

УДК 54-161+544.653.22

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.057>

Оксана ГЕРЦИК, Мирослава КОВБУЗ, Тетяна ГУЛА, Марія ЛОПАЧАК

ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ АМОΡФНИХ МЕТАЛЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Досліджено модифікацію поверхні аморфних сплавів $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$, $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ розчинами олігопероксиду на основі вінілацетату (ВА), 2-трет-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР) та малеїнового ангідриду (МА) різної концентрації.

Результати фізико-хімічних досліджень стійкості плівок олігопероксиду на поверхні аморфних сплавів виявили, що за 10 хвилин утворюються досить стійкі плівки на контактній і зовнішній поверхнях, а збільшення часу плівкоутворення, погіршує їхню якість.

З'ясовано, що процес плівкоутворення активніше відбувається на зовнішній поверхні стрічки аморфних сплавів.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, модифікація, олігопероксиди.

Нанотехнологія дала нам інструменти, щоб грати з найменшими елементами природи – атомами й молекулами. Усе складається з них і можливості створювати щось нове видаються безмежними.

Горст Штермер

Вступ

Прогрес в хімії і технології у великій мірі залежить від розвитку нанотехнологій. Окрім того, інтенсивний розвитком нанотехнологій пов'язаний з модифікацією полімерних та металевих поверхонь з метою надання їм спеціальних властивостей, оскільки взаємодія з оточуючими агентами відбувається виключно на поверхні [1–10]. Альтернативний спосіб активації – утворення прищепленого полімерного шару, через прищеплення-полімеризацією до полімерної поверхні макромолекул гетерофункціональних олігопероксидів (ГФО). Спорідненість макромолекул ГФО до плоских полімерних поверхонь або до металевої поверхні призводить до локалізації пероксидних груп на інтерфазі [11–20]. Формуючи міжфазні шари з певною будовою і природою із застосуванням пероксидних поверхонь поділу і

реакцій приєднання, можна одержувати полімерні шари з потрібними властивостями [21–30].

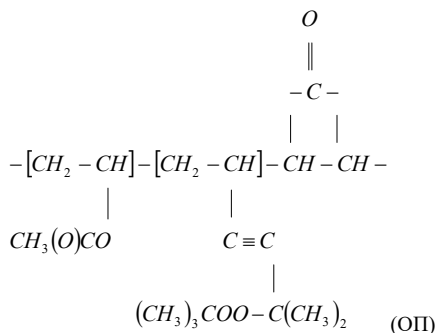
Подібно до модифікації полімерних поверхонь з метою надання їм певних властивостей, проводиться також модифікація полімерами металевих поверхонь [23–25]. Найчастіше це захисні покриття [29, 30]. Оскільки на даний час, знаходять все ширше застосування аморфні металеві сплави на основі Fe, як новий вид матеріалів [23], що характеризуються відсутністю дальнього порядку розміщення атомів, властивого кристалічним металам і сплавам. Дослідження їх поверхневих захисних властивостей і особливостей реакційної здатності модифікованих поверхонь є актуальним. Однак, ефективність модифікації, як полімерів так і металевих поверхонь, залежить, в першу чергу, від поверхневих властивостей самих гетерофункціональних олігопероксидів і фізикохімії металевої поверхні.

Зовнішня модифікація полімерів, зазвичай, досягається шляхом цілеспрямованого прищеплення до нього полімерного шару визначеної природи і будови, за рахунок чого поверхня стає електропровідною, має каталітичні або бактерицидні властивості. Наступний крок зовнішньої модифікації полімерів – створення поверхневої полімерної сітки або прищеплення певної комбінації макроланцюгів. Тому зовнішня модифікація значно розширює застосування одержаних полімерів. Така модифікація часто досягається через попередню активацію поверхні плазмою, радіаційним чи УФ-опроміненням, хімічними способами – окиснення та озонування, і завершується утворенням зовнішніх полімерних шарів через приєднання – полімеризацію мономерів чи полімерних макромолекул.

В останні роки у зв'язку з введенням у практику прецизійних методів топологічних та структурних досліджень, унікальні особливості аморфних металевих сплавів цільово використовуються у різних галузях приладобудування, як конструкційні матеріали, у оборонній та хімічній промисловості. Тому дослідження полягало в оцінці поверхневої активності олігопероксиду та його спорідненості до поверхонь багатокомпонентних аморфних металевих сплавів на основі Fe.

