Праці НТШ
Хем. Біохем. 2010. Т. 25. С. 152–162

Proc. Sevchenko Sci. Soc.
Chem. Biochem. 2010. Vol. 25. P. 152–162

УДК 546.57.641.665

Мирослава КОВБУЗ, Оксана ГЕРЦИК, Лідія БОЙЧИШИН, Богдан КОТУР

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОФУНКЦІЙНИХ ОЛІГОМЕРНИХ ПЕРОКСИДІВ НА ПОВЕРХНІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

З метою оптимізації створення олігомерних шарів на аморфних металевих сплавах (АМС) на основі заліза $Fe_{80.0}Si_{6.0}B_{14.0}$; $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$, $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$, $Fe_{59.0}Ni_{26.0}Cr_{6.6}Mo_{0.9}W_{1.6}V_{0.3}Si_{1.5}B_{29.}$, $Fe_{55.0}Ni_{30.0}Cr_{6.8}Mo_{0.1}W_{0.5}V_{2.0}Si_{2.5}B_{3.1}$, досліджено поверхневу активність гетерофункційних олігопероксидів (ГФО) на основі вінілацетату 2-трет-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-їну та малеїнового ангідриду (ГФО-1) і вінілацетату 3-трет-бутилпероксі-3-фенілбутилметакрилату та малеїнового ангідриду (ГФО-2) у (0,5 ¸ 5,0) мМ водно-амоніачних розчинах.

Методом Ребіндера досліджено концентраційні залежності поверхневого натягу водно-амоніачних розчинів ГФО. У 5,0 мМ розчинах поверхневий натяг найнижчий. Зменшення концентрації до 2,5 мМ зумовлює підвищення поверхневого натягу. Встановлено, що з 0,5 мМ розчинів процес формування стабільної плівки триває (100±10) с. ГФО-2 має вищу поверхневу активність, що зумовлено наявністю фенільного радикалу у пероксидному фрагменті. На основі величин поверхневого натягу розчинів різної концентрації розраховано адсорбцію ГФО.

За способом виготовлення стрічки АМС розрізняють контактний та зовнішній боки. Вони відрізняються як за складом елементів, так і структурою приповерхневих шарів. Вимірюванням кута змочування АМС розчинами олігопероксидів встановлено суттєвий вплив цих чинників на спорідненість олігомерних молекул. Для створення закріплених олігомерних шарів оцінювали спорідненість ГФО до обидвох боків стрічки окремо. При всіх концентраціях олігомерів краще змочується контактний бік стрічки з вищим ступенем аморфності. Сплави $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$ та $Fe_{59.0}Ni_{26.0}Cr_{6.6}Mo_{0.9}W_{1.6}V_{0.3}Si_{1.5}B_{2.9}$ проявляють вищу спорідненість до олігомерних молекул. Можливо, додатки молібдену та хрому утворюють оксиди на поверхні АМС, на яких активно адсорбуються макромолекули пероксидних олігомерів

Ключові слова: аморфні металеві сплави, полімерні покриття, робота адгезії.

Подібно до модифікації полімерних поверхонь, щоб надати їм певних властивостей, проводять також попередню модифікацію полімерами металевих поверхонь. Найчастіше це захисні покриття або підґрунття для наступної іммобілізації різних реагентів. Оскільки сьогодні широко застосовують аморфні металеві сплави на основі заліза та кобальту як новий вид магнітом'яких матеріалів [2-6], які

характеризуються відсутністю дальнього порядку розміщення атомів. Однак ефективність модифікації металевих поверхонь залежить передусім від поверхневих властивостей підкладки і плівкоутворювачів.

Для створення адсорбційних шарів на поверхні аморфних металевих сплавів оптимальними виявилися гетерофункційні олігопероксиди (ГФО), які вже самостійно можуть формувати захисні плівки [1-4], але також і функціонувати як макромолекулярні ініціатори для дальшого прищеплення різних мономерів. Спорідненість макромолекул гетерофункційних пероксидів до плоскої металевої поверхні або поверхні дисперсної фази зумовлює локалізацію пероксидних груп на міжфазовій межі. Нові можливості з'являються для створення інтерфаз із заданою будовою та природою і передаванням спеціальних властивостей до плоских металевих поверхонь, створення шаруватих матеріалів метал - полімер. Застосування гетерофункційних пероксидів для цих цілей охоплює такі стадії: 1) спеціалізований синтез гетерофункційних пероксидів; 2) його доведення до поверхні дисперсної фази або плоскої поверхні з метою окиснити її; 3) утворення шару сумісного з металевою поверхнею, приєднання зовнішніх шарів із спеціальними властивостями.

Існують різні твердження щодо того, якими властивостями визначається захисна здатність покриття [1-6]. На думку деяких дослідників, головну роль відіграє адгезія, на думку інших - дифузійне обмеження, яке створене плівкою. Всі ці властивості пов'язані між собою. Погіршення, наприклад, властивостей плівки як дифузійного бар'єра відразу призведе до зменшення адгезії внаслідок розвитку корозійного процесу під плівкою. Тому сама по собі адгезія, яка б висока вона не була, не може забезпечити довготривалий захист покриття з високим дифузійним обмеженням, але зі слабкою адгезією.

