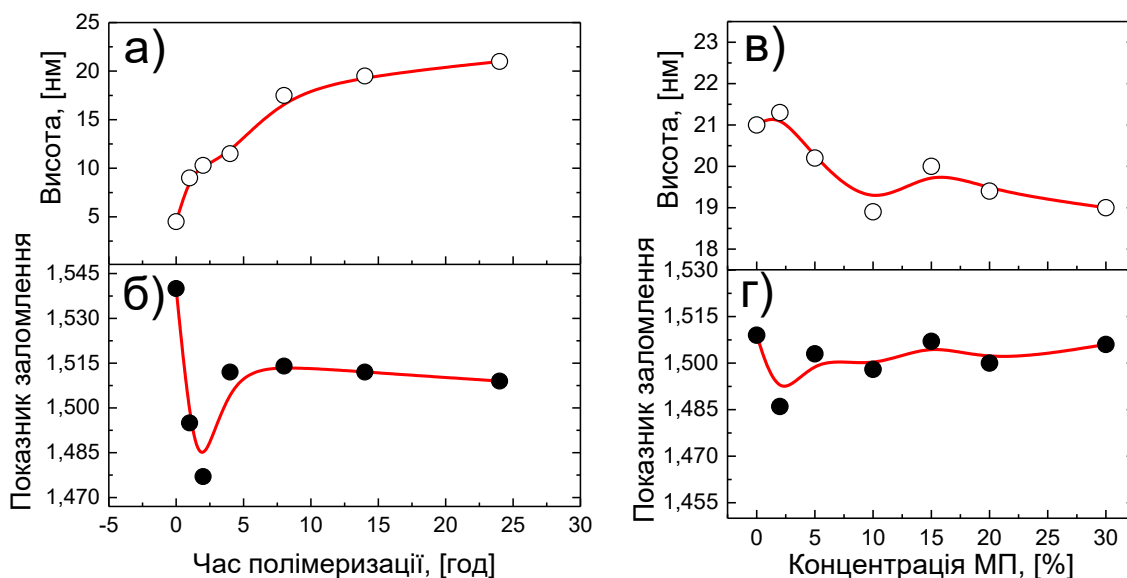


Рис. 3.19. Залежність висоти (а) плівки та показника заломлення (б) від часу полімеризації ПЕГМА, ініційованої з поверхні підкладки скла, що модифікована реакційно-здатними щітками ПВП-ВЕП-ГМА. Залежність висоти (в) та показника заломлення (г) щіток ПВП-ВЕП-ГМА-графт-ПЕГМА-МП від вмісту передавача ланцюга МП у реакційній суміші

Залежність висоти сформованої плівки ПВП-ВЕП-ГМА-графт-ПЕГМА від часу полімеризації щіток ПЕГМА, можна бачити на рисунку 3.19а. Спостерігається, що зі збільшенням часу реакції, висота щіток зростає, і за 24 год полімеризації, досягає 20 нм. При цьому, після 5 год реакції показник заломлення щіток практично перестає змінюватися (рис. 3.19б) і становить 1,510. Очевидно, що 5 год достатньо для повного покриття поверхні, тобто щітки ПЕГМА змінюють напрямок росту із латерального на перпендикулярний до поверхні, після чого щільність упакування практично не змінюється, проте висота шару продовжує зростати, за рахунок збільшення молекулярної маси щіток.

На рисунку 3.19в є залежність висоти шару ПВП-ВЕП-ГМА-графт-ПЕГМА-МП від концентрації передавача ланцюга МП, присутнього в реакційній суміші, за однакового часу полімеризації 24 год для усіх зразків.

Спостерігається, що збільшення вмісту передавача МП веде до незначного скорочення висоти щіток ПЕГМА-МП від 21 до 19 нм. Очевидно, що для кращого контролю над висотою щіток, необхідно збільшувати концентрацію реагентів суміші. Показник заломлення щіток ПЕГМА-МП майже не залежить від концентрації МП, і є близьким до того, що отриманий для щіток ПЕГМА без кінцевого фрагмента МП.

Загалом підбір часу полімеризації, є ефективнішим способом для регулювання висоти щіток, ніж зміна концентрації МП в реакційній суміші.

3.5.2. Топологія поверхні вкритої щітками ПВП-ВЕП-ГМА-графт-ПЕГМА

На рисунку 3.20, наведені зображення для підкладки скла вкритої шаром АПТЕС, ПВП-ВЕП-ГМА, та щіток ПВП-ВЕП-ГМА-графт-ПЕГМА.

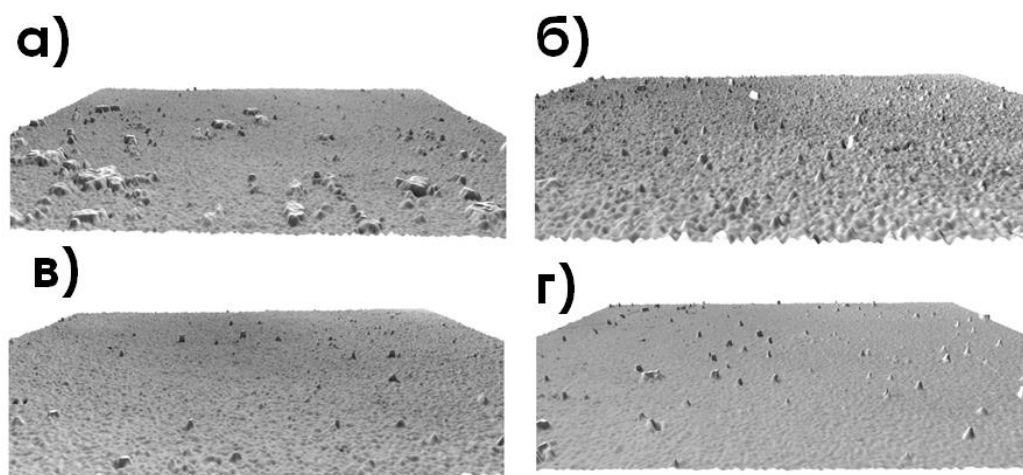


Рис. 3.20. Топологія поверхні підкладок на різних етапах модифікації: АПТЕС (а), щітки ПВП-ВЕП-ГМА (б), щітки ПЕГМА вироцнені з поверхні ПВП-ВЕП-ГМА протягом 4 год полімеризації (в), щітки ПЕГМА сформовані за 14 год полімеризації (г)

Перш за все, топологія поверхні до та після модифікації щітками ПВП-ВЕР-ГМА та ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА відрізняється шорсткістю та гладкістю поверхні плівки від шару АПТЕС (рис. 3.20а). Після прищеплення першого шару щіток ПВП-ВЕР-ГМА, рельєф поверхні стає менш гладким (рис. 3.20б) порівняно з попереднім шаром АПТЕСу, хоча загальна шорсткість зменшується до 0,2 нм (була 0,46 нм (табл. 3.4). Зменшення шорсткості поверхні пов'язано зі зменшенням перепаду між мінімальним та максимальним значенням відхилень від середньої висоти, а не з кількістю цих флуктуацій, тому візуально рельєф поверхні виглядає достатньо шорстким.

Таблиця 3.4. Шорсткість щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА за різного часу полімеризації з поверхні скляної підкладки

| Етап модифікації | Час полімеризації, год | Шорсткість поверхні, нм |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| АПТЕС | - | 0,46 |
| ПВП-ВЕР-ГМА | - | 0,20 |
| ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА | 1 | 0,22 |
| | 2 | 0,20 |
| | 4 | 0,18 |
| | 8 | 0,2 |
| | 14 | 0,5 |
| | 24 | 0,34 |

Формування плівки ПЕГМА на поверхні щіток ПВП-ВЕР-ГМА призводить до незначного згладжування (рис. 3.20в). Після 14 год поверхнево-ініційованої полімеризації (рис. 3.20г) помітні суттєві зміни топології поверхні, а також величина шорсткості збільшується до 0,5 нм. Плівка висотою 19,5 нм має гладку текстуру, рівномірний профіль, з невеликою кількістю виступів над площиною поверхні, які, очевидно, утворюються під час висушування щіток.

Результати профілометрії вказують на те, що щітки ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА формують якісну плівку з високою щільністю упакування ланцюгів ПЕГМА, та незначною полідисперсністю.

3.5.3. Змочувальні властивості щіток ПЕГМА та ПЕГМА-МП отриманих на основі ПВП-ВЕР-ГМА

Змочувальні властивості модифікованої підкладки щітками ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА та ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА-МП суттєво залежать від товщини сформованої плівки. На рисунку 3.21а, б, збільшення висоти щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА призводить до незначного зростання крайових кутів змочування для води від 63° до 67° , для метилен йодиду від 37° до 42° , протягом перших 5 год формування щіток ПЕГМА. Зважаючи на те, що максимальна висота, яку досягають щітки за цей час, становить близько 10 нм, а крива залежності показника заломлення від часу (рис. 3.19б) вказує на те, що плівка лише формується, стає очевидним, що протягом перших 5 год полімеризації ріст щіток ПЕГМА відбувається вздовж поверхні підкладки, і взаємодія між полярними групами ПЕГМА та ПВП заставляє більш гідрофобні частини молекули ПЕГМА орієнтуватися назовні, що призводить до зростання крайового кута змочування. Про зменшення кількості полярних груп, що можуть взаємодіяти із змочуваною речовиною, свідчить також зменшення полярної компоненти поверхневого натягу (рис. 3.21г).

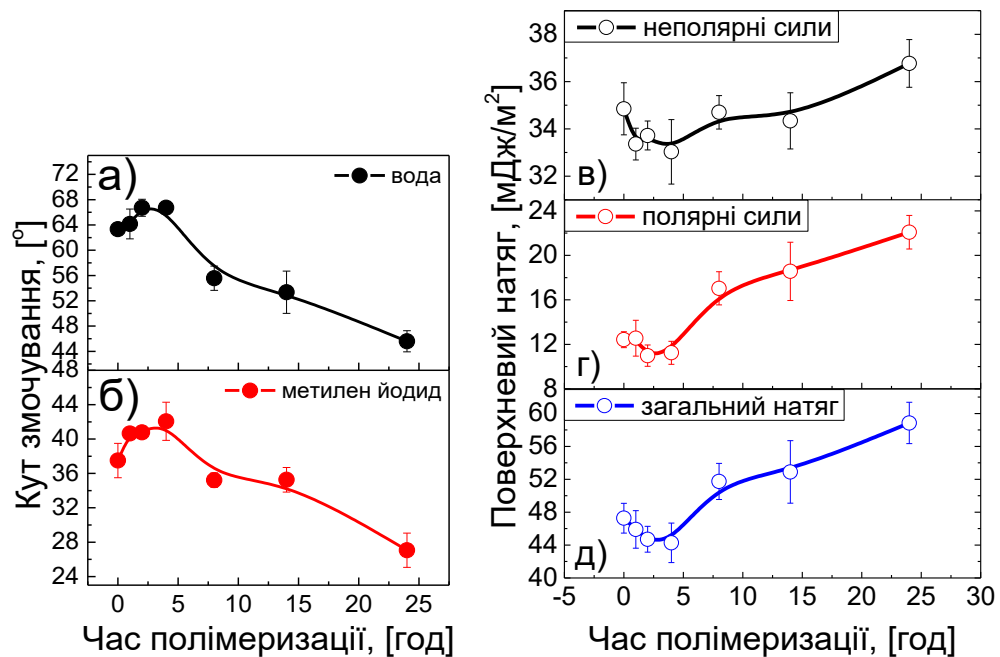


Рис. 3.21. Залежність крайового кута змочування: водою (а) та метилен йодидом (б), від часу полімеризації щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА. Залежність поверхневого натягу підкладки від часу полімеризації щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА: неполярна компонента (в), полярна компонента (г), загальний поверхневий натяг (д)

Після 5 год поверхнево-ініційованої полімеризації щітки ПЕГМА повністю вкривають поверхню підкладки, і подальше збільшення висоти плівки, призводить до очікуваної гідрофілізації поверхні (рис. 3.21а). Кут змочування водою зменшується від 67° до 45° , для метилен йодиду – від 42° до 27° . Суттєве зменшення крайових кутів змочування добре узгоджується із значним збільшенням товщини плівки ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА, яка за 24 год реакції досягає 20 нм. З моменту переходу від латерального до перпендикулярного росту щіток ПЕГМА (при 5 год полімеризації), загальний поверхневий натяг починає збільшуватися як за рахунок полярної, так і неполярної компоненти і сягає максимум 59 мДж/м^2 .

Дещо інша поведінка кривих залежності крайових кутів (рис. 3.22а) змочування для води та метилен йодиду спостерігається для щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА-МП, що формувалися в присутності передавача ланцюга МП. Зі зростанням концентрації МП у реакційній суміші щітки ПЕГМА-МП за рахунок підвищення вмісту кінцевого гідрофобного фрагменту стають більш гідрофобними.

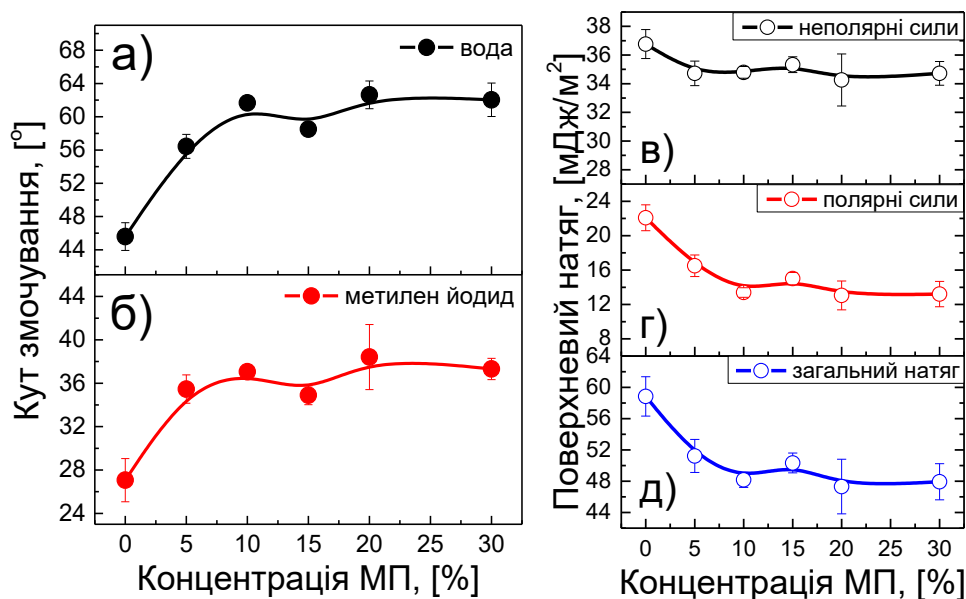


Рис. 3.22. Залежність крайового кута змочування для води (а) та метилен йодиду (б), від концентрації передавача ланцюга МП у реакційній суміші, під час вирощування щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА-МП. Залежність поверхневого натягу від концентрації МП: неполярна компонента (в), полярна компонента (г) та загальний поверхневий натяг (д)

Зі зростанням концентрації МП від 5% до 30%, крайовий кут змочування щіток ПЕГМА-МП змінюється від 56° до 62° для води та від 35° до 37° для метилен йодиду. Зменшення поверхневого натягу модифікованої поверхні від 51 до 48 мДж/м² пов'язане саме зі зменшенням полярної компоненти, що змінюється від 16 до 13 мДж/м², тоді як неполярна компонента становить приблизно 35 мДж/м². Це свідчить, що гідрофобні кінцеві фрагменти МП

створюють перешкоди для встановлення взаємодії між полярними групами сусідніх щіток ПЕГМА-МП чим зменшують загальний поверхневий натяг поверхні. З іншого боку, внесок у гідрофобність покриття, та зменшення поверхневого натягу, дає скорочення висоти щіток, що раніше було встановлено методом еліпсометрії.

В цілому, аналіз кутів змочування поверхні скла вкритої щітками ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА та ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА-МП, дає змогу підтвердити тісний зв'язок змочувальних властивостей із товщиною шару, і показує, що завдяки контрольованому синтезу щіток ПЕГМА, можна регулювати змочувальні властивості модифікованої підкладки, як через підбір оптимального часу полімеризації з поверхні, так і завдяки вмісту функціонального передавача ланцюга. Ці особливості матимуть значний вплив на електропровідні та поляризаційні властивості плівок.

3.6. Особливості отримання щіток на основі реакційно-здатного металокомплексу ОМК

Під час аналізу крайових кутів змочування водою та метилен йодидом (рис. 3.23) було виявлено, що змочувальні властивості плівки ОМК сильно залежать від природи розчинника, що використовувався для відмивання від не адсорбованих залишків ОМК.

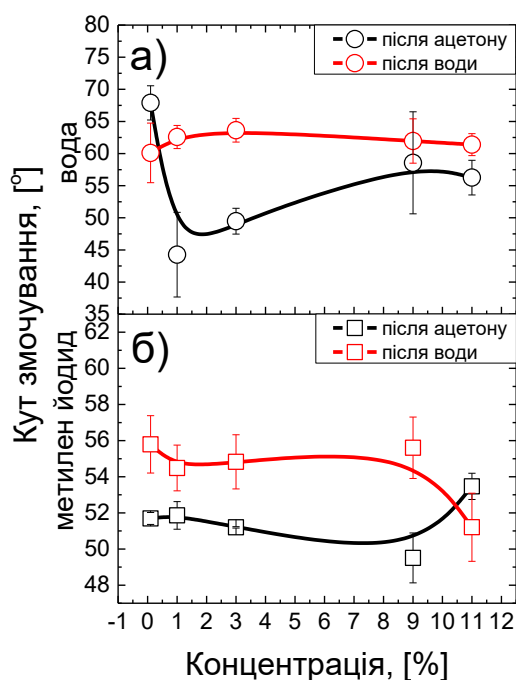


Рис. 3.23. Залежність крайових кутів змочування для води (а) та метилен йодиду (б) для щіток ОМК, отриманих із розчинів різної концентрації. Чорним кольором позначено криву, для зразків, промитих від залишкових не адсорбованих молекул ОМК ацетоном; червоним – після промивання зразків у воді

На першому етапі, використовували ацетон, який є розчинником ОМК, але індекс полярності якого, у 2 рази менший ніж у води [239]. З рисунку 3.23 видно, що є певна концентраційна залежність змочувальних властивостей, чітко виражена для кута змочування водою (рис. 3.23а), який, в діапазоні концентрацій від 1 до 11%, зростає від 44° до 56°. Таке зростання свідчить про підвищення щільності упакування молекул ОМК, що характеризуються високим вмістом гідрофобних фрагментів ВЕП та полівініл ацетату (ВА). Після промивання підкладок водою, кута змочування майже не залежить від концентрації, і змінюється від 60° до 63°. Ми припускаємо, що відмивання ОМК у водному середовищі руйнує частину зв'язків між карбоксильними групами ОМК та аміногрупами АПТЕС, тому загальна товщина шару зменшується, і концентраційна залежність втрачається. Еліпсометричні

дослідження підтверджують зменшення товщини плівки ОМК від 21 нм до <2 нм. Тим не менш, зважаючи на невелику молекулярну масу ОМК (2000 Да), щітки утворені на поверхні підкладки можуть бути невеликої висоти.

Пізніше підкладки, модифіковані щітками ОМК, були використані для поверхнево-ініційованої полімеризації щіток ПДМАЕМА та ПКЕА. Результати вимірювання крайового кута змочування, та обчислення поверхневого натягу підкладки, можна бачити на рис. 3.24.

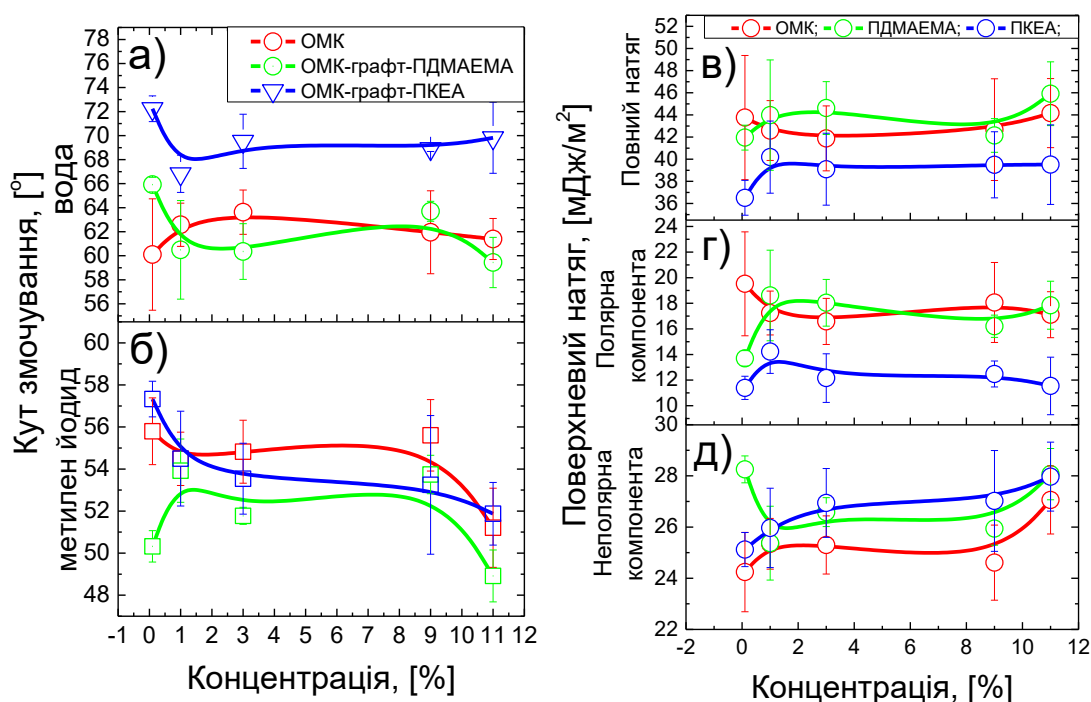


Рис. 3.24. Залежність крайових кутів змочування для води (а) та метилен йодиду (б) для щіток ОМК, ОМК-графт-ПДМАЕМА та ОМК-графт-ПКЕА, від концентрації розчину, з якого отримували щітки ОМК. Залежність поверхневого натягу для щіток ОМК, ОМК-графт-ПДМАЕМА та ОМК-графт-ПКЕА від концентрації: повний поверхневий натяг (в), полярна компонента (г), неполярна компонента (д)

Після формування щіток ПДМАЕМА з поверхні шару ОМК не спостерігається значної зміни крайового кута змочування для цілого ряду концентрацій, хоча кут змочування метилен йодидом несуттєво зменшується на 3-4° (рис. 3.24а,б). Загальний поверхневий натяг для щіток ПДМАЕМА майже не відрізняється від щіток ОМК, за винятком, невеликого зростання неполярної компоненти, для шару, що сформувався (рис. 3.24в, г, д).

Натомість, після вирощування щіток ПКЕА, крайовий кут змочування водою зростає і становить в середньому 69° у порівнянні зі щітками ОМК, для яких кут змочування становив 62°. Для усього концентраційного ряду, поверхневий натяг щіток ОМК-графт-ПКЕА зменшується, при чому внаслідок зменшення полярної та зростання неполярної компоненти.

Попри те, що дані результати вимірювання підтверджують зміну змочувальних властивостей поверхні після проведення полімеризації з шару ОМК, загальна висота щіток для обох речовин не перевищувала 5 нм. Це свідчить про низьку щільність упакування щіток ОМК, яких недостатньо для ефективного ініціювання полімеризації щіток з поверхні.

У зв'язку з цим, для відмивання щіток ОМК, при подальших дослідженнях використовували тільки ацетон, а для вирощених щіток із поверхні – н-пропанол, що мають нижчу полярність ніж вода (н-пропанол – 4,0, ацетон – 5,1, вода – 10,2 [239]).

3.6.1. Висота та шорсткість щіток, сформованих з поверхні скляної підкладки активованої ОМК

Для вирощування щіток із шару ОМК використовували такі мономерні як, НВП, КЕА, ПЕГМА, ГЕМА, ДМАЕМА, які відрізняються і хімічною структурою, і властивостями їх гомополімерів.

З таблиці 3.5 бачимо, що адсорбована плівка ОМК досягала висоти 22,7 нм, при цьому її шорсткість була достатньо низькою і складала 2 нм. Після проведення поверхнево-ініційованої полімеризації різних мономерів, товщина плівок суттєво зростає. Максимальної висоти досягли щітки ОМК-графт-ПЕГМА з товщиною 130 нм, шорсткістю 5,5 нм, та показником заломлення 1,514. Найменше значення висоти мали щітки ОМК-графт-ПВП-МП, 35 нм, що пов'язано, як зі швидкістю полімеризації НВП, так і з присутністю передавача ланцюга МП в реакційній суміші.

Таблиця 3.5. Висота, шорсткість та показник заломлення щіток отриманих з поверхні модифікованої ОМК

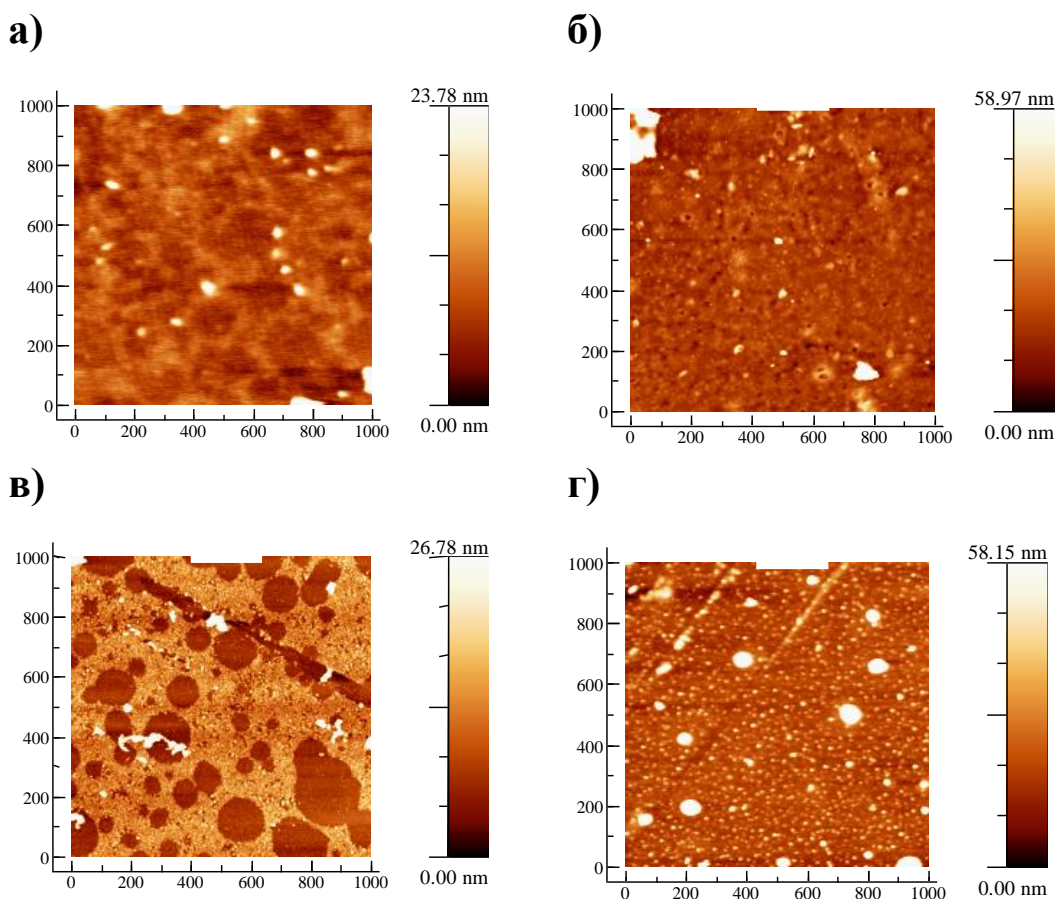
| Зразок | Товщина, нм | Шорсткість, нм | Показник заломлення |
|-----------------------------|----------------|-------------------|------------------------|
| ОМК | 22,7 | 2,0 | 1,506 |
| ОМК-графт-ПВП-МП | 35,3 | 3,8 | 1,506 |
| ОМК-графт-ПВП-МП-графт-ПКЕА | 40,7 | 3,8 | 1,512 |
| ОМК-графт-ПЕГМА | 130,2 | 5,5 | 1,514 |
| ОМК-графт-ПГЕМА | 125,7 | 1,2 | 1,508 |
| ОМК-графт-ПДМАЕМА | 80,8 | 7,7 | 1,507 |

Щітки ПКЕА, що були сформовані як третій шар, із підкладки модифікованої щітками ОМК-графт-ПВП-МП, досягли висоти 41 нм, що є незначним зростанням висоти у порівнянні з попереднім шаром. При цьому шорсткість плівки до та після прищеплення блоку ПКЕА не змінилась.