Матеріали та методика експерименту

Плівкоутворюючою речовиною був гетерофункційний олігомер на основі вінілацетату (ВА), 2-трет.-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР) та малеїнового ангідриду (МА), тобто ВА:ВЕР:МА=1:1:1 загальною формулою:



Плівки досліджуваного олігомеру формувались на поверхнях стрічкових АМС (аморфних металевих сплавів) $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ шляхом витримування металевих пластинок 10 та (10+10) хв у попередньо приготованих (0,1±1,0)% водно-аміачних розчинах олігопероксиду. Висушування проводилось в атмосфері повітря за $T = 293$ К.

Електрохімічні дослідження тривкості одержаних плівок проводили методом хронопотенціометрії у 0,5 М водному розчині NaCl з використанням потенціостату Jaissle Potentiostat-Halvanostat IPM 88 PC-R.

Для вимірювання кута змочування отримували збільшене зображення силуету краплі розчину олігопероксиду, вимірювали висоту (h) і довжину основи (d) краплі

$$\cos \Theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$$

Мікрофотографії поверхні стрічки аморфного сплаву, на яку наносили плівку олігополімеру, одержували за допомогою електронного мікроскопа METAM PB21 (збільшення у 1000 разів).

Результати та обговорення

Як відомо [2–25], якість поверхневих плівок, одержаних на твердій поверхні з розчинів олігомерів, залежить від природи поверхні та плівкоутворювача. Для хронопотенціометричних вимірів використовували АМС-електроди, які, крім основного електрохімічноактивного компонента Fe, а також силіцію та бору, містять ще Ni, Mo або Cu, Nb. Ці елементи впливають на фізико-хімічні властивості аморфних металевих стрічок. Крім того, для аморфних сплавів у вигляді стрічок розрізняють контактну (κ) та зовнішню (ζ) поверхні, які також відрізняються фізико-хімічними властивостями [26, 27]. Дослідження кінетики визначення потенціалу на обох поверхнях АМС-електродів у розчині натрій хлориду (рис. 1, 2, табл. 1) виявило, що в таких умовах для всіх сплавів корозійна тривкість контактної поверхні є вищою, ніж зовнішньої, з більшою кількістю нанокристалічної фази.

Однак АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ корозійно тривкіший за $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$, про що свідчить додатніше значення потенціалу (E_c). Час встановлення потенціалу (t) на зовнішній поверхні в 2,5 разів більший, ніж на контактній. Різні властивості обох поверхонь проявляються і в спорідненості до розчинів плівкоутворювачів.

Молекула олігопероксиду ОП має розгалужену будову і багатофункціональні групи, які здатні адсорбуватися на межі фаз [21–30]. Вивчення впливу різних чинників на величину адсорбції з розчинів олігопероксидів дає змогу зробити висновки про структуру адсорбційних шарів і конформачі макромолекул в них. Оцінка тривкості плівок, нанесених на поверхню аморфних сплавів на основі заліза з (0,1±1,0)% водно-аміачних розчинів (рис. 1, 2, табл. 1), виявила залежність спорідненості плівкоутворювачів не тільки від елементного складу АМС на основі заліза, а й від ступеня кристалічності. Якщо у всіх випадках стосовно $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ поліпшується тривкість, то на поверхні сплаву $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$, який має вищий ступінь кристалічності, щільна плівка утворюється лише з 0,5% розчину олігопероксиду. Тривалість встановлення потенціалу поверхні $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ без плівки на контактній поверхні у 5 разів, а на зовнішній – у 10 разів більша, ніж з плівкою з 0,1% розчину ОП.

Потенціал поверхні набуває додатнішого значення у випадку електродів, покритих плівкою з 0,5% розчинів ОП.

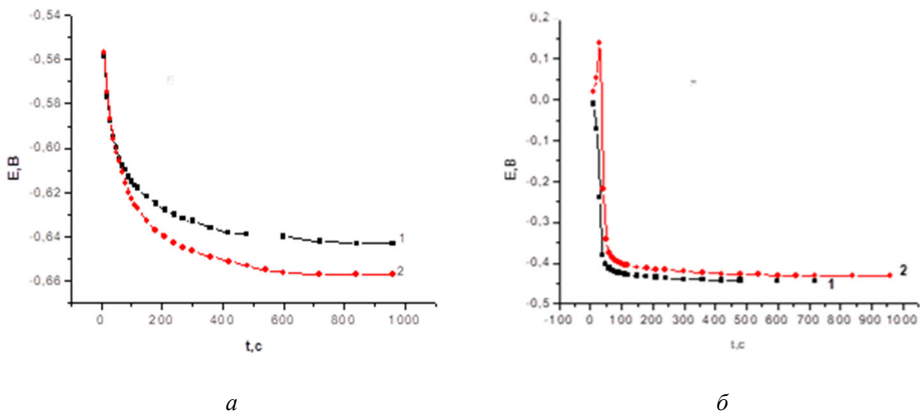


Рис. 1. Кінетика встановлення потенціалу контактної (1) та зовнішньої (2) поверхонь $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ (а) та $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ (б), покритих плівкою (0,1% розчин ОП (час формування плівки 10 хв)).