Метал із нанесеними на ньому якісними полімерними плівками набуває додатніших потенціалів, ніж непокритий метал. Якщо плівки не містять пасивуючих пігментів, то механізм виникнення на металі додатнішого потенціалу не пов'язаний із сповільненим проникненням води і кисню до металу, оскільки це б призвело до зміщення потенціалу в бік від'ємних значень. Оскільки простежується протилежне, то можливий висновок – полімерні плівки сильно сповільнюють проходження анодної реакції іонізації металу. Такий ефект зумовлений малою проникністю іонів через плівки порівняно з киснем і водою [7-10].

Метою даної роботи була оптимізації створення поверхневих шарів гетерофункціональних олігопероксидів (ГФО) на основі вінілацетату 2-трет-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-їну та малеїнового ангідриду (ГФО-1) та вінілацетату 3-трет-бутилпероксі-3-фенілбутилметакрилату та малеїнового ангідриду (ГФО-2) на аморфних металевих сплавах (АМС) на основі заліза $Fe_{80.0}Si_{6.0}B_{14.0}$; $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$, $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$, $Fe_{590}Ni_{260}Cr_{66}Mo_{09}W_{1.6}V_{03}Si_{1.5}B_{29}$, $Fe_{55.0}Ni_{30.0}Cr_{6.8}Mo_{0.1}W_{0.5}V_{2.0}Si_{2.5}B_{3.1}$. Для цього оцінювали поверхневу активність (0,5÷5,0) мМ водно-амоніачних розчинів ГФО.

Розтікання досліджували на аморфних металевих сплавах у вигляді стрічок товщиною 40 мкм, шириною 20 мм, одержаних методом надшвидкого охолодження на мідному барабані (Інститут металофізики НАН України) розплавів такого складу (ат. %): $Fe_{80}Si_6B_{14}$; $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$; $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$; $Fe_{59.0}Ni_{26.0}Cr_{6.6}Mo_{0.9}W_{1.6}V_{0.3}Si_{1.5}B_{2.9}$; $Fe_{55.0}Ni_{30.0}Cr_{6.8}Mo_{0.1}W_{0.5}V_{2.0}Si_{2.5}B_{3.1}$.

Для вимірювання поверхневого натягу водно-аміачних розчинів гетерофункційних олігомерів використали метод максимального тиску в бульбашці, який грунту-

ється на вимірюванні тиску, при якому відбувається відрив бульбашки газу (повітря), що видувається в рідину через капіляр. Визначивши коефіцієнт чарунки k і вимірявши тиск $Dp_{макс}$ для (0,5-5,0) мМ розчинів гетерофункційних олігопероксидів, розраховували значення поверхневого натягу $\sigma_{р\text{-}г}$

$$\sigma_{р\text{-}г} = kDp_{макс}.$$

З залежності величини поверхневого натягу від величини концентрації олігопероксиду, використовуючи рівняння Гіббса, обчислювали величину адсорбції Г

$$\Gamma = (-C/(RT))(ds/dC).$$

Змочування кількісно характеризується краєвим кутом θ, або $cos\theta$. Краєвий кут знаходять за основними розмірами краплі рідини, яку наносять на тверду поверхню. Значення $cos\theta$ обчислюють за формулою

$$cosq = ((d/2)^2-h^2)/((d/2)^2+h^2),$$

де d – довжина основи краплі; h – висота краплі.

Обчислили роботу адгезії (W_a) водно-аміачних розчинів олігопероксидів до поверхні аморфних металевих сплавів на основі феруму, використовуючи залежність

$$W_a = \sigma_{р\text{-}г}(1 + cos\theta).$$

Для характеристики поверхневої активності олігомерів досліджували вплив вмісту олігомерних пероксидів на поверхневий натяг їхніх розчинів. У зв'язку з тим, що олігомерні молекули ГФО-1 та ГФО-2 мають досить високу (≈2000) молекулярну масу, що сповільнює їхній рух у водних розчинах, необхідно було дослідити зміну поверхневого натягу в часі (рис. 1, 2). Олігомерні пероксиди мають високу здатність адсорбуватися на межі водний розчин-повітря, однак у зв'язку із сповільненою дифузією, цей процес не є миттєвим. Формування поверхневих шарів олігомерів є тривалим процесом.

Виготовляли $5{,}0\cdot10^{-3}$М, $2{,}5\cdot10^{-3}$М, $1{,}25\cdot10^{-3}$М, $0{,}5\cdot10^{-3}$М розчини і протягом однієї години контролювали зміну поверхневого натягу цих розчинів (рис 1). Варто зауважити, що у випадку обох олігомерів зберігається аналогічна закономірність зміни поверхневого натягу в часі. У найбільш концентрованих $5{,}0\cdot10^{-3}$М розчинах поверхневий натяг найнижчий. На підставі залежності $s = f(t)$ можна стверджувати, що за цієї концентрації процес формування стабільної плівки змінюється в часі. Зі зменшенням концентрації до 2,5 мМ процес теж нестабільний в часі, однак поверхневий натяг такого розчину вже відразу підвищується порівняно з попереднім. З розчинів 2,5 мМ і 0,5 мМ плівки, практично, стабілізуються вже з перших секунд спостереження, але поверхневий натяг мало знижується порівняно з поверхневим натягом розчинника ($71{,}23\cdot10^{-3}$ Н/м). При порівнянні поверхневої активності ГФО-1 та ГФО-2 бачимо, що ГФО-2 має дещо вищу поверхневу активність.

Наведені усереднені дані часової залежності поверхневого натягу від концентрації розчинів у початковий момент їхнього виготовлення свідчать про зниження s зі збільшенням вмісту олігомеру від 0,5 мМ до 5,0 мМ в обох випадках (рис. 2). Однак форма цих залежностей різна, що свідчить про вплив природи гетерофункційного олігопероксиду на здатність формувати поверхневі шари у водно-аміачних розчинах. За нижчих концентрацій молекули ГФО-2, очевидно, слабо сольватовані молекулами розчинника і мають вищу здатність до плівкоутворення

на межі розчин-повітря. Подальше підвищення концентрації олігопероксиду було недоцільним у з'вязку зі складною кінетикою формування плівок у часі.

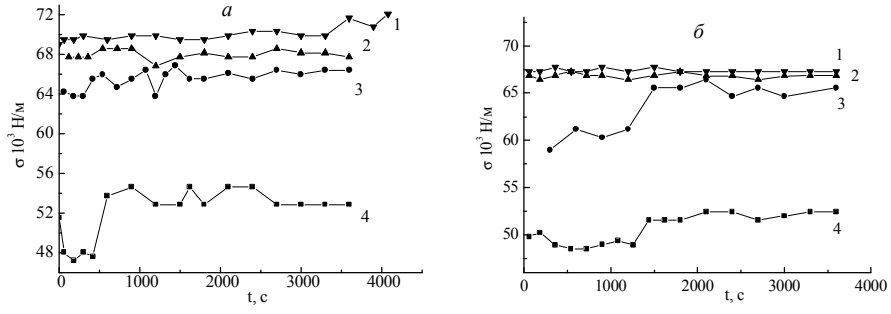

Рис. 1. Залежність поверхневого натягу розчинів ГФО-1 (*а*) та ГФО-2 (*б*) різної концентрації: $0{,}5\cdot10^{-3}$М (1); $1{,}25\cdot10^{-3}$М (2); $2{,}5\cdot10^{-3}$М (3); $5{,}0\cdot10^{-3}$М (4) від часу.

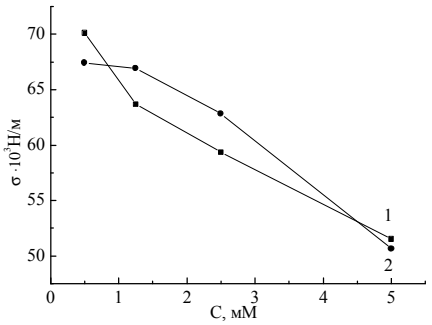

Рис. 2. Залежність поверхневого натягу розчинів ГФО-1 (1) та ГФО-2 (2) від концентрації.

Як відомо [3], макромолекули в розчинах здатні утворювати вторинні структури, що змінюють колоїдно-хімічні характеристики розчинів полімерів. У зв'язку з цим ми вважали, що доцільно дослідити поверхневий натяг водно-аміачних розчинів ГФО, попередньо витриманих довгий час. Під час 35 денної витримки водно-аміачного розчину олігомеру відбувається міжмолекулярна асоціація окремих макромолекул за рахунок функціональних груп, про що свідчить помітна різниця поверхневих натягів свіжих і витриманих розчинів (рис. 3, 4). Очевидно, цьому сприяє дисоціація кислотних залишків і виникнення водневих зв'язків. Такі молекулярні асоціати, організовані на межі розчин-повітря, суттєво знижують поверхневий натяг. Поверхневі шари у цьому випадку зберігаються стійкими приблизно до 200 секунд, однак далі руйнуються.

У випадку водно-аміачних розчинів ГФО-1 після їхньої витримки (35 діб) незалежно від концентрації $0{,}5\cdot10^{-3}$М чи $1{,}25\cdot10^{-3}$М різниця між поверхневими натягами розчинів залишається майже однаковою і досягає приблизно $5{,}5\cdot10^{-3}$Н/м. Це означає, що структуризація макромолекул цього типу олігомеру в розчині відбувається досить повно вже за концентрації $0{,}5\cdot10^{-3}$М. Макромолекули ГФО-1 утворю-

ють агрегати активніше за вищих концентрацій, $Ds = 4 \cdot 10^{-3}$Н/м. За нижчих концентрацій здатність утворення поверхневих плівок знижується в 2,5-3 раза, $Ds = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$Н/м (табл. 1).

У випадку ГФО-2 різниця між поверхневим натягом свіжовиготовленого та витриманого розчинів, в залежності від концентрації, є помітнішою ніж у випадку ГФО-1 (табл. 1).

Таблиця 1

Значення поверхневого натягу розчинів олігопероксидів різної концентрації

Олігопероксид	$C \cdot 10^3$, моль/л	$\sigma_c^0 \cdot 10^3$, Н/м	$\sigma_c^{35} \cdot 10^3$, Н/м	$\Delta\sigma \cdot 10^3$, Н/м
ГФО-1	0,5	69,92	64,14	5,76
	1,25	67,82	62,43	5,37
ГФО-2	0,5	67,41	65,91	1,52
	1,25	66,93	62,85	4,05

σ_c^0- середнє значення поверхневого натягу свіжоприготованого розчину.
σ_c^{35}- середнє значення поверхневого натягу розчину через 35 діб.

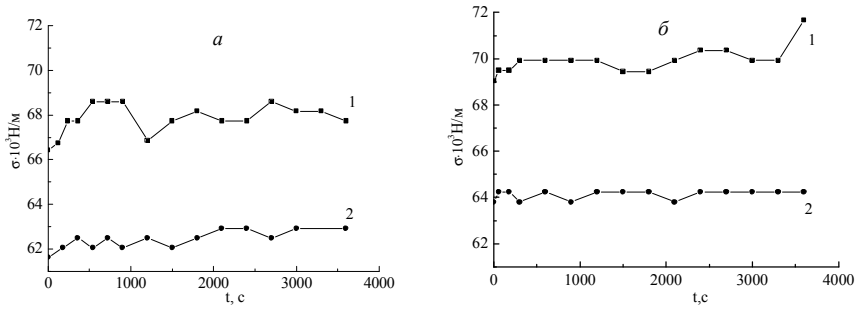

Рис. 3. Залежність поверхневого натягу 1,25мМ (*а*) та 0,5мМ (*б*) розчинів ГФО-1 від часу: 1 – свіжоприготований; 2 – через 35 днів.

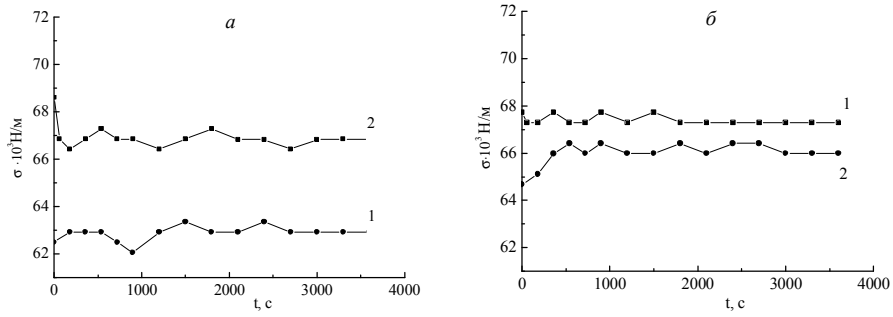

Рис. 4. Залежність поверхневого натягу 1,25мМ (*а*) та 0,5мМ (*б*) розчинів ГФО-2 від часу: 1 – свіжоприготований; 2 – через 35 днів.

Зигзагоподібна форма кінетики усталення поверхневого натягу за різних концентрацій плівкоутворюючих олігомерів пов'язана зі складністю будови олігомерних молекул, які характеризуються внутрішньомолекулярною взаємодією, яка призводить до зміни їхньої конформації. Отже, концентрація і тривалість формування шарів, у зв'язку із загальною дифузією великих молекул чи макромолекулярних агрегатів до поверхні, мають вирішальне значення для зміни поверхневого натягу розчину. Це безпосередньо пов'язано також і з характеристикою їхньої адсорбції.

На підставі одержаних даних впливу концентрації олігомеру на поверхневий натяг розраховано величини їхньої адсорбції. В цьому випадку тенденція залежності величини адсорбції від концентрації здебільшого зберігається, однак є помітна різниця між величинами адсорбції, розрахованими на підставі початкового та кінцевого значень поверхневого натягу протягом однієї години, а також усереднених значень, з урахуванням часових відхилень. Така нерівномірність зниження адсорбції від концентрації не може бути пояснена тільки відхиленням експериментально виміряних величин поверхневого натягу. Паралельні досліди свідчать про значно менші відхилення в межах $\pm 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Н/м (табл. 2). Отже, такі відхилення, особливо початкових і середніх значень, свідчать про перебудову поверхневих шарів під час одногодинного спостереження для всіх досліджуваних концентрацій $(5{,}0\text{-}0{,}5) \cdot 10^{-3}$ М.

Таблиця 2

Значення адсорбції ГФО з свіжоприготованих водно-аміачних розчинів

$C \cdot 10^3$, моль/л	$\Gamma_{поч} \cdot 10^7$, моль/м^2	$\Gamma_{кінц} \cdot 10^7$, моль/м^2	$\Gamma_{сер} \cdot 10^7$, моль/м^2
ГФО-1			
5,0	90,33	112,01	114,44
2,5	10,33	10,53	21,05
1,25	19,34	30,12	15,18
0,5	9,04	3,62	4,68
ГФО-2			
5,0	28,90	108,39	100,67
2,5	119,18	10,75	33,74
1,25	6,02	3,01	3,48
0,5	14,47	16,32	15,83

Після 35 денної витримки розчинів олігомерів відбувається певна стабілізація розчинів олігомерів. У випадку ГФО-1 зміна концентраційної залежності адсорбції чіткіше виражена. За концентрації 0,5 мМ спостерігаються вищі значення адсорбції. Це суперечить загальним уявленням впливу концентрації на формування поверхневих шарів (табл. 3). Отже, можна припустити, що за вищих концентрацій утворюються добре сольватовані надмолекулярні структури, які утримуються в об'ємі розчину. У розчинах ГФО-2 така залежність зберігається тільки для початкових значень адсорбції, а у випадку середніх значень адсорбції ця харакеристика вирівнюється і становить приблизно $21{,}6 \cdot 10^7$моль/м^2 (табл. 3).

Для створення на поверхні АМС щільних олігопероксидних плівок з високим ступенем адгезії, також досліджено змочування водно-аміачними розчинами ГФО різної концентрації поверхонь аморфних сплавів на основі феруму, склад яких наведено попередньо. Для зручності побудови графічних залежностей, використовували відсоток основного елемента в цих сплавах, хоча вони містять, крім Fe, багато інших металевих елементів та аморфізатори B і Si. Очевидно, з цим пов'язана неплавна зміна *s=f(w, Fe%)*.

За способом виготовлення стрічки АМС розрізняємо контактний (к) бік, який безпосередньо прилягає до охолоджувального мідного барабана, відповідно другий бік – зовнішній (з). Вони розрізняються за складом елементів і структурою [11]. Ці два чинники, безумовно, можуть впливати на спорідненість олігомерних молекул до цих поверхонь. У зв'язку з цим ми досліджували окремо змочування однієї і другої поверхонь (табл. 4, рис. 5). Практично при всіх концентраціях олігомерів для різних сплавів краще змочується контактний бік стрічки, який зберігає вищий ступінь аморфності. Сплав $Fe_{59.0}Ni_{26.0}Cr_{6.6}Mo_{0.9}W_{1.6}V_{0.3}Si_{1.5}B_{2.9}$ виявляє здебільшого найвищу спорідненість до олігомерних молекул. Як бачимо, цей сплав багатокомпонентний, але невелике відхилення вмісту феруму й інших компонентів відіграє помітну роль при змочуванні розчинами олігомерів. Досить висока адгезія спостерігається також у випадку сплаву $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$. Можна стверджувати, що додаток молібдену сприяє закріпленню олігомерних молекул. Mo і Cr утворюють поверхневі оксиди, які адсорбують органічні молекули. У першому випадку менша кількість молібдену підсилюється оксидами хрому, в іншому – вміст молібдену 3%. У цілому ГФО-2 сприяє змочуванню поверхні дещо більше порівняно з ГФО-1 (рис. 5, 6).

Таблиця 3

Значення адсорбції ГФО з водно-аміачних розчинів, попередньо витриманих 35 діб

$C \cdot 10^3$, моль/л	$\Gamma_{поч} \cdot 10^7$, моль/м^2	$\Gamma_{кінц} \cdot 10^7$, моль/м^2	$\Gamma_{сер} \cdot 10^7$, моль/м^2
	ГФО-1		
1,25	15,03	9,03	11,79
0,5	30,76	29,95	29,32
	ГФО-2		
1,25	15,06	48,19	21,57
0,5	36,14	5,42	21,71

На підставі результатів, отриманих з дослідження змочування водно-аміачними розчинами ГФО-1 та ГФО-2, розраховано роботу адгезії, яка є прямою характеристикою прилипання захисних шарів до поверхні. Можна стверджувати, що зовнішня поверхня трикомпонентного сплаву, який містить ферум і два неметалеві аморфізатори (сіліцій, бор) у випадку обох ГФО має підвищену адгезію. Зі збільшенням кількості компонентів у сплаві, особливо за наявності молібдену та хрому, ліпшою адгезійною здатністю володіє контактний бік. Очевидно, це можна пояснити існуванням проміжного оксидного шару між нанесеною плівкою ГФО і металевою поверхнею. Молібден і хром утворюють досить щільні оксидні покриття, що сприяє кращому прилипанню олігомерних макромолекул (рис. 6).

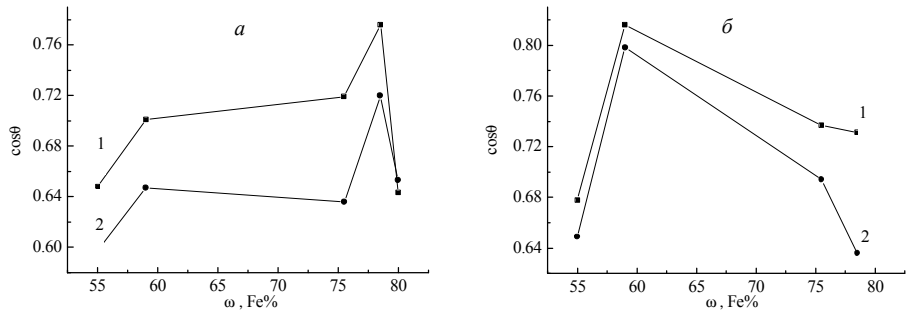

Рис. 5. Змочування контактної (1) та зовнішньої (2) поверхонь АМС на основі феруму 5мМ водно-аміачними розчинами ГФО-1 (*а*) та ГФО-2 (*б*).

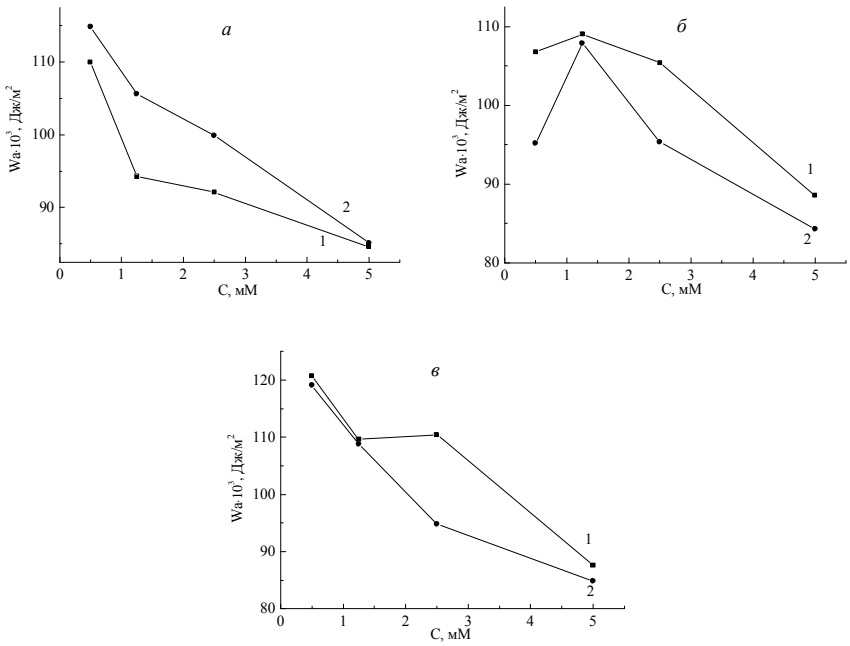

Рис.6. Залежність роботи адгезії розчину ГФО-1 від концентрації на контактній (1) і зовнішній (2) поверхнях АМС:$Fe_{80}Si_6B_{14}$ (*а*); $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$ (*б*); $Fe_{59.0}Ni_{26.0}Cr_{6.6}Mo_{0.9}W_{1.6}V_{0.3}Si_{1.5}B_{2.9}$ (*в*).

Таблиця 4

Змочування (*cos θ*) контактного та зовнішнього боків поверхні АМС водно-аміачними розчинами олігопероксидів різної концентрації

Сплав	Бік	2,5 мМ		1,25 мМ		0,5 мМ	
		ГФО-1	ГФО-2	ГФО-1	ГФО-2	ГФО-1	ГФО-2
$Fe_{80}Si_6B_{14}$	к	0,55	0,52	0,48	0,58	0,56	0,43
	з	0,68	0,64	0,65	0,58	0,63	0,74
$Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$	к	0,71	0,63	0,54	0,47	0,49	0,33
	з	0,75	0,65	0,67	0,73	0,61	0,44
$Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$	к	0,66	0,67	0,53	0,63	0,46	0,58
	з	0,45	0,51	0,49	0,61	0,71	0,41
$Fe_{55}Ni_{30}Cr_{6.8}Mo_{0.1}W_{0.5}V_2Si_{2.5}B_{3.1}$	к	0,64	0,79	0,49	0,54	0,60	0,58
	з	0,55	0,68	0,54	0,39	0,39	0,43
$Fe_{59.0}Ni_{260}Cr_{6.60}Mo_{0.9}W_{1.6}V_{0.3}Si_{1.50}B_{2.90}$	к	0,86	0,77	0,77	0,72	0,72	0,71
	з	0,59	0,66	0,71	0,40	0,69	0,35