Загалом помітно, що прищеплення щіток з поверхні ОМК призводить до, хоч і незначного, але зростання показника заломлення для усіх плівок. При цьому, максимальна шорсткість для щіток не перевищує значення 8 нм, і є найвищою для щіток ОМК-графт-ПДМАЕМА.

3.6.2. Топологія поверхні щіток, прищеплених з шару ОМК

Після адсорбції реакційно-здатного ОМК на поверхню скляної підкладки плівка, що сформувалася, має дещо неоднорідний рельєф з максимальним та мінімальним значеннями перепаду висоти 24 нм (рис. 3.25а), що відповідає висоті сформованого шару 23 нм. Такі результати свідчать, що ОМК адсорбується на підкладку достатньо щільно, але із локально непокритими областями, які можуть з'являтися в наслідок нестабільності покриття ОМК та часткового відмивання з поверхні.



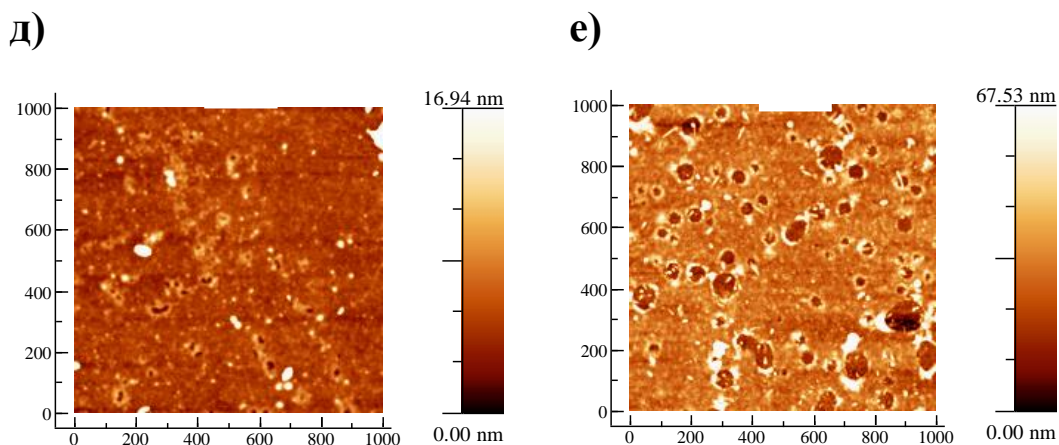


Рис. 3.25. Дані АСМ щіток, сформованих на основі ОМК: ОМК (а), ОМК-графт-ПВП-МП (б), ОМК-графт-ПВП-МП-графт-ПКЕА (в), ОМК-графт-ПЕГМА (г), ОМК-графт-ПГЕМА (д), ОМК-графт-ПДМАЕМА (е)

Прищеплення щіток ОМК-графт-ПВП-МП (рис. 3.25б) призводить до формування плівки, подібної за текстурою до шару ОМК, але більш згладженої, із незначними виступами та впадинами. Одинокий виступ над поверхнею плівки є частинкою, що нагадує агрегат молекул, які до кінця не відмилися або сформувалися під час сушіння плівки.

Подальша модифікація поверхні підкладки із уже сформованого шару ОМК-графт-ПВП-МП, що містить кінцеві пероксидні фрагменти МП, проводилась з метою прищеплення ще одного полімерного блоку ПКЕА для отримання трьохшарової плівки ОМК-графт-ПВП-МП-графт-ПКЕА. В результаті такої модифікації, рельєф поверхні суттєво змінився, і з'явилися густозаселені, щільно упаковані, дрібні виступи (рис. 3.25в). Тим не менш, на поверхні також спостерігаються певні заглиблення еліпсоїдної форми, що нагадують озерця. Ймовірною причиною їх появи є руйнування первинного шару ОМК, через недостатньо міцне прищеплення до поверхні скла.

Результати АСМ шару ОМК-графт-ПЕГМА (рис. 3.25г) підтверджують формування типових сферичних щіток ПЕГМА [240]. Такі щітки завдяки

сильній взаємодії бічних ПЕГ-ланцюгів утворюють достатньо стабільні агрегати, що сприяє утворенню частинок, видимих на зображеннях АСМ.

Топологія поверхні щіток ОМК-графт-ПГЕМА (рис. 3.25д) є дуже схожою до щіток ОМК-графт-ПВП-МП. Незважаючи на суттєву різницю у висоті сформованих плівок, меншою шорсткість мають щітки ПГЕМА – 1,2 нм, у порівнянні зі щітками ПВП-МП – 3,8 нм.

Плівка ОМК-графт-ПДМАЕМА відрізняється за рельєфом поверхні від усіх інших. Як і на поверхні щіток ОМК-графт-ПВП-МП-графт-КЕА бачимо озерце-подібні заглиблення, проте плівка є більш згладженою ніж ОМК-графт-ПВП-МП-графт-ПКЕА, хоча середня шорсткість її найбільша з усіх досліджуваних зразків і становить 7,7 нм.

Отже, проведення поверхнево-ініційованої полімеризації з поверхні ОМК підтверджується зміною топології поверхні і свідчить про можливість формування різних функціональних щіток. Проте недостатня стабільність прищеплення щіток ОМК до активованої АПТЕСом поверхні негативно позначається на якості покриття.

3.6.3. Змочувальні властивості поверхні зі щітками отриманими на основі ОМК

З рисунку 3.26 видно, що змочувальні властивості підкладки відрізняються як до та після нанесення покриття ОМК, так і після формування щіток з поверхні. Шар АПТЕС, сформований на склі, має крайовий кут змочування водою 57° , що є типовим значенням для моношару цієї речовини [241].

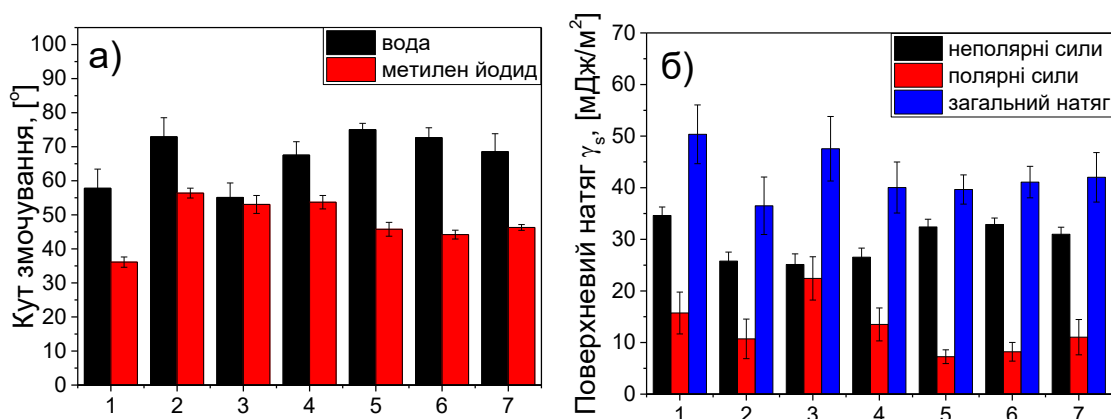


Рис. 3.26. Гістограма крайових кутів змочування (а) та поверхневого натягу (б) для полімерних щіток різної хімічної природи: АПТЕС (1), ОМК (2), ОМК-графт-ПВП-МП (3), ОМК-графт-ПВП-МП-графт-ПКЕА (4), ОМК-графт-ПЕГМА (5), ОМК-графт-ПГЕМА (6), ОМК-графт-ПДМАЕМА (7)

Після отримання плівки ОМК крайовий кут змочування для води та метилен йодиду зростає від 57° до 73° , та від 36° до 56° , відповідно. Зростання гідрофобності підкладки спричинене зростанням кількості гідрофобних блоків ВЕП та ВА на поверхні, а також зменшенням доступу до гідрофільних аміногруп АПТЕСу. Також спостерігається зменшення загального поверхневого натягу підкладки від 50 до $36,5 \text{ мДж/м}^2$, в наслідок зменшення його полярної та неполярної компонент.

Прищеплення щіток ПВП-МП з поверхні ОМК, призводить до очікуваного зменшення крайового кута змочування водою від 73° до 55° і незначного зменшення для метилен йодиду від 56° до 53° . Зростання чисельності гідрофільних блоків НВП на поверхні підкладки відображається також на зростанні поверхневого натягу завдяки підвищенню його полярної компоненти від 10,7 до $22,4 \text{ мДж/м}^2$.

Підвищення крайового кута змочування водою від 55° до 67° , спостерігається після прищеплення щіток ПКЕА до поверхні ОМК-графт-ПВП-МП. Оскільки щітки ПКЕА володіють великою кількістю бічних

карбоксильних груп, логічно очікувати гідрофілізацію поверхні, тоді як отриманий результат виявився протилежним. Раніше, за даними АСМ було помічено появу озерце-подібних впадин для плівки ОМК-графт-ПВП-МП-графт-ПКЕА. Оскільки внаслідок руйнування плівки знову з'являється доступ до моношару АПТЕС, то гідрофобні зв'язки $-Si-O-Si-O-$ можуть збільшувати гідрофобність підкладки. Про це також свідчить зменшення поверхневого натягу підкладки, де ключову роль відіграє зміна полярної компоненти від 22,4 до 13,5 мДж/м², тобто чисельність полярних молекул на поверхні падає.

Нарешті, щітки ПЕГМА, ПГЕМА, та ПДМАЕМА, показали достатньо близькі змочувальні властивості, хоча їх природа суттєво відрізняється, як і топологія поверхні сформованих шарів. Цікаво те, що крайовий кут змочування водою щіток ОМК-графт-ПЕГМА суттєво відрізняється від тих же щіток, отриманих з поверхні ПВП-ВЕР-ГМА, і становить 75° на противагу 45°. Подібна ситуація для щіток ПДМАЕМА, отриманих з поверхні ОМК та ПВП-МП – кут змочування водою становить 69° та 85°, відповідно. Ці дані додатково підтверджують те, що різні умови синтезу та природа використовуваного реакційно-здатного полімеру призводять до формування щіток різної висоти, щільності упакування, топології поверхні, що суттєво відображається на змочувальних властивостях модифікованої підкладки.

3.7. Властивості поверхні вкритої щітками ПДМАЕМА та ПКЕА отриманих на основі ОМК та ДАК-СООН з поверхні скляних та сітлових підкладок

На рисунку 4.9, можна бачити, що в результаті поверхнево-ініційованої полімеризації щіток ПДМАЕМА та ПКЕА, отриманих з поверхні попередньо прищеплених ініціаторів ОМК та ДАК-СООН, формуються відповідні шари на обох видах підкладок. На зображеннях АСМ видно формування відносно тонких, але достатньо неоднорідних плівок ПДМАЕМА та ПКЕА на поверхні. Для щіток ПДМАЕМА на склі максимальне значення висоти не перевищує 45-

50 нм, середнє значення ≈ 30 нм. На поверхні присутні виступи та впадини, які загалом підтверджують успішне прищеплення щіток.

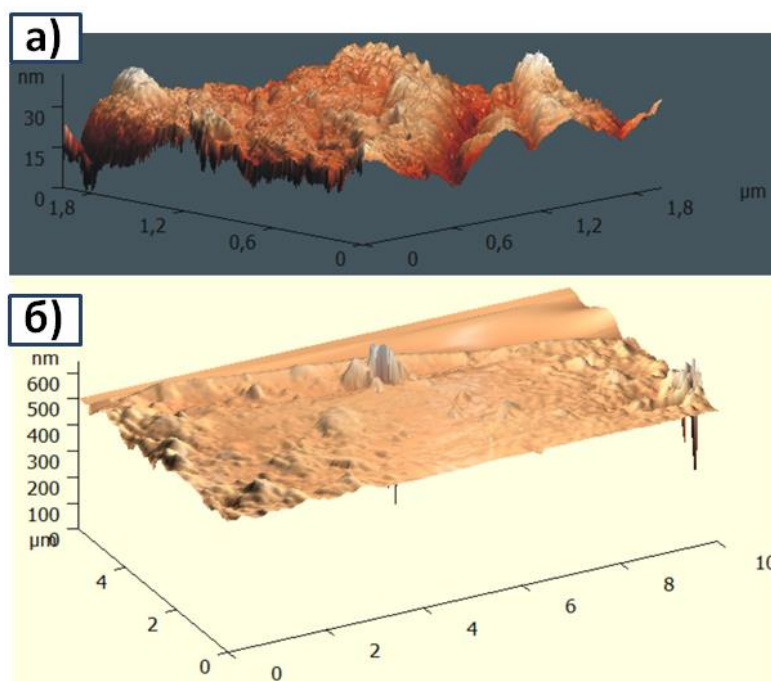


Рис. 4.9. Зображення АСМ поверхні сіталу та скляної підкладки зі щітками ПДМАЕМА (а) та ПКЕА (б), отриманих з шару ОМК.

Результати вимірювання крайового кута змочування також свідчать про успішність прищеплення щіток (таблиця 4.5). Прищеплення молекул АПТЕСу до поверхні скла, призводить до зростання кута змочування, у порівнянні з чистим склом, від 22° до 76° , та зменшення поверхневого натягу до ≈ 41 мДж/м².

Таблиця 4.5. Змочувальні властивості модифікованих скляних підкладок щітками ПДМАЕМА та ПКЕА на різних етапах модифікації

| # | Полімер | Кут змочування водою, $^\circ$ | Поверхневий натяг γ , мДж/м ² | | |
|---|---------|--------------------------------|---|---------------------------|----------|
| | | | $\gamma_{\text{неполярна}}$ | $\gamma_{\text{полярна}}$ | γ |
| | | | | | |

| | | | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| АПТЕС | | 76,2±1,5 | 34,6±1 | 6,1±0,7 | 40,7±1,6 |
| ОМК | | 82,3±1,0 | 31,8±1,4 | 4,4±0,7 | 36,2±2,2 |
| ОМК-графт- | -ПДМАЕМА | 71,5±4,3 | 33,5±1,8 | 8,6±2,7 | 42,1±4,5 |
| | -ПКЕА | 69,9±1,4 | 33,1±1 | 9,5±1,1 | 42,6±2,1 |
| ДАК-СООН | | 70,3±1,5 | 32,0±2,1 | 9,7±1,5 | 41,8±3,6 |
| ДАК-СООН-графт- | -ПДМАЕМА | 67,9±2,2 | 37,0±1 | 9,2±1,4 | 46,2±2,4 |
| | -ПКЕА | 68,1±3,5 | 34,5±1,1 | 10,0±2,2 | 44,5±3,3 |

Незначне відхилення крайового кута змочування від середнього значення свідчить про формування відносно гладкого та однорідного шару АПТЕС, з міцними -Si-O-Si-O- гідрофобними зв'язками. Модифікація поверхні макроініціатором ОМК з великою кількістю гідрофобних груп ВЕП та ВА, веде до підвищення гідрофобності, і, як наслідок, кут змочування водою зростає на 6°. Зменшення кута змочування на 6° відбувається внаслідок адсорбції молекул ДАК-СООН, що містить гідрофільні карбоксильні групи.

Прищеплення щіток ПДМАЕМА та ПКЕА призводить до подальшої гідрофілізації поверхні для обох ініціаторів. Ймовірно, що зменшення крайового кута змочування на $\approx 11^\circ$ для ОМК-графт-ПДМАЕМА та ОМК-графт-ПКЕА, пов'язано з формуванням товстішого шару. Порівняно з першим шаром АПТЕС, полімерні щітки характеризуються незначною зміною поверхневого натягу. Мабуть прищеплені полімерні щітки вкривають поверхню окремими острівками, що призводить до суттєвого впливу шару АПТЕС на змочувальні властивості. Загалом таке припущення узгоджується з даними АСМ.

Висновки до розділу 3

В третьому розділі було запропоновано три нові, проте ефективні підходи до формування полімерних щіток, що є унікальним засобом досягнення необхідних електрофізичних властивостей, як буде показано в наступних

розділах. За розробленою методикою було сформовано щітки блочної шаруватої структури, в основі якої лежить використання спеціальних реакційно-здатних полімерів, телехелатної структури (ПВП-МП), кополімерів (ПВП-ВЕР-ГМА), та металокомплексів кополімерів (ОМК). Результати досліджень еліпсометрії, АСМ, профілометрії, та аналізу крайових кутів змочування, підтверджують формування щіток на плоскій керамічній поверхні та можливість керування висотою, щільністю упакування, змочувальними властивостями; підтверджують отримання щіток різної природи з унікальною топологією поверхні.

Так, для щіток ПВП-МП на поверхні скла спостерігається незвична поведінка для кривих залежності висоти від часу хемосорбції та концентрації полімерного розчину, що подібно проявляється і на змочувальних властивостях модифікованих підкладок; відбувається перехід від «грибоподібного» стану до «помірної щільності». Зменшення висоти щіток ПВП-МП відбувається як зі зростанням часу реакції та і зі збільшенням концентрації полімерного розчину, що пов'язано із виникненням взаємодії між сусідніми полімерними ланцюжками на поверхні, та зменшенням гігроскопічних властивостей щіток, після досягнення критичної щільності упакування.

Щітки різної природи (ПВП, ПДМАЕМА, ПММА, ПММА-графт-ПКЕА) ефективно вирощувати зі сформованого шару щіток ПВП-МП, через термічний розклад групи МП. Такою методикою досягається висота щіток 40÷62 нм, а їх шорсткість не перевищує 4 нм. При чому поверхні всіх типів плівок мали різну топологію, подекуди на них були острівцеподібні кластери, що пов'язано з природою прищепленого полімеру та особливостями формування плівок зі шару ПВП-МП. Змочувальні властивості до та після прищеплення щіток очікувано змінювались залежно від гідрофільності/гідрофобності вибраних полімерів.

У другому способі синтезу використовувалися кополімери ПВП-ВЕР-ГМА. Було досягнуто формування щіток висотою 11,3 нм та щільністю

пакування $2,3 \text{ нм}^{-2}$, що відповідає стану «густої щітки», що призводить до гідрофілізації поверхні від 76° до 63° . Полімеризація щіток ПЕГМА з поверхні ПВП-ВЕР-ГМА, де контроль над висотою шару відбувався через тривалість реакції ініційованої з поверхні та регулюванням вмісту передавача МП в реакційній суміші, дозволяє отримати плівки максимальною висотою 20-21 нм та низькою шорсткістю $<1 \text{ нм}$. Крайовий кут змочування зменшився від 67° до 45° , що вказує на чітку кореляцію між висотою сформованого шару щіток, та діапазоном в якому змінюються адгезивні властивості підкладки. Значного впливу передавача ланцюга МП на висоту щіток не було виявлено.

Третім способом отримано щітки різної природи (ПВП, ПВП-графт-ПКЕА, ПДМАЕМА, ПГЕМА, ПЕГМА) з поверхні скла, висота яких становила $35 \div 131 \text{ нм}$, а шорсткість не перевищувала 8 нм . Всі плівки відрізняються топологією поверхні. Порівняння особливостей привиття щіток ПДМАЕМА та ПКЕА зі шарів ОМК та ДАК-СООН було проведено на склі та сіталі. Хемосорбційна активація сіталових та скляних підкладок щітками ОМК та молекулами ДАК-СООН призводить до гідрофобізації та гідрофілізації поверхні, відповідно. Подальше привиття щіток ПДМАЕМА та ПКЕА характеризується зменшенням крайового кута змочування води.

РОЗДІЛ 4

ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ЩІТОК ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ НАНОФАЙБЕР-МАТІВ ТА НАНОЧАСТИНОК

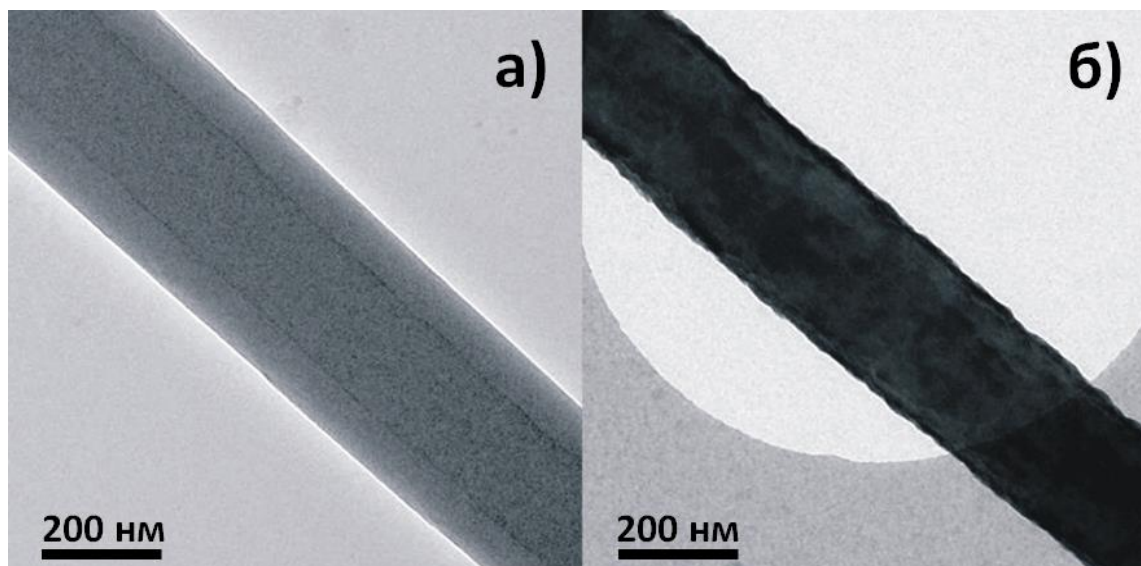
4.1. Отримання полімерних щіток з поверхні нанофайберів-матів

Застосування методів, розроблених у попередньому розділі, для отримання щіток з поверхні композитних матеріалів, а саме нанофайбер-матів та наночастинок представлено в цьому розділі. Застосування першого способу отримання щіток, полягало у використанні суміші полі(вініл ацетату), що містить кінцеві епоксидну та пероксидну групи (t-ПВА), та полібензімідазолу (ПБІ), для формування нанофайберів методом електроспінінгу. Наявність на поверхні нановолокон кінцевих фрагментів МП, дозволила отримати щітки різних полімерів: ПГЕМА, ПДМАЕМА, ПВП, ПСТ. Деталі процедури отримання ПБІ-t-ПВА нанофайберів та формування щіток на їх поверхні, описано в роботі [204], та експериментальній частині (розділ 0). Застосування третього способу привиття щіток полягало в хемосорбційній активації поверхні наночастинок MoS_2 щітками ОМК, з подальшою полімеризацією ПДМАЕМА. Привиття щіток до їх поверхні є методом цілеспрямованого впливу на поляризаційні та енергонакопичувальні властивості (розділ 5).

4.1.1. Характеристика вихідних ПБІ та модифікованих щітками ПБІ-t-ПВА нанофайберів

Результати ТЕМ (рис. 4.1) вказують, що діаметр синтезованих методом електроспінінгу нанофайберів ПБІ становив 280 нм, а ПБІ-t-ПВА, отриманих зі суміші ПБІ та t-ПВА, - 240 нм. Ці нанофайбери відрізняються також морфологією поверхні. Такі відмінності пояснюються наявністю низькомолекулярного t-ПВА ($M_w=8\text{кДа}$) та його вищою провідністю ($8 \cdot 10^{-14}$

См/см, $1,6 \cdot 10^{-9}$ См/см), що зменшує в'язкість та підвищує електропровідність розчину для проведення електроспінінгу.



*Рис. 4.1. Зображення TEM для ПБІ (а) та ПБІ-*t*-ПВА (б) нанofайберів*

Зображення TEM для ПБІ-*t*-ПВА нанofайбера (рис. 4.1б) вказує на формування доменної структури *t*-ПВА, забарвленого за допомогою тетроксиду рутенію, що часто застосовується як забарвлюючий агент для різних полімерних матеріалів, в тому числі на основі ПБІ [242]. Домени телехелатного *t*-ПВА мають темний колір, оскільки сильно адсорбують атоми рутенію, тоді як вихідний ПБІ залишається досить світлим. Це означає, що недостатньо хороша сумісність ПБІ та *t*-ПВА, призводить до часткового розділення фаз, де молекули *t*-ПВА організовуються на зовнішній оболонці нановолокна, що робить кінцеві пероксидні групи МП доступними для поверхнево-ініційованої полімеризації. Більше того, домени телехелатного полімеру є досить рівномірно розподілені по поверхні нанofайбера.

Схема полімеризації з поверхні ПБІ-*t*-ПВА нанofайбера за допомогою іммобілізованих радикало-утворюючих фрагментів МП, представлена на рисунку 4.2.

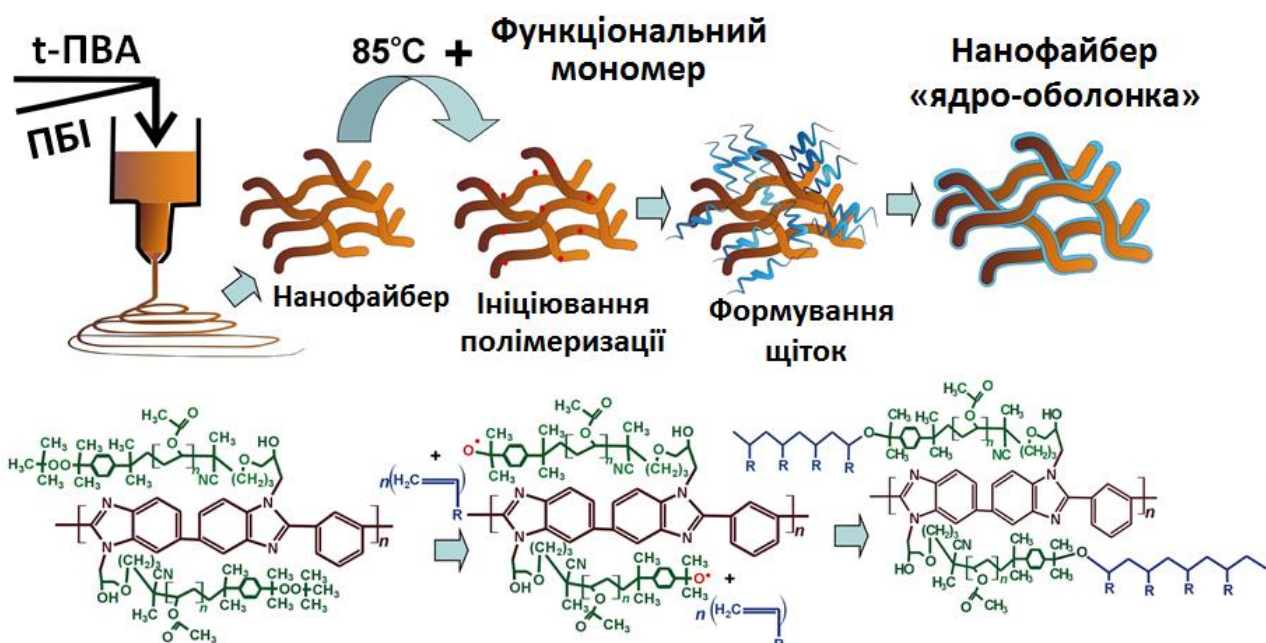


Рис. 4.2. Схема формування полімерних щіток з поверхні ПБІ-t-ПВА нанофайберів

Шляхом поміщення зразків нанофайбера у розчин мономерів ГЕМА, ДМАЕМА, НВП та СТ були отримані відповідні щітки на поверхні. Композиційний склад (таблиця 4.1), до та після проведення такої модифікації, розраховували методом елементного аналізу (див. розділ 2.3.14).

Таблиця 4.1. Композиційний склад нанофайберів

| Полімер «ядро» | Характеристики прищеплення | | Склад нанофайберів, % | | | | | |
|----------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|-------|--------------------|---------|-----|-----|
| | мономер | Максимальна конверсія, % | ПБІ | t-ПВА | Полімерна оболонка | | | |
| | | | | | ПГЕМА | ПДМАЕМА | ПВП | ПСТ |
| ПБІ | - | - | 100 | - | - | - | - | - |
| ПБІ-t-ПВА | - | - | 86,74 | 13,26 | - | - | - | - |
| ПБІ-t-ПВА | ГЕМА | 50 | 61,81 | 9,45 | 28,74 | - | - | - |
| | | 13 | 78,16 | 11,95 | 9,89 | - | - | - |
| | ДМАЕМА | 50 | 60,48 | 9,24 | - | 30,28 | - | - |

| | | | | | | | | |
|--|-----|----|-------|-------|---|---|-------|-------|
| | НВП | 50 | 72,46 | 11,07 | - | - | 16,47 | - |
| | СТ | 50 | 64,09 | 9,80 | - | - | - | 26,11 |

З таблиці видно, що хоча максимальна конверсія полімеризації не перевищувала 50%, проте ефективність ініціювання полімеризації з поверхні нанofайберів була достатньо високою. Найбільш щільною оболонкою характеризуються нанofайбери вкриті щітками ПДМАЕМА та ПГЕМА, тому сумарний вміст у досліджуваних зразках досягає 30%. Дещо меншим вмістом полімерних щіток відрізняються нанofайбери зі щітками ПВП та ПГЕМА (для ПГЕМА полімеризація тривала менший час).

Аналіз поверхні ПБІ-*t*-ПВА нанofайберів, вкритих щітками ПГЕМА, проводили також методом РФЕМ. Було виявлено, що нанofайбери містять також О, С і N елементи. У зразках нанofайберів після нарощування щіток ПГЕМА спостерігається зростання інтенсивності піку, що відповідає за наявність кисню, із одночасним зменшенням інтенсивності піку (біля 286,0 eV), що відповідає за C-N зв'язок (таблиця 4.2). Таким чином, зменшення інтенсивності піків нітрогену та зростання піків кисню підтверджують формування ланцюгів ПГЕМА на поверхні ПБІ-*t*-ПВА. Більше того, результати РФЕМ свідчать, що кисень знаходиться ближче до поверхні.

Таблиця 4.2. Результати РФЕМ відношення інтенсивностей піків N/C та O/C у досліджуваних зразках

| Зразок | N1s/C1s | O1s/C1s |
|---|---------|---------|
| ПБІ | 0,24 | 0,24 |
| ПБІ- <i>t</i> -ПВА-графт-ПГЕМА (1), 13% конверсії | 0,21 | 0,41 |
| ПБІ- <i>t</i> -ПВА-графт-ПГЕМА (2), 50% конверсії | 0,17 | 0,83 |

Збільшення конверсії полімеризації, тобто збільшення кількості прищепленого ПГЕМА, призводить до зменшення сумарної кількості зв'язків C-N та C=N у структурі ПБІ-t-ПВА-графт-ПГЕМА, і свідчить про формування товстішої оболонки.

4.1.2. Топологія поверхні та змочувальні властивості модифікованих ПБІ-t-ПВА нановолокон

Регулюючи тривалість полімеризації ПДМАЕМА та ПГЕМА, на поверхні ПБІ-t-ПВА нановолокон було отримано щітки різного ступеню покриття (рис. 4.3).

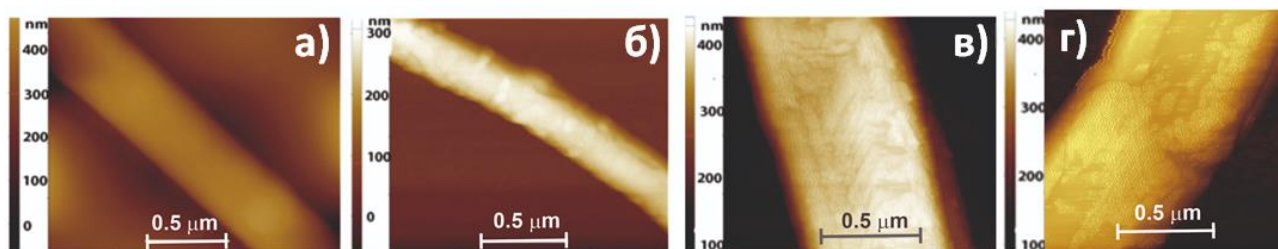
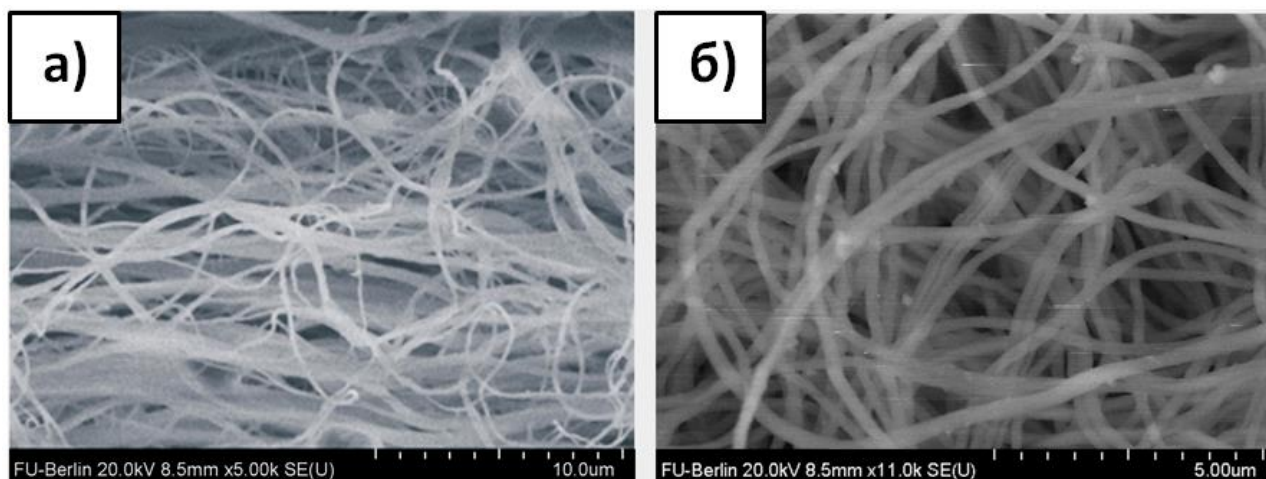


Рис. 4.3. Результати АСМ нановолокон на основі ПБІ-t-ПВА: ПБІ-t-ПВА до поверхневої модифікації (а); ПБІ-t-ПВА-графт-ПГЕМА за різного вмісту ПГЕМА – 9,9% (б) та 28,8% (в), відповідно; ПБІ-t-ПВА-графт-ПДМАЕМА для 30,3% прищепленого ПДМАЕМА (г)

Вихідні ПБІ-t-ПВА нановолокна мають відносно гладку поверхню з чітко волокнистою структурою. Проте морфологія поверхні після прищеплення полімерних щіток помітно відрізняється від морфології початкових волокон (рис. 4.3б, в, г). Невелика кількість прищеплених полімерних щіток ПГЕМА при низькій конверсії мономеру (13%) забезпечує утворення шорсткої поверхні, що складається з виступів та впадин (рис. 4.3б). Збільшення кількості прищеплених полімерних щіток, у результаті підвищення конверсії мономеру

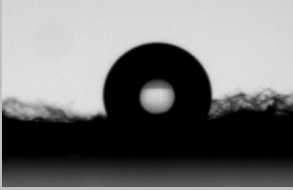



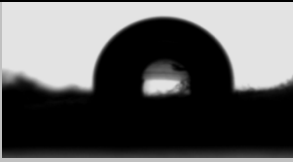
до 50%, призводить до збільшення діаметра волокон з 300 нм до 700 нм, і забезпечує формування їх досить гладкої поверхні. Це пояснюється утворенням щільних щіток ПГЕМА та ПДМАЕМА на поверхні волокна (рис. 4.3б,в,г), і свідчить про повну інкапсуляцію ПБІ-*t*-ПВА, через полімеризацію, ініційовану волокном. Загалом волокна розташовані випадковим чином, як видно із зображення СЕМ (рис. 4.4а). Видно, що після проведення модифікації (рис. 4.4б), з'являються білі нарости уздовж стінок волокна, які пояснюються полімеризацією ПГЕМА з поверхні.



*Рис. 4.4. Зображення СЕМ для не модифікованого ПБІ-*t*-ПВА (а); ПБІ-*t*-ПВА-графт-ПГЕМА при 13% конверсії (б)*

Можна бачити (табл. 4.3), що включення більш полярних поверхнево-активних молекул *t*-ПВА у структуру ПБІ волокна, значно підвищує гідрофільність поверхні. Кут змочування для нанофайберів ПБІ-*t*-ПВА набагато нижчий у порівнянні з чистим зразком ПБІ і становить 60° та 115°, відповідно. Ці результати очікувані, оскільки *t*-ПВА є більш полярним полімером з типовим крайовим кутом змочування близько 40° [243].

Таблиця 4.3. Змочувальні властивості модифікованих нанофайбер-матів

| | Зразок | Θ (градуси) | Зображення |
|---|---|--------------------|---|
| 0 | ПБІ | 115° |  |
| 1 | ПБІ-t-ПВА | 60° |  |
| 2 | ПБІ-t-ПВА-графт- ПГЕМА (9,89%) (див. табл.. 4.1) | 83° |  |
| 3 | ПБІ-t-ПВА-графт- ПГЕМА (28,74%) (див. табл.. 4.1) | 51° |  |
| 4 | ПБІ-t-ПВА-графт- ПСТ | 94° |  |

Необоротне прикріплення функціональних полімерних щіток через ініційовану поверхнею полімеризацію забезпечує контроль гідрофільних/гідрофобних властивостей композитного нанофайбера. Гідрофільність поверхні ПБІ-t-ПВА-графт-ПГЕМА нанофайберів суттєво залежить від товщини сформованої оболонки. Недостатня кількість щіток ПГЕМА (9,89%) призводить до підвищення крайового кута змочування від 60° до 83°, у порівнянні з немодифікованою поверхнею ПБІ-t-ПВА. З іншого боку, здатність ланцюгів ПГЕМА утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки та полімерні гелеві структури також призводить до підвищення гідрофобних властивостей покриття [244]. Підвищення конверсії ГЕМА призводить до збільшення вмісту прищеплених ланцюгів ПГЕМА і, як наслідок, вмісту

гідроксильних груп, які не беруть участі в утворенні водневих зв'язків. Цим пояснюється підвищення гідрофільності поверхні нанофайберів для щіток ПГЕМА з вмістом 28,74%. Натомість після прищеплення полістирольних ПСТ щіток спостерігається збільшення кута змочування водою за рахунок створення гідрофобних шарів на поверхні нановолокна. Кут змочування становить $\approx 94^\circ$, і досить добре узгоджується з літературними даними, а саме 86° , що був отриманий на однорідній плівці полістиролу товщиною 120 нм [245].

Ще одним ефектом спричиненим прищепленням щіток, стала можливість поверхні нановолокна до зворотного набрякання-ущільнення оболонки в результаті впливу середовища. Згідно із дослідженнями АСМ, середнє значення діаметру нановолокна після набрякання в етанолі становило 270 нм, тоді як після обробки в толуолі лише 210 нм. Обробка нанофайберів ПБІ-t-ПВА-графт-ПДМАЕМА спочатку етанолом, а пізніше толуолом, призвела до набрякання полімерної оболонки до 235 нм та 200 нм, відповідно. Така поведінка пояснюється розтягуванням рухомих полімерних ланцюжків, що призводить до збільшення діаметра нанофайбера у полярному розчиннику, та скручуванням у неполярному толуолі, що зменшує діаметри волокон. По всій довжині нанофайбера неодноразово спостерігається зміна морфології поверхні, з чого можна зробити висновок, що обробка розчинниками різної полярності забезпечує контроль шорсткості поверхні нановолокон.

Дослідження АСМ вказує на зміну властивостей поверхні модифікованого ПБІ-t-ПВА-графт-ПГЕМА нанофайбера, який перебуває на повітрі або у воді (рис. 4.5). Водночас було визначено не тільки топографію поверхні, але й розподіл адгезивних ділянок по поверхні нановолокна на повітрі та у воді (рис. 4.6). Після набрякання щіток ПГЕМА у водному середовищі, спостерігається зростання висоти щіток на 38-56 нм, у порівнянні з тими ж щітками в сухому стані. З іншої сторони, 3D-візуалізація адгезивних ділянок нановолокна вказує на розділення фаз на поверхні після набрякання щіток ПГЕМА, тоді як та сама поверхня в сухому стані є більш однорідною.

Все це вказує на комплексну двох-компоненту структуру поверхні нанofайбера, що складається з гідрофільних та гідрофобних ділянок.

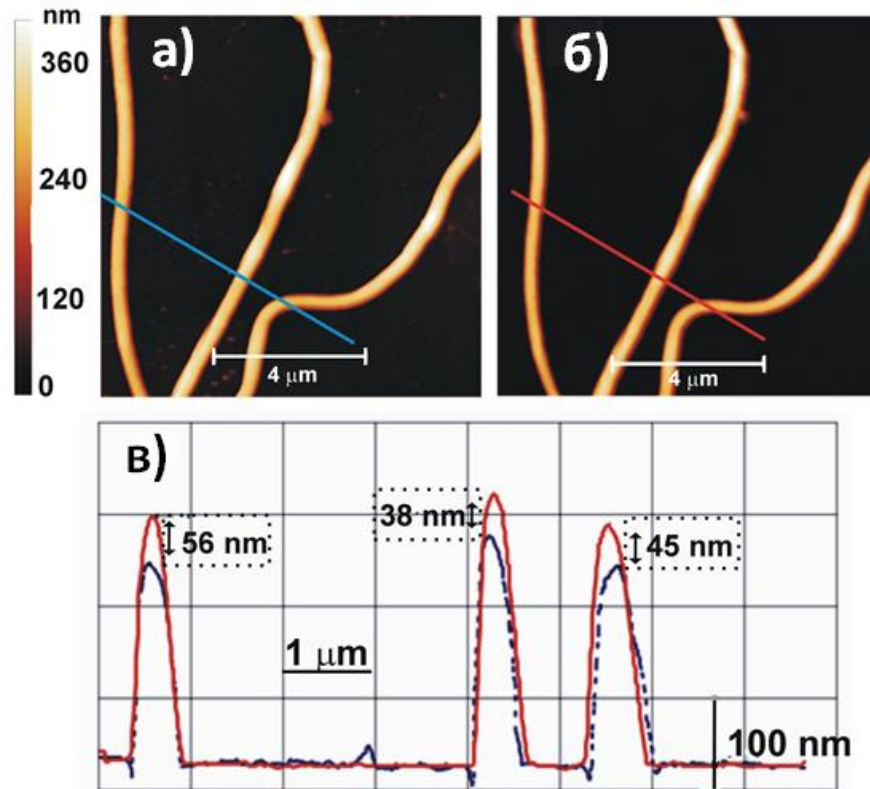


Рис. 4.5. Результати АСМ для модифікованого нанofайбера ПБІ-*t*-ПВА-графт-ПГЕМА на поверхні підкладки полі(диметилсілоксану) (ПДМС), зроблені на повітрі (а) та у воді (б); порівняння профілю поверхні нанofайбера на повітрі (синя пунктирна лінія), та у воді (червона суцільна лінія) (в)

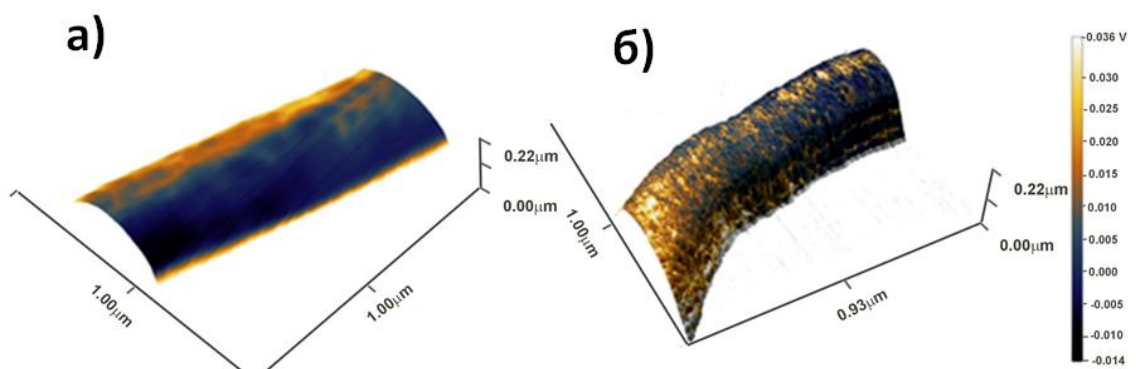


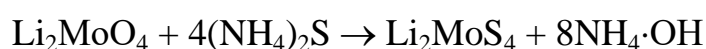
Рис. 4.6. 3D-топографічна візуалізація нанофайберів з різною локальною адгезією, показана як накладання кольорів. ПБІ-t-ПВА-графт-ПГЕМА на повітрі (а) та у воді (б). Темні ділянки відповідають областям нижчої адгезії, а світлі – вищої

Таким чином, запропонований метод формування функціональних щіток на поверхні нанофайберів, через використання реакційно-здатних кінцевих фрагментів МП телехелатного t-ПВА, відкриває можливості для отримання композитних нановолокон зі структурою ядро-оболонка, що володіють контрольованими поверхневими властивостями.

4.2. Отримання щіток ПДМАЕМА з поверхні наночастинок MoS₂

Хемосорбційна активація поверхні наночастинок MoS₂ щітками ОМК та ОМК-графт-ПДМАЕМА обумовлює кращу провідність та електрохімічну стабільність матеріалу, підвищує дифузію катіонів Літію та загальну ефективність матеріалу (розділ 5).

Наночастинки MoS₂ отримували гідротермальним синтезом відповідно до реакції:



Отриманий Li₂MoS₄ змішували з гідразин гідратом N₂H₄·H₂O у воді, змінюючи рівень рН реакційного середовища в діапазоні від 7,8 до 1 введенням хлористоводневої кислоти HCl та витримували при температурі 220°C протягом 24 год (див. 2.2.8).

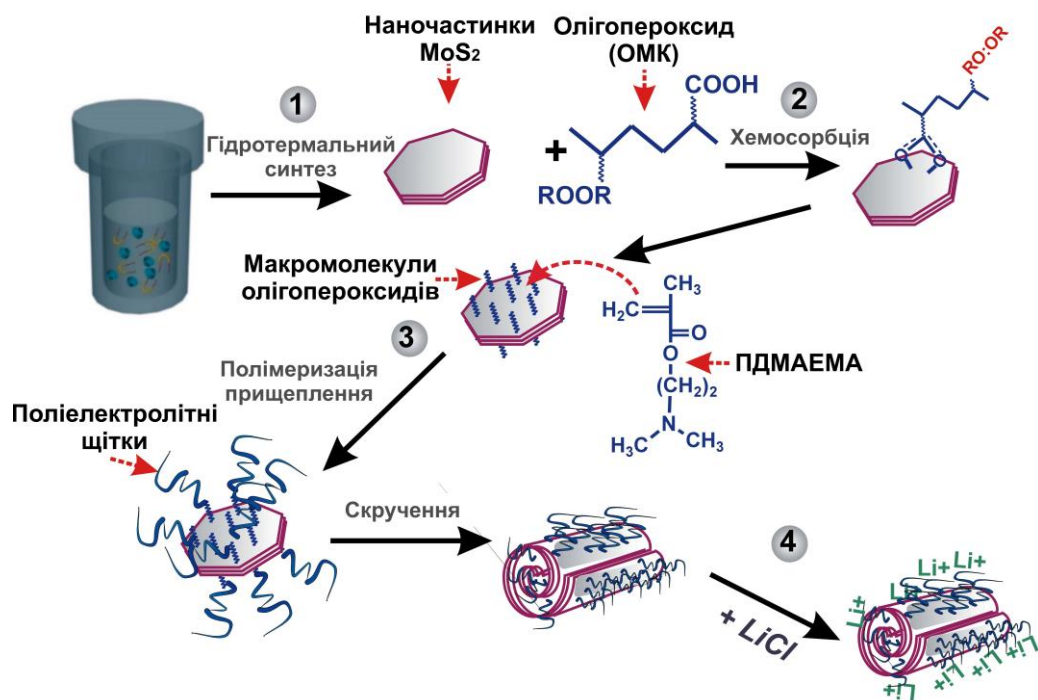


Рис. 4.7. Схема отримання наночастинок MoS₂ з функціональною поліелектролітною оболонкою ПДМАЕМА

Модифікація поверхні MoS₂ привиттям полімерної оболонки здійснювалася в два етапи. На першому етапі була проведена сорбційна модифікація поверхні наночастинок MoS₂ поліфункціональним ОМК, кінцевий вміст якого визначали методом елементного аналізу. На наступному етапі на поверхні частинок була сформована полікатионітна оболонка методом прищеплювальної полімеризації ПДМАЕМА. Полімеризація була ініційована пероксидними групами сорбованого на поверхні частинок ОМК. В кінці модифіковані наночастинок диспергували у розчині LiCl, для впровадження катіонів літію у полімерну оболонку.

4.2.1. Колоїдні та фізичні характеристики вихідних та модифікованих щітками ПДМАЕМА наночастинок MoS₂

Із результатів динамічного світлорозсіяння (рис. 4.8) видно, що існує оптимальна величина рН середовища, при якій відбувався синтез наночастинок MoS_2 , і при якій утворюються монодисперсні частинки найменшого розміру (50-70 нм, коефіцієнт полідисперсності – 1,35). Видно також, що зменшення рН середовища призводить до збільшення розміру частинок та збільшення їх полідисперсності, а збільшення рН до 9 та 11 – до утворення частинок великого розміру (~250-400 нм) і нестабільних водних дисперсій цих частинок. Це пояснюється тим, що формування наночастинок підпорядковується стехіометрії реакції, а зі зростанням рН змінюється механізм нуклеювання частинок.

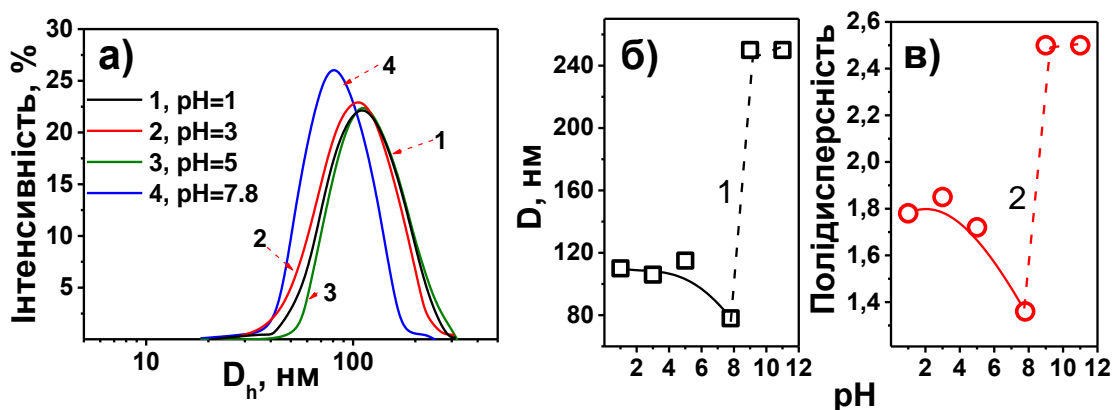


Рис. 4.8. Розподіл наночастинок MoS_2 , що отримані при різних рН, за розміром (а), та залежність середнього гідродинамічного діаметру наночастинок (б) та коефіцієнта полідисперсності цих наночастинок (в) від рН середовища, при якому відбувався синтез MoS_2

З TEM зображень (рис. 4.9) видно, що 1) частинки отримані при кислому рН мають більшу полідисперсність (рис. 4.8 б), 2) розмір частинок при рН=7,8 становить 20-50 нм, а при рН=1 – 30-70 нм, 3) форма частинок не є сферичною, а багатогранною, як у [246].

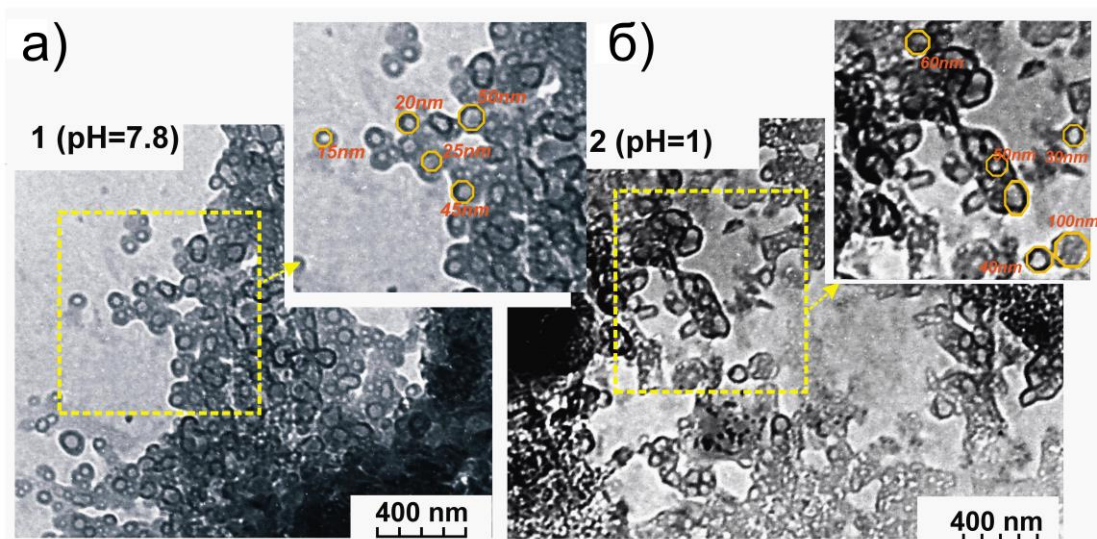


Рис. 4.9. ТЕМ зображення наночастинок MoS_2 , отриманих методом гідротермального синтезу при $\text{pH}=7,8$ (а) та при $\text{pH}=1$ (б)

Для подальшої модифікації були використані частинки MoS_2 , що були синтезовані при $\text{pH}=7,8$. Поверхня цих частинок була сорбційно модифікована поліфункціональним радикальним макроініціатором – ОМК. Наявність та контрольована кількість іммобілізованих на поверхні наночастинок реакційноздатних фрагментів, здатних до утворення вільних радикалів, причому один із яких адсорбований («зафіксований») на поверхні частинок MoS_2 , дає можливість ініціювання і перебігу вільно-радикальної полімеризації, що призводить до формування поліелектролітних щіток ПДМАЕМА.

Умови проведення модифікації частинок методом прищеплювальної полімеризації та деякі характеристики процесу модифікації приведені в табл. 4.4. Видно, що кількість полімеру на поверхні частинки (а, відповідно, і товщина полімерної оболонки) збільшується зі збільшенням кількості мономеру в діапазоні 15-50 мл на 100 г MoS_2 . Відсутність зміни кількості прищепленого полімеру при збільшенні його кількості в реакційній суміші від 50мл до 100мл на 100 г MoS_2 може бути пояснена припиненням радикальної полімеризації при певній (низькій) конверсії через замурування радикальних

центрів на поверхні наночастинок в результаті утворення прищепленого шару полімеру.

Таблиця 4.4. Характеристика полімер-неорганічних нанокомпозитів з «ядром» - MoS_2 (\varnothing - 60 ± 10 нм)

| № | Початкові наночастинки | Метод модифікації | Вміст ДМАЕМА відносно MoS_2 мл/100г | Вміст прищепленого ОМК/ПДМАЕМА у %, на поверхні наночастинок | Товщина полімерної оболонки (l_a), Å |
|---|------------------------|-------------------|--|--|--|
| 1 | MoS_2 | хемосорбція | - | $0,33 \pm 0,10$ | 1,6 |
| 2 | MoS_2 -ОМК | полімеризація | 15 | $5,6 \pm 0,2$ | 28,0 |
| 3 | | | 25 | $9,6 \pm 0,2$ | 45,4 |
| 4 | | | 50 | $13,5 \pm 0,1$ | 63,9 |
| 5 | | | 100 | $12,9 \pm 0,1$ | 61,1 |

Прищеплення полімерної оболонки призводить до збільшення гідродинамічних параметрів нанокомпозитних частинок, що пояснюється набряканням у воді водорозчинної полімерної оболонки на поверхні наночастинок (рис. 4.10). Причому, можна бачити, що розмір частинок зростає із збільшенням полімерного шару на їх поверхні, а зміни розміру частинок відбуваються практично без зміни полідисперсності.