Fig. 1. Kinetics of establishing of the potential of contact (1) and external (2) surfaces of $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ (a) and $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ (b) covered with a film (0.1%) OP solution (film formation time 10 min)) in 0.5 M NaCl, $T = 293 \pm 2$ K.

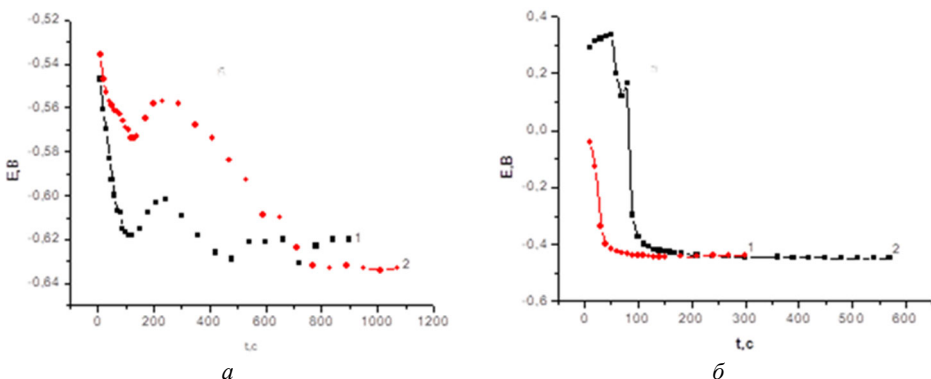


Рис. 2. Кінетика встановлення потенціалу контактної (1) та зовнішньої (2) поверхонь $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ (а) та $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ (б), покритих плівкою (1,0 % розчин ОП (час формування плівки 10 хв)) у 0,5 М NaCl, $T = 293 \pm 2$ К.

Fig. 2. Kinetics of establishing of the potential of contact (1) and external (2) surfaces of $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ (a) and $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ (b) covered with a film (1.0 %) OP solution (film formation time 10 min)) in 0.5 M NaCl, $T = 293 \pm 2$ K.

Таблиця 1

Результати хронопотенціометричних досліджень аморфних сплавів з плівками, нанесеними з розчинів ОП різної концентрації, у 0,5М водному розчині NaCl, $T = 293 \pm 2$ К

Table 1

Results of the chronopotentiometric investigation of amorphous alloys with films deposited from solutions of OP of different concentrations in 0.5M aqueous NaCl solution, $T = 293 \pm 2$ K

АМС	С _{ОП-1}	0 %		0,1 %		0,5 %		1,0 %	
	Бік	E _c , В	t, с	E _c , В	t, с	E _c , В	t, с	E _c , В	t, с
Fe _{78,5} Ni _{1,0} Mo _{0,5} Si _{6,0} B _{14,0}	к*	-0,64	100	-0,63	360	-0,63	450	-0,62	550
	к**			-0,64	300	-0,62	600	-0,64	240
	з*	-0,64	530	-0,65	500	-0,64	500	-0,63	730
	з**			-0,67	900	-0,63	800	-0,64	350
Fe _{73,1} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{15,5} B _{7,4}	к*	-0,44	250	-0,42	42	-0,38	80	-0,44	50
	к**			-0,43	42	-0,40	90	-0,45	70
	з*	-0,44	500	-0,42	50	-0,37	220	-0,44	100
	з**			-0,43	50	-0,40	280	-0,48	150

к* – контактна поверхня (час формування плівки ОП 10 хв).

к** – контактна поверхня (час формування плівки ОП (10+10) хв).

з* – зовнішня поверхня (час формування плівки ОП 10 хв).

з** – зовнішня поверхня (час формування плівки ОП (10+10)хв).

Внаслідок збільшення концентрації ОП до 1% та 10 хвилинному витримуванні стаціонарне значення потенціалу, контактної та зовнішньої поверхонь, практично, не змінюється $E_c = -0,44$ В. Однак тривалість досягнення стаціонарності на зовнішній поверхні електрода зростає вдвічі (від 50 с до 100 с).

У випадку Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} нанесення плівки ОП з 0,1% водно-аміачного розчину не викликає підвищення антикорозійних властивостей і збільшує тривалість встановлення E_c на контактній поверхні електрода у 3 рази незалежно від тривалості формування плівки. Практично у всіх досліджуваних випадках тривалість встановлення потенціалу на зовнішній поверхні вища, ніж на контактній.

Щільні плівки найкращої якості утворюються на поверхні досліджуваних сплавів з 0,5% водно-аміачного розчину ОП. Очевидно, зі зміною концентрації розчину перебудовується структура адсорбційного шару та змінюється конформация адсорбованих молекул. За невеликої концентрації розчину після первинного зв'язування макромолекули в одній точці внаслідок гнучкості ланцюга та теплового руху молекул можливе збільшення кількості контактів ланцюга з поверхнею. У випадку насичення, тобто за вищих концентрацій плівкоутворювача, адсорбційний шар формується згорнутими клубками, що може бути причиною зниження адгезії.

У процесах отримання полімерних матеріалів важливу роль відіграють процеси змочування твердих поверхонь олігомерними та полімерними молекулами. Хороше змочування є необхідною умовою адгезійного сполучення і високих фізико-механічних властивостей матеріалів. У зв'язку з цим вимірювали крайові кути змочування поверхонь АМС водно-аміачними розчинами олігопероксидів (табл. 2). Отримані значення крайового кута змочування (табл. 2) поверхонь АМС водно-аміачними розчинами ОП різної концентрації корелюють з результатами потенціометричного вимірювання. Що ліпше змочується поверхня сплавів розчинами, то стійкішою є утворена плівка.

Результати потенціометричних досліджень засвідчили, що формування плівки олігопероксиду швидше відбувається на зовнішній поверхні стрічки АМС з вищим ступенем нанокристалічності. Однак досліджувані процеси плівкоутворення відбувалися на металевих поверхнях, які покриті, очевидно, самочинно утвореними оксидними шарами, що не дає змоги точніше оцінити роль окисненої металевої поверхні у процесі нанесення полімерної плівки. Тому були проведені дослідження формування плівок на поверхнях, очищених від оксидів, шляхом витримування в HF, а також додатково окиснених у розчині KMnO_4 (рис. 3).

Таблиця 2

Величина змочування ($\cos \theta$) поверхонь АМС водно-аміачними розчинами ОП різної концентрації

Table 2

The amount of wetting ($\cos \theta$) of the AMS surfaces with water-ammonia solutions of OP of different concentrations

АМС	Поверхня	Концентрація ОП		
		0,1%	0,5%	1,0%
$\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$	к	0,81	0,97	0,85
	з	0,71	0,86	0,78
$\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$	к	0,74	0,83	0,83
	з	0,81	0,96	0,88

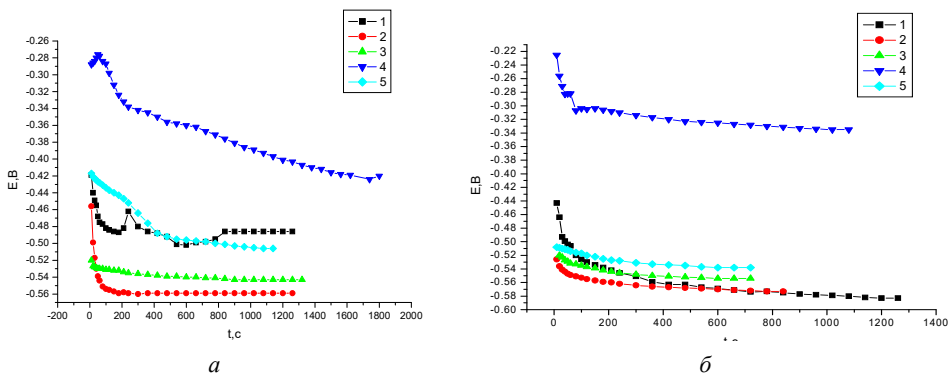


Рис. 3. Встановлення потенціалу на зовнішній (а) і контактній (б) поверхнях $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ у 0,5 М водному NaCl: 1 – початкова поверхня, 2 – очищена у HF, 3 – очищена у HF + 1% ОП, 4 – очищена у HF + KMnO_4 , 5 – очищена у HF + KMnO_4 + ОП.

Fig. 3. Potential determination on external (a) and contact (b) surfaces of $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ in 0.5 M aqueous NaCl: 1 – initial surface, 2 – purified in HF, 3 – purified in HF + 1% OP, 4 – purified in HF + KMnO_4 , 5 – purified in HF + KMnO_4 + OP.

