

2. Filatov, Iu.D., Sidorko, V.I., Filatov, O.Iu., et al., *Fizychni zasady formoutvorennia pretsyziinykh poverkhon pid chas mekhanichnoi obrobky nemetalevykh materialiv [Physical principles of forming precision surfaces during machining of non-metallic materials]*. Kiyv: Naukova dumka [in Ukrainian].
3. Filatov Yu.D. (2019). Modeling and experimental study of surfaces optoelectronic elements from crystal materials in polishing / eds. J. Zhang et al. Simulation and Experiments of Material-Oriented Ultra-Precision Machining. *Springer Tracts in Mechanical Engineering*. Springer Nature Singapore Pte Ltd., 129–165.
4. Filatov, Yu.D., Sidorko, V.I., Kovalev, S.V., et al. (2021). Effect of the Rheological Properties of a Dispersed System on the Polishing Indicators of Optical Glass and Glass Ceramics. *J. Superhard Mater.*, 43, 1, 65–73.
5. Al-Kadhemy, M.F.H., Rasheed, Z.S., & Salim, S.R. (2016). Fourier transform infrared spectroscopy for irradiation coumarin doped polystyrene polymer films by alpha ray. *J. Radiation Research and Appl. Sciences.*, 9, 3, 321–331.
6. Babitha, K.K., Sreedevi, A., Priyanka, K.P., et al. (2015). Structural characterization and optical studies of CeO₂ nanoparticles synthesized by chemical precipitation. *Indian Journal of Pure & Applied Physics.*, 53, 596–603.
7. Suratwala, T.I. (2018) *Materials Science and Technology of Optical Fabrication*. USA, Hoboken: Wiley.
8. Jones, G.A., & Bradshaw, D.S. (2019). Resonance Energy Transfer: From Fundamental Theory to Recept Applications. *Front. Phys.*, 7, 100, 1–19.
9. Singldinger, A., Gramlich, M., Gruber, et al. (2020). Nonradiative Energy Transfer between Thickness-Controlled Halide Perovskite Nanoplatelets. *ACS Energy Lett.*, 5, 1380–1385.

УДК 621.002.3; 678.029.46:544.733;
678:66.08/.09

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-337-345

Є. О. Пащенко, д-р техн. наук; **Д. О. Савченко**, **С. А. Кухаренко**, кандидати технічних наук; **В. М. Бичихін**, **С. В. Скороход**; **С. В. Рябченко**, канд. техн. наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, 2, вул. Автозаводська, 04074, м. Київ, Україна, e-mail: lab6_1@ukr.net

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ МЕТАЛІЧНИХ СУБСТРАТІВ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВИСОКОЇ АДГЕЗІЇ ТА ДОВГОВІЧНОСТІ ПОКРИТТІВ

Визначений найбільш ефективний комплекс підготовки поверхні металічних субстратів з легованих сталей, що забезпечує максимальну довговічність адгезійного контакту на границі розділу субстрат-полімерне покриття. Він передбачає хімічне прищеплення функціональних груп, що забезпечують змочування поверхонь субстратів розчинами чи розплавами олігомерних зв'язуючих та хімічну взаємодію з компонентами покриттів. Прищеплення здійснили шляхом обробки попередньо підготовлених металічних поверхонь розчинами аміносиланів.

Ключові слова: модифікування (функціоналізації) поверхні, нікелеві підкладки, механізм самодовільного прищеплення солей діазонію, адгезійний контакт на границі розділу субстрат-полімерне покриття

Однім із успішних способів модифікування поверхні металічних субстратів для підвищення адгезійного контакту з покриттям є використання солей діазонію [1, 2]. Широке застосування знаходить так звана «самодовільна реакція» солей діазонію з поверхнею різних субстратів, що полягає в простому зануренні субстрату в розчин солі діазонію. При цьому можуть утворюватися ковалентні зв'язки з функціональними групами поверхні. Такий зв'язок між металом і С було виявлено РФЕС-дослідженням самодовільно прищеплених плівок на Сu [3]. Наші експерименти також свідчать про такий зв'язок у самодовільно прищеплених плівках на нікелевих підкладках в ацетонітрилі. Навіть якщо міжфазного зв'язку не спостерігалося, утворення плівок можна пояснити прищепленням арил-катіонів або радикалів на поверхню, одержану внаслідок дедіазонування, причому далі плівка зростала по радикальному механізму або катіонному приєднанню до прищепленого фенільного шару.