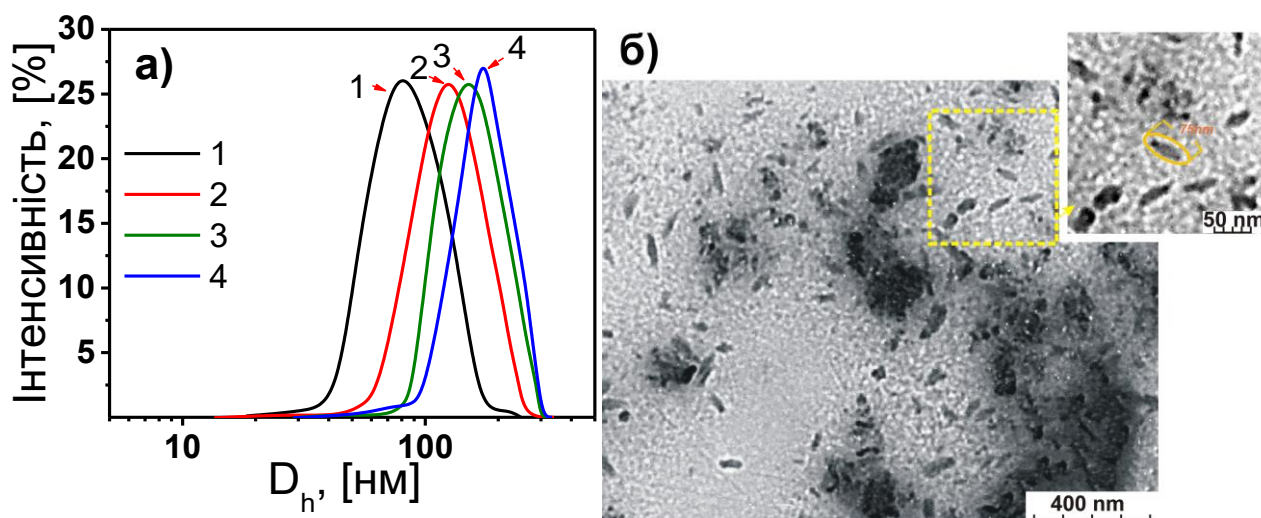


Рис. 4.10. Гідродинамічні розміри наночастинок MoS_2 (1) та нанокompозитних частинок MoS_2 з прищепленою оболонкою ПДМАЕМА (2,3,4): з товщиною полімерного шару 28.0 \AA (2), 45.4 \AA (3) та $63,9 \text{ \AA}$ (4) (а) та TEM зображення композитних наночастинок MoS_2 з оболонкою ПДМАЕМА (зразок №3 в табл.. 4.4) (б)

Із TEM зображення (рис. 4.10б) видно, що морфологія наночастинок, модифікованих полімером, змінюється – частинки виглядають як нанотрубки, причому «довжина» таких нанотрубок практично співпадає з діаметром вихідної наночастинки MoS_2 . Можна припустити, що отримані частинки із структурою 2D самовільно скручуються у нанорулони [247]. Наявність третинних аміногруп в щітках ПДМАЕМА забезпечує іммобілізацію контрольованої кількості катіонів Li^+ на поверхні частинки згідно зі схемою (рис. 4.11а). Дифрактограми наночастинок з полімерною оболонкою (рис. 4.11б) свідчать про збереження неупорядкованої морфології «ядер» MoS_2 після всіх етапів їх функціоналізації. Як видно, на дифрактограмі спостерігаються дифузні максимуми, локалізовані поблизу дифракційних максимумів хімічної сполуки MoS_2 . Отриманий результат свідчить про аморфну (розупорядковану) структуру зразка, хімічний склад якого відповідає сполуці MoS_2 , з чого можна

зробити висновки, що при модифікації не відбувається зміни неорганічного «ядра» MoS_2 .

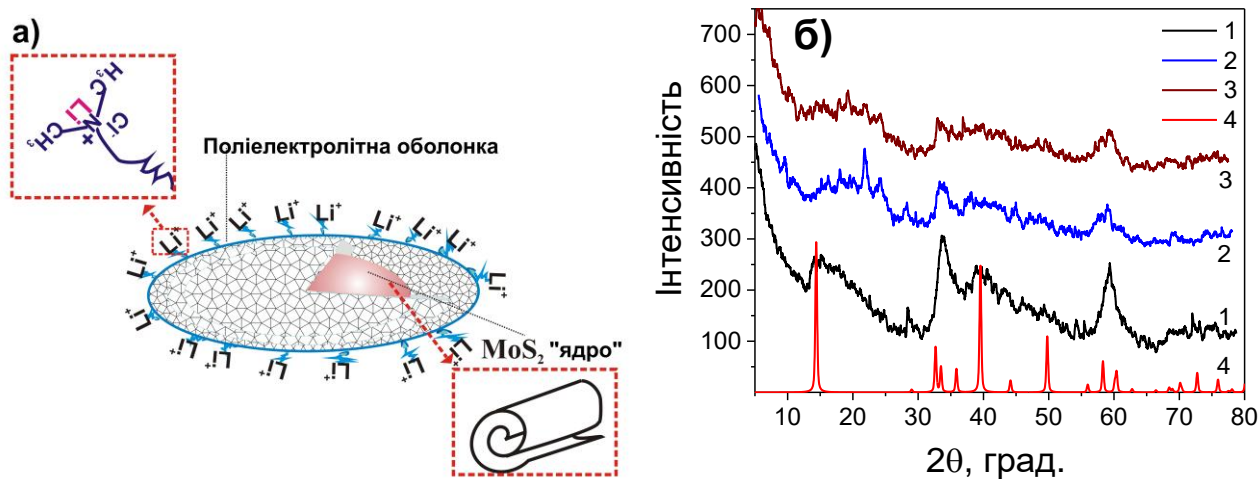


Рис. 4.11. Схема поверхневої модифікації MoS_2 (а) та дифрактограми (б) немодифікованого MoS_2 (1), MoS_2 з оболонкою ПДМАЕМА (2, 3) товщиною 28.0 \AA (2), 45.4 \AA (3) у порівнянні з дифрактограмою (4) [248]

Таким чином, отримання функціоналізованих наночастинок MoS_2 підтверджується різними методами досліджень, а описаний підхід є зручним способом синтезу наночастинок з регульованою морфологією, розміром та товщиною полімерної оболонки ПДМАЕМА.

Висновки до розділу 4

Таким чином, в розділі підтверджено можливість застосування розроблених методів у розділі 3 для формування оболонок на поверхні нановолокна та наночастинок.

Спершу, показано отримання щіток ПГЕМА, ПДМАЕМА, ПВП та ПСТ з поверхні нанофайбер-матів на основі ПБІ. Метод синтезу, розроблений у третьому розділі цієї дисертації, передбачає термальний розклад кінцевої групи

МП телехелатного t-ПВА, що є аналогічним до ПВП-МП, і був впроваджений у нановолокна ПБІ-t-ПВА нанофайбер-матів методом електроспінінгу суміші полімерів. Прищеплення щіток підтверджується методами функціонального аналізу, РФЕМ, ТЕМ та АСМ. Нановолокна ПБІ-t-ПВА мають менший діаметр (240 нм) та більш шорстку поверхню, порівняно з ПБІ-нанофайберами (280 нм). На прикладі щіток ПГЕМА показано, що довший час полімеризації призводить до формування щільнішої оболонки, згладжування поверхні нановолокна, збільшення діаметра волокон від 300 нм до 700 нм. Результати вимірювання крайового кута змочування вказують, що ПБІ-t-ПВА нанофайбер-мати є гідрофільними, тоді як ПБІ – гідрофобними. Формування коротких щіток ПГЕМА призводить до гідрофобізації матів, а прищеплення довгих щіток – до їх гідрофілізації. Натомість кут змочування зростає після привиття щіток ПСТ. Підтверджується властивість щіток ПГЕМА змінювати конформацію зі сухого стану в розгорнутий під впливом води зі зворотною зміною товщини оболонки на 38-56 нм.

Далі у розділі досліджено отримання щіток ПДМАЕМА з поверхні наночастинок MoS_2 хемосорбційно активованих щітками ОМК. Встановлено, що існує оптимальне значення $\text{pH}=7,8$ середовища синтезу, за якого наночастинки MoS_2 є унімодальними розміром 50-70 нм, а збільшення чи зменшення pH призводить до одержання часток великого розміру ~250-400 нм. В результаті хемосорбції щіток ОМК до поверхні MoS_2 утворюється оболонка товщиною 0,16 нм. Збільшення вмісту мономеру ДМАЕМА в реакційній суміші обумовлює зростання товщини оболонки, що досягла максимального значення близько 6 нм, причому гідродинамічний діаметр частинок зростає зі збільшенням полімерного шару на їх поверхні, а зміни розміру частинок відбуваються практично без зміни їх полідисперсності. Дифрактограми кінцевих наночастинок з полімерною оболонкою свідчать про збереження неупорядкованої морфології «ядер» MoS_2 після всіх етапів їх функціоналізації.

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ТОНКИХ ПЛІВОК

5.1. Електрофізичні властивості ПБІ-t-ПВА нанofайбера, модифікованого щітками ПДМАЕМА

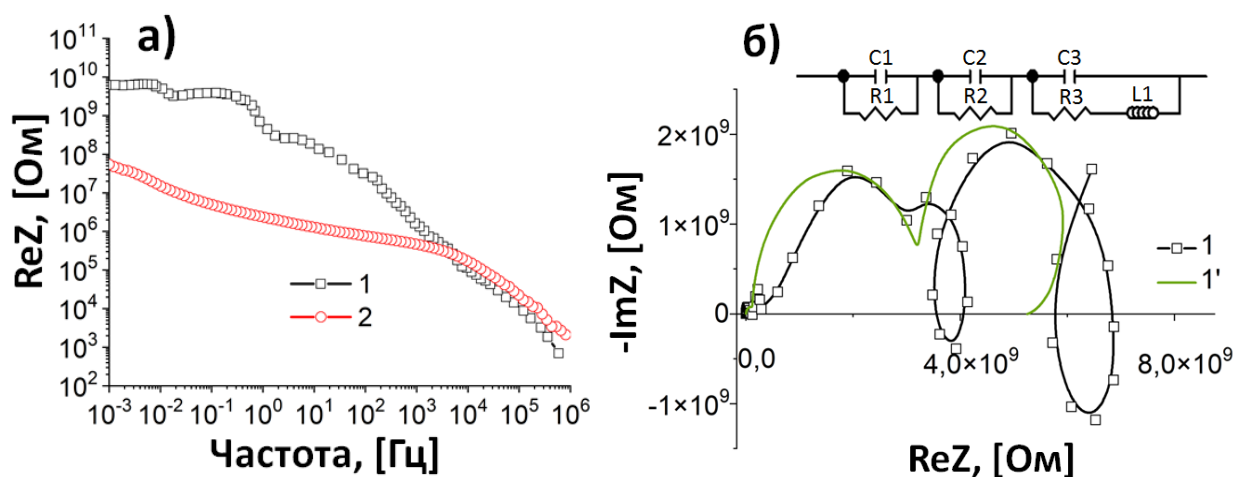
Композитний нанofайбер зі щітками ПДМАЕМА продемонстрував неочікувані електрофізичні властивості, що надзвичайно необхідні для потреб нанoeлектроніки, особливо в низько- та високочастотній областях. Дослідження імпедансної спектроскопії вказує на те, що прищеплення функціональних полімерних щіток на поверхні ПБІ-t-ПВА нанofайбера призводить до суттєвого зменшення дійсної частини імпедансу на 2 порядки в діапазоні частот від 10^{-3} до 10^2 Гц (рис. 5.1a). Крім того, діелектрична проникність композитного матеріалу зростає від 10^2 (для вихідного ПБІ нанofайбера) до 10^4 (для ПБІ-t-ПВА-графт-ПДМАЕМА) при частоті 100 Гц (рис. 5.2). Ці результати вказують на те, що отримання щіток ПДМАЕМА на поверхні синтезованого ПБІ-t-ПВА нанofайбера, є перспективним для застосування в нанoeлектроніці.

Пояснення отриманих результатів наводиться нижче. У вихідному ПБІ нанofайбері спостерігається низькочастотна квазі-незалежність $\text{Re}Z(f)$, що вказує на існування делокалізованих носіїв заряду, а відтак свідчить про перспективність РВІ NFM в нанoeлектроніці як активного елемента безгіраторних ліній затримки. Швидше за все, ці носії можуть бути введені в шари малих або нанорозмірних розмірів у діапазоні кількох нанометрів. Поведінка годографу імпедансу підтверджує це припущення, так як діаграма Найквіста переходить в індуктивний (четвертий) квадрант комплексної площини. Таке досягається, коли делокалізовані носії заряду потрапляють у пасткові центри, де утримуються певний час, який співмірний із періодом вимірюваного сигналу. Захоплення електронів у матеріалі може призводити до зменшення провідності чи діелектричної проникності при певних частотах. Такі стани відображаються як стрибкоподібний перехід залежності $\text{Re}Z$ від частоти

(рис. 5.1а). Еквівалентна електрична схема (рис. 5.1б), що була використана для моделювання діаграми Найквіста, складалася зі серії R-C ланок та індуктивного L елемента, що відповідає за індуктивний «хвіст» в низько частотній області. Результати моделювання представлені у таблиці 4.4.

У зразку ПБІ-t-ПВА-графт-ПДМАЕМА не спостерігається делокалізованих носіїв заряду (рис. 5.1а), а дійсна складова комплексного імпедансу суттєво зменшується. Можна припустити, що для такого матеріалу внесок у провідність забезпечується дифузійними процесами. Це підтверджується поведінкою кривої на діаграмі Найквіста (рис. 5.1в), де залежність ReZ від частоти є практично прямою лінією, нахиленою під кутом 45° при низьких частотах. В такому випадку, для еквівалентної електричної схеми можна застосувати неоднорідний фазовий елемент NUP [249], чия модель апроксимує поведінку неоднорідного шару скінченної товщини з комплексною провідністю представленою CPE з фіксованим значенням $CPE-P=0,5$. Результати моделювання можна бачити в таблиці 5.1. В результаті прищеплення щіток ПДМАЕМА зменшується опір нанofайберів, та підвищується ємність, представлена елементом CPE.

Підсумовуючи отримані дані, можна стверджувати, що t-ПВА проникає у пори нановолокна ПБІ, що призводить до зменшення опору на 2 порядки та до зростання діелектричної проникності композитного матеріалу.



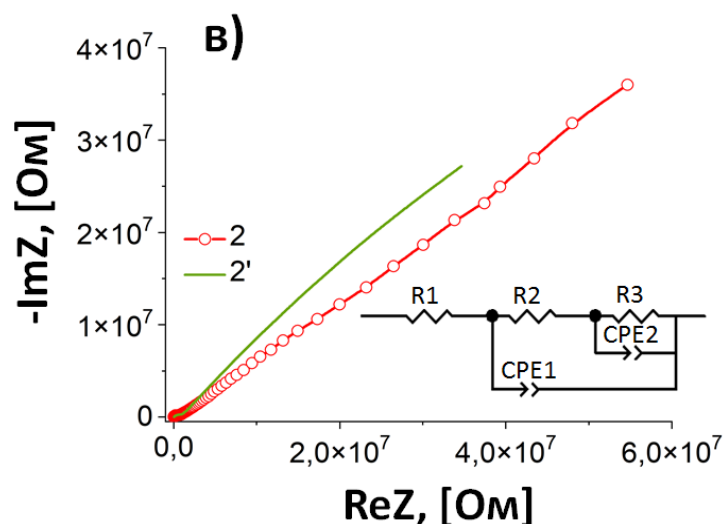


Рис. 5.1. Частотна залежність дійсної частини імпедансу (а), діаграми Найквіста (б) та (в) для: вихідного ПБІ нанофайбера (1), ПБІ-*t*-ПВА-графт-ПДМАЕМА (2). На вставках зображені еквівалентні електричні схеми, де R – опір, C – ємність, L – індуктивність, CPE – елемент постійної фази. Зелени суцільні лінії 1' та 2' відповідають кривим моделювання

Таблиця 5.1. Результати моделювання імпедансу для нанофайберів

| | R1 (Ом) | R2 (Ом) | R3 (Ом) | C1 (Ф) | C2 (Ф) | C3 (Ф) | L1 (Гн) | CPE1 | CPE2 |
|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| ПБІ | $1,2 \cdot 10^8$ | $3,1 \cdot 10^9$ | $1,9 \cdot 10^9$ | $1,3 \cdot 10^{-11}$ | $1,1 \cdot 10^{-10}$ | $7,9 \cdot 10^{-9}$ | $3,2 \cdot 10^{10}$ | | |
| ПБІ- <i>t</i> -ПВА-графт-ПДМАЕМА | 2020 | $1,1 \cdot 10^6$ | $2,9 \cdot 10^8$ | - | - | - | - | $1,9 \cdot 10^{-8}$ | $2,1 \cdot 10^{-7}$ |

При високих частотах, в діапазоні 10^2 - 10^6 Гц, синтезовані нанофайбери можуть бути використані як активний матеріал високодобротних конденсаторів [250]. Відповідно, тут необхідною є комбінація високих значень діелектричної проникності ϵ та низького тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta < 1$. Обидва композитні нанофайбери, ПБІ та ПБІ-*t*-ПВА-графт-ПДМАЕМА, задовольняють цим вимогам (рис. 5.2). Більше того, величина діелектричної проникності ($\text{max} \approx 10^2$ та $\approx 10^4$ при 100 Гц) для немодифікованого та модифікованого

нанофайберів, відповідно, а також мінімальне її значення для обох матеріалів $\min \approx 10^2$ при 1 МГц, ϵ на декілька порядків вищими ніж у [251], [252] (табл. 5.2), при цьому значення тангенса діелектричних втрат значно менше.

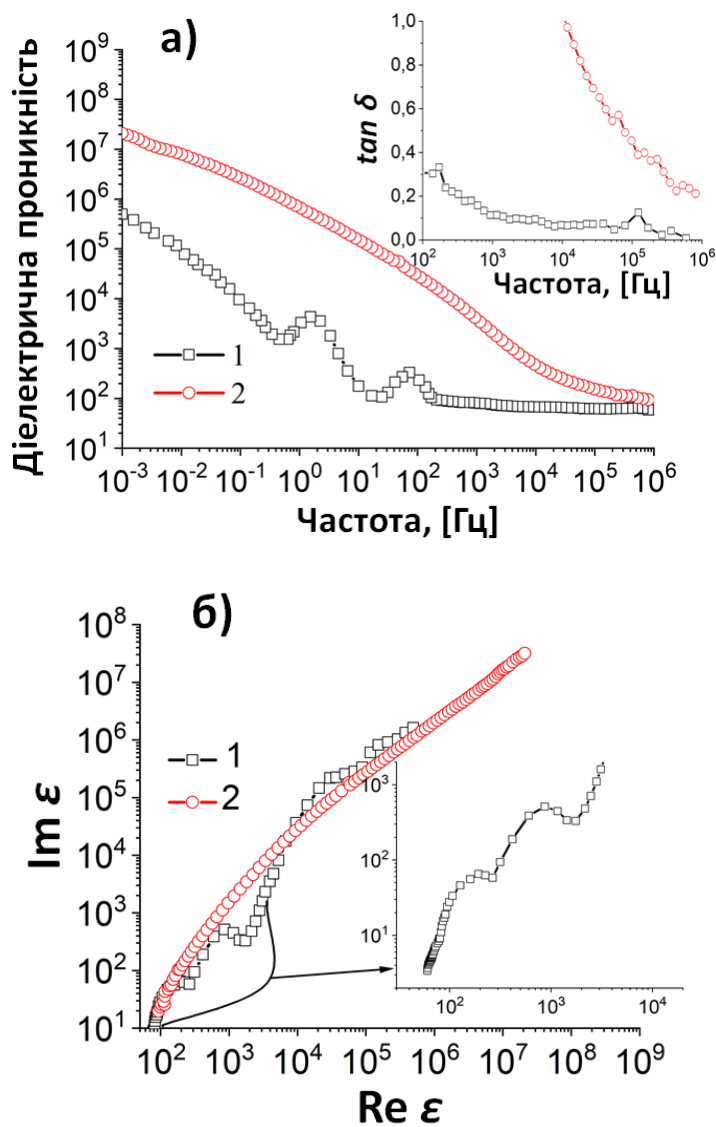


Рис. 5.2. Частотна залежність діелектричної проникності (а), діаграма Кол-Коула (б) для вихідного ПБІ (1) та ПБІ-*t*-ПВА-графт-ПДМАЕМА (2)

Таблиця 5.2. Діелектрична проникність і тангенс кута діелектричних втрат матеріалів

| Матеріал | Частота (Гц) | Діелектрична | Тангенс кута | Посилання |
|----------|--------------|--------------|--------------|-----------|
|----------|--------------|--------------|--------------|-----------|

| | | проникність | діелектричних втрат | |
|--|-----------------|-------------------------------|---------------------|-----------|
| ПБІ нанофайбери | $10^2 - 10^6$ | 10^2 | <0,3 | Ця робота |
| ПБІ-t-ПВА нанофайбери зі щітками ПДМАЕМА | $10^4 - 10^6$ | $1 \cdot 10^2 - 4 \cdot 10^2$ | <1 | Ця робота |
| ПВА/CuBi ₂ S ₃ (70/30), T=423 К | - | 34 (50 мГц) | 53 (30 MHz) | [253] |
| Композит полі(вініліденфториду) та графіту | $10 \cdot 10^6$ | 15 | 0,2 | [250] |
| Композит полі(вініліденфториду) та графену | $10 \cdot 10^6$ | 17 | 0,4 | [252] |
| 1D-нанофайбери/Fe ₂ O ₃ | $10^2 - 10^6$ | $2 \cdot 10^2$ | <0,4 | [254] |
| Композит полііндолу та Y ₂ O ₃ , T=303 К | $10^2 - 10^6$ | 6 | <1,5 | [251] |

Дивлячись на частотну залежність діелектричної проникності (рис. 5.2а), варто зауважити, що для вихідного ПБІ-нанофайбера притаманний Дебаївський тип поляризації, тобто вклад у діелектричну проникність створюють орієнтовані вздовж силових ліній електричного поля диполі. Поляризаційний механізм ПБІ-t-ПВА-графт-ПДМАЕМА є релаксаційного типу Джоншера, тобто виникає кооперативна поляризація. Для такого типу поляризації характерним є організація макромолекул, яка призводить до зростання діелектричної проникності. Цей ефект частіше спостерігається при низьких частотах, де зміщення макромолекул відбувається відносно повільно (рис. 5.2а). Форма діаграми Кол-Коула підтверджує це припущення (рис. 5.2). Вищі значення $\text{tg} \delta$ (вставка рис. 5.2а), спостерігаються для ПБІ-t-ПВА-графт-ПДМАЕМА нанофайбера ймовірно через високу щільність упакування полімерних щіток.

Завдяки значно вищій величині діелектричної проникності ПБІ-t-ПВА нанофайбери, вкриті щітками ПДМАЕМА, є перспективним матеріалом для конденсаторів змінного струму.

5.2. Термодинаміка і кінетика Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення в наночастинках MoS_2 вкритих щітками ПДМАЕМА

Вибраний катодний матеріал MoS_2 зі шаруватою структурою піддається ефективному контролю його електронної структури і, відповідно, термодинаміки інтеркаляційного струмоутворення згідно з рівнянням Нагельберга-Озуку [255]:

$$\Delta G(x) = \mu_i(x) - \mu_0 = kT \ln \left| \frac{x}{1-x} \right| + N\omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L \frac{\partial C}{\partial x} + E_0 \quad (5.1)$$

де: x – кількість впроваджених атомів «гостьового» компонента, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу - «господаря», $\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого «гостьового» компонента в матриці - «господарі», μ_0 – його хімічний потенціал в металевому аноді, k – стала Больцмана; N – число найближчих сусідніх місць; ω – енергія взаємодії впроваджених «гостьових» компонентів; E_F – положення рівня Фермі; C – відстань між шарами; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Ленарда - Джонса, E_0 – енергія взаємодії «гість-господар». Видно, що зменшення падіння $\Delta G(x)$ з ростом x можна добитися спрямованим керуванням впливом II і III членів рівняння (5.1) за рахунок контрольованої зміни як власного, так і домішкового енергетичного спектру, що дасть змогу «конструювати» потрібний вигляд розрядної кривої.

На рис. 5.3 наведені залежності зміни енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) Li^+ -інтеркаляційної струмоутворюючої реакції синтезованого нано- MoS_2 до і після поверхневої модифікації щітками ПДМАЕМА (див. 4.2) від ступеня гостьового навантаження x . Видно, що в першому випадку у концентраційних інтервалах гостьового навантаження $0 < x < 0,6$ та $0,6 < x < 2$ утворюється ряд

нестехіометричних сполук інтеркалювання Li_xMoS_2 , що закінчуються літій-впорядкованою структурою Li_2MoS_2 .

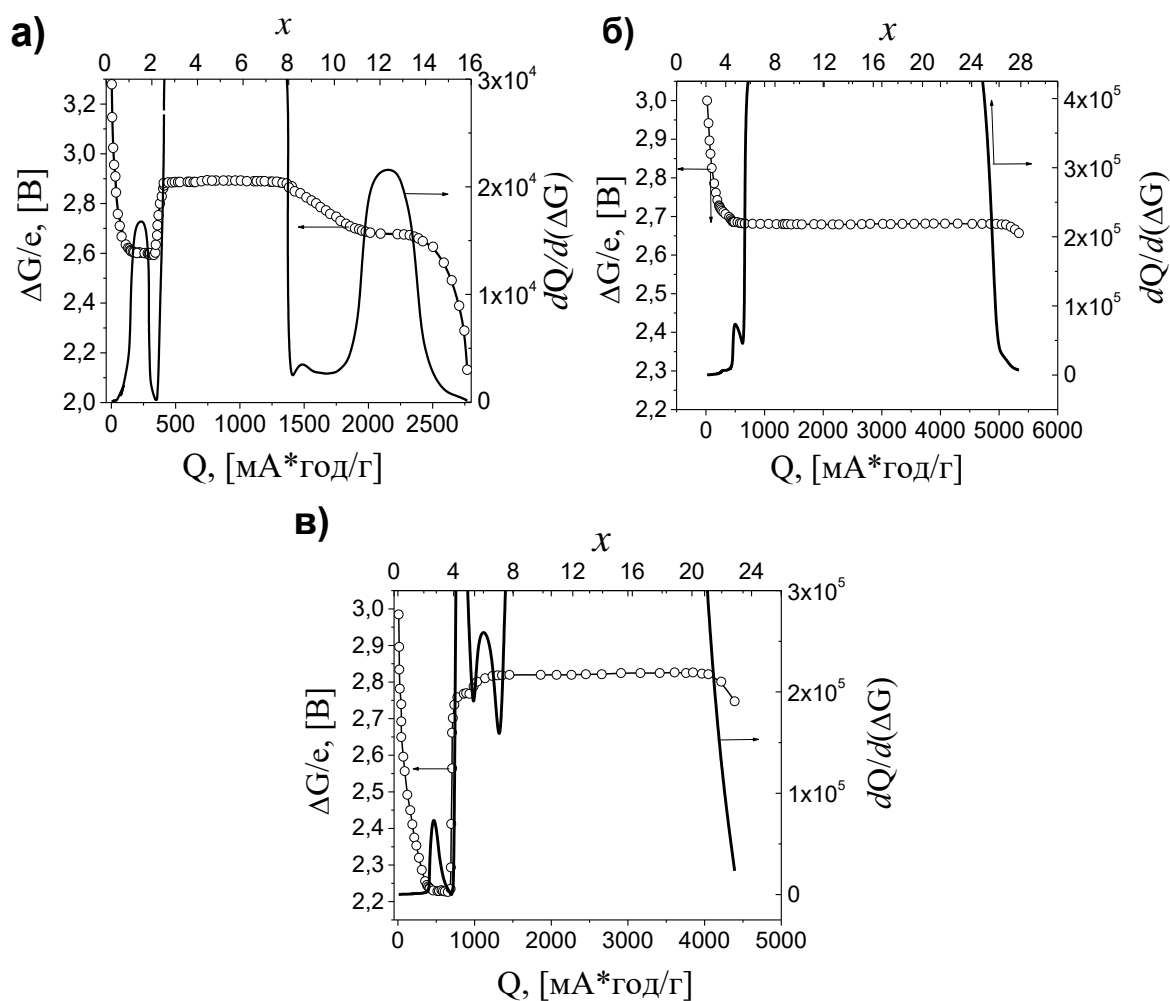


Рис. 5.3. Залежність зміни енергії Гіббса процесу літійової інтеркаляції Li_xMoS_2 –(кружечки) та диференціальної ємності (суцільна крива) від ступеня гостьового навантаження x для вихідного MoS_2 (а) та після прищеплення до його поверхні оболонки ПДМАЕМА та обробки LiCl , з товщиною полімерного шару $28,0 \text{ \AA}$ (б) та $45,4 \text{ \AA}$ (в)

Для $2 < x < 2,75$ замість двофазних станів «господар-гість» спостерігаємо аномальну поведінку $\Delta G(x)$: її ріст зі збільшенням x у $\text{Li}_{2+x}\text{MoS}_2$. Виходячи з однофазності Li_xMoS_2 для усіх значень $0 < x \leq 2$, а також, враховуючи те, що структуру кривої $\Delta G(x)$ у відповідності до рівняння (5.1) в крайньому разі для концентраційного інтервалу $0 < x < 2,75$ формують, головним чином, II і III

члени рівняння, її природу найімовірніше пов'язати зі зміною енергії взаємодії між гостьовим літієм з відштовхувальною на притягуючу. Саме остання здатна забезпечувати колосальні значення максимального ступеня літієвого гостьового навантаження, викликаного фазовим переходом гостьової підсистеми зі стану граткового газу із повністю заселеними тетраедричними і вільними октаедричними позиціями у ван-дер-ваальсових областях Li_2MoS_2 до квазірідинного літієвого $\text{Li}_{2+x}\text{MoS}_2$ (квантово-механічна модель цього явища висвітлена в [256]). Це означає, у свою чергу, що фазовий перехід першого роду для значень $2,75 < x < 7,75$ відповідає співіснуванню інтеркалатних фаз з різною енергією взаємодії у квазірідинному стані гостьової підсистеми.