Як у випадку контактної, так і зовнішньої поверхонь, примусово окиснена у калій перманганаті поверхня характеризується найвищою корозійною тривкістю, тобто значення потенціалів суттєво зсуваються в анодний бік. Однак вплив

первинних і створених оксидних шарів на плівкоутворення щодо зовнішньої та контактної поверхні є різним. У випадку контактної поверхні додаткове оксидування поверхні ефективно для створення якісних олігомерних покриттів.

Результати електрохімічних досліджень стійкості плівок олігопероксидів на поверхні аморфних сплавів та змочування поверхонь не дають достатньо інформації про однорідність цих плівок. У зв'язку з цим були зроблені мікрофотографії (збільшення у 1000 разів) поверхонь сплавів без плівки та з плівками (рис. 4, 5).

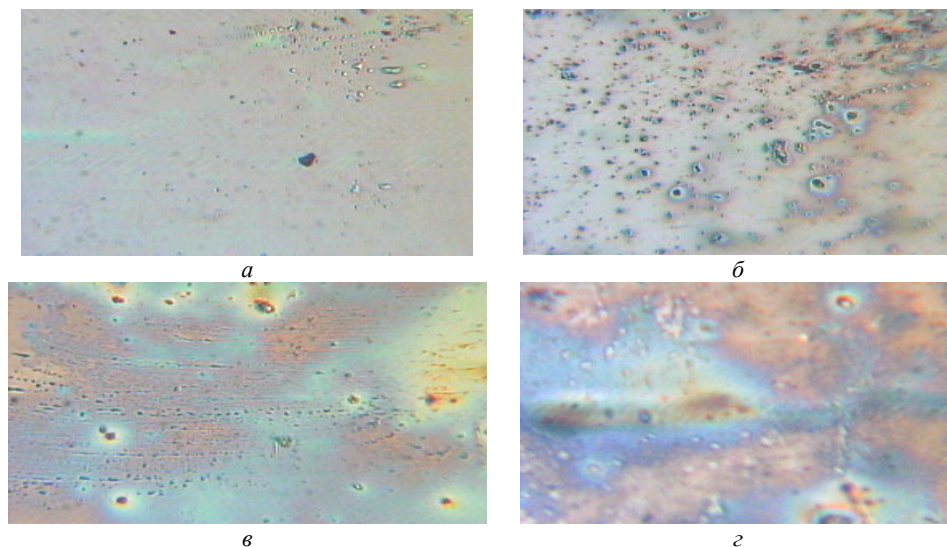


Рис. 4. Мікрофотографії поверхні АМС $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ (а), покритої плівками олігопероксиду різної концентрації: 0,5% (б, в); 1,0% (г) з часом формування 10 хв (б, г) та (10+10) хв (в).

Fig. 4. Photomicrographs of the surface of AMA $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ (a), covered with films of oligoperoxide of different concentrations: 0.5% (b, c); 1.0% (d) with a formation time of 10 min (b, d) and (10+10) min (c).

Враховуючи, що інтенсивність забарвлення одержаного зображення свідчить про однорідність покриття, тобто, що інтенсивніше забарвлення, то неоднорідніше покриття, бачимо, що найоднорідніше покриття одержується на поверхні АМС з 0,5% аміачного розчину ОП за 10 хв формування плівки. Ці результати добре узгоджуються з результатами потенціометричних досліджень і вимірювання крайового кута змочування.

Висновки

Вплив твердої поверхні на формування надмолекулярних структур у зшитих полімерах треба враховувати під час вибору покриття на різних підкладках. З'ясовано, що стійкіші плівки з досліджуваного олігопероксиду формуються на зовнішній поверхні стрічок аморфних сплавів $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ та $\text{Fe}_{73.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{15.5}\text{V}_{7.4}$, яка містить більшу частку кристалічної нанофази.