Експерименти проводилися у деіонізованій воді (ДВ) або у безводному ацетонітрилі (АЦН $[H_2O] < 0,0015 \%$) за кімнатної температури. Використали тетрафторборат 4-нітробензолдіазонію (НБДТ) та тетрафторборат 4-метоксибензолдіазонію (МБДТ). Синтезували діазонієві тетрафторборатні солі 4-карбоксіаніліну, 4-тіометиланіліну, 4-трифторметиланіліну і 3,4,5-трихлораніліну. Солі діазонію перед використанням зберігали за -18°C внаслідок їх низької стабільності за кімнатної температури. Їх характеризували методами ІЧ та ЯМР.

Нікелеві підкладки отримували катодним розпиленням 500 нм нікелю на пластинах зі скла Pyrex ($37 \times 6 \text{ мм}^2$). Для вивчення складу самодовільно прищеплених плівок, пластини Ni були занурені на 1 год у водні ($\text{pH} = 5,5$) або ацетонітрильні розчини, що містять лише солі діазонію (0,046 М). Підкладки були проаналізовані методами АСМ (атомно-силової мікроскопії), ІЧ-ППВО (порушеного повного внутрішнього відбиття) та РФЕС.

НБДТ, МБДТ та тетрафторборат 3,4,5-трихлорбензолдіазонію було випробувано для визначення впливу електронних ефектів заміщуючих груп на виявлення інтерфейсного зв'язку. Остання сіль також повинна була покращити виявлення міжфазного зв'язку Ni–C, оскільки вона стерично обмежує зростання шару і збільшує співвідношення Ni–C/C–C. Ці три солі діазонію повинні самодовільно відновлюватися нікелем, оскільки окисно-відновні потенціали НБДТ і МБДТ складають відповідно 0,49 В і 0,25 В. Значення окиснювально-відновного потенціалу для трихлорбензолдіазонієвої солі ще не виміряно. Час прищеплення складав 1 год. Плівки, отримані на нікелі, охарактеризовані методами ІЧ-ППВВ та РФЕС. В ІЧ-спектрі, що відповідає самодовільному прищепленню НБДТ, на нікелі є дві характерні смуги поглинання NO_2 -груп при 1525 см^{-1} (асиметричне розтягнення) та 1350 см^{-1} (симетричне розтягнення).

Нікель вже використовувався для спостереження за допомогою РФЕС зв'язків метал–вуглець, що виникають в результаті прямої прив'язки вінілових мономерів в апротонних умовах. На нікелевих підкладках після прищеплення МБДТ з'являється компонент із центром 283,5 еВ (зв'язок Ni–C). Відповідний пік зв'язків метал–вуглець у нашому експерименті дуже слабкий. Однак ми, безперечно, можемо віднести це до зв'язку з сіллю діазонію, оскільки вона була відсутня у вихідному субстраті. Слабкість піку при 283,5 еВ може бути пояснена низькою щільністю прищеплення внаслідок часткового відновлення оксиду нікелю. Можна виділити з трьох різних режимів прищеплення найбільш красномовні експерименти для демонстрації існування ковалентного зв'язку підкладка–плівка для зразків з кінцевим потенціалом $-2,2 \text{ В}$. Прищеплення у цьому випадку не було виявлено, але сигнал від зв'язків Ni–C при 283,5 еВ міг бути виявлений після контакту з солями діазонію, і його повністю можна віднести до зв'язку метал–вуглець на границі розділу. В цьому випадку також було проаналізовано вміст азоту при $-2,2 \text{ В}$ з подальшою обробкою МБДТ. Пік азоту з центром при 400 еВ у спектрі вихідної нікелевої пластини явно присутній і відповідає поверхневому органічному