Після прищеплення щіток ПДМАЕМА допованих літієм, розрядна ємність суттєво зростає: більш як удвічі для матеріалу з товщиною оболонки $45,4 \text{ \AA}$ та в 1,9 рази для матеріалу з товщиною оболонки $63,9 \text{ \AA}$. Очевидним є те, що і енергоємність, і структура розрядної кривої залежать від кількості прищепленого полімеру. Більше того, спостерігається зникнення одних і поява інших фазових переходів II роду та інтервалів упорядкування (відповідно, скінчені максимуми та локальні мінімуми на кривих диференціальної ємності – суцільні криві на рис. 5.3).

Характер кінетики процесів Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення при кімнатній температурі також залежить від вмісту прищепленої до поверхні оболонки ПДМАЕМА (рис. 5.4а). Її імпедансна модель може бути представлена електричною схемою, зображеною на рис. 5.4б. У ній R_e - це опір електроліту, а серія послідовно під'єднаних до модифікованої (елементом розподіленого імпедансу Варбурга (W_{CPE})) ланки Рендлса-Ершлера $C_3 \parallel (R_3 - W_{CPE})$ [257] та паралельних ланок $R_1 \parallel C_1$ і $R_2 \parallel C_2$ відображають перенесення заряду через міжзеренні бар'єри і через пасиваційну плівку, відповідно. Поведінка годографів імпедансу зумовлюється зміною параметрів еквівалентної електричної схеми при зміні ступеня літієвого гостьового навантаження, причому різним чином у наночастинках з різним вмістом Li^+ -провідної

полімерної оболонки. Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації наведені на рис. 5.5.

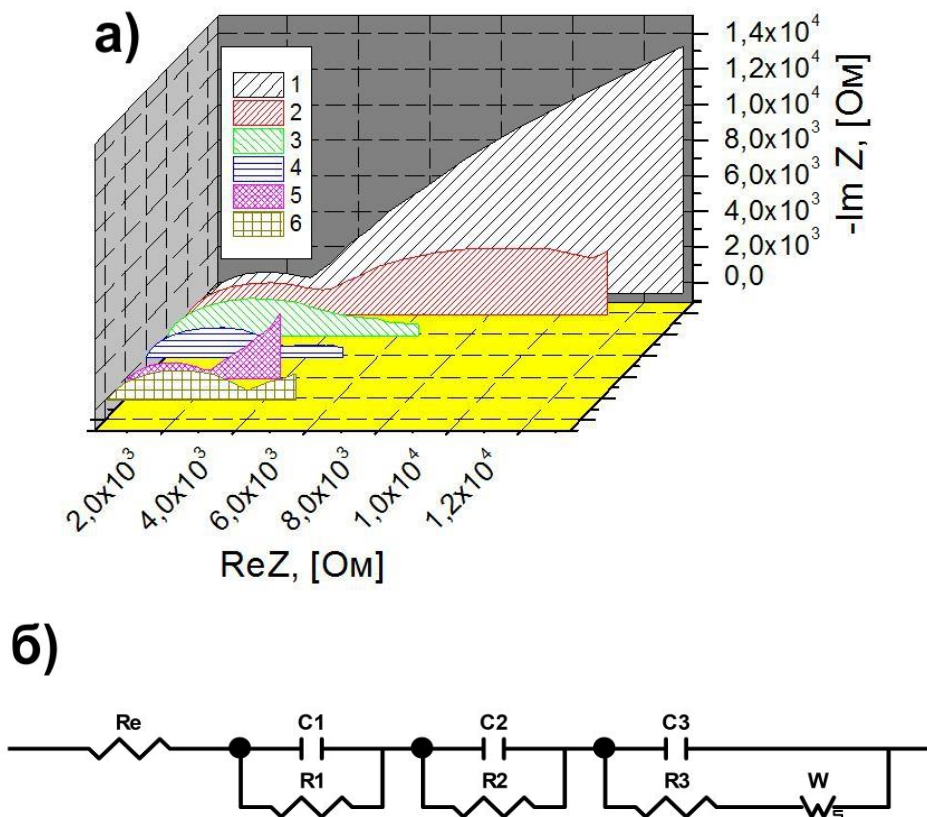


Рис. 5.4. Діаграми Найквіста (а) для наночастинок MoS_2 зі щітками ПДМАЕМА товщиною $63,9 \text{ \AA}$ (1, 2, 3, 4) та $45,4 \text{ \AA}$ (5, 6) та різним вмістом гостьового літію: $x=0,1-0,2$ (1), $x=0,3$ (2), $x=0,4-0,7$ (3), $x>0,8$ (4), $x=0,1-0,3$ (5), $x>0,4$ (6), і відповідна їм еквівалентна електрична схема (б)

Насамперед, слід відзначити високі значення коефіцієнта дифузії для наночастинок MoS_2 з оболонкою ПДМАЕМА товщиною $63,9 \text{ \AA}$, які на 2-3 порядки переважають відповідні значення для традиційних ринкових матеріалів [258]. Фізичну природу трансформації спостережуваних залежностей $D(x)$ слід пов'язати зі зміною фактора Вагнера, добуток якого на «фізичний» коефіцієнт дифузії компонента D_0 дає реальний вимірюваний (хімічний) коефіцієнт дифузії:

$$D(x) = \frac{F}{RT} x \frac{\partial E(x)}{\partial x} D_0(x) \quad (5.2)$$

де $E(x)$ задається рівнянням (5.1). Водночас видно, що модифікація поверхні наночастинок дисульфиду молібдену змінює залежність від ступеня гостьового навантаження не тільки для дифузії, але й для перенесення заряду в твердому тілі. При цьому, в останньому випадку ця зміна носить протилежний характер для немодифікованих наночастинок.

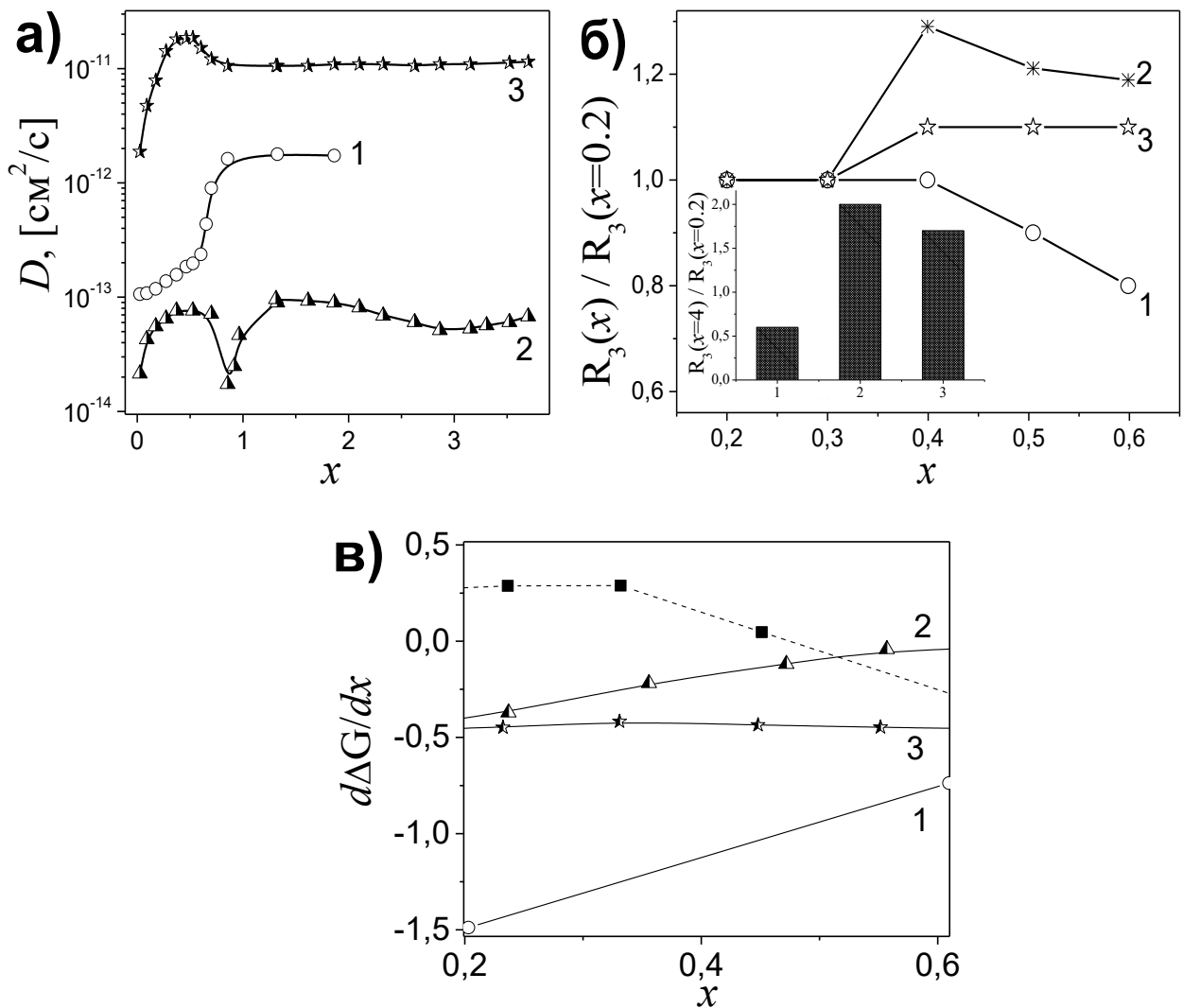


Рис. 5.5. Залежності коефіцієнта дифузії (а), опору R_3 (б) та оберненої диференціальної ємності (в) від ступеня гостьового навантаження у Li_xMoS_2 до (1) та після прищеплення щіток ПДМАЕМА з товщиною оболонки 45,4 Å (2), 63,9 Å (3). На вставці – гістограми зміни R_3 при високих ступенях гостьового навантаження. Пунктирна лінія – відповідні залежності модифікованих

наночастинок MoS₂ з полімерною оболонкою, без попередньо впроваджених катіонів літію

Таким чином, розрядна ємність досягає значень 5500 мА/г та 4500 мА/г в наночастинках MoS₂ з товщиною оболонки ПДМАЕМА 45,4Å і 63,9Å відповідно, тоді як у чистому MoS₂ ємність становить близько 2700 мА/г. Отже, досягнуті дуже високі значення питомої ємності завдяки оболонці ПДМАЕМА-Li⁺. Така оболонка може спричинити зникнення поверхневого стану під рівнем Фермі і таким чином усунути дисбаланс просторового заряду та досягти збільшення кількості іонів літію, інтеркальованих всередину наночастинки. Крім того, отримані результати свідчать про можливість переходу від відштовхувальної взаємодії гостьової підсистеми у притягаючу та вказують на вплив у цьому процесі полімерної оболонки та її легування літієм.

5.3. Електрофізичні властивості щіток ПДМАЕМА та ПКЕА отриманих на склі та сіталі

Результати вимірювання поверхневого опору зразків скла та сіталу з прищепленими щітками ПДМАЕМА та ПКЕА представлені як залежність дійсної частини комплексного опору від частоти (рис. 5.6). Як очікувалось, величина ReZ залежить від природи підкладки, і для АПТЕСу отриманого на склі, вона є вищою, ніж для того ж шару сформованого на сіталі. Це пов'язано, як зі самою підкладкою, так і з особливостями формування АПТЕС, плівка якого є діелектричною, із незначним внеском локалізованих носіїв заряду у провідність [259] (квазі-горизонтальна ділянка залежності ReZ в діапазоні низьких частот) (рис. 5.6, криві 1, 8). Зі зростанням частоти, величина ReZ зменшується за рахунок вивільнення делокалізованих носіїв заряду із пасткових центрів поблизу рівня Фермі і через наявність струмів зміщення [260]. Вплив підкладки на процес проходження струму є чітко вираженим для щіток ПКЕА, отриманих радикальною полімеризацією з поверхні ДАК-СООН (рис. 5.6, криві

2, 9). Опір щіток ПКЕА на поверхні сіталової пластинки залишається таким самим як для початкового шару АПТЕС, тоді як на склі спостерігається зменшення поверхневого опору на 6 порядків (рис. 5.6, крива 2). Більше того, його частотна залежність вказує на іонний механізм провідності. Очевидно, що зростання ReZ в околі 10^5 Гц є підтвердженням спустошення пасткових центрів поблизу рівня Фермі.

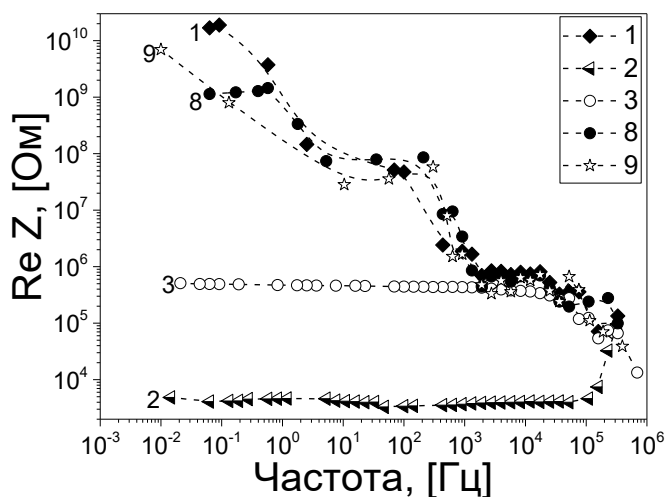


Рис. 5.6. Частотна залежність ReZ для зразків на скляній підкладці: АПТЕС (1), щітки ПКЕА, отримані з ДАК-СООН (ДАК-СООН-графт-ПКЕА) (2), ДАК-СООН-графт-ПДМАЕМА (3). На сіталі: АПТЕС (8), ДАК-СООН-графт-ПКЕА (9)

Схожа ситуація спостерігається для щіток ПДМАЕМА, отриманих з поверхні модифікованої ДАК-СООН методом «прищеплення від» (рис. 5.6, крива 3). Поверхневий опір цієї плівки був на 4 порядки нижчим у порівнянні з початковим шаром АПТЕС (рис. 5.6, крива 1), але на 2 порядки вищим ніж у щіток ПКЕА (рис. 5.6, крива 2). Можна припустити, що така поведінка для обох плівок спричинена протонною провідністю, де носії заряду існують між полімерними щітками. Завдяки формуванню водневих зв'язків між сусідніми щітками ПКЕА чи ПДМАЕМА, з'являється ефективно джерело катіонів H^+ , локалізованих поблизу карбоксильної групи, або ж атомів нітрогену, що

спричиняє підвищення провідності. З іншого боку, обидва полімерні шари здатні адсорбувати та утримувати молекули води, через формування водневих зв'язків з полярними групами основного ланцюга. Ймовірно, це теж може призвести до росту провідності матеріалу.

Впровадження катіонів Li^+ методом обробки поліелектролітних щіток LiCl забезпечує зменшення поверхневого опору на 2 порядки для щіток ПКЕА та ПДМАЕМА на склі та сіталі (рис. 5.7, криві 5, 11, 7). Хоча неочікуваним є зростання опору в частотному діапазоні 10^2 - 10^5 Гц. Можна припустити, що обробка щіток ОМК-графт-ПКЕА та ОМК-графт-ПДМАЕМА розчином солі LiCl перешкоджає протонній провідності через зв'язування аніонів Cl^- та H^+ в протон-аніонні пари.

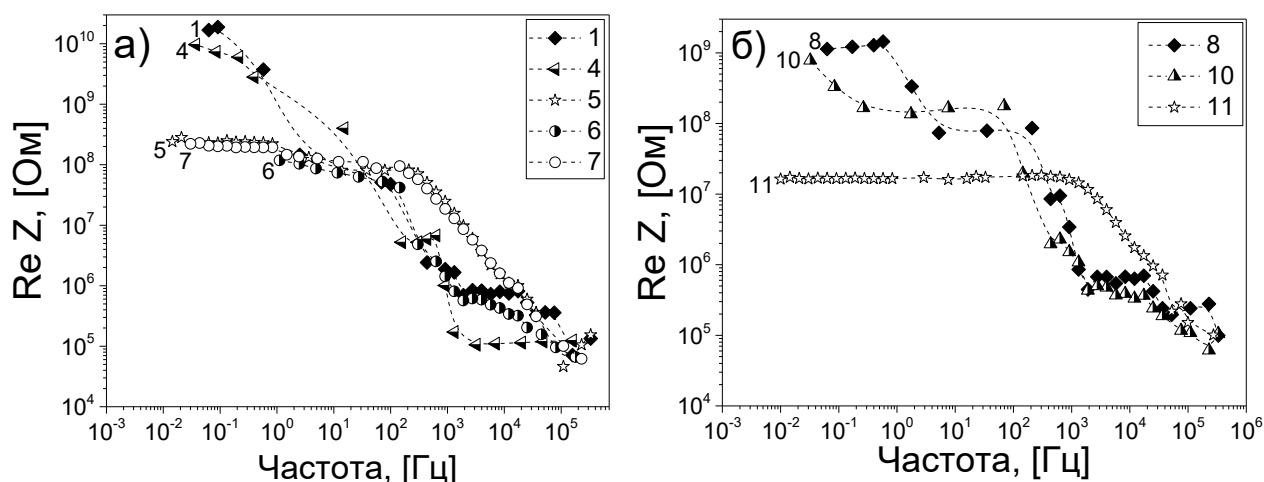


Рис. 5.7. Частотна залежність дійсної частини імпедансу ReZ : на склі (а): АПТЕС (1), щітки ПКЕА, отримані за допомогою ОМК (ОМК-графт-ПКЕА) (4), ОМК-графт-ПКЕА після обробки LiCl (ОМК-графт-ПКЕА- LiCl) (5), ОМК-графт-ПДМАЕМА (6), ОМК-ПДМАЕМА- LiCl (7); на сіталі (б): АПТЕС (8), ОМК-ПКЕА (10), ОМК-ПКЕА- LiCl (11)

Поверхневий опір щіток ПДМАЕМА та ПКЕА на сіталовій підкладці мало відрізняється від опору першого шару АПТЕС (рис. 5.7, крива 1, 8). Це

пояснюється особливостями формування щіток на цій підкладці. Низькомолекулярна сполука ДАК-СООН не забезпечує формування щіток достатньо щільно упакованих на поверхні сіталу, що не сприяє утворенню ефективних тунелів для руху іонів по вакансіях. На відміну від сіталової підкладки, щітки, сформовані на склі, ймовірно володіють вищою щільністю упакування, що дає вклад у провідність.

Немає чітко вираженої залежності від природи підкладки для щіток сформованих за допомогою макроініціатора ОМК (рис. 5.7, криві 4, 6, 10), оскільки щільність упакування вирощених поліелектролітних щіток в основному залежатиме від кількості та просторового розподілу радикалоутворюючих груп ОМК, тобто щітки формуються з полімерної плівки ОМК, а не з підкладки скла чи сіталу, як у випадку з ДАК-СООН. Цим пояснюється схожість кривих ReZ для щіток ОМК-графт-ПКЕА на склі та сіталі (рис. 5.7, криві 4, 10). Також можна бачити, що зменшення опору на 1 порядок, для ОМК-графт-ПКЕА на скляній підкладці, спостерігається високочастотному діапазоні 10^3 - 10^5 Гц, тоді як на сіталі – в низькочастотному.

5.4. Застосування щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА як темплатів для нуклеювання люмінесцентних наночастинок $CsPbBr_3$

Щітки ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА, особливості формування яких на поверхні підкладок детально розглянуті у розділі 3.5, були використані як субстрати для синтезу наночастинок $CsPbBr_3$. Так як щітки ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА, завдяки різному часу проведення полімеризації, мали різну висоту, що максимально досягнула 20 нм за 24 год реакції, змочувальні властивості підкладок сильно залежали від товщини отриманих щіток. Гідрофільність поверхні зростала зі збільшенням висоти щіток. Відповідно адгезія до підкладки розчину прекурсору, що складався зі солей $CsBr$, $PbBr_2$, олеїнової кислоти та н-бутиламіну, розчинених в ДМФА, теж повинна залежати

від висоти щіток ПЕГМА. Для цього краплі прекурсору поміщали на поверхню модифікованих скляних підкладок та аналізували їх крайовий кут змочування. Залежність крайового кута змочування для розчину прекурсору від часу полімеризації щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА можна бачити на рисунку 5.8.

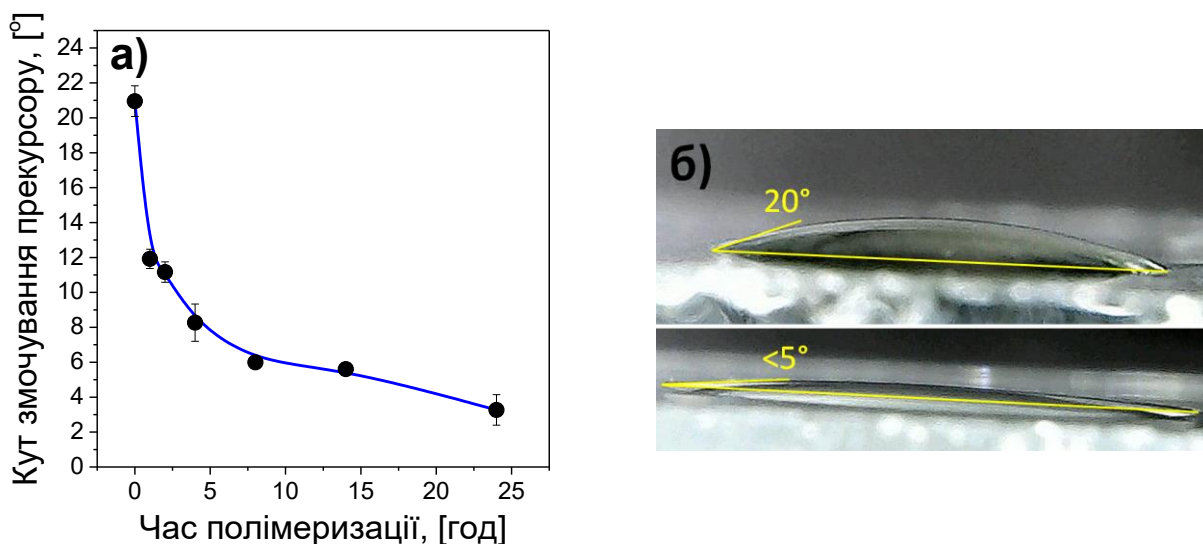


Рис. 5.8. Залежність крайового кута змочування розчину прекурсору (перед отриманням наночастинок $CsPbBr_3$) від часу поверхнево-ініційованої полімеризації щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА

Бачимо, що зі зростанням часу полімеризації і, відповідно, висоти щіток ПЕГМА, крайовий кут змочування зменшується до критично малого значення $< 5^\circ$, тобто поверхня стає суперолеофільною. Повне розтікання розчину прекурсору по поверхні модифікованої скляної підкладки, повинно сприяти формуванню однорідного шару наночастинок $CsPbBr_3$. Дослідження Ракстиса [261], свідчать про те, що необроблена поверхня струмопровідного скла (ІТО) характеризується достатньо високими значеннями крайових кутів змочування, і для води становить 97° , для ДМФА - 51° . Очевидно, що для покращення адгезії

ДМФА до поверхні ІТО варто сформувати полімерні щітки. Це повинно забезпечити краще розтікання прекурсору по поверхні ІТО, що в свою чергу впливатиме на кількість наночастинок CsPbBr_3 на поверхні, їх кристалічність, полідисперсність, і загалом якість нанесеного шару.

Після занурювання скляних пластинок зі щітками ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА у розчин прекурсору їх, не висушуючи, занурювали в толуол, що добре змішується з прекурсором, але є антирозчинником для наночастинок CsPbBr_3 (деталі експерименту дивитись у розділі 2.2.9). Обробка толуолом призводить до швидкої кристалізації наночастинок, які утворюються поблизу поверхні підкладки та у щітках ПЕГМА. Успішність синтезу наночастинок CsPbBr_3 підтверджується характерним зеленим світінням модифікованих підкладок під впливом ультрафіолету, та відповідними спектрами люмінесценції (рис. 5.9).

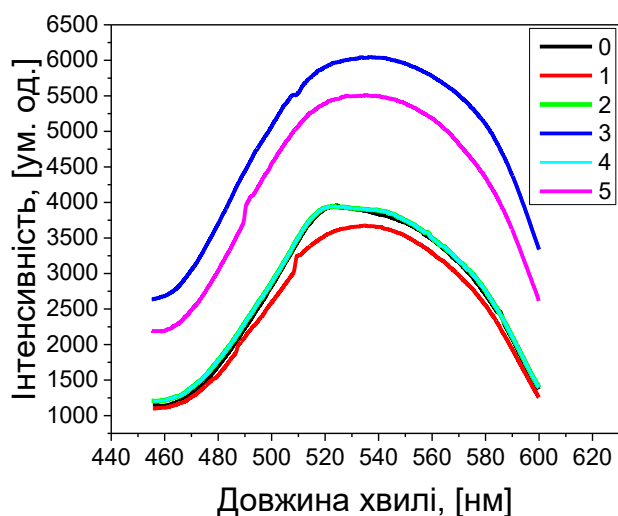


Рис. 5.9. Спектри люмінесценції наночастинок CsPbBr_3 , інкапсульованих у щітки ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА різної довжини. наночастинок на поверхні чистого скла (0), на поверхні щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА висотою 9 нм (1), 10,3 нм (2), 11,5 нм (3), 17,5 нм (4) та 19,5 нм (5)

З рисунка 5.9 видно, що зі збільшенням висоти щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА досягається вища інтенсивність люмінесценції підкладки з інкапсульованими наночастинками CsPbBr_3 . Найвищими інтенсивностями люмінесценції відзначаються композитні плівки зі щіток висотою 11,5 нм та 19,5 нм, з піками близькими до 538 та 535 нм, відповідно, що характерно для орторомбічної фази CsPbBr_3 [262]. Для кривих 0, 2, та 4, на рисунку 5.9, що відповідає наночастинкам перовскіту на чистому склі, у щітках висотою 10,3 нм, та 17,5 нм, відповідно, спостерігається певний вклад у спектр люмінесценції з піком при 520 нм, що може вказувати на включення фази CsPbBr_3 у нанокластери Cs_4PbBr_6 [263]. Тим не менш, ці спектри повністю накладаються, і особливого впливу щіток на нуклеювання наночастинок CsPbBr_3 для цих зразків не підтверджується. Ймовірно така ситуація пояснюється утворенням певної фракції наночастинок, що в наслідок алгомерації чи перебудови структури, втратили люмінесцентні властивості через неповне покриття щітками у певних дефектних областях скляної підкладки, що призводить до сильного агломерування наночастинок в цих областях. Тим не менш, за умови формування якісної плівки ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА, на поверхні підкладки утворюється більше наночастинок CsPbBr_3 , і досягається краща інтенсивність люмінесценції, та однорідність світіння по поверхні всієї підкладки.