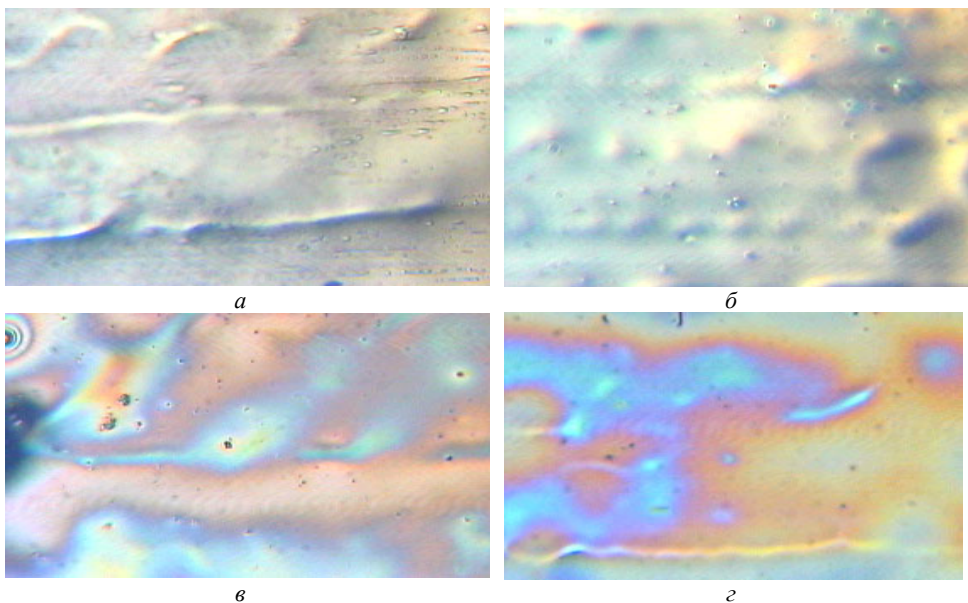


Рис. 5. Мікрофотографії поверхні АМС $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ (а), покритої плівками олігопероксиду різної концентрації: 0,5% (б, в); 1,0% (г) з часом формування 10 хв (б, г) та (10+10) хв (в).

Fig. 5. Photomicrographs of the surface of AMA $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ (a), covered with films of oligoperoxide of different concentrations: 0.5% (b, c); 1.0% (d) with a formation time of 10 min (b, c) and (10+10) min (c).

Виявлено, що стійкість одержаних плівок суттєво залежить від концентрації розчину плівкоутворювача. Зі збільшенням концентрації розчину олігопероксиду можлива зміна конформації адсорбованих макромолекул і перебудова адсорбційного шару, що частіше знижує щільність плівки. Найщільні плівки формуються на поверхні сплавів на основі Fe з 0,5% водно-аміачного розчину олігопероксиду.

Протягом 10 хвилин утворюються досить стійкі покриття з обох досліджуваних олігопероксидів на контактній і зовнішній поверхнях стрічки АМС. Однак збільшення тривалості плівкоутворення знижує якість покриттів. Очевидно, відбувається структуризація макромолекул внаслідок посилення їхньої міжмолекулярної взаємодії над адгезією до металевої поверхні.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Matthew G. Moffitt.* Self-Assembly of Polymer Brush-Functionalized Inorganic Nanoparticles: From Hairy Balls to Smart Molecular Mimics. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4(21). P. 3654–3666. (<https://doi.org/10.1021/jz401814s>).
2. *Malynych S., Luzinov I., Chumanov G.* Poly(Vinyl Pyridine) as a Universal Surface Modifier for Immobilization of Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. P. 1280. (<https://doi.org/10.1021/jp013236d>).