забрудненню через ймовірну адсорбцію молекул розчинника. Сигнал N 1s, що спостерігається на зразку, обробленому сіллю діазонію, містить аналогічний компонент, що виникає через те ж забруднення, а також за рахунок азогрупи із самодовільно утвореної плівки полі(метоксифенілену), прищепленої на нікель.

Додатковий компонент, виявлений при низькій енергії зв'язку (397,7 eV), був приписаний зв'язкам Ni–N на границі розділу підкладка–плівка. Це свідчить про існування другого типу прищеплення діазонієвої солі на поверхню нікелю, що виникає в результаті утворення Ni–N=N–Ph–OMe, оскільки вклад другого атома азоту може бути врахований в основному піку при 400 eV.

Основні параметри прищеплення, такі як природа діазонієвої солі та вплив її концентрації на прищеплення, а також різні розчинники були досліджені, щоб визначити, чи потрібні певні умови для спостереження самодовільно прищепленої плівки. Ми протестували таке прищеплення з солями діазонію, що несуть групи з великим діапазоном індуктивних та мезомерних ефектів, такими як солі нітро-, карбокси-, бром-, тіометил- та метоксибензолдіазонію. Оскільки деякі з цих груп не мають чіткої ІЧ-сигнатури, прищеплені зразки були проаналізовані за допомогою РФЕС. У всіх випадках успішне самодовільне прищеплення було ідентифіковано завдяки присутності компонента близько 406 eV (N 1s), що приписується нітрогрупам у разі НБДТ, компонента COO (при 288,6 eV C 1s) у випадку карбоксибензолу, солі діазонію, сигнатури бром у разі бромованої солі діазонію, сигналу сірки у разі сполуки SCh₃, та більш інтенсивної області зв'язків C–O у разі прищеплення МБДТ. Були одержані РФЕС-спектри N 1s плівок, отриманих із усіх випробуваних солей діазонію.

У всіх випадках було ідентифіковано компонент, що відноситься до зв'язків –N=N–. Як раніше спостерігалось у разі прищеплення НБДТ на нікель, зв'язки Ni–N також були виявлені при використанні солей Br- та CH₃S-діазонію, що передбачає наявність азозв'язків на границі розділу плівка–підкладка. Зв'язки Ni–N не могли спостерігатися у спектрах, що відповідають прищепленню солей карбокси- або метоксибензолдіазонію, що не дозволило нам дати послідовне пояснення, оскільки плівки мали відносно велику товщину. Також не вдалося виявити явного впливу природи пара-замісника: групи з теоретично подібними електронними ефектами, такі як тіометильна та метоксигрупа, дали різні результати. У всіх випадках ми намагалися оцінити товщину прищеплених шарів, використовуючи загасання сигналу РФЕС за наявності плівки. Однак розрахункові значення товщини виявилися ідентичними значенням товщини чистої нікелевої підкладки (5–6 нм).

Оскільки пара-замісник в солях діазонію не вплинув на прищеплення, для подальшого дослідження ми вибрали НБДТ, оскільки нітрогрупи легко ідентифікувати за допомогою ІЧ- і РФЕС. Ми вивчили вплив концентрації НБДТ при самодовільному прищепленні на нікель у водному розчині (H₂O ДІ). Результати ІЧ-ППВВ плівок після процедури промивання залежно від кількості НБДТ у розчині представлені у табл. 1. Ці результати показують, що аналогічні кількості прищеплених нітрогруп спостерігаються, коли концентрація солі діазонію вища 10⁻⁵ М. Така ж кількість зменшується з концентрацією нижче за цей поріг і незначна для концентрації 10⁻⁸ М. Наші експерименти продемонстрували, що для отримання кількості НБДТ, яку можна визначити, в розчині була потрібна робота принаймні з 10⁻⁸ моль НБДТ, що відповідає концентрації НБДТ в розчині близько 2×10⁻⁷ М, яка потрібна для отримання детектованої прищепленої плівки.

Таблиця 1. Інтенсивність смуги поглинання $\nu_{NO_2}^s$ (ІЧ-спектроскопія) при функціоналізації поверхні нікелю шляхом обробки водними розчинами НБДТ різної концентрації протягом 1 год

Концентрація НБДТ, М	Кількість, моль	$I \nu_{NO_2}^s$, %
$4,6 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-3}$	0,23
$2,3 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-3}$	0,21
10^{-2}	$5,5 \times 10^{-4}$	0,22
$4,6 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	0,24
10^{-3}	$5,5 \times 10^{-5}$	0,22
10^{-4}	$5,5 \times 10^{-6}$	0,25
10^{-5}	$5,5 \times 10^{-7}$	0,20
10^{-6}	$5,5 \times 10^{-8}$	0,10
10^{-7}	$5,5 \times 10^{-9}$	0,01
10^{-8}	$5,5 \times 10^{-10}$	–

Проте, у кислих середовищах такі інтенсивності ІЧ-випромінювання оцінюються як відповідні товщині від 1,3 до $1,7 \pm 0,5$ нм. Якою б не була кислота (HCl або H₂SO₄), основна тенденція, виявлена в табл. 2 і порівняна зі значеннями ІЧ-поглинання, отриманими в H₂O ДІ, – чим нижчий рН, тим менша кількість прищепленої речовини. Однак самодовільне прищеплення з НБДТ спостерігається незалежно від рН та кислоти, що використовуються для контролю цього рН.

Таблиця 2. Інтенсивність смуги поглинання $\nu_{NO_2}^s$ (ІЧ-спектроскопія) при функціоналізації поверхні нікелю шляхом обробки водними розчинами НБДТ (0,046 М) протягом 1 год з різною природою та концентрацією кислоти

рН розчину	Кислота	$I \nu_{NO_2}^s$, %
0,30	Розчин HCl	0,07
1,10		0,06
1,96		0,17
3,05		0,17
0,30	Розчин H ₂ SO ₄	0,12
1,32		0,13
1,88		0,19
2,68		0,20

Процес самодовільного прищеплення також був протестований в ацетонітрилі з НБДТ. Сигнал ІЧ-аналізу прищеплених зразків був дуже слабким: 0,07 % для симетричного розтягування груп NO₂. РФЕС-спектр N 1s підкладки після промивання доводить прищеплення шару полінітрофеніленів у цьому розчиннику. Що стосується самодовільного прищеплення НБДТ в Н₂O ДІ, зв'язки Ni–N присутні у плівці та в дуже близьких пропорціях з атомами азоту, які беруть участь у зв'язках –N=N– (площа РФЕС Ni–N ~ 276 ум. од. та –N=N– ~ 344 ум. од.), що вказує на те, що більша частина азозв'язків розташована на границі розділу плівка–підкладка (–N=N– інтерфейс / –N=N– всього = 8/9).

Щоб підтвердити існування самодовільного прищеплення солей діазонію в органічному середовищі і розширити діапазон протестованих солей діазонію, ту ж реакцію проводили з 4-трифторметилбензолдіазонієм. Ця сіль може використовуватися тільки в органічних середовищах внаслідок її поганої розчинності у воді і, як передбачається, через стеричні ефекти CF₃ в пара-положенні, що обмежує зростання шару. Оскільки очікувана прищеплена плівка не дає хорошого маркера для вимірювання ІЧ-ППВВ, зразок охарактеризували тільки за допомогою РФЕС.