Висновки до розділу 5

Отже, результати досліджень поляризаційних властивостей ПБІ-t-ПВА нанофайбер-матів з привитими щітками ПДМАЕМА підтверджують перспективність застосування матеріалу для високочастотних конденсаторів, завдяки високому значенню діелектричної проникності у високочастотному діапазоні одночасно з низьким тангенсом кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta < 1$. Натомість вихідні ПБІ-нанофайбери можуть бути ефективними в електроніці як

безгіраторні лінії затримки, що підтверджується квазі-незалежністю дійсної частини імпедансу в низько частотній області.

Суттєві зміни термодинамічних та кінетичних параметрів процесів Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення відбуваються після прищеплення оболонки ПДМАЕМА до поверхні наночастинок MoS_2 . Амплітуда та форма розрядної кривої для наночастинок MoS_2 розміром 50-70 нм строго залежить від кількості привитого полімеру. Розрядна ємність досягає 5500 мА/г і 4500 мА/г для наночастинок з товщиною оболонки 45,4 Å та 63,9 Å, відповідно, тоді як для вихідних нано- MoS_2 - 2700 мА/г. Очевидно, що значне зростання питомої ємності досягається прищепленням оболонки ПДМАЕМА допованої літієм. Оболонка спричиняє зникнення поверхневих станів нижче рівня Фермі, що в результаті зменшує дисбаланс просторового заряду та обумовлює зростання інтеркальованого в наночастинку літію більш ніж удвічі. Також результати вказують на перехід відштовхувальної взаємодії гостьової підсистеми до притягувальної та особливий вплив полімерної оболонки на цей ефект.

Неочікувана провідність ПДМАЕМА та ПКЕА прищеплених до скла та сіталу спричинена протонною провідністю між сусідніми полімерними ланцюгами. Подальша обробка щіток хлоридом літію призводить до зменшення провідності у зв'язку зі зв'язуванням Cl^- та H^+ в протон-аніонні пари. Опір поліелектролітних щіток залежить від природи ініціатора, підкладки та полімеру, що спричинено їх щільністю упакування та взаємодією між ланцюгами. Суттєве зменшення поверхневого опору на 6 та 4 порядки після прищеплення щіток ПКЕА та ПДМАЕМА, відповідно, досягнуто полімеризацією з шару ДАК- COOH . Менший вплив підкладки на поверхневий опір спостерігається для щіток отриманих з ОМК, оскільки щільність упакування ОМК більше впливає на розподіл центрів ініціювання полімеризації ніж природа підкладки.

Підвищення адгезивних властивостей розчину прекурсору наночастинок CsPbBr_3 до поверхні скляної підкладки строго залежить від довжини привитих

щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕРМА. За достатньої висоти щіток >15 нм досягається суперолеофільність поверхні субстрату. Рівномірний розподіл розчину прекурору по поверхні обумовлює рівномірне формування наночастинок CsPbBr_3 , отриманих нуклеюванням в антирозчиннику. Наночастинки CsPbBr_3 , отримані на склі зі щітками ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕРМА мають практично однаковий спектр люмінесценції, але вищу її інтенсивність, у порівнянні з наночастинками на не модифікованому склі, що пов'язано з вищим їх вмістом та пасивацією їх поверхні.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертації вперше для отримання ефективних матеріалів пристроїв автономної енергетики, мікро-, наноелектроніки та оптики встановлено можливості використання нових підходів до молекулярного збирання на поверхнях полімерних та полімер-неорганічних супрамолекулярних структур поєднанням радикальних та нерадикальних реакцій функціональних полімерів – прекурсорів з бічними та кінцевими реакційними групами. Встановлено залежність їх морфології та поверхневих характеристик, електрофізичних, енергонакопичувальних та оптичних властивостей від природи, концентрації полімерів в розчинах та умов синтезу.

1. Встановлено залежності поверхневі властивості та морфологію багат шарових полімерних та полімер-неорганічних супрамолекулярних структур сандвічевої будови із функціональних гідрофобних та гідрофільних полімерних щіток;
2. Встановлено, що параметри полімерних щіток, такі як висота, щільність упакування, конформаційний стан корелюють із властивостями розчину полімерів, а саме з концентрацією перекриття полімерних ланцюжків та з молекулярними параметрами полімерів (радіусом гірації ланцюжка, контурною довжиною), а щітки отримані з відповідного розчину з концентрацією близькою і вище концентрації перекриття, перебувають у стані «грибоподібної щітки». Подальше підвищення концентрації розчину веде до збільшення щільності упакування, та переходу до конформаційного стану «густої щітки».
3. Встановлено, що властивості підкладки модифікованої щітками ПВП-МП характеризуються незвичною екстремальною залежністю, причиною чого є досягнення критичної щільності упакування та

гігроскопічність щіток, а також вміст кінцевого гідрофобного фрагменту МП, через що, висота щіток ПВП-МП зменшується зі зростанням концентрації полімерного розчину, або збільшення часу реакції з активованою підкладкою, так як гігроскопічність щіток зменшується, а вміст кінцевого гідрофобного МП-блоку зростає, що особливо відображається на змочувальних властивостях модифікованої поверхні.

4. Вперше встановлено перспективність застосування матеріалу ПБІ-t-ПВА для високо добротних конденсаторів завдяки досягненню комбінації двократного зростання значення діелектричної проникності з низькими значеннями діелектричних втрат $tg \delta < 1$.
5. Встановлено, що формування оболонки ПДМАЕМА з поверхні наночастинок MoS_2 дозволяє підвищити розрядну ємність до 5500 мАгод/г і 4500 мАгод/г в наночастинках $MoS_2@$ ПДМАЕМА- Li^+ з товщиною оболонки 45,4 Å і 63,9 Å відповідно, тоді як у чистому MoS_2 ємність становить близько 2700 мАгод/г та коефіцієнта дифузії катіонів літію під час Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення.
6. Встановлено, що формування поліелектролітних ПДМАЕМА та ПКЕА щіток на поверхні керамічних підкладок, дозволяє забезпечити йонну провідність, де носіями можуть слугувати делокалізовані катіони H^+ або Li^+ . Після формування щіток ПКЕА на поверхні скляної підкладки, поверхневий опір зменшився від $\approx 10^{10}$ до $\approx 10^4$ Ом через виникнення протонної провідності між карбоксильними групами щіток ПКЕА, які забезпечують формування водневих зв'язків.
7. Встановлено, що попередня модифікація поверхні щітками поліПЕГМА, дозволяє отримати суперолеофільну поверхню до

прекурсору наночастинок CsPbBr_3 , через що кількість їх на підкладці та рівномірність розподілу зростають, і інтенсивність люмінесценції підвищується.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] E. Hossain, H. M. R. Faruque, M. S. H. Sunny, N. Mohammad, and N. Nawar, “A Comprehensive Review on Energy Storage Systems: Types, Comparison, Current Scenario, Applications, Barriers, and Potential Solutions, Policies, and Future Prospects,” *Energies* 2020, Vol. 13, Page 3651, vol. 13, no. 14, p. 3651, Jul. 2020, doi: 10.3390/EN13143651.
- [2] A. Ali, F. Liang, J. Zhu, and P. K. Shen, “The role of graphene in rechargeable lithium batteries: Synthesis, functionalisation, and perspectives,” *Nano Mater. Sci.*, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.NANOMS.2022.07.004.
- [3] X. Su *et al.*, “Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 1, p. 1300882, Jan. 2014, doi: 10.1002/AENM.201300882.
- [4] L. Li *et al.*, “Nanostructure designing and hybridizing of high-capacity silicon-based anode for lithium-ion batteries,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 33, no. 1, pp. 16–36, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.PNSC.2023.02.001.
- [5] F. Yang, X. Feng, P. A. Glans, and J. Guo, “MoS₂ for beyond lithium-ion batteries,” *APL Mater.*, vol. 9, no. 5, May 2021, doi: 10.1063/5.0050118/13757112/050903_1_ACCEPTED_MANUSCRIPT.PDF.
- [6] X. Jian, H. Li, H. Li, Y. Li, and Y. Shang, “Flexible and freestanding MoS₂/rGO/CNT hybrid fibers for high-capacity all-solid supercapacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 172, pp. 132–137, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2020.09.095.
- [7] Y. Chen, X. Chen, and Y. Zhang, “A Comprehensive Review on Metal-Oxide Nanocomposites for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes,” *Energy and Fuels*, vol. 35, no. 8, pp. 6420–6442, Apr. 2021, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.1C00315/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EF1C00315_0016.GIF.

- [8] H. Kim, E. J. Lee, and Y. K. Sun, "Recent advances in the Si-based nanocomposite materials as high capacity anode materials for lithium ion batteries," *Mater. Today*, vol. 17, no. 6, pp. 285–297, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.MATTOD.2014.05.003.
- [9] S. Sharma *et al.*, "Synthesis and Characterization of Li-C Nanocomposite for Easy and Safe Handling," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, pp. 1–8, Aug. 2020, doi: 10.3390/NANO10081483.
- [10] A. Eftekhari, "LiFePO₄/C nanocomposites for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 343, pp. 395–411, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2017.01.080.
- [11] B. Qu *et al.*, "Ultrasmall Fe₂O₃ nanoparticles/MoS₂ nanosheets composite as high-performance anode material for lithium ion batteries," *Sci. Reports 2017 71*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, Feb. 2017, doi: 10.1038/srep42772.
- [12] S. Chen, L. Shen, P. A. van Aken, J. Maier, and Y. Yu, "Dual-Functionalized Double Carbon Shells Coated Silicon Nanoparticles for High Performance Lithium-Ion Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 21, p. 1605650, Jun. 2017, doi: 10.1002/ADMA.201605650.
- [13] G. Zhou *et al.*, "A nanosized Fe₂O₃ decorated single-walled carbon nanotube membrane as a high-performance flexible anode for lithium ion batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 34, pp. 17942–17946, Aug. 2012, doi: 10.1039/C2JM32893C.
- [14] Q. Li *et al.*, "Pseudocapacitive Li⁺ intercalation in ZnO/ZnO@C composites enables high-rate lithium-ion storage and stable cyclability," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 11998–12004, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2017.06.051.
- [15] B. Jiang *et al.*, "Dual core-shell structured Si@SiO_x@C nanocomposite synthesized via a one-step pyrolysis method as a highly stable anode material

- for lithium-ion batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 46, pp. 31611–31616, Nov. 2016, doi: 10.1021/ACSAMI.6B09775/SUPPL_FILE/AM6B09775_SI_001.PDF.
- [16] X. Liu *et al.*, “Carbonized polydopamine coated single-crystalline NiFe₂O₄ nanooctahedrons with enhanced electrochemical performance as anode materials in a lithium ion battery,” *Electrochim. Acta*, vol. 231, pp. 27–35, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.02.020.
- [17] Y. Mo *et al.*, “Stable and ultrafast lithium storage for LiFePO₄/C nanocomposites enabled by instantaneously carbonized acetylenic carbon-rich polymer,” *Carbon N. Y.*, vol. 147, pp. 19–26, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.CARBON.2019.02.049.
- [18] C. Yang, Z. Chen, I. Shakir, Y. Xu, and H. Lu, “Rational synthesis of carbon shell coated polyaniline/MoS₂ monolayer composites for high-performance supercapacitors,” *Nano Res.*, vol. 9, no. 4, pp. 951–962, Apr. 2016, doi: 10.1007/S12274-016-0983-3/METRICS.
- [19] A. J. Chancellor, B. T. Seymour, and B. Zhao, “Characterizing Polymer-Grafted Nanoparticles: From Basic Defining Parameters to Behavior in Solvents and Self-Assembled Structures,” *Anal. Chem.*, vol. 91, no. 10, pp. 6391–6402, May 2019, doi: 10.1021/ACS.ANALCHEM.9B00707/ASSET/IMAGES/LARGE/AC-2019-00707S_0008.JPEG.
- [20] L. Xu, L. Ma, T. Rujiralai, B. Liu, J. Zhang, and W. Zhang, “Nearly monodispersed MoS₂ hierarchical architectures as superior anodes for electrochemical lithium-storage,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 41, p. 415402, Jul. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/AB2E1B.
- [21] Y. Meng, J. Sun, J. He, F. Yang, and P. Wu, “Surface modification induced improvement of dispersion stability and tribological properties of MoS₂ nanosheets,” <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1985513>, vol. 44, no. 6,

- pp. 1010–1020, 2021, doi: 10.1080/01932691.2021.1985513.
- [22] Z. Xie *et al.*, “The effect of filler permittivity on the dielectric properties of polymer-based composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 222, p. 109342, May 2022, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2022.109342.
- [23] J. W. Zha, M. S. Zheng, B. H. Fan, and Z. M. Dang, “Polymer-based dielectrics with high permittivity for electric energy storage: A review,” *Nano Energy*, vol. 89, p. 106438, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.NANOEN.2021.106438.
- [24] M. Zhang, P. Xu, H. Peng, and F. Qin, “A rational design of core-shell-satellite structured BaTiO₃ fillers for epoxy-based composites with enhanced microwave dielectric constant and low loss,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 215, p. 108764, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2021.108764.
- [25] S. W. Kim *et al.*, “Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 1, pp. 3–33, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.CARBON.2011.08.011.
- [26] A. M. Díez-Pascual, “Development of Graphene-Based Polymeric Nanocomposites: A Brief Overview,” *Polym. 2021, Vol. 13, Page 2978*, vol. 13, no. 17, p. 2978, Sep. 2021, doi: 10.3390/POLYM13172978.
- [27] J. K. Yuan, W. L. Li, S. H. Yao, Y. Q. Lin, A. Sylvestre, and J. Bai, “High dielectric permittivity and low percolation threshold in polymer composites based on SiC-carbon nanotubes micro/nano hybrid,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 3, Jan. 2011, doi: 10.1063/1.3544942/121106.
- [28] M. Egbuhuzor *et al.*, “Thin-Film Batteries: Fundamental and Applications,” *Thin Film. - Depos. Methods Appl. [Working Title]*, Feb. 2023, doi: 10.5772/INTECHOPEN.109734.
- [29] W. Hua *et al.*, “Micro-supercapacitors based on oriented coordination polymer thin films for AC line-filtering,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 53, pp. 30624–30628, Aug. 2018, doi: 10.1039/C8RA06474A.

- [30] M. Yu and X. Feng, “Thin-Film Electrode-Based Supercapacitors,” *Joule*, vol. 3, no. 2, pp. 338–360, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.JOULE.2018.12.012.
- [31] M. Sun *et al.*, “Ultrathin polymer electrolyte film prepared by in situ polymerization for lithium metal batteries,” *Mater. Today Energy*, vol. 21, p. 100785, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.MTENER.2021.100785.
- [32] C. H. Park, M. Park, S. I. Yoo, and S. K. Joo, “A spin-coated solid polymer electrolyte for all-solid-state rechargeable thin-film lithium polymer batteries,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 2, pp. 1442–1446, Aug. 2006, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2005.10.022.
- [33] S. N. Karthick, S. Richard Prabhu Gnanakan, A. Subramania, and H. J. Kim, “Nanocrystalline LiMn₂O₄ thin film cathode material prepared by polymer spray pyrolysis method for Li-ion battery,” *J. Alloys Compd.*, vol. 489, no. 2, pp. 674–677, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2009.09.147.
- [34] S. Kudaibergenov, G. Tatykhanova, N. B. and R. Tursunova, S. Kudaibergenov, G. Tatykhanova, and N. B. and R. Tursunova, “Layer-by-Layer Thin Films and Coatings Containing Metal Nanoparticles in Catalysis,” *Thin Film Process. - Artifacts Surf. Phenom. Technol. Facet.*, Apr. 2017, doi: 10.5772/67215.
- [35] S. Lawes, “Inkjet Printed Thin Film Electrodes for Lithium-Ion Batteries,” *Electron. Thesis Diss. Repos.*, Oct. 2015, Accessed: Apr. 17, 2023. [Online]. Available: <https://ir.lib.uwo.ca/etd/3252>
- [36] F. Ye *et al.*, “A smart lithiophilic polymer filler in gel polymer electrolyte enables stable and dendrite-free Li metal anode,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 19, pp. 9733–9742, May 2020, doi: 10.1039/D0TA02499F.
- [37] D. Wang *et al.*, “Phase-Separation-Induced Porous Lithiophilic Polymer Coating for High-Efficiency Lithium Metal Batteries,” *Nano Lett.*, vol. 21, no. 11, pp. 4757–4764, Jun. 2021, doi:

- 10.1021/ACS.NANOLETT.1C01241/SUPPL_FILE/NL1C01241_SI_001.PDF.
- [38] Q. Zhao, S. Stalin, C.-Z. Zhao, and L. A. Archer, “Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries,” *Nat. Rev. Mater.* 2020 53, vol. 5, no. 3, pp. 229–252, Feb. 2020, doi: 10.1038/s41578-019-0165-5.
- [39] K. Nie *et al.*, “Interfaces between cathode and electrolyte in solid state lithium batteries: Challenges and perspectives,” *Front. Chem.*, vol. 6, no. DEC, p. 422093, Dec. 2018, doi: 10.3389/FCHEM.2018.00616/BIBTEX.
- [40] P. Sutton *et al.*, “Surface Reconstruction Limited Conductivity in Block-Copolymer Li Battery Electrolytes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 48, p. 1905977, Nov. 2019, doi: 10.1002/ADFM.201905977.
- [41] B. H. Shen, G. M. Veith, and W. E. Tenhaeff, “Silicon Surface Tethered Polymer as Artificial Solid Electrolyte Interface,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-30000-z.
- [42] W. Chae, B. Kim, W. S. Ryoo, and T. Earmme, “A Brief Review of Gel Polymer Electrolytes Using In Situ Polymerization for Lithium-ion Polymer Batteries,” *Polym.* 2023, Vol. 15, Page 803, vol. 15, no. 4, p. 803, Feb. 2023, doi: 10.3390/POLYM15040803.
- [43] S. Park *et al.*, “In-situ preparation of gel polymer electrolytes in a fully-assembled lithium ion battery through deeply-penetrating high-energy electron beam irradiation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 452, p. 139339, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.CEJ.2022.139339.
- [44] B. Yuan *et al.*, “Composite Separators for Robust High Rate Lithium Ion Batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 32, p. 2101420, Aug. 2021, doi: 10.1002/ADFM.202101420.
- [45] X. Huang, R. He, M. Li, M. O. L. Chee, P. Dong, and J. Lu, “Functionalized separator for next-generation batteries,” *Mater. Today*, vol. 41, pp. 143–155, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.MATTOD.2020.07.015.

- [46] A. Davoodabadi, C. Jin, D. L. Wood, T. J. Singler, and J. Li, “On electrolyte wetting through lithium-ion battery separators,” *Extrem. Mech. Lett.*, vol. 40, p. 100960, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.EML.2020.100960.
- [47] S. J. Gwon, J. H. Choi, J. Y. Sohn, Y. E. Ihm, and Y. C. Nho, “Preparation of a new micro-porous poly(methyl methacrylate)-grafted polyethylene separator for high performance Li secondary battery,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 267, no. 19, pp. 3309–3313, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.NIMB.2009.06.117.
- [48] C. Li *et al.*, “Two-dimensional molecular brush-functionalized porous bilayer composite separators toward ultrastable high-current density lithium metal anodes,” *Nat. Commun. 2019 101*, vol. 10, no. 1, pp. 1–9, Mar. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09211-z.
- [49] I. A. Howard *et al.*, “Coated and Printed Perovskites for Photovoltaic Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 26, p. 1806702, Jun. 2019, doi: 10.1002/ADMA.201806702.
- [50] C. H. Chang and Y. L. Liu, “Gel Polymer Electrolytes Based on an Interconnected Porous Matrix Functionalized with Poly(ethylene glycol) Brushes Showing High Lithium Transference Numbers for High Charging-Rate Lithium Ion Batteries,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 15, pp. 4904–4912, Apr. 2022, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.1C08065/SUPPL_FILE/SC1C08065_SI_001.PDF.
- [51] S. Zheng *et al.*, “Precise Control of Li⁺ Directed Transport via Electronegative Polymer Brushes on Polyolefin Separators for Dendrite-Free Lithium Deposition,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 41, Oct. 2022, doi: 10.1002/ADFM.202201430.
- [52] H. Ma *et al.*, “Facile Fabrication of Functionalized Separators for Lithium-Ion Batteries with Ionic Conduction Path Modifications via the γ -Ray Co-

- irradiation Grafting Process,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 23, pp. 27663–27673, Jun. 2021, doi: 10.1021/ACSAMI.1C06460.
- [53] H. Jeong, S. Kim, M. Gil, S. Song, T. H. Kim, and K. J. Lee, “Preparation of Poly-1-butene Nanofiber Mat and Its Application as Shutdown Layer of Next Generation Lithium Ion Battery,” *Polym. 2020, Vol. 12, Page 2267*, vol. 12, no. 10, p. 2267, Oct. 2020, doi: 10.3390/POLYM12102267.
- [54] M. Liu *et al.*, “A Review: Electrospun Nanofiber Materials for Lithium-Sulfur Batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 49, p. 1905467, Dec. 2019, doi: 10.1002/ADFM.201905467.
- [55] Y. Huang, J. Song, C. Yang, Y. Long, and H. Wu, “Scalable manufacturing and applications of nanofibers,” *Mater. Today*, vol. 28, pp. 98–113, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.MATTOD.2019.04.018.
- [56] Y. Wang, T. Yokota, and T. Someya, “Electrospun nanofiber-based soft electronics,” *NPG Asia Mater. 2021 131*, vol. 13, no. 1, pp. 1–22, Mar. 2021, doi: 10.1038/s41427-020-00267-8.
- [57] M. Hu *et al.*, “Grafting polyethyleneimine on electrospun nanofiber separator to stabilize lithium metal anode for lithium sulfur batteries,” *Chem. Eng. J.*, vol. 388, p. 124258, May 2020, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.124258.
- [58] L. Liu *et al.*, “Electrospun Silsequioxane-grafted PVDF hybrid membranes for high-performance rechargeable lithium batteries,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 215, p. 108849, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2021.108849.
- [59] L. Liang and X. Shi, “Electrochemical and photocatalytic properties of ZnO nanostructures deposited on nanoporous anodized aluminum oxide membrane and its application for degradation of reactive blue 19 in textile wastewater,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 18, no. 9, p. 100272, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.IJOES.2023.100272.
- [60] H. Zhang *et al.*, “High-Efficiency Green InP Quantum Dot-Based

- Electroluminescent Device Comprising Thick-Shell Quantum Dots,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 7, no. 7, p. 1801602, Apr. 2019, doi: 10.1002/ADOM.201801602.
- [61] Q. Wang *et al.*, “Photocorrosion behavior of Cu₂O nanowires during photoelectrochemical CO₂ reduction,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 912, p. 116252, May 2022, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2022.116252.
- [62] P. Weide, K. Schulz, S. Kaluza, M. Rohe, R. Beranek, and M. Muhler, “Controlling the Photocorrosion of Zinc Sulfide Nanoparticles in Water by Doping with Chloride and Cobalt Ions,” *Langmuir*, vol. 32, no. 48, pp. 12641–12649, Dec. 2016, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.6B03385/SUPPL_FILE/LA6B03385_SI_001.PDF.
- [63] J. Lu *et al.*, “Metal halide perovskite nanocrystal with fluorescence enhancement in wet and acidic environment,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 135, p. 113356, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2022.113356.
- [64] B. Omogo, F. Gao, P. Bajwa, M. Kaneko, and C. D. Heyes, “Reducing Blinking in Small Core-Multishell Quantum Dots by Carefully Balancing Confinement Potential and Induced Lattice Strain: The ‘goldilocks’ Effect,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 4, pp. 4072–4082, Apr. 2016, doi: 10.1021/ACSNANO.5B06994/SUPPL_FILE/NN5B06994_SI_001.PDF.
- [65] S. A. Tovstun, A. V. Gadomska, M. G. Spirin, and V. F. Razumov, “Extracting the homogeneous and inhomogeneous linewidths of colloidal quantum dots from the excitation-emission matrix,” *J. Lumin.*, vol. 252, p. 119420, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2022.119420.
- [66] W. Cai *et al.*, “High-performance and stable CsPbBr₃ light-emitting diodes based on polymer additive treatment,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 47, pp. 27684–27691, Aug. 2019, doi: 10.1039/C9RA05270D.
- [67] S. Ullah *et al.*, “All-inorganic CsPbBr₃ perovskite: a promising choice for photovoltaics,” *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 2, pp. 646–683, Feb. 2021, doi:

10.1039/D0MA00866D.

- [68] Y. He *et al.*, “CsPbBr₃ perovskite detectors with 1.4% energy resolution for high-energy γ -rays,” *Nat. Photonics* 2020 151, vol. 15, no. 1, pp. 36–42, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41566-020-00727-1.
- [69] X. Wang *et al.*, “Molecularly imprinted polymer coating-assisted CsPbBr₃ perovskite quantum dots/TiO₂ inverse opal heterojunctions for the photoelectrochemical detection of cholesterol,” *Analyst*, vol. 148, no. 15, pp. 3666–3676, Jul. 2023, doi: 10.1039/D3AN00504F.
- [70] M. Kim *et al.*, “Enhanced photoluminescence quantum efficiency and stability of water assisted CsPbBr₃ perovskite nanocrystals,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 88, pp. 84–89, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.JIEC.2020.04.027.
- [71] P. Song *et al.*, “Colour- and structure-stable CsPbBr₃-CsPb₂Br₅ compounded quantum dots with tuneable blue and green light emission,” *J. Alloys Compd.*, vol. 767, pp. 98–105, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2018.07.073.
- [72] X. ling Zeng *et al.*, “Enhanced the stability of perovskite quantum dots CsPbBr₃ by in-situ growth on nanosheets Kaolin for WLED applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 945, p. 169213, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.169213.
- [73] Q. Li, W. Zhou, L. Yu, S. Lian, and Q. Xie, “Perovskite quantum dots as a fluorescent probe for metal ion detection in aqueous solution via phase transfer,” *Mater. Lett.*, vol. 282, p. 128654, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATLET.2020.128654.
- [74] X. Xiang, H. Ouyang, J. Li, and Z. Fu, “Humidity-sensitive CsPbBr₃ perovskite based photoluminescent sensor for detecting Water content in herbal medicines,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 346, p. 130547, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.SNB.2021.130547.
- [75] M. R. Kar, U. Patel, and S. Bhaumik, “Highly stable and water dispersible

- polymer-coated CsPbBr₃ nanocrystals for Cu-ion detection in water,” *Mater. Adv.*, vol. 3, no. 23, pp. 8629–8638, Nov. 2022, doi: 10.1039/D2MA00719C.
- [76] Y. Ding *et al.*, “Advanced Modification of Perovskite Surfaces for Defect Passivation and Efficient Charge Extraction in Air-Stable CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 23, pp. 19286–19294, Dec. 2019, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B05631/SUPPL_FILE/SC9B05631_SI_001.PDF.
- [77] S. Prasad *et al.*, “Encapsulated Passivation of Perovskite Quantum Dot (CsPbBr₃) Using a Hot-Melt Adhesive (EVA-TPR) for Enhanced Optical Stability and Efficiency,” *Cryst. 2021, Vol. 11, Page 419*, vol. 11, no. 4, p. 419, Apr. 2021, doi: 10.3390/CRYST11040419.
- [78] S. M. H. Qaid, H. M. Ghaithan, B. A. Al-Asbahi, and A. S. Aldwayyan, “Investigation of the Surface Passivation Effect on the Optical Properties of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 23, p. 100948, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.SURFIN.2021.100948.
- [79] W. Zhu, Y. Xu, J. He, and X. Dong, “Transparent Superhydrophobic Coatings with Mechanical and Chemical Stability Prepared by Modified Polyhedral Oligosilsesquioxanes via UV-Curable Method,” *Coatings 2023, Vol. 13, Page 498*, vol. 13, no. 3, p. 498, Feb. 2023, doi: 10.3390/COATINGS13030498.
- [80] T. Shi, Q. Jia, H. Wang, and R. Chen, “Preparation of superhydrophobic and oleophobic antireflective coating with high transmittance,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 428, p. 127863, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2021.127863.
- [81] X. Rao *et al.*, “Review of Optical Humidity Sensors,” *Sensors 2021, Vol. 21, Page 8049*, vol. 21, no. 23, p. 8049, Dec. 2021, doi: 10.3390/S21238049.
- [82] Y. Shimura, Y. Suzuki, and M. Morisawa, “Leakage-Waveguide-Type Plastic

- Optical Fiber Humidity Sensor Using Dye-Doped Swellable Polymers as Cladding,” *Proc. IEEE Sensors*, vol. 2021-October, 2021, doi: 10.1109/SENSORS47087.2021.9639824.
- [83] E. Yu, S. C. Kim, H. J. Lee, K. H. Oh, and M. W. Moon, “Extreme wettability of nanostructured glass fabricated by non-lithographic, anisotropic etching,” *Sci. Reports 2015 51*, vol. 5, no. 1, pp. 1–6, Mar. 2015, doi: 10.1038/srep09362.
- [84] A. Syafiq *et al.*, “Application of transparent self-cleaning coating for photovoltaic panel: a review,” *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 36, p. 100801, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.COCHE.2022.100801.
- [85] Z. Ji, Y. Liu, and F. Du, “Rational design of superhydrophobic, transparent hybrid coating with superior durability,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 157, p. 106294, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2021.106294.
- [86] H. H. Ipekci, H. H. Arkaz, M. S. Onses, and M. Hancer, “Superhydrophobic coatings with improved mechanical robustness based on polymer brushes,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 299, pp. 162–168, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.05.026.
- [87] F. Ouhib *et al.*, “Transparent superhydrophobic coatings from amphiphilic-fluorinated block copolymers synthesized by aqueous polymerization-induced self-assembly,” *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 24, pp. 3998–4003, Jun. 2016, doi: 10.1039/C6PY00661B.
- [88] C. Wang, A. H. F. Wu, and R. N. Lamb, “Superhydrophobicity and optical transparency in thin films: Criteria for coexistence,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 10, pp. 5328–5335, Mar. 2014, doi: 10.1021/JP411062U/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2013-11062U_0009.GIF.
- [89] H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair, and S. Ramakrishna, “Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, pp. 3779–3804, Sep. 2011, doi: 10.1039/C1EE01297E.