Таблиця 5

Робота адгезії 5 мМ ГФО-1 з водно-аміачних розчинів на поверхні АМС на основі заліза

АМС	Бік	$W_a \cdot 10^3$ Дж/м^2	
		ГФО-1	ГФО-2
$Fe_{80}Si_6B_{14}$	к	84,62	80,67
	з	85,13	82,54
$Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$	к	91,48	87,76
	з	88,57	82,85
$Fe_{75.5}Ni_{3,5}Mo_{3,0}Si_{2,0}B_{16.0}$	к	88,54	87,96
	з	84,26	92,72
$Fe_{55.0}Ni_{30.0}Cr_{6.8}Mo_{0.1}W_{0.5}V_{2.0}Si_{2.5}B_{3.1}$	к	84,31	84,97
	з	82,31	83,51
$Fe_{59.0}Ni_{26.0}Cr_{6.6}Mo_{0.9}W_{1.6}V_{0.3}Si_{1.5}B_{2.9}$	к	87,71	91,96
	з	84,83	91,05

Висновки

На основі результатів вимірювання поверхневого натягу, крайового кута змочування та розрахунку роботи адгезії (0,5÷5,0) мМ водно-амоніачних розчинів ГФО, встановлено, що сплави $Fe_{59.0}Ni_{26.0}Cr_{6.6}Mo_{0.9}W_{1.6}V_{0.3}Si_{1.5}B_{2.9}$ і $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$ проявляють вищу спорідненість до олігомерних молекул. Можливо, додатки молібдену та хрому утворюють поверхневі оксиди, на яких активно адсорбуються макромолекули пероксидних олігомерів. Показано, що при всіх концентраціях олігомерів краще змочується контактний бік стрічки з вищим ступенем аморфності, а ГФО-2 має вищу поверхневу активність, що зумовлено наявністю фенільного радикалу у пероксидному фрагменті.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Voronov S., Samaryk V.* Heterofunctional oligoperoxides on the interface // Chem. Chem. Techn. – 2007. – Vol. 1, №1. – P.1-5.
2. *Парфит Г. Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. - М.: Мир, 1986. – 334 с.
3. *Vacarin E., Duda Yu., Holovko M.* Polymer near a solid surface. Fused hard sphere chain model // J. Mol. Liquids – 1998. – Vol. 75. – P.77-95.
4. *Kostruba A.M., Fedorko V.F., Skorobogaty Ya.P., Korodenko. G.D.* Investigation of the adsorption behavior of polymethacrylic asid on silicon substrates // Ukr. J. Phys. Opt. – 2001. – Vol. 2, № 1. – P. 35-39.
5. *Герцик О.М., Ковбуз М.О., Беднарська Л.М.* Електрохімія плівок олігопероксидів на поверхні аморфних металевих сплавів // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2008. – Т. 6, № 4. – С.1199-1205.
6. *Ковбуз М., Герцик О., Беднарська Л., Котур Б.* Формування олігомерних покривів на поверхні кобальтових аморфних сплавів // Праці НТШ. Хемія і біохемія. – 2008. – Т. XXI. – С.133-149.
7. *Герцик О., Ковбуз М., Беднарська Л.* Інгібування процесів електрохімічного розчинення аморфних металевих сплавів олігомерними поверхневими плівками // Вісн. Харк. нац. ун-ту. – №648. Хімія. – Вип. 12 (35). – 2005. – С.317-319.
8. *Герцик О.М., Ковбуз М.О. Кострyба А.М., Беднарська Л.М.* Спорідненість аморфних сплавів до плівкоутворюючих олігомерних метало комплексів // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2005. – Вип. 2. – Т.3. – С. 67-71.
9. *Kostruba A., Zaichenko A., Mitina N., Rayevska K., Hertsyk O.* Kinetics of the formation and structure of oligoperoxide nanolayers and grafter polymer brushes on glass plate surface // Cent. Eur. J. Phys. – 2008. – Vol. 6, № 3. – P.454-461.
10. *Duxin N., Pileni N., Wernsdorfer and Barbara B.* Magnetic properties of an individual FeCuB nanoparticle // Langmuir – 2000. – Vol. 16, № 1. – P. 11-12.
11. *Kovbuz M.O., Hertsyk O.M., Mitina N.E., Khimyak Y.Z., Bednarska L.M.* Formation of protective coating on amorphous metallic surfaces by controlled adsorption of functional oligoperoxides from aqueous solutions // Polish J. Chem. – 2008. – Vol. 82. – P. 93-100.