Два компоненти при 292,7 еВ (C 1s) і 687,9 еВ (F 1s) можуть бути віднесені до зв'язків C–F із трифторметильної групи. Інший пік у спектрі F 1s походить від неорганічних фторидів (BF₄). Спостереження захоплених протіонів було незвичайним у наших експериментах; однак їхня присутність була зареєстрована, ймовірно, внаслідок високої чутливості РФЕС-спектрометра у поєднанні з неповним промиванням, підтвердженим спектральним аналізом рівня ядра N 1s.

Цей пік показує нітриди нікелю (398,1 еВ) та азогрупи як границі розділу (гр.розділу), і на плівці (400 еВ), і навіть пік при 401,6 еВ від непрореагувавших діазонієвих груп. Однак при порівнянні площ РФЕС усередині плівок більше азозв'язків, ніж на границі розділу $A(N=N)_{гр.розділу} = A(Ni-N) = 53$ ум. од. і $A(N=N)_{всередині} = (A(N=N)_{всього} - A(N=N)_{гр.розділу})/2 = 74$ ум. од. Більше того, з порівняння площ РФЕС можна зробити висновок, що близько третини трифторметилфенільних груп пов'язані азозв'язком із субстратом (поверхневі або вже прищеплені органічні фрагменти), тоді як решта безпосередньо приєднана до нього через атом вуглецю.

Далі ми зосередилися на дослідженні можливого механізму, такого як механічне закріплення, катіонний або радикальний шлях, та запропонували механізм, що відповідає всім експериментальним даним для поверхонь нікелю. Через шорсткість підкладки (5,1 нм) механічне закріплення солей діазонію, де молекули фенілу прищеплено на поверхню, було нашим першим припущенням. Однак, оскільки ми спостерігали зв'язок Ni–N разом з відсутністю груп N₂⁺, ми виключили цю можливість. Крім того, з більш гладкими підкладками (Si/Cr/Ni, 2,9 нм) ми отримали аналогічні плівки лише з меншою кількістю нітрофенільних груп (табл. 3) на поверхні з низькою шорсткістю.

Таблиця 3. РФЕС-спектри нітрогену на функціоналізованій поверхні нікелю, легованого атомами Si та Cr, та скляної підкладки з напиленням шаром Ni та Cr шляхом їх обробки розчином НБДТ (0,005 М) протягом 1 год

Площа піків в РФЕС-спектрах N 1s, ум.од.		
Пік	Ni–Si–Cr	Скляна підкладка з Cr та Ni
Ni–N	44	72
N=N	121	76
NO ₂ +NH ₂	222	413

Другий можливий механізм самодовільного прищеплення солей діазонію до нікелю включає катіонні частинки. Ця гіпотеза катіонного шляху була перевірена шляхом зміни кількох параметрів, таких як температура, вплив світла або його відсутності, зменшення рН середовища. За кімнатної температури, а також при 2 °С проведення реакції без світла дає менше прищеплених нітрофенільних груп, ніж при освітленні, але прищеплена плівка все ж була отримана. Крім того, в літературі повідомлялося про фотохімічне розкладання солей діазонію у воді з утворенням арильних катіонів.

Таким чином, катіонний механізм відіграє роль у самодовільному прищепленні на нікель. Відповідний механізм прищеплення можна було б описати наступним чином: по-перше, внаслідок короткого часу життя арильних катіонів у воді до неї будуть прикріплюватися тільки ті, що утворюються біля підкладки, а потім арильні катіони можуть сприяти зростанню плівки шляхом їх приєднання до ароматичних кілець, вже прищеплених до поверхні нікелю, з подальшим видаленням H^+ . Така гіпотеза про катіонний механізм підтверджується раніше описаними експериментами щодо впливу рН на прищеплення.

З результатів, представлених у табл. 2, ми дійшли висновку, що чим нижчий рН, тим менше нітрофенільних груп виявляється на поверхні. Це також добре узгоджується із даними (інтенсивність $\nu_{NO_2}^S$ залежно від рН) у разі самодовільного утворення плівок у фосфатних буферних розчинах з різними значеннями рН. Солі діазонію вважаються стабільнішими в кислих розчинах, оскільки вони обмежують їх розкладання на арильні катіони гетеролітичним шляхом. Однак у розчині HCl аніон Cl^- може діяти як зв'язуюче для фенільних катіонів, що, таким чином, пояснює меншу кількість нітрофенільних груп у плівках порівняно з плівками, синтезованими H_2SO_4 . Отже, можлива участь катіонного механізму в самодовільному прищепленні солей діазонію до нікелю. Відомо також, що при термічному розкладі солей діазонію утворюються арильні катіони. Тому вплив температури на реакцію оцінювали шляхом реєстрації залежності інтенсивності ІЧ $\nu_{NO_2}^S$ від температури. Вище 40 °С висока температура, що показують екзотермічним піком на ДСК близько 45 °С для НБДТ у воді. Нижче 40 °С вплив температури видається незначним. Тому роль термічного розкладання солей діазонію важко оцінити. Щоб підтвердити роль температури та впливу світла на самодовільну реакцію в цілому, їх вплив був також перевірено в ацетонітрилі, оскільки для цього розчинника також повідомлялося про утворення арильних катіонів.

Робота в ацетонітрилі дозволяє досягти дещо нижчої температури, ніж у воді. Як показано в табл. 4, навіть при -18 °С у темряві прищеплення з НБДТ на нікелі все ще спостерігалось. Однак склад цієї плівки відрізняється від плівки, що синтезується при освітленні (УФ) за кімнатної температури. Справді, плівка, отримана в темряві при -18 °С, переважно містить Ni-N=N- на границі розділу, і більша частина нітрофенільних груп прикріплюється до поверхні таким чином, тоді як половина прищеплених нітрофенільних груп втратила свою N-N-складову при дії світла (див. табл. 4).

Таблиця 4. Площа піків хімічних груп на РФЕС-спектрах (N 1s) поверхні нікелю, функціоналізованої шляхом обробки НБДТ(0,005 М) в ацетонітрилі протягом 1 год за кімнатної температури під дією сонячного світла (УФ), та за -18 °С без дії сонячного світла

Площа піків в РФЕС-спектрах N 1s, ум. од.		
Пік	Кімнатна температура, УФ	-18 °С, без УФ
Ni-N	313	276
N=N	303	344
NO ₂ + NH ₂	436	696

Отже, світло і, меншою мірою, температура помітно впливають на прищеплення і відповідальні за присутність нітрофенільних груп (не пов'язаних через азоз'язкок) у плівках. Крім того, навіть після вжиття всіх можливих запобіжних заходів, щоб уникнути розкладання солей діазонію на арильні катіони, прищеплення спостерігалось. Отже, ми встановили, що участь катіонного механізму в самодовільному прищепленні солей діазонію до нікелю є лише частковою; необхідно розглянути інший механізм.

Поряд із механізмами, запропонованими у разі самодовільного прищеплення солей діазонію на відновлювальні метали, зрештою було розглянуто радикальний механізм, що пояснює самодовільне прищеплення на нікель. Ми дослідили наявність вільних радикалів методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) із використанням методу спінових пасток. Дослідження методом ЕПР розчину НБДТ не виявило радикалів. Отже, це доводить відсутність гомолітичного руйнування діазонієвої солі.

Як згадувалося вище в наших експериментах, 1×10^{-8} моль діазонієвої солі було б достатньо для отримання щільноупакованого шару нітрофенільних груп на нікелевих пластинах. Границя виявлення ЕПР в умовах наших експериментів була оцінена в 4×10^{-7} моль. Таким чином, можна припустити, що дуже низька концентрація арильних радикалів, необхідна для прищеплення упакованого моношару полінітрофеніленів, не може бути виявлена за допомогою ЕПР. Отже, експерименти ЕПР недостатньо чутливі, щоб зробити безпосередній висновок про участь арильних радикалів у механізмі самодовільного прищеплення. Непрямий спосіб продемонструвати присутність арильних радикалів під час самодовільної реакції полягає у проведенні прищеплення інгібітором радикальних форм у розчині. Ми зосередилися на впливі МНП як інгібітора, а субстрати були охарактеризовані РФЕС.

Кількість $\text{NO}_2 + \text{NH}_2$ у плівці вища для реакції, яка проводиться без МНП, що узгоджується з результатами ГЧ-ППВВ ($v_{\text{NO}_2}^s$ 0,34 для НБДТ та 0,14 для НБДТ + МНП). Проаналізувавши площу для кожного компонента, що є в плівці, ми виявили, що склади двох зразків різняться. Коли МНП знаходиться в розчині, у плівці більше зв'язків Ni–N (тобто азомістків між поверхнею та плівкою), але менше азозв'язків. Більше того, більшість нітрофенільних груп приєднані до субстрату (поверхневим або вже прищепленим фрагментом) або зв'язком. Це показує, що, на відміну від того, що спостерігалось для зразків, прищеплених без МНП, нітрофенільні фрагменти практично не прищепилися безпосередньо на субстрат у разі реакції в присутності МНП. Отже, згідно з розбіжностями, що спостерігаються, ймовірна часткова участь радикального механізму в самодовільному прищепленні солей діазонію на нікель. Однак прищеплена плівка все ще спостерігається, незважаючи на наявність спінової пастки в розчині солі діазонію: сам по собі радикальний механізм не може повністю пояснити це самодовільне прищеплення. Перед тим, як шукати додатковий механізм, ми дослідили утворення арильних радикалів і зробили висновок, що зменшення кількості нітрофенільних фрагментів у разі плівок, прищеплених у присутності МНП, ймовірно, пов'язане з небажаною реакцією спінової пастки з арильними катіонами у розчинах.

Жоден із раніше описаних механізмів неспроможний повністю пояснити самодовільне прищеплення солей діазонію до нікелю. Головний результат, який викликає подив, – це наявність зв'язків Ni–N на границі розділу плівка–підкладка, що демонструє РФЕС-аналіз. Ми дійшли висновку, що катіони діазонію можуть безпосередньо взаємодіяти з поверхнею нікелю через діазонієву групу. Така гіпотеза узгоджується з експериментальними результатами. По-перше, це пояснює наявність зв'язків Ni–N, а також азогруп на границі розділу. По-друге, це відповідає утворенню залишкової органічної плівки незалежно від температури, освітленості, шорсткості поверхні нікелю, середовища, наявності зв'язувачів іонів і концентрації солі діазонію.

Відзначимо, що самодовільне прищеплення солей діазонію до нікелю в результаті простого занурення підкладок в розчин солі діазонію в нормальних умовах (кімнатна температура, вплив світла і т. п.) призводить до утворення дуже тонких плівок поліфенілену. Зростання такої плівки, яке, ймовірно, відбувається за рахунок додаткових механізмів, мабуть, обмежене тільки моно- або бі-прошарками, незалежно від використаної солі діазонію.

Перший механізм включає пряму реакцію катіонів діазонію з поверхнею нікелю та утворення зв'язків $Ni-N=N-Ph-R$. Інші фенільні групи в самодовільно прищепленому шарі виникають внаслідок взаємодії арильних катіонів в результаті розкладання діазонієвої солі, головним чином світлом, з поверхнею або іншими фенільними групами, вже пов'язаними з підкладкою.

Оскільки не було отримано чітких доказів утворення арильних радикалів під час цієї реакції, азогрупи всередині плівки приписуються діазонієвим сполуками або взаємодії арильних катіонів на раніше прикріплені пара-заміщені фенілгрупи. Таким чином, щеплення солей діазонію на поверхні нікелю було досягнуто та порівнювалось із використанням самодовільного процесу. Такий процес проводиться шляхом простого занурення субстратів у розчини (органічні або водні), що містять лише розчинену сіль діазонію. У разі підкладок Ni ми продемонстрували за допомогою РФЕС-аналізу наявність обох типів міжфазних зв'язків, Ni-C і Ni-N. Ми вперше довели, що принаймні частина солі діазонію прищеплена атомами азоту. Такі результати свідчать про співіснування принаймні двох механізмів прищеплення. Ми показали, що хімічний механізм, що призводить до утворення арильних плівок на поверхні нікелю за рахунок самодовільного прищеплення солей арил-діазонію, може бути віднесений до катіонного, всупереч тому, що стверджується в основних опублікованих роботах на цю тему. З одного боку, експерименти в залежності від УФ та температури ясно вказують на гетеролітичну дедіазоніацію, що призводить до утворення арильного катіону. З іншого боку, всі наші експерименти можна інтерпретувати як пряму реакцію між катіоном діазонію та поверхнею нікелю. Це найпростіший спосіб пояснити утворення азогруп на границі розділу, а також усередині плівок. Ці два катіонні механізми сприяють утворенню тонкої плівки.

Висновки

Визначений найбільший ефективний комплекс підготовки поверхні металічних субстратів з легованих сталей, що забезпечує максимальну довговічність адгезійного контакту на границі розділу субстрат-полімерне покриття. Протокол обробки поверхонь субстратів передбачає хімічне прищеплення функціональних груп, що забезпечують змочування поверхонь субстратів розчинами чи розплавами олігомерних зв'язуючих та хімічну взаємодію з компонентами покриттів. Прищеплення здійснили шляхом обробки попередньо підготовлених металічних поверхонь розчинами аміносиланів.

**Eu. O. Pashchenko, D. O. Savchenko, S. A. Kukharenko,
V. N. Bychykhin, S. V. Skorokhod, S. V. Ryabchenko**

V.N. Bakul Institut for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

PHYSICO-CHEMICAL MODIFICATION OF THE METALLIC SUBSTRATES SURFACE TO ENSURE HIGH ADHESION AND DURABILITY OF COATINGS

The most effective complex of surface preparation of metal substrates from alloy steels that provides the maximum durability of adhesive contact on the interface of a substrate-polymeric covering is determined. It involves the chemical grafting of functional groups that provide wetting of substrate surfaces with solutions

or melts of oligomeric binders and chemical interaction with coating components. Grafting was carried out by treating pre-prepared metal surfaces with solutions of aminosilanes.

Key words: surface modification (functionalization), nickel substrates, mechanism of spontaneous inoculation of diazonium salts, adhesive contact at the substrate-polymer coating interface

Література

1. Gohier A., Nekelson F., Helezen M.; Jegou P., Deniau G., Palacin S., Mayne-L'Hermite M. Tunable grafting of functional polymers onto carbon nanotubes using diazonium chemistry in aqueous media // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 4615.
2. Barrière F., Downard A.J.; Barriere F. Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods // *J. Solid State Electrochem.* – 2008 – Vol. 12. – P. 1231–1244.
3. Hurley B. L., McCreery R. L. Covalent bonding of organic molecules to Cu and Al alloy 2024 T3 surfaces via diazonium ion reduction // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – Vol. 151. – P. B252–B259.

Надійшла 24.05.22

References

4. Gohier, A., Nekelson, F., Helezen, M., et al. (2011). Tunable grafting of functional polymers onto carbon nanotubes using diazonium chemistry in aqueous media. *J. Mater. Chem.*, 21, 4615.
5. Barrière, F., Downard, A.J., & Barriere F. (2008). Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods. *J. Solid State Electrochem*, 12, 1231–1244.
6. Hurley, B. L., & McCreery, R. L. (2004). Covalent bonding of organic molecules to Cu and Al alloy 2024 T3 surfaces via diazonium ion reduction. *J. Electrochem. Soc.*, 151, B252–B259.