- [90] H. Xu *et al.*, “Biomimetic Moth-eye Anti-reflective Poly-(methyl methacrylate) Nanostructural Coating,” *J. Bionic Eng.*, vol. 16, no. 6, pp. 1030–1038, Nov. 2019, doi: 10.1007/S42235-019-0115-3/METRICS.
- [91] H. Jiang, W. Zhao, C. Li, and Y. Wang, “Polymer nanoparticle-based porous antireflective coating on flexible plastic substrate,” *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 3, pp. 778–785, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.POLYMER.2010.12.036.
- [92] Y. Xu, B. Zhang, W. H. Fan, D. Wu, and Y. H. Sun, “Sol–gel broadband anti-reflective single-layer silica films with high laser damage threshold,” *Thin Solid Films*, vol. 440, no. 1–2, pp. 180–183, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00828-9.
- [93] A. Forde *et al.*, “Brightly Luminescent CsPbBr₃Nanocrystals through Ultracentrifugation,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 17, pp. 7133–7140, Sep. 2020, doi: 10.1021/ACS.JPCLETT.0C01936/SUPPL_FILE/JZ0C01936_SI_001.PDF.
- [94] T. Hirano *et al.*, “Hydrogen-bond-assisted isotactic-specific radical polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone with tartrate additives in toluene at low temperatures: high-resolution ¹H NMR analysis,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 95, pp. 53079–53089, Oct. 2014, doi: 10.1039/C4RA08743G.
- [95] “Polyvinylpyrrolidone K 30 Molecular Formula: (-CH(NCH₂CH₂CH₂CO)CH₂)_n”.
- [96] J. S. Biggins, S. Yazdi, and E. Ringe, “Magnesium Nanoparticle Plasmonics,” *Nano Lett.*, vol. 18, no. 6, pp. 3752–3758, Jun. 2018, doi: 10.1021/ACS.NANOLETT.8B00955/SUPPL_FILE/NL8B00955_SI_003.AVI.
- [97] M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, “Synthesis of (Polymer blend-MgO) nanocomposites and studying electrical properties for piezoelectric application,” *Indones. J. Electr. Eng. Informatics*, vol. 6, no. 4, pp. 428–435, Dec. 2018, doi: 10.11591/IJEEI.V6I1.511.

- [98] J. Asselin, E. R. Hopper, and E. Ringe, “Improving the stability of plasmonic magnesium nanoparticles in aqueous media,” *Nanoscale*, vol. 13, no. 48, p. 20649, Dec. 2021, doi: 10.1039/D1NR06139A.
- [99] G. Nabiyouni, A. Barati, and M. Saadat, “Surface Adsorption of Polyethylene Glycol and Polyvinyl Alcohol with Variable Molecular Weights on Zinc Oxide Nanoparticles,” *Iran. J. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 1, 2011.
- [100] R. Raji and K. G. Gopchandran, “ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 2, no. 1, pp. 51–58, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.JSAMD.2017.02.002.
- [101] G. Chen and E. Dormidontova, “PEO-Grafted Gold Nanopore: Grafting Density, Chain Length, and Curvature Effects,” *Macromolecules*, vol. 55, no. 12, pp. 5222–5232, Jun. 2022, doi: 10.1021/ACS.MACROMOL.2C00323/SUPPL_FILE/MA2C00323_SI_001.PDF.
- [102] R. Ortiz, S. Olsen, and E. Thormann, “Salt-Induced Control of the Grafting Density in Poly(ethylene glycol) Brush Layers by a Grafting-to Approach,” *Langmuir*, vol. 34, no. 15, pp. 4455–4464, Apr. 2018, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.8B00030/SUPPL_FILE/LA8B00030_SI_001.PDF.
- [103] “Brushes and Particles”.
- [104] D. S. Achilleos and M. Vamvakaki, “End-Grafted Polymer Chains onto Inorganic Nano-Objects,” *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 3, p. 1981, 2010, doi: 10.3390/MA3031981.
- [105] R. Wang, Q. Wei, W. Sheng, B. Yu, F. Zhou, and B. Li, “Driving Polymer Brushes from Synthesis to Functioning,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 62, no. 27, p. e202219312, Jul. 2023, doi: 10.1002/ANIE.202219312.
- [106] B. V. Tawade, I. E. Apata, N. Pradhan, A. Karim, and D. Raghavan, “Recent

- Advances in the Synthesis of Polymer-Grafted Low-K and High-K Nanoparticles for Dielectric and Electronic Applications,” *Mol.* 2021, Vol. 26, Page 2942, vol. 26, no. 10, p. 2942, May 2021, doi: 10.3390/MOLECULES26102942.
- [107] Y. Liu, V. Klep, B. Zdyrko, and I. Luzinov, “Synthesis of high-density grafted polymer layers with thickness and grafting density gradients,” *Langmuir*, vol. 21, no. 25, pp. 11806–11813, Dec. 2005, doi: 10.1021/LA051695Q/ASSET/IMAGES/MEDIUM/LA051695QN00001.GIF.
- [108] J. Wang and H. A. Klok, “Swelling-Induced Chain Stretching Enhances Hydrolytic Degrafting of Hydrophobic Polymer Brushes in Organic Media,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 58, no. 29, pp. 9989–9993, Jul. 2019, doi: 10.1002/ANIE.201904436.
- [109] N. C. Ataman and H. A. Klok, “Degrafting of Poly(poly(ethylene glycol) methacrylate) Brushes from Planar and Spherical Silicon Substrates,” *Macromolecules*, vol. 49, no. 23, pp. 9035–9047, Dec. 2016, doi: 10.1021/ACS.MACROMOL.6B01445/SUPPL_FILE/MA6B01445_SI_001.PDF.
- [110] M. B. Perez, M. Cirelli, and S. de Beer, “Degrafting of polymer brushes by exposure to humid air,” *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 3039–3043, Aug. 2020, doi: 10.1021/ACSAPM.0C00474/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AP0C00474_0003.GIF.
- [111] M. Li and C. W. Pester, “Mixed Polymer Brushes for ‘Smart’ Surfaces,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 7, pp. 1–28, Jul. 2020, doi: 10.3390/POLYM12071553.
- [112] L. W. Teunissen, A. R. Kuzmyn, F. S. Ruggeri, M. M. J. Smulders, and H. Zuilhof, “Thermoresponsive, Pyrrolidone-Based Antifouling Polymer Brushes,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 6, p. 2101717, Feb. 2022, doi:

10.1002/ADMI.202101717.

- [113] H. Zhou, X. Wang, J. Tang, and Y. W. Yang, "Surface Immobilization of pH-Responsive Polymer Brushes on Mesoporous Silica Nanoparticles by Enzyme Mimetic Catalytic ATRP for Controlled Cargo Release," *Polym.* 2016, Vol. 8, Page 277, vol. 8, no. 8, p. 277, Aug. 2016, doi: 10.3390/POLYM8080277.
- [114] G. C. Ritsema Van Eck, L. Chiappisi, and S. De Beer, "Fundamentals and Applications of Polymer Brushes in Air," *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 3062–3087, May 2022, doi: 10.1021/ACSAPM.1C01615/ASSET/IMAGES/LARGE/AP1C01615_0017.JPEG.
- [115] J. Madsen *et al.*, "Fabrication of microstructured binary polymer brush 'corrals' with integral pH sensing for studies of proton transport in model membrane systems," *Chem. Sci.*, vol. 9, no. 8, pp. 2238–2251, Feb. 2018, doi: 10.1039/C7SC04424K.
- [116] J. K. Chen, J. H. Wang, C. C. Cheng, and J. Y. Chang, "Reversibly thermoswitchable two-dimensional periodic gratings prepared from tethered poly(N -isopropylacrylamide) on silicon surfaces," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 8, pp. 2959–2966, Apr. 2013, doi: 10.1021/AM4010072/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2013-010072_0010.GIF.
- [117] Y. Liu, V. Klep, and I. Luzinov, "To patterned binary polymer brushes via capillary force lithography and surface-initiated polymerization," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 25, pp. 8106–8107, Jun. 2006, doi: 10.1021/JA061646F/SUPPL_FILE/JA061646FSI20060518_123958.PDF.
- [118] S. Edmondson and S. P. Armes, "Synthesis of surface-initiated polymer brushes using macro-initiators," *Polym. Int.*, vol. 58, no. 3, pp. 307–316, Mar. 2009, doi: 10.1002/PI.2529.

- [119] Z. Ding, C. Chen, Y. Yu, and S. de Beer, “Synthetic strategies to enhance the long-term stability of polymer brush coatings,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 10, no. 14, pp. 2430–2443, Apr. 2022, doi: 10.1039/D1TB02605D.
- [120] O. W. Webster, “Living Polymerization Methods,” *Science (80-.)*, vol. 4996, no. 251, pp. 887–893, Feb. 1991, doi: 10.1126/SCIENCE.251.4996.887.
- [121] M. A. Tasdelen, M. U. Kahveci, and Y. Yagci, “Telechelic polymers by living and controlled/living polymerization methods,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 4, pp. 455–567, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2010.10.002.
- [122] A. Favier and M. T. Charreyre, “Experimental Requirements for an Efficient Control of Free-Radical Polymerizations via the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Process,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, no. 9, pp. 653–692, May 2006, doi: 10.1002/MARC.200500839.
- [123] N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, “Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review,” *Indian J. Phys.*, vol. 83, no. 4, pp. 493–502, Apr. 2009, doi: 10.1007/S12648-009-0009-Z/METRICS.
- [124] S. A. Hussain, B. Dey, D. Bhattacharjee, and N. Mehta, “Unique supramolecular assembly through Langmuir – Blodgett (LB) technique,” *Heliyon*, vol. 4, no. 12, p. e01038, 2018, doi: 10.1016/j.heliyon.2018.e01038.
- [125] E. Chu, T. Babar, M. F. Bruist, and A. Sidorenko, “Binary Polymer Brushes of Strongly Immiscible Polymers,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 23, pp. 12505–12515, Jun. 2015, doi: 10.1021/AM5080248/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2014-080248_0011.GIF.
- [126] D. Peschka, S. Haefner, L. Marquant, K. Jacobs, A. Münch, and B. Wagner, “Signatures of slip in dewetting polymer films,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 116, no. 19, pp. 9275–9284, May 2019, doi: 10.1073/PNAS.1820487116/SUPPL_FILE/PNAS.1820487116.SM01.MP4.

- [127] Y. Jiang *et al.*, “New Insights into Spin Coating of Polymer Thin Films in Both Wetting and Nonwetting Regimes,” *Langmuir*, vol. 38, no. 41, pp. 12702–12710, Oct. 2022, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.2C02206/SUPPL_FILE/LA2C02206_SI_001.PDF.
- [128] F. K. Metze and H.-A. Klok, “Supramolecular Polymer Brushes,” *ACS Polym. Au*, Feb. 2023, doi: 10.1021/ACSPOLYMERSAU.2C00067.
- [129] D. Hafner and R. Jordan, “Substrate-independent Cu(0)-mediated controlled radical polymerization: grafting of block copolymer brushes from poly(dopamine) modified surfaces,” *Polym. Chem.*, vol. 11, no. 12, pp. 2129–2136, Mar. 2020, doi: 10.1039/C9PY01343A.
- [130] P. Mocny, M. Menétrey, and H. A. Klok, “Synthesis of Loop Poly(Methyl Methacrylate) Brushes via Chain-End Postpolymerization Modification,” *Macromolecules*, vol. 52, no. 21, pp. 8394–8403, Nov. 2019, doi: 10.1021/ACS.MACROMOL.9B01527/SUPPL_FILE/MA9B01527_SI_001.PDF.
- [131] T. Chen *et al.*, “Hierarchical Surface Inspired by Geminized Cationic Amphiphilic Polymer Brushes for Super-Antibacterial and Self-Cleaning Properties,” *Biomacromolecules*, vol. 21, no. 12, pp. 5213–5221, Dec. 2020, doi: 10.1021/ACS.BIOMAC.0C01295/SUPPL_FILE/BM0C01295_SI_001.PDF.
- [132] M. Słowikowska, K. Wolski, A. J. Wójcik, D. Wesner, H. Schönherr, and S. Zapotoczny, “Unraveling the nanomechanical properties of surface-grafted conjugated polymer brushes with ladder-like architecture,” *Polym. Chem.*, vol. 11, no. 44, pp. 7050–7062, Nov. 2020, doi: 10.1039/D0PY01422B.
- [133] C. Zhang, M. Miao, X. Cao, and Z. An, “One-pot RAFT synthesis of core cross-linked star polymers of polyPEGMA in water by sequential homogeneous and heterogeneous polymerizations,” *Polym. Chem.*, vol. 3, no. 9, pp. 2656–2664, Jul. 2012, doi: 10.1039/C2PY20442H.

- [134] H. Zhang, C. Qu, and J. He, “Cylindrical polymer brushes with dendritic side chains by iterative anionic reactions,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 64, pp. 240–248, May 2015, doi: 10.1016/J.POLYMER.2015.02.004.
- [135] N. Maity and A. Dawn, “Conducting polymer grafting: Recent and key developments,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 3, 2020, doi: 10.3390/polym12030709.
- [136] A. Miranda, L. Martínez, and P. A. A. De Beule, “Facile synthesis of an aminopropylsilane layer on Si/SiO₂ substrates using ethanol as APTES solvent,” *MethodsX*, vol. 7, p. 100931, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.MEX.2020.100931.
- [137] Y. F. Liu and Y. L. Lee, “Adsorption characteristics of OH-terminated alkanethiol and arenethiol on Au(111) surfaces,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 6, pp. 2093–2100, Mar. 2012, doi: 10.1039/C2NR11495J.
- [138] L. S. Penn, H. Huang, R. P. Quirk, and T. H. Cheong, “Kinetics of Polymer Brush Formation With and Without Segmental Adsorption,” *Polym. Brushes*, pp. 317–328, Jun. 2005, doi: 10.1002/3527603824.CH16.
- [139] S. S. Lamarre, H. Yockell-Lelièvre, and A. M. Ritcey, “Assembly of polystyrene-coated gold nanoparticles at the air–water interface,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 443, pp. 131–136, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.JCIS.2014.12.009.
- [140] A. Al-Ani, H. Pingle, N. P. Reynolds, P. Y. Wang, and P. Kingshott, “Tuning the density of poly(ethylene glycol) chains to control mammalian cell and bacterial attachment,” *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 8, Aug. 2017, doi: 10.3390/POLYM9080343.
- [141] A. Schweigerdt, S. Heinen, D. D. Stöbener, and M. Weinhart, “Grafting Density-Dependent Phase Transition Mechanism of Thermoresponsive Poly(glycidyl ether) Brushes: A Comprehensive QCM-D Study,” *Langmuir*,

- vol. 37, no. 23, pp. 7087–7096, Jun. 2021, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.1C00695/SUPPL_FILE/LA1C00695_SI_001.PDF.
- [142] S. Heinen and M. Weinhart, “Poly(glycidyl ether)-Based Monolayers on Gold Surfaces: Control of Grafting Density and Chain Conformation by Grafting Procedure, Surface Anchor, and Molecular Weight,” *Langmuir*, vol. 33, no. 9, pp. 2076–2086, Mar. 2017, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.6B03927.
- [143] C. I. Biggs, M. Walker, and M. I. Gibson, “‘grafting to’ of RAFTed Responsive Polymers to Glass Substrates by Thiol-Ene and Critical Comparison to Thiol-Gold Coupling,” *Biomacromolecules*, vol. 17, no. 8, pp. 2626–2633, Aug. 2016, doi: 10.1021/ACS.BIOMAC.6B00662.
- [144] B. Zdyrko and I. Luzinov, “Polymer Brushes by the ‘Grafting to’ Method,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 32, no. 12, pp. 859–869, Jun. 2011, doi: 10.1002/MARC.201100162.
- [145] H. Huang and L. S. Penn, “Dense Tethered Layers by the ‘Grafting-To’ Approach,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 11, pp. 4837–4843, May 2005, doi: 10.1021/MA0501444.
- [146] Z. J. Zhang *et al.*, “Blob Size Controls Diffusion of Free Polymer in a Chemically Identical Brush in Semidilute Solution,” *Macromolecules*, vol. 51, no. 16, pp. 6312–6317, Aug. 2018, doi: 10.1021/ACS.MACROMOL.8B01193/SUPPL_FILE/MA8B01193_SI_001.PDF.
- [147] P. Shivapooja, L. K. Ista, H. E. Canavan, and G. P. Lopez, “ARGET-ATRP synthesis and characterization of PNIPAAm brushes for quantitative cell detachment studies,” *Biointerphases*, vol. 7, no. 1–4, pp. 1–9, Apr. 2012, doi: 10.1007/S13758-012-0032-Z/FIGURES/5.
- [148] H. Tang *et al.*, “Highly active copper-based catalyst for atom transfer radical polymerization,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 50, pp. 16277–16285, Dec.

2006, doi:
10.1021/JA0653369/SUPPL_FILE/JA0653369SI20060809_121938.CIF.

- [149] M. Tokareva, H. Ohar, S. Tokarev, and Y. Stetsyshyn, “Synthesis, structure and properties of the grafted peptidomimetic polymer brushes based on poly(N-methacryloyl-L-proline),” *Chem. Chem. Technol.*, vol. 15, no. 1, pp. 26–32, 2021, doi: 10.23939/CHCCT15.01.026.
- [150] J. Feng, Y. Huang, Z. Tu, H. Zhang, M. Pan, and H. Tang, “Proton conduction of polyAMPS brushes on titanate nanotubes,” *Sci. Reports 2014 41*, vol. 4, no. 1, pp. 1–6, Aug. 2014, doi: 10.1038/srep06225.
- [151] T. Abou Elmaaty, S. Okubayashi, H. Elsis, and S. Abouelenin, “Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review,” *J. Polym. Res.*, vol. 29, no. 4, pp. 1–19, Apr. 2022, doi: 10.1007/S10965-022-02952-4/FIGURES/12.
- [152] J. Yan, B. Li, F. Zhou, and W. Liu, “Ultraviolet light-induced surface-initiated atom-transfer radical polymerization,” *ACS Macro Lett.*, vol. 2, no. 7, pp. 592–596, Jul. 2013, doi: 10.1021/MZ400237W/SUPPL_FILE/MZ400237W_SI_001.PDF.
- [153] W. Sheng *et al.*, “Brushing up from ‘anywhere’ under sunlight: a universal surface-initiated polymerization from polydopamine-coated surfaces †,” 2015, doi: 10.1039/c4sc03851g.
- [154] K. HÜKÜM ÖZKAN, E. MUTLUTÜRK, T. DEMİR ÇALIŞKAN, and T. ÇAYKARA, “Synthesis of Polymer Brushes by Surface-Initiated Controlled/Living Free Radical Polymerization Techniques,” *Hacettepe J. Biol. Chem.*, Oct. 2020, doi: 10.15671/HJBC.813565.
- [155] N. Corrigan, K. Jung, G. Moad, C. J. Hawker, K. Matyjaszewski, and C. Boyer, “Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 111, p. 101311, Dec. 2020, doi:

10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2020.101311.

- [156] M. Ilcikova *et al.*, “The effect of short polystyrene brushes grafted from graphene oxide on the behavior of miscible PMMA/SAN blends,” *Polymer (Guildf)*, vol. 211, p. 123088, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.POLYMER.2020.123088.
- [157] C. B. Contreras, D. E. Weibel, and M. C. Strumia, “Polystyrene brushes/TiO₂ nanoparticles prepared via SI-ATRP on polypropylene and its superhydrophobicity,” *J. Polym. Res.*, vol. 28, no. 4, pp. 1–9, Apr. 2021, doi: 10.1007/S10965-021-02462-9/FIGURES/6.
- [158] C. Kang, R. M. Crockett, and N. D. Spencer, “Molecular-weight determination of polymer brushes generated by SI-ATRP on flat surfaces,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 1, pp. 269–275, Jan. 2014, doi: 10.1021/MA401951W/SUPPL_FILE/MA401951W_SI_001.PDF.
- [159] H. Yuan, B. Qian, W. Zhang, and M. Lan, “Protein adsorption resistance of PVP-modified polyurethane film prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 363, pp. 483–489, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.APSUSC.2015.12.072.
- [160] T. Xiang, W. W. Yue, R. Wang, S. Liang, S. D. Sun, and C. S. Zhao, “Surface hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by surface-initiated ATRP with enhanced blood compatibility,” *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 110, pp. 15–21, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.COLSURFB.2013.04.034.
- [161] M. B. Perez, M. Cirelli, and S. de Beer, “Degrafting of polymer brushes by exposure to humid air,” *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 3039–3043, Aug. 2020, doi: 10.1021/ACSAPM.0C00474/ASSET/IMAGES/LARGE/AP0C00474_0003.JPEG.
- [162] A. Gruszkiewicz *et al.*, “Enhancement of the growth of polymer brushes via

- ATRP initiated from ions-releasing indium tin oxide substrates,” *Eur. Polym. J.*, vol. 112, pp. 817–821, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2018.11.004.
- [163] A. Khabibullin *et al.*, “Grafting PMMA Brushes from α -Alumina Nanoparticles via SI-ATRP,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 8, pp. 5458–5465, Mar. 2016, doi: 10.1021/ACSAMI.5B12311.
- [164] A. S. Schulz, H. Gojzewski, J. Huskens, W. L. Vos, and G. Julius Vancso, “Controlled sub-10-nanometer poly(N-isopropyl-acrylamide) layers grafted from silicon by atom transfer radical polymerization,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 29, no. 2, pp. 806–813, Feb. 2018, doi: 10.1002/PAT.4187.
- [165] G. Conzatti *et al.*, “PNIPAM grafted surfaces through ATRP and RAFT polymerization: Chemistry and bioadhesion Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO) PNIPAM grafted surfaces through ATRP and RAFT polymerization: Chemistry and bioadhesion,” 2017, doi: 10.1016/j.colsurfb.2016.12.007i.
- [166] S. Nastyshyn *et al.*, “Temperature-Responsive Polymer Brush Coatings for Advanced Biomedical Applications,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 19, Oct. 2022, doi: 10.3390/POLYM14194245.
- [167] Z. Yenice, S. Schön, H. Bildirir, J. Genzer, and R. Von Klitzing, “Thermoresponsive PDMAEMA Brushes: Effect of Gold Nanoparticle Deposition,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 32, pp. 10348–10358, Aug. 2015, doi: 10.1021/ACS.JPCB.5B04757//ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2015-04757Z_0009.GIF.
- [168] E. Koufakis, T. Manouras, S. H. Anastasiadis, and M. Vamvakaki, “Film Properties and Antimicrobial Efficacy of Quaternized PDMAEMA Brushes: Short vs Long Alkyl Chain Length,” *Langmuir*, vol. 36, no. 13, pp. 3482–3493, Apr. 2020, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.9B03266.

- [169]X. Li, X. Li, and W. Wang, “Grafting PDMAEMA brushes onto graphene oxide for fabricating Ag nanosheet-assembled microspheres as SERS substrates,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 813, p. 140296, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.CPLETT.2023.140296.
- [170]H. Bergenudd, “UNDERSTANDING THE MECHANISMS BEHIND ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION-EXPLORING THE LIMIT OF CONTROL,” 2011.
- [171]L. Jiang and C. Alexander, “Macromolecular Engineering by Surface-Initiated ATRP: New Nanomaterials for Bioapplications Faculty opponent,” *Naturvetarvägen*, vol. 16.
- [172]S. Perrier, “50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization - A User Guide,” *Macromolecules*, vol. 50, no. 19, pp. 7433–7447, Oct. 2017, doi: 10.1021/ACS.MACROMOL.7B00767/ASSET/IMAGES/LARGE/MA-2017-00767N_0008.JPEG.
- [173]J. N. Kizhakkedathu, J. Janzen, Y. Le, R. K. Kainthan, and D. E. Brooks, “Poly(oligo(ethylene glycol)acrylamide) Brushes by surface initiated polymerization: Effect of macromonomer chain length on brush growth and protein adsorption from blood plasma,” *Langmuir*, vol. 25, no. 6, pp. 3794–3801, Mar. 2009, doi: 10.1021/LA803690Q.
- [174]Y. Zheng, M. L. Bruening, and G. L. Baker, “Crystallization of polymer brushes with poly(ethylene oxide) side chains,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 23, pp. 8212–8219, Nov. 2007, doi: 10.1021/MA070367P.
- [175]P. J. Flory and M. Volkenstein, “Statistical mechanics of chain molecules,” *Biopolymers*, vol. 8, no. 5, pp. 699–700, Nov. 1969, doi: 10.1002/BIP.1969.360080514.
- [176]P. G. de Gennes and T. A. Witten, “Scaling Concepts in Polymer Physics,” *Phys. Today*, vol. 33, no. 6, p. 51, Dec. 2008, doi: 10.1063/1.2914118.

- [177] A. Kyselka, “Excluded volume in polymer chains,” *J. Phys. A Gen. Phys.*, vol. 2, no. 3, p. 405, May 1969, doi: 10.1088/0305-4470/2/3/020.
- [178] B. Zdyrko, S. K. Varshney, and I. Luzinov, “Effect of molecular weight on synthesis and surface morphology of high-density poly(ethylene glycol) grafted layers,” *Langmuir*, vol. 20, no. 16, pp. 6727–6735, Aug. 2004, doi: 10.1021/LA049359H.
- [179] N. Ishida and S. Biggs, “Effect of grafting density on phase transition behavior for poly(N-isopropylacryamide) brushes in aqueous solutions studied by AFM and QCM-D,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 17, pp. 7269–7276, Sep. 2010, doi: 10.1021/MA101113G/ASSET/IMAGES/MEDIUM/MA-2010-01113G_0005.GIF.
- [180] C. G. Wang, H. W. Yong, and A. Goto, “Effective Synthesis of Patterned Polymer Brushes with Tailored Multiple Graft Densities,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 15, pp. 14478–14484, Apr. 2019, doi: 10.1021/ACSAMI.9B03570/SUPPL_FILE/AM9B03570_SI_001.PDF.
- [181] L. Michalek, L. Barner, and C. Barner-Kowollik, “Polymer on Top: Current Limits and Future Perspectives of Quantitatively Evaluating Surface Grafting,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 21, p. 1706321, May 2018, doi: 10.1002/ADMA.201706321.
- [182] T. Wu, K. Efimenko, and J. Genzer, “Combinatorial study of the mushroom-to-brush crossover in surface anchored polyacrylamide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 32, pp. 9394–9395, Aug. 2002, doi: 10.1021/JA027412N/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JA027412NN00001.GIF.
- [183] M. W. Matsen, “Scaling behavior of a brush-homopolymer interface in the limit of high grafting density,” *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 14, 2005, doi: 10.1063/1.1883166.
- [184] K. Binder and A. Milchev, “Polymer brushes on flat and curved surfaces: How

- computer simulations can help to test theories and to interpret experiments,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, no. 22, pp. 1515–1555, 2012, doi: 10.1002/polb.23168.
- [185] P. Polanowski and A. Sikorski, “Universal scaling behavior of polymer chains at the percolation threshold,” *Soft Matter*, vol. 14, no. 41, pp. 8249–8252, Oct. 2018, doi: 10.1039/C8SM01666F.
- [186] H. M. Kwaambwa, J. W. Goodwin, R. W. Hughes, and P. A. Reynolds, “Viscosity, molecular weight and concentration relationships at 298 K of low molecular weight cis-polyisoprene in a good solvent,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 294, no. 1–3, pp. 14–19, Feb. 2007, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2006.07.041.
- [187] B. Fehér, I. Varga, and J. S. Pedersen, “Effect of concentration and ionic strength on the lower critical solution temperature of poly(N-isopropylacrylamide) investigated by small-angle X-ray scattering,” <https://doi.org/10.1080/1539445X.2021.1979041>, vol. 20, no. sup1, pp. S10–S18, 2021, doi: 10.1080/1539445X.2021.1979041.
- [188] A. Agasty, A. Wisniewska, T. Kalwarczyk, K. Koynov, and R. Holyst, “Scaling equation for viscosity of polydimethylsiloxane in ethyl acetate: From dilute to concentrated solutions,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 203, p. 122779, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.POLYMER.2020.122779.
- [189] B. M. Tande, N. J. Wagner, M. E. Mackay, C. J. Hawker, and M. Jeong, “Viscosimetric, hydrodynamic, and conformational properties of dendrimers and dendrons,” *Macromolecules*, vol. 34, no. 24, pp. 8580–8585, Nov. 2001, doi: 10.1021/MA011265G/ASSET/MA011265G.FP.PNG_V03.
- [190] K. Halagan, M. Banaszak, J. Jung, P. Polanowski, and A. Sikorski, “Polymerization and Structure of Opposing Polymer Brushes Studied by Computer Simulations,” *Polym. 2021, Vol. 13, Page 4294*, vol. 13, no. 24, p. 4294, Dec. 2021, doi: 10.3390/POLYM13244294.

- [191] F. Hassanpour, K. Jalili, L. Behboodpour, and A. Afkhami, "Microstructural Capture of Living Ultrathin Polymer Brush Evolution via Kinetic Simulation Studies," *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, no. 42, pp. 9438–9455, Oct. 2020, doi: 10.1021/ACS.JPCB.0C04890/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP0C04890_0015.GIF.
- [192] M. A. Abdelbar, J. P. Ewen, D. Dini, and S. Angioletti-Uberti, "Polymer brushes for friction control: Contributions of molecular simulations," *Biointerphases*, vol. 18, no. 1, p. 010801, Jan. 2023, doi: 10.1116/6.0002310.
- [193] Z. Yang, "Molecular Dynamics Simulations of Polymer Brushes," *Proc. - 2021 6th Int. Symp. Comput. Inf. Process. Technol. Isc. 2021*, pp. 664–669, 2021, doi: 10.1109/ISCIPT53667.2021.00140.
- [194] P. Polanowski, J. K. Jeszka, and K. Matyjaszewski, "Polymer brushes in pores by ATRP: Monte Carlo simulations," *Polymer (Guildf)*, vol. 211, p. 123124, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.POLYMER.2020.123124.
- [195] I. Plikusiene, V. Maciulis, A. Ramanavicius, and A. Ramanaviciene, "Spectroscopic Ellipsometry and Quartz Crystal Microbalance with Dissipation for the Assessment of Polymer Layers and for the Application in Biosensing," *Polym. 2022, Vol. 14, Page 1056*, vol. 14, no. 5, p. 1056, Mar. 2022, doi: 10.3390/POLYM14051056.
- [196] M. E. Dokukin, H. Kuroki, S. Minko, and I. Sokolov, "AFM study of Polymer brush grafted to deformable surfaces: Quantitative properties of the brush and substrate mechanics," *Macromolecules*, vol. 50, no. 1, pp. 275–282, Jan. 2017, doi: 10.1021/ACS.MACROMOL.6B02149/ASSET/IMAGES/MEDIUM/MA-2016-02149Q_0008.GIF.
- [197] A. V. S. Parry *et al.*, "Submicron Patterning of Polymer Brushes: An Unexpected Discovery from Inkjet Printing of Polyelectrolyte Macroinitiators," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 29, pp. 9009–9012, Jul. 2016, doi: 10.1021/JACS.6B02952/ASSET/IMAGES/LARGE/JA-2016-

02952Y_0004.JPEG.

- [198] R. J. Horst *et al.*, “Swelling of Poly(methyl acrylate) Brushes in Acetone Vapor,” *Langmuir*, vol. 36, no. 40, pp. 12053–12060, Oct. 2020, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.0C02510/ASSET/IMAGES/LARGE/LA0C02510_0005.JPEG.
- [199] T. Wu, P. Gong, I. Szleifer, P. Vlček, V. Šubr, and J. Genzer, “Behavior of surface-anchored poly(acrylic acid) brushes with grafting density gradients on solid substrates: 1. Experiment,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 24, pp. 8756–8764, Nov. 2007, doi: 10.1021/MA0710176/SUPPL_FILE/MA0710176SI20070701_083727.PDF.
- [200] L. Michalek, L. Barner, and C. Barner-Kowollik, “Polymer on Top: Current Limits and Future Perspectives of Quantitatively Evaluating Surface Grafting,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 21, p. 1706321, May 2018, doi: 10.1002/ADMA.201706321.
- [201] О. Гевусь, “Синтез и свойства функциональных алкильных пероксидов,” 1987.
- [202] А. Рябцева, Н. Мітіна, Н. Бойко, З. Надашкевич, Р. Стойка, and О. Заіченко, “Біохем. 2011. Т. 28. С. 19-27 Proc,” *Shevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem*, vol. 28, pp. 19–27, 2011.
- [203] Н. Мітіна, “Низькотемпературні радикальні ініціатори на основі металокомплексів гетерофункціональних олігопероксидів,” Lviv Polytechnic National University, 2003.
- [204] V. Datsyuk *et al.*, “Multipurpose composites with switched surface functionality and morphology based on oligoperoxide-modified electrospun nanofiber,” *Appl. Nanosci.*, pp. 1–16, Jun. 2023, doi: 10.1007/S13204-023-02882-7/METRICS.
- [205] Q. Zhong *et al.*, “One-Pot Synthesis of Highly Stable CsPbBr₃@SiO₂ Core-

- Shell Nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 12, no. 8, pp. 8579–8587, Aug. 2018, doi: 10.1021/ACSNANO.8B04209.
- [206] D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the surface free energy of polymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1741–1747, 1969, doi: 10.1002/app.1969.070130815.
- [207] R. Miller and V. B. Fainerman, “SURFACTANT ADSORPTION LAYERS AT LIQUID-FLUID INTERFACES,” *Handb. Surfaces Interfaces Mater.*, pp. 383–421, Jan. 2001, doi: 10.1016/B978-012513910-6/50013-X.
- [208] G. N. Onyeagoro, E. G. Ohaeri, and U. J. Timothy, “Studies on Microbial Degradation of Natural Rubber Using Dilute Solution Viscosity Measurement and Weight Loss Techniques,” *Int. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 434–446, Oct. 2012, doi: 10.17142/IJBAS-2012.1.2.33.
- [209] “Intrinsic Viscosity Determination :: Anton Paar Wiki.” <https://wiki.anton-paar.com/be-en/intrinsic-viscosity-determination/> (accessed Jun. 04, 2023).
- [210] W. J. Kirsten, “Organic elemental analysis: ultramicro, micro, and trace methods,” p. 146, 1983.
- [211] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, and B. Voit, “Polymer synthesis: Theory and practice: Fundamentals, methods, experiments, fifth edition,” *Polym. Synth. Theory Pract. Fundam. Methods, Exp. Fifth Ed.*, pp. 1–402, Jan. 2013, doi: 10.1007/978-3-642-28980-4.
- [212] H. L. Wagner and H. L. Wagner, “Thermodynamic and Conformational Properties of Polystyrene. II. Intrinsic Viscosity Studies on Dilute Solutions of,” *Methyl Methacrylate) J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 14, p. 1338, 1985, doi: 10.1063/1.555740.
- [213] “Mark-Houwink Parameters : 네이버 블로그.” <https://m.blog.naver.com/PostView.naver?isHttpsRedirect=true&blogId=soo322&logNo=220132171190> (accessed Aug. 13, 2023).

- [214] B. Hammouda, “Analysis of the Beaucage model,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 43, no. 6, pp. 1474–1478, Dec. 2010, doi: 10.1107/S0021889810033856.
- [215] Q. Ying and B. Chu, “Overlap Concentration of Macromolecules in Solution,” *Macromolecules*, vol. 20, no. 2, pp. 362–366, Mar. 1987, doi: 10.1021/MA00168A023/ASSET/MA00168A023.FP.PNG_V03.
- [216] O. Paiuk, “Synthesis and properties of surface-active block-comb copolymers based on PEG and fluorine-containing methacrylates,” Lviv Polytechnic National University, 2019. [Online]. Available: <https://lpnu.ua/sites/default/files/2020/dissertation/19/payukdysertaciya.pdf>
- [217] R. Ortiz, S. Olsen, and E. Thormann, “Salt-Induced Control of the Grafting Density in Poly(ethylene glycol) Brush Layers by a Grafting-to Approach,” *Langmuir*, vol. 34, no. 15, pp. 4455–4464, Apr. 2018, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.8B00030/SUPPL_FILE/LA8B00030_SI_001.PDF.
- [218] J. Yang, “A polymer brush theory for quantitative prediction of maximum height change between dry and wet states.”
- [219] Y. Deng *et al.*, “Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation,” *J. Clean. Prod.*, vol. 266, p. 121624, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.121624.
- [220] J. M. Giussi, M. L. Cortez, W. A. Marmisollé, and O. Azzaroni, “Practical use of polymer brushes in sustainable energy applications: interfacial nanoarchitectonics for high-efficiency devices,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 3, pp. 814–849, Feb. 2019, doi: 10.1039/C8CS00705E.
- [221] C. Comminges, S. Frasca, M. Sütterlin, E. Wischerhoff, A. Laschewsky, and U. Wollenberger, “Surface modification with thermoresponsive polymer brushes for a switchable electrochemical sensor,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 81, pp. 43092–43097, Sep. 2014, doi: 10.1039/C4RA07190E.
- [222] V. Klimkevicius *et al.*, “Polymer brush coated upconverting nanoparticles with

- improved colloidal stability and cellular labeling,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 10, no. 4, pp. 625–636, Jan. 2022, doi: 10.1039/D1TB01644J.
- [223] E. A. Smith and W. Chen, “How to Prevent the Loss of Surface Functionality Derived from Aminosilanes,” *Langmuir*, vol. 24, no. 21, p. 12405, Nov. 2008, doi: 10.1021/LA802234X.
- [224] R. P. Quirk and D. L. Pickel, “Polymerization: Elastomer Synthesis,” *Sci. Technol. Rubber, Fourth Ed.*, pp. 27–113, Jan. 2013, doi: 10.1016/B978-0-12-394584-6.00002-9.
- [225] “Fundamental Principles of Polymeric Materials - Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen - Google Books.” [https://books.google.com.ua/books?id=u3hXXRbXzmoC&pg=PA157&lpg=PA157&dq=chain+transfer+agent+in+polymerization+leads+to+shortening+chains&source=bl&ots=LRRmEz5VIk&sig=ACfU3U0-Qvvfnk7OJ1EBui30h8mLCclxAQ&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwi63rKk5d6AAxWPFBAIHTEKCKMQ6AF6BAgoEAM#v=onepage&q=chain transfer agent in polymerization leads to shortening chains&f=false](https://books.google.com.ua/books?id=u3hXXRbXzmoC&pg=PA157&lpg=PA157&dq=chain+transfer+agent+in+polymerization+leads+to+shortening+chains&source=bl&ots=LRRmEz5VIk&sig=ACfU3U0-Qvvfnk7OJ1EBui30h8mLCclxAQ&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwi63rKk5d6AAxWPFBAIHTEKCKMQ6AF6BAgoEAM#v=onepage&q=chain%20transfer%20agent%20in%20polymerization%20leads%20to%20shortening%20chains&f=false) (accessed Aug. 15, 2023).
- [226] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979. [Online]. Available: <https://books.google.com.ua/books?id=Gh1TcAAACAAJ>
- [227] A. Chremos and J. F. Douglas, “Impact of Monovalent Counter-ions on the Conformation of Flexible Polyelectrolytes Having Different Molecular Architectures,” *MRS Adv. 2016 125*, vol. 1, no. 25, pp. 1841–1846, Feb. 2016, doi: 10.1557/ADV.2016.122.
- [228] N. G. Patel and A. T. M. Serajuddin, “Moisture sorption by polymeric excipients commonly used in amorphous solid dispersion and its effect on glass transition temperature: I. Polyvinylpyrrolidone and related copolymers,” *Int. J. Pharm.*, vol. 616, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.IJPHARM.2022.121532.

- [229] J. Miles, Y. Ko, and J. Genzer, “Dependence of deposition method on the molecular structure and stability of organosilanes revealed from degrafting by tetrabutylammonium fluoride,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 2, pp. 658–666, 2020, doi: 10.1039/c9cp05221f.
- [230] “PVP.” <https://polymerdatabase.com/polymers/polyvinylpyrrolidone.html> (accessed Oct. 20, 2022).
- [231] M. Sytabekova, A. Hagemann, D. Rho, and S. Kim, “Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications,” *Biosens. 2023, Vol. 13, Page 36*, vol. 13, no. 1, p. 36, Dec. 2022, doi: 10.3390/BIOS13010036.
- [232] S. Gupta *et al.*, “Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) Brushes with Incorporated Nanoparticles as a SERS Active Sensing Layer”, doi: 10.1002/adfm.201000025.
- [233] P. Tao *et al.*, “Refractive index engineering of polymer nanocomposites prepared by end-grafted polymer chains onto inorganic nanoparticles,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 1359, no. 1, pp. 163–168, Jul. 2011, doi: 10.1557/OPL.2011.766/METRICS.
- [234] L. Fernández *et al.*, “Analysis of the grafting process of PVP on a silicon surface by AFM and contact angle,” *Langmuir*, vol. 27, no. 18, pp. 11636–11649, Sep. 2011, doi: 10.1021/LA201683P/ASSET/IMAGES/MEDIUM/LA-2011-01683P_0015.GIF.
- [235] C. Zhang and M. Maric, “Synthesis of Stimuli-responsive, Water-soluble Poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate/styrene] Statistical Copolymers by Nitroxide Mediated Polymerization,” *Polym. 2011, Vol. 3, Pages 1398-1422*, vol. 3, no. 3, pp. 1398–1422, Aug. 2011, doi: 10.3390/POLYM3031398.
- [236] Y. Ma, X. Cao, X. Feng, Y. Ma, and H. Zou, “Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90°,” *Polymer*

- (*Guildf.*), vol. 48, no. 26, pp. 7455–7460, Dec. 2007, doi: 10.1016/J.POLYMER.2007.10.038.
- [237] D. Marsh, R. Bartucci, and L. Sportelli, “Lipid membranes with grafted polymers: physicochemical aspects,” *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.*, vol. 1615, no. 1–2, pp. 33–59, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0005-2736(03)00197-4.
- [238] M. Saito, K. Ito, and H. Yokoyama, “Negative interfacial energies of dynamic polymer brush interfaces: a discussion of the free energy balance,” *Polym. J.* 2023 558, vol. 55, no. 8, pp. 897–902, May 2023, doi: 10.1038/s41428-023-00789-2.
- [239] “Solvent Physical Properties.” <https://people.chem.umass.edu/xray/solvent.html> (accessed Jul. 20, 2023).
- [240] S. Nastyshyn *et al.*, “Non-cytotoxic, temperature-responsive and antibacterial POEGMA based nanocomposite coatings with silver nanoparticles,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 17, pp. 10155–10166, 2020, doi: 10.1039/c9ra10874b.
- [241] Y. Wang, C. J. Hansen, C. C. Wu, E. J. Robinette, and A. M. Peterson, “Effect of surface wettability on the interfacial adhesion of a thermosetting elastomer on glass,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 49, pp. 31142–31151, Sep. 2021, doi: 10.1039/D1RA05916E.
- [242] J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, “Ruthenium Tetraoxide Staining of Polymers for Electron Microscopy,” *Macromolecules*, vol. 16, no. 4, pp. 589–598, 1983, doi: 10.1021/MA00238A021/ASSET/MA00238A021.FP.PNG_V03.
- [243] I. Ucar, C. Cansoy, H. Erbil, I. Avramova, and S. Suzer, “Combined XPS and contact angle studies of ethylene vinyl acetate and polyvinyl acetate blends,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, pp. 9587–9594, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.06.070.
- [244] G. A. Hutcheon, C. Messiou, R. M. Wyre, M. C. Davies, and S. Downes,

- “Water absorption and surface properties of novel poly(ethylmethacrylate) polymer systems for use in bone and cartilage repair,” *Biomaterials*, vol. 22, no. 7, pp. 667–676, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0142-9612(00)00229-5.
- [245] Y. Li, J. Q. Pham, K. P. Johnston, and P. F. Green, “Contact angle of water on polystyrene thin films: effects of CO₂ environment and film thickness,” *Langmuir*, vol. 23, no. 19, pp. 9785–9793, Sep. 2007, doi: 10.1021/LA0636311.
- [246] Y. Peng *et al.*, “Hydrothermal synthesis of MoS₂ and its pressure-related crystallization,” *J. Solid State Chem.*, vol. 159, no. 1, pp. 170–173, Jun. 2001, doi: 10.1006/jssc.2001.9146.
- [247] Z. Liu, J. Gao, G. Zhang, Y. Cheng, and Y. W. Zhang, “From two-dimensional nano-sheets to roll-up structures: Expanding the family of nanoscroll,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 38, p. 385704, Sep. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa7bf8.
- [248] F. Carrascoso *et al.*, “Direct Transformation of Crystalline MoO₃ into Few-Layers MoS₂,” *Mater. 2020, Vol. 13, Page 2293*, vol. 13, no. 10, p. 2293, May 2020, doi: 10.3390/MA13102293.
- [249] I. I. Grygorchak, S. A. Vojtovych, Z. A. Stotsko, B. A. Seredyuk, and N. K. Tovstyuk, “Hyper capacity of MCM-41<nematic> supramoleculer structure in the radio-frequency range”, Accessed: Jul. 26, 2023. [Online]. Available: www.journalamme.org
- [250] J. Zhu, J. Shen, S. Guo, and H. J. Sue, “Confined distribution of conductive particles in polyvinylidene fluoride-based multilayered dielectrics: Toward high permittivity and breakdown strength,” *Carbon N. Y.*, vol. 84, no. 1, pp. 355–364, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.CARBON.2014.12.031.
- [251] P. Maji, R. B. Choudhary, and M. Majhi, “Effect of Y₂O₃ on polyindole for high frequency capacitor application,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1832, no. 1, p.

070003, May 2017, doi: 10.1063/1.4980438.

- [252] B. Lin *et al.*, “Enhanced dielectric permittivity in surface-modified graphene/PVDF composites prepared by an electrospinning-hot pressing method,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 172, pp. 58–65, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2019.01.003.
- [253] J. Anandraj and G. M. Joshi, “CuBi₂S₃ precursor based polymer composites for low frequency capacitor applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016 2710, vol. 27, no. 10, pp. 10550–10561, Jun. 2016, doi: 10.1007/S10854-016-5148-3.
- [254] O. Balaban *et al.*, “Fabrication of 1D-Nanofiber/Fe₂O₃ Composites with Tailored Magnetic Properties,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 19, no. 7, pp. 3871–3878, Feb. 2019, doi: 10.1166/JNN.2019.16302.
- [255] A. S. Nagelberg and W. L. Worrell, “Alkali-metal-intercalated transition metal disulfides: A thermodynamic model,” *J. Solid State Chem.*, vol. 38, no. 3, pp. 321–334, Jul. 1981, doi: 10.1016/0022-4596(81)90063-3.
- [256] B. P. Bakhmatyuk, B. Y. Venhryn, I. I. Grygorchak, M. M. Micov, and Y. O. Kulyk, “On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 6604–6610, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.053.
- [257] M. Quintin, O. Devos, M. H. Delville, and G. Campet, “Study of the lithium insertion-deinsertion mechanism in nanocrystalline γ -Fe₂O₃ electrodes by means of electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 28, pp. 6426–6434, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.04.027.
- [258] O. Balaban, N. Mitina, A. Zaichenko, O. Paiuk, and Y. Shermolovich, “Functional Polymer Coated MoS₂ Nanocomposites as Promising Lithium Current Sources,” in *Proceedings of the 2020 IEEE 10th International*

- Conference on “Nanomaterials: Applications and Properties”, NAP 2020, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Nov. 2020. doi: 10.1109/NAP51477.2020.9309574.*
- [259] M. Pollak and T. H. Geballe, “Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon,” *Phys. Rev.*, vol. 122, no. 6, p. 1742, Jun. 1961, doi: 10.1103/PhysRev.122.1742.
- [260] O. V. Balaban *et al.*, “Investigation of the Planar Structures of Quantum Functional Polymeric Nanolayers on Polybenzimidazole Fiber Nanosheets,” *Mater. Sci. 2017 532*, vol. 53, no. 2, pp. 179–185, Oct. 2017, doi: 10.1007/S11003-017-0060-4.
- [261] K. Rakstys *et al.*, “Precursor Route Poly(1,4-phenylenevinylene)-Based Interlayers for Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 889–899, Jan. 2020, doi: 10.1021/ACSAEM.9B01997/SUPPL_FILE/AE9B01997_SI_001.PDF.
- [262] H. Dierks, Z. Zhang, N. Lamers, and J. Wallentin, “3D X-ray microscopy with a CsPbBr₃ nanowire scintillator,” *Nano Res.*, vol. 16, no. 1, pp. 1084–1089, Jan. 2023, doi: 10.1007/S12274-022-4633-7/METRICS.
- [263] F. De Matteis *et al.*, “Optical Characterization of Cesium Lead Bromide Perovskites,” *Cryst. 2019, Vol. 9, Page 280*, vol. 9, no. 6, p. 280, May 2019, doi: 10.3390/CRYST9060280.
- [264] P. Knappe, R. Bienert, S. Weidner, and A. F. Thünemann, “Characterization of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)s with broad size distributions,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 8, pp. 1723–1727, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.POLYMER.2010.02.039.

Додаток А

Результати малокутового рентгенівського розсіювання для водного розчину ПВП-МП.

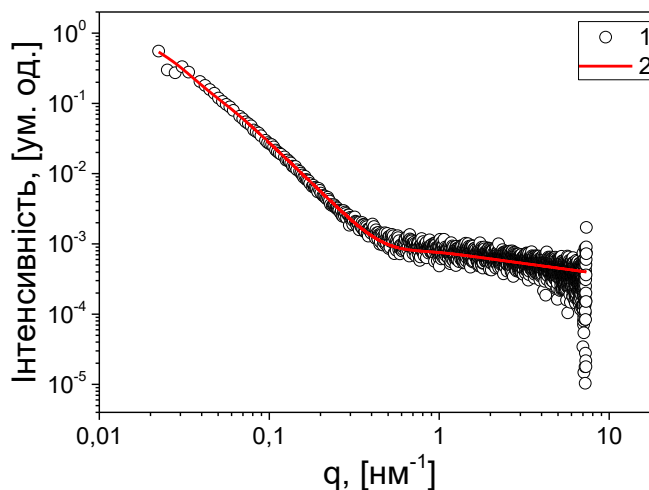


Рис. А.1. Залежність інтенсивності рентгенівського розсіювання для 1%-го водного розчину ПВП-МП: 1 – експериментальні точки; 2 – крива моделювання.

Таблиця А.1. Параметри моделювання

| G | B | G_s | B_s | R_g |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| 1,2382 | 1,7962E-4 | 1,1184E-4 | 7,6987E-4 | 74,8 |
| R_{sub} | R_s | P | P_s | - |
| 3,9 | 3,9 | 2,2 | 0,333 | - |

Додаток Б

Розрахунок контурної довжини молекули ПВП-МП проводили на основі залежності поверхневого натягу водного розчину полімеру від концентрації полімеру (рис. Б.1).

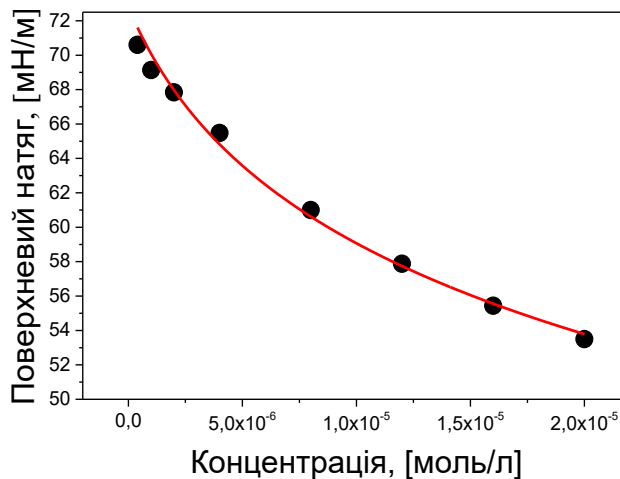


Рис. Б.1. Залежність поверхневого натягу водного розчину ПВП-МП від концентрації: чорними кружечками позначено експериментальні точки, червоною суцільною лінією результати підгонки, що проводили за формулою (2.6)

Результати підгонки за формулою (2.6), та результати обчислень за формулами (2.7, 2.8, 2.9) наведені у таблиці Б.1.

Таблиця Б.1. Характеристики ПВП-МП розраховані на основі концентраційної залежності поверхневого натягу

| Критична адсорбція Γ_{∞} , моль/м ² | Коефіцієнт підгонки A | Площа S, яку займає молекула на інтерфейсі вода-повітря, нм ² | Контурна довжина молекули l, нм | Максимальна щільність упакування полімеру σ_{\max} на інтерфейсі вода-повітря, нм ⁻² |
|--|-----------------------|--|---------------------------------|--|
| | | | | |

| | | | | |
|---------|--------|------|-----|-----|
| 4,77E-6 | 344869 | 0,35 | 7,9 | 2,8 |
|---------|--------|------|-----|-----|

Додаток В

Деякі параметри використовувані при обчисленні для щіток ПВП-МП наведені нижче:

Таблиця В.1. Деякі молекулярні параметри ПВП-МП.

| Розмір мономера a , нм | Сегмент Куна b , нм | Ступінь полімеризації N |
|--------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 0.52 | 3.0 ([264]) | 20 |

Додаток Г

Результати статичного світлорозсіяння для 0.5%-го розчину полімеру ПВП-ВЕР-ГМА в н-пропанолі:

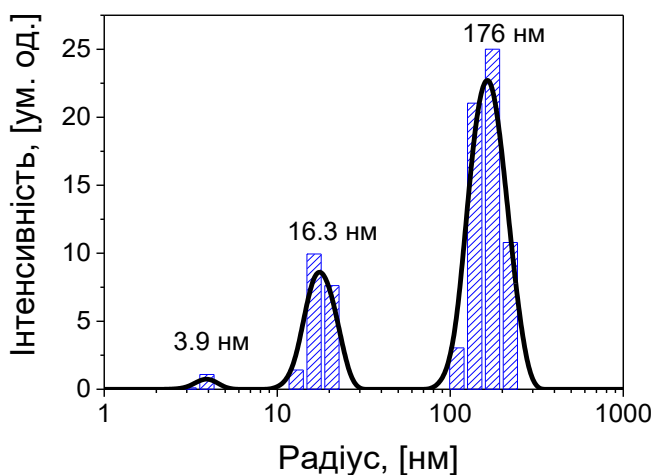


Рис. Г.1. Залежність інтенсивності світлорозсіяння як функції від розмірів окремих молекул ПВП-ВЕР-ГМА та його супрамолекулярних структур.