3. *Zaichenko A., Mitina N., Kovbuz M., Artym I., Voronov S.* Surface-Active Metal-Coordinated Oligoperoxidic Radical Initiators. 1. The Interrelation Between the Microstructure of Ditertiary Oligoperoxides and their Ability to Form Stable Metal Complexes. *J. Polym. Sci.* 2000. Vol. 38. P. 516–527. ([https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000201\)38:3<516::AID-POLA18>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000201)38:3<516::AID-POLA18>3.0.CO;2-R)).
4. *Thamizharasi S., Venkata Rami Reddy A., Balasubramanian S.* Synthesis and Characterization of Polymer – Metal Complexes of Copper (II) and Nickel (II) derived from Poly(2-hydroxy-4(meth)acryloxyacetophenoneoxime). *React. and Funct. Polym.* 1999. Vol. 40(2). P. 143–153. ([https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(98\)00021-2](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(98)00021-2)).
5. *Kromer C., Dunsch L.* Voltammetric and Spectroscopic Investigation of Binding in Complexes of Divalent Metal Ions with Styrene-Maleic Acid – Copolymer and Monomeric Analogues. *Electrochim. Acta.* 1998. Vol. 55(5). P. 819–829. ([https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00241-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00241-2)).
6. *Casolaro M., Bignotti F., Sartore L., Penco M.* The thermodynamic of basic and amphoteric poly(amido-amine)s containing peptide nitrogens as potential binding sites for metal ions. Part I. *Polymer.* 2001. Vol. 42. P. 903–912. ([https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00482-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00482-1)).
7. *Perrier S., Armes S.P., Wang X.S., Malet F., Haddleton D.M.* Copper (I) - Mediated Radical Polymerization of Methacrylates in Aqueous Solution. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2001. Vol. 39(10). P. 1696–1707. (<https://doi.org/10.1002/pola.1147>).
8. *Vakarın E., Duda Yu., Holovko M.* Polymer near a solid surface. Fused hard sphere chain model. *J. Molec. Liq.* 1998. Vol. 75. P. 77–95. ([https://doi.org/10.1016/s0167-7322\(97\)00050-0](https://doi.org/10.1016/s0167-7322(97)00050-0)).
9. *Zaichenko A., Bolshakova., Mitina N., Shevchuk O., Bily A., Lobaz V.* The Synthesis and rheological characteristics of colloidal systems containing functional magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. Vol. 289. P. 17-20. (<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.006>).
10. *Zaichenko A., Shevchuk O., Samaryk V., Voronov S.* The peculiarities of homogeneous nucleation of reactive CuO colloidal particles in the presence of functional oligoperoxides. *J. Coll. Interf. Sci.* 2004. Vol. 275. P. 204–213. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.074>).
11. *Siqueira D.F., Breiner U., Stadler R. Stamm M.* Adsorption Behavior of Functionalized Polystyrene – blockm – Polybutadiene With Rondonly Attached Adsorbing Sites. *Langmuir.* 1995. Vol. 11(5). P. 1680–1687. (<https://doi.org/10.1021/la00005a042>).
12. *Kostruba A.M., Fedorko V.F., Skorobogatiy Ya.P., Korodenko G.D.* Investigation of the adsorption behavior of polymethacrylic acid on silicon substrates. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2001. V. 2(1). P. 35–39. (in Ukrainian) (<https://doi.org/10.3116/16091833/2/1/21/2001>).
13. *Delle Site L., Abrams C. F., Alavi A., Kremer K.* Polymers near metal surfaces: selective adsorption and global conformations. *Phys Rev Lett.* 2002. Vol. 89(15). P. 156103. (<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.156103>).
14. *Delle Site L., Abrams C. F., Alavi A., Kremer K.* BPA-PC on a Ni(III) Surface: The Interplay between Adsorption Energy and Conformational Entropy for Different Chain-End Modifications. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126(9). P. 2944–2955. (<https://doi.org/10.1021/ja0387406>).
15. *Sarabadani J., Milchev A., Vilgis T.A.* Structure and dynamics of polymer melt confined between two solid surfaces: A molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 141. P. 044907. (<https://doi.org/10.1063/1.4890820>).
16. *Maurer R.J., Ruiz V.G., Camarillo-Cisneros J., Wei Liu, Ferri N., Reuter K., Tkatchenko A.* Adsorption structures and energetics of molecules on metal surfaces: Bridging experiment and theory. *Progr. Surf. Sci.* 2016. Vol. 91(2). P. 72–100. (<https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.05.001>).

17. *Nemani S.K., Annavarapu R.K., Mohammadian B., Raiyan A., Heil J., Haque Md. A., Abdelaal A., Sojoudi H.* Surface Modification of Polymers: Methods and Applications. *Advan. Mater. Interf.* 2018. Vol. 5(24). P. 1801247. (<https://doi.org/10.1002/admi.201801247>).
18. *Feven M. Michael, Anand B. Balaji* Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers. *Biodegr. Biocomp. Polym. Compos.* 2018. P. 33–54. (<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00002-X>).
19. *Peng Yi-Yang, Narain R.* Modification of polymers. In book: *Polym. Sci. and Nanotechn.* 2020. P. 95–104. (<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00005-4>).
20. *Alasvand N., Kargozar S., Brouki M., Chauhan N., Mozafari M.* Functionalized polymers for drug/gene-delivery applications. *Advan. Func. Polym. Biomed. Appl.* 2019. P. 275–299. (<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816349-8.00014-X>).
21. *Hertsyk O.M., Pereverzeva T.H., Boichyshyn L.M., Kovbuz M.O., Pandyak N.L.* Influence of heat treatment and oligomeric coatings on the corrosion resistance of amorphous alloys based on aluminum *Mat. Sci.* 2019. Vol. 54(4). P. 526–534. (<https://doi.org/10.1007/s11003-019-00213-2>).
22. *Kostruba A., Zaichenko A., Mitina N., Rayevska K., Hertsyk K.* 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. (<https://doi.org/10.2478/s11534-008-0097-y>).
23. *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.
24. *Zaichenko A.S., Mitina N.E., Kovbuz M.O., Hertsyk O.M.* The Colloidal-Chemical Properties and Features of Functional Oligoperoxide Adsorption onto Liquid and Solid Surfaces. *Adsorp., Sci. Techn.* 2002. Vol. 20(7). P. 647–656. (<https://doi.org/10.1260/02636170260504332>).
25. *Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Bednarska L.M., Kotur B.Ya* Influence of Thermal Treatment on Adsorption Ability of Amorphous Alloys. *Adsorp., Sci. Techn.* 2002. Vol. 20(6). P 579–587. (<https://doi.org/10.1260/026361702321039456>).
26. *Swain P.S., Lipowsky R.* Contact angles on heterogeneous surfaces: a new look at Cassie's and Wenzel's laws. *Langmuir.* 1998. Vol. 14(23). P. 6772–6780. (<https://doi.org/10.1021/la980602k>).
27. *Chenxi Zhu, Wei Jiang, Jinglei Hu, Ping Sun, Aimin Li, Quanxing Zhang* Poly(lactic Acid) Nonwoven Fabric Surface Modified with Stereocomplex Crystals for Recyclable Use in Oil/Water Separation. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. Vol. 2(7). P. 2509–2516. (<https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01197>).
28. *Kostruba A., Stetsyshyn Yu., Zaichenko A., Mitina N.* Ellipsometric ex-situ study of fluorescent oligoperoxide nanolayers with europium complexes adsorbed on a glass surface. Formation and structure. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2009. Vol. 10. P. 175–181. (<https://doi.org/10.3116/16091833/10/4/175/2009>).
29. *Michael L.F.* Understanding the effect of surfactant aggregation on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium. *Corr. Sci.* 2002. Vol. 44(12). P. 2865–2870. ([https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00080-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00080-X)).
30. *Tan C.K., Blackwood D.J.* Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. *Corr. Sci.* 2003. Vol. 45. P. 545–557. ([https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00144-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00144-0)).

SUMMARY

Oksana HERTSYK, Myroslava KOVBUZ, Tetiana HULA, Mariya LOPACHAK

CHEMICAL MODIFICATION OF THE AMORPHOUS METALLIC ELECTRODES

*Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The modification of the electrode surface is carried out by immobilizing various substances, molecules or chemical groups on a metallic conductive surface. Immobilization is done by physical adsorption of compounds with low molecular weight or by chemical interaction.

It was investigated surface modification of the amorphous metallic alloys $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ and $\text{Fe}_{73.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$ by solutions of oligoperoxide based on vinyl acetate, 2-tert-butylperoxy-2-methyl-5-hexen-3-yne and maleic anhydride with different concentrations.

Films of the investigated oligomer were formed on the surface of amorphous alloys by keeping metallic samples for 10 and (10 + 10) min in preprepared (0.1 ÷ 1.0)% aqueous-ammonia solutions of oligoperoxide. Drying was carried out in an air atmosphere at room temperature 293 K.

Amorphous alloy $\text{Fe}_{73.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$ has higher corrosion resistance than $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$, because of more positive potential values. The setting time of the potential on the outer surface in 2.5 times longer than on the contact. Different properties of both surfaces are manifested in the affinity for solutions of film formers. The process of film formation is more active on the outer surface of the amorphous alloys.

Evaluation of the films strength deposited on the surface of amorphous iron-based alloys from (0.1 ÷ 1.0)% aqueous-ammonia solutions revealed the dependence of the film formers affinity not only on the elemental composition of amorphous alloys based on iron, but also on the degree of crystallinity.

It was found that the stability of the obtained films significantly depends on the concentration of the film-forming solution. With increasing concentration of the oligoperoxide solution, it is possible to change the conformation of the adsorbed macromolecules and rearrange the adsorption layer, which often reduces the density of the film. The densest films are formed on the surface of Fe-based alloys with 0.5% aqueous-ammonia solution of oligoperoxide.

The results of physicochemical investigations of the oligoperoxide films stability on the surface of amorphous alloys showed that after 10 minutes stable films are formed on the contact and outer surfaces, and increasing the time of film formation deteriorates their quality.

Keywords: amorphous metallic alloy, modification, oligoperoxide.

Стаття надійшла: 26.07.2021.
Після доопрацювання: 31.07.2021.
Прийнята до друку: 30.09.2021.