

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO  
CHEMIJOS INSTITUTAS

IRMA LIAŠČUKIENĖ

**LIPIDŲ SLUOKSNIAI ANT NANOSTRUKTŪRIZUOTO ALIUMINIO:  
FORMAVIMOSI MECHANIZMAS, STABILUMAS IR ĮTAKA PAVIRŠIAUS  
SAVYBĖMS**

Daktaro disertacijos santrauka  
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2014

Disertacija rengta 2009-2013 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institute. Svarbi eksperimentų dalis buvo atlikta Paviršiaus Reaktyvumo laboratorijoje (UPMC, Paris 06).

**Mokslinis vadovas:**

Dr. Svajus Asadauskas (Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P)

**Mokslinis konsultantas:**

Dr. Jessem Landoulsi (Pierre & Marie Curie - Paris VI universitetas, fiziniai mokslai, chemija 03 - P)

**Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties taryboje.**

**Pirmininkas:**

Prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

**Nariai:**

Prof. habil. dr. Albertas Malinauskas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

Dr. Rasa Pauliukaitė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

Prof. dr. Rimantas Petras Venskutonis (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

Prof. dr. Jadvyga Regina Keriene (Vilniaus Gedimino Technikos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08P)

**Oponentai :**

Habil. dr. Gediminas Niaura (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

Prof. dr. Eugenijus Valatka (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties tarybos posėdyje 2014 m. liepos 4 d. 11val. FTMC Chemijos instituto 425 auditorijoje.

Adresas: A. Goštauto 9, LT-01108, Vilnius, Lietuva

Tel.: +370 5 264 8884. Fax.: +370 5 264 9774.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2014 m. birželio 4 d. Su disertacija galima susipažinti Vilniaus universiteto ir Chemijos instituto bibliotekose.

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY

IRMA LIAŠČUKIENĖ

**LIPID FILMS ON NANOSTRUCTURED ALUMINUM SUBSTRATE:  
MECHANISM OF FORMATION, STABILITY AND  
EFFECT ON SURFACE PROPERTIES**

Summary of doctoral dissertation  
Physical Sciences, Chemistry (03 P)

Vilnius, 2014

The scientific work has been carried out at the Center for Physical Science and Technology, Institute of Chemistry during the years 2009-2013. An important experimental part has been performed in the Laboratory of Surface Reactivity (UPMC, Paris 06).

**Scientific supervisor:**

Dr. Svajus Asadauskas (Center for Physical Science and Technology, Institute of Chemistry, Physical Sciences, Chemistry 03 P)

**Scientific consultant:**

Dr. Jessem Landoulsi (University of Pierre & Marie Curie - Paris VI, Laboratory of surface Reactivity, Physical Sciences, Chemistry 03P)

**Doctoral dissertation will be defended at the Chemical Science Council of Vilnius University**

**Chairman:**

Prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilnius university, physical science, chemistry – 03P)

**Members:**

Prof. habil. dr. Albertas Malinauskas (Center for Physical Sciences and Technology, physical science, chemistry – 03P)

Dr. Rasa Pauliukaitė (Center for Physical Sciences and Technology, physical science, chemistry – 03P)

Prof. dr. Rimantas Petras Venskutonis (Kaunas University of Technology physical science, chemistry – 03P)

Prof. dr. Jadvyga Regina Keriene (Vilnius Gediminas Technical University, technological sciences, materials engineering – 08P)

**Official opponents:**

Habil. dr. Gediminas Niaura (Center for Physical Sciences and Technology, physical science, chemistry – 03P)

Prof. dr. Eugenijus Valatka (Kaunas University of Technology, physical science, chemistry – 03P)

The official discussion will be held at 11.00 a.m. on the 4<sup>th</sup> of July, 2014 in the auditorium 425, Institute of Chemistry, Center for Physical Science and Technology.

Address: A. Goštauto 9, LT-01108, Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 264 8884. Fax.: +370 5 264 9774.

Summary of the doctoral thesis has been distributed on the 4<sup>th</sup> of June, 2014.

The dissertation is available at the Library of Vilnius University and at the Library of Institute of Chemistry.

## 1. Įvadas

Lipidų kaip amfipatinių molekulių gebėjimas sudaryti savitvarkius sluoksnius yra perspektyvus biomimetinių paviršių panaudojimo požiūriu. Adsorbuotų riebalų rūgščių (RR) pagalba galima kontroliuoti įvairias paviršiaus savybes tokias kaip hidrofobiškumas, atsparumas korozijai, tribologinės ypatybės ir t.t. Savitvarkių fosfolipidų sluoksnių modeliavimas ant įvairių paviršių aktualus biosensorių, biomedžiagų ir kitose srityse.

Aliuminio (Al) paviršius pasirinktas ne tik dėl fundamentinių priežasčių, bet ir dėl jo plataus taikymo technologijų, maisto pramonėse. Hidroksilinimo metu Al paviršius yra nanostruktūrizuojamas. Šis procesas yra technologiškai nesudėtingas, o rezultatai - gerai atsikartojantys. AlOOH paviršius dėl savo šiurkščio, nedidelio užterštumo organinėmis medžiagomis bei stabilumo įvairiose vandeninėse terpėse yra labai tinkamas pagrindas biomolekulių adsorbcijai ar sudėtingesnių sistemų kūrimui.

### Darbo naujumas ir aktualumas

Formuojant savitvarkius riebalų rūgščių (RR) sluoksnius ant neorganinių paviršių galima suteikti jiems kontroliuojamą vilgumą. Savitvarkiai RR sluoksniai ant hidroksilinto Al paviršiaus suformuoja aiškiai nanostruktūrizuotą paviršių. Taip atsitinka dėl i) hidroksilinimo, kurio metu susidarę AlOOH junginiai suformuoja nano-šiurkštų paviršių bei ii) RR adsorbcijos, kurios pasekoje susidaro struktūrizuoti nanosegmentai.

Darbe pateikti rezultatai rodo, kad aiškos koreliacijos tarp vandens drėkinimo kampo ( $\theta_w$ ) bei paviršiaus šiurkščio nėra.  $\theta_w$  smarkiai išauga didėjant adsorbuotų RR  $-\text{CH}_x$ -grupių skaičiui. Tai leidžia teigti, kad paviršiaus hidrofobiškumą didžia dalimi lemia savitvarkiai RR sluoksniai, o šiurkštis turi tik nedidelę įtaką vilgumui.

Kita svarbi šio darbo kryptis - hibridinio RR/fosfolipidų sluoksnių ant hidroksilinto Al paviršiaus tyrimai, kurių pagrindinis tikslas yra geriau kontroliuoti fosfolipidų sluoksnių ant nanostruktūrizuoto paviršiaus formavimąsi bei stabilumą. Šie tyrimai aktualūs biologiniu bei medicininu požiūriu, kadangi modifikavimas fosfolipidais leidžia reguliuoti paviršiaus vilgumą, nuo kurio priklauso tolimesnė jo sąveika su kitomis biomedžiagomis.

### **Pagrindiniai disertacijos tikslai:**

- Išnagrinėti RR bei esterio adsorbcijos mechanizmą ant hidrosilinto Al paviršiaus.
- Įvertinti adsorbuotų RR stabilumą bei paviršiaus vilgumą.
- Ištirti svarbiausių paviršiaus vilgumą sąlygojančių faktorių, t.y., paviršiaus šiurkščio ar adsorbuotų RR sluoksnių įtaką drėkinimo kampui.
- Išnagrinėti fosfolipido, turinčio fosfocholino funkcinę grