Sposób otrzymywania warstwy polidopaminy alifatycznej

Znane metody otrzymywania polidopaminy, składającej się głównie z meru DHI tzn. dihydroxyindolu, polegają na utlenianiu katecholamin (dopamina, noradrenalina i L-DOPA) (Jaber i Lambert, 2010), a następnie ich elektropolimeryzacji i/lub polimeryzacji chemicznej do materiału podobnego do eumelaniny, zwanego „polidopaminą" (PDA). Katecholaminy zawierają grupy funkcyjne, które powodują silną adhezję warstwy polidopaminy na różnych rodzajach podłoży (np. szkle, tworzywie sztucznym, ceramice, tkaninie, metalach takich jak srebro, złoto, platyna, pallad) oraz na materiałach węglowych (np. węglu aktywnym, węglu szklistym, graficie). Większość znanych materiałów powstałych na bazie katecholamin jest wytwarzana z dopaminy w obecności buforu Tris o pH = 8,5, z zastosowaniem utleniacza w postaci tlenu rozpuszczonego w wodzie. Jako utleniacze stosuje się są także peroksodisiarczan amonu albo nadjodan sodu. Naświetlanie promieniowaniem UV przyśpiesza wytworzenie rodników będących prekursorami polimeru (Du i in., 2014). Skład roztworu do syntezy oraz rodzaj utleniaczy ma wpływ na kinetykę osadzania filmu, skład i strukturę filmu. Zastosowanie silnego utleniacza, takiego jak nadjodan sodu, prowadzi do uzyskania filmu polidopaminy o grubości do 100 nm w czasie 2 godzin z roztworu zawierającego 2 mg/ml dopaminy i 10 mM NaIO4 (Ponzio i in., 2016). W standardowej procedurze otrzymywania polidopaminy można uzyskać warstwę o grubości 40 – 45 nm po 16 godzinach. W tej procedurze roztwór do polimeryzacji składa się z buforu Tris i O_2 jako utleniacza (Lee i in., 2007). Ogólnie, znane struktury oraz właściwości PDA czystego i w jego kompozytach są bardzo zbliżone do eumelanin (czarno-brązowego pigmentu skóry i włosów). Takie czarno-brązowe PDA jest bardzo łatwo usuwalne z powierzchni materiałów za pomocą czyszczenia elektrochemicznego (H_2SO_4), czyszczenia mechanicznego (Al_2O_3), lub czyszczenia chemicznego (Piranha).

Jednym z głównych problemów związanych z powlekaniem materiałów przez „polidopaminę" jest uzyskanie trwałej i stabilnej chemicznie warstwy modyfikującej na powierzchniach materiałów takich jak metale i stopy (Au, Pt, Pd, Au, stopy metali, stal nierdzewna), tkaniny, materiały węglowe (węgiel szklisty (GC), węgiel aktywowany (GA), grafit (G)), materiały mineralne (ceramika, szkło). Dlatego pożądane jest

opracowanie nowych metod przezwyciężenia problemu stabilności i trwałości chemicznej polimeru otrzymanego z dopaminy. Drugi poważnym problem jest tworzenie nierozpuszczalnego czarnego osadu, PDA, który jest głównym produktem przeprowadzanych reakcji polimeryzacji chemicznej. Produkt ten osadza się na dnie naczynka reakcyjnego, a nie na modyfikowanym materiale.

Istotą wynalazku jest proces osadzania warstwy polimerowej na powierzchni przewodzącej, drogą potencjodynamicznej polimeryzacji z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 10^{-10} M - 1 M w elektrolicie podstawowym 0,5 M - 0,001 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale liniowo zmienianym w zakresie od - 0,8 V do + 0,65 V, najlepiej w zakresie od – 0,5 V do + 0,5 V. Powierzchnię przewodzącą stanowią elektrody dyskowe z węgla szklistego (GCE), elektrody Pt (dyskowe lub płytki), elektrody Au (dyskowe lub płytki), płytki ze stali nierdzewnej, płytki z stali węglowej, elektroda grafitowa (GE) (dyskowa lub taśma), elektrody Ag (dyskowe lub płytki), taśma węglowa. Polimeryzację dopaminy prowadzi się również przy potencjale stałym w zakresie potencjału od + 0,12 V do + 0,65 V. Proces osadzania warstwy polidopaminy prowadzi się również na powierzchni z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie podstawowym 3 M - 0,00001 M KCl/NaCl/LiCl.