SUMMARY

Myroslava KOVBUZ, Oksana HERTSYK, Lidia BOJCHYSHYN, Bogdan KOTUR

COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF HETEROFUNCTIONAL OLIGOMERIC PEROXIDES ON THE SURFACE OF Fe-BASED AMORPHOUS METAL ALLOYS

Chemistry Department, Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

The aim of investigation was to optimize creation of protective oligomer layers on the surface of the iron-based amorphous metallic alloys (AMA) $Fe_{80.0}Si_{6.0}B_{14.0}$, $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$, $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$, $Fe_{590}Ni_{260}Cr_{66}Mo_{09}W_{16}V_{03}Si_{15}B_{29}$ and $Fe_{55.0}Ni_{30.0}Cr_{6.8}Mo_{0.1}W_{0.5}V_{2.0}Si_{2.5}B_{3.1}$. The superficial activity of two heterofunctional oligoperoxides (HFO): 2-tret-butylperoxy-2methyl-5-hexen-3-in vinylacetate and maleic anhydride (HFO-1) and 3-tret- butylperoxy-3 phenylbuthylmethacrylate vinylacetate and maleic anhydride (HFO-2) in 0.5÷5.0 mmol aqueous ammonium solutions has been investigated.

The surface tension versus the concentration of HFO in the aqueous ammonium solutions has been investigated by the Rebinder method. The lowest surface tension has been observed in 5.0 mmol solution.

Decreasing of HFO concentration to 2.5 mmol increases surface tension. In 0.5 mmol solution a stable layer is formed during 100 ± 10 s. HFO-2 exhibits higher surface activity. It is a result of presence of a phenyl radical in a peroxide fragment. HFO absorption has been calculated on the data of surface tension of solutions of different concentrations.

The contact and the outer sides of amorphous tape are distinguished according to the procedure of its production. These sides differ in elements content and in the structure of surface layers. These characteristics are significant for affinity of the tape with oligomer molecules. It was shown by measuring of the wetting angle of AMA by HFO solutions. Affinity of oligomer layers with both – contact and outer sides of AMA has been estimated. The contact side of AMA has higher degree of amorphisity and as the result is wetted better for all oligomer concentrations investigated. The $Fe_{59.0}Ni_{26.0}Cr_{6.6}Mo_{0.9}W_{1.6}V_{0.3}Si_{1.5}B_{2.9}$ and $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$ alloys exhibit better affinity with oligomer molecules. Maybe Mo and Cr additions cause their oxides formation on AMA surface resulting in active oligomer peroxides molecules absorption.

Key words: amorphous metal alloys, polymer film, adhesion.

РЕЗЮМЕ

Мирослава КОВБУЗ, Оксана ГЕРЦИК, Лидия БОЙЧИШИН, Богдан КОТУР

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ ПЕРОКСИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВАНИИ ЖЕЛЕЗА

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

С целью оптимизации формирования олигомерных слоев на аморфных металлических сплавах (АМС) на базе железа $Fe_{80.0}Si_{6.0}B_{14.0}$, $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$, $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$, $Fe_{59.0}Ni_{26.0}Cr_{6.6}Mo_{0.9}W_{1.6}V_{0.3}Si_{1.5}B_{2.9}$, $Fe_{55.0}Ni_{30.0}Cr_{6.8}Mo_{0.1}W_{0.5}V_{2.0}Si_{2.5}B_{3.1}$, исследовано поверхностную активность гетерофункциональных олигопероксидов (ГФО) на основании винилацетата 2-трет-бутилперокси-2метил-5-гексен-3-ина и малеинового ангидрида (ГФО-1) и винилацетата 3-трет-бутилперокси-3-фенилбутилметакрилата и малеинового ангидрида (ГФО-2) в (0,5÷5,0) мМ водно-аммиачных растворах.

Методом Ребиндера исследованы концентрационные зависимости поверхностного натяжения водно-аммиачных растворов ГФО. В 5,0 мМ растворах поверхностное натяжение самое низкое. Уменьшение концентрации до 2,5 мМ обуславливает повышение поверхностного натяжения. Установлено, что из 0,5 мМ растворов процесс формирования стабильной плёнки длится (100±10) с. ГФО-2 характеризуется высшей поверхностной активностью, что обусловлено наличием фенильного радикала в пероксидном фрагменте.

По способу изготовления ленты АМС различают контактную и внешнюю поверхность. Они отличаются как составом элементов, так и структурой поверхностных слоев. Измерением угла смачивания АМС растворами олигопероксидов установлено существенное влияние этих факторов на сродство олигомерных молекул. Для создания закреплённых олигомерных слоев оценивали сродство ГФО к обеим поверхностям ленты отдельно. При всех концентрациях олигомеров лучше смачивается контактная поверхность ленты с высшей степенью аморфности. Сплавы $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_{2.0}B_{16.0}$ и $Fe_{59.0}Ni_{26.0}Cr_{6.6}Mo_{0.9}W_{1.6}V_{0.3}Si_{1.5}B_{2.9}$ проявляют высшее сродство к олигомерным молекулам. Возможно, добавки молибдена и хрома образуют оксиды на поверхности АМС, на которых активно адсорбируются макромолекулы пероксидных олигомеров.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, полимерные покрытия, работа адгезии.

Надійшла 10.11.2009.
Після допрацювання 05.12.2009.
Прийнята до друку 12.02.2010.