Sposób otrzymywania według wynalazku tzw. polidopaminy pierwotnej, pozwala na uzyskanie warstwy jednolitej, o dużej powierzchni aktywnej, dużej wytrzymałości mechanicznej oraz odpornej na czynniki chemiczne (kwasy, alkohole, rozpuszczalniki organiczne). W trakcie polimeryzacji dopaminy, elektrochemicznej lub chemicznej, nie powstaje nierozpuszczalny czarny osad. Powstaje natomiast tylko cienka, przezroczysta warstwa polidopaminy pierwotnej, składająca się z merów dopaminy. Uzyskana warstwa PDA-pierwotna wykazuje właściwości przewodzące, katalityczne wobec redukcji tlenu oraz oczyszcza wodę np. z barwnych soli metali, mocznika, amoniaku. Uzyskany materiał PDA-pierwotna nie wykazuje zatrucia chlorkami, co było obserwowane dla brązowo-czarnej PDA.

Fig.1 przedstawia cykliczne woltamperogramy syntezy polidopaminy; Fig.2 przedstawia chronoamperogramy syntezy polidopaminy; Fig.3 przedstawia cykliczne

woltamogramy polidopaminy; Fig.4 przedstawia charakterystykę IR wybranych powłok PDA; Fig.5 przedstawia charakterystyki SEM wybranych warstw polidopaminy.

Przykład 1. Synteza polidopaminy pierwotnej metodą potencjodynamiczną

Przygotowanie powierzchni przewodzących tzn. GC (A), Au (B), Pt (C) rozpoczyna

się od dokładnego oczyszczenia metodą mechaniczną (tlenek glinu) a następnie metodą chemiczną (Piranha) i elektrochemicznie (0,1 M H_2SO_4) poprzez cykliczne przemiatanie potencjałów z prędkością 100 mV/s, w zakresie potencjału (od - 0,2 V do + 1,6 V) przed osadzaniem polidopaminy. Potencjodynamiczne osadzanie polidopaminy przeprowadzono w zakresie potencjału (od – 0,5 V do + 0,5 V), przy prędkości skanowania (20 mV/s dla GC i Pt, 10 mV/s dla Au, 50 mV/s dla stali), 25 cykli w odtlenionym roztworze (0,1 M KCl oraz 0,1 M DA). Po elektrosyntezie polidopaminę przepłukano w H2O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchni elektrod z GC, Au, Pt. Woltamperogramy cykliczne elektrosyntezy przedstawiono na rys. 1A , 1B, 1C.

Przykład 2. Synteza polidopaminy pierwotnej metodą potencjostatyczną.

Przygotowanie powierzchni przewodzących tzn. GC (A), Au (B), Pt (C) rozpoczynasię od dokładnego oczyszczenia metodą mechaniczną (tlenek glinu), metodą chemiczną (Piranha) i elektrochemicznie (0,1M H_2SO_4) poprzez cykliczne przemiatanie potencjałów z prędkością 100 mV/s, w zakresie potencjału (od - 0,2 V do + 1,6 V), przed osadzaniem polidopaminy. Potencjostatyczne osadzanie polidopaminy przeprowadzono przy + 0,5 V, w odtlenionym roztworze (0,1 M KCl + 0,1 M DA). Grubość warstwy polimeru kontrolowano monitorując ładunek elektropolimeryzacji. Po elektrosyntezie polidopaminy, elektrodę przepłukano w czystej wodzie, w celu usunięcia nadmiaru nie związanego polimeru i dopaminy. Chronoamperogramy elektrosyntezy przedstawiono na rys. 2A, 2B, 2C.

Przykład 3. Synteza polidopaminy pierwotnej metodą chemiczną.

Przygotowanie powierzchni przewodzących tzn. GC (A), Au (B), Pt (C) rozpoczyna się od dokładnego oczyszczenia metodą mechaniczną (tlenek glinu) a następnie metodą

chemiczną (Piranha) i elektrochemicznie (0,1 M H_2SO_4) poprzez cykliczne przemiatanie potencjałów z prędkością 100 mV/s, w zakresie potencjału (od - 0,2 V do + 1,6 V) przed osadzaniem polidopaminy. Do naczynia elektrochemicznego wlano roztwór wodnzawierający 0,1 M KCl + 0,1 M DA, umieszczono elektrody GC, Au ,Pt, stal na 8 godzin, następnie przepłukano wodą otrzymane powłoki. Podczas reakcji polimeryzacji widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchni GC, Au, Pt. stali.

Z pełnomocnictwa

PROREKTOR DS. PROJEKTÓW
I RELACJI MIĘDZYNARODOWYCH

dr hab. Patrycja Matusz, prof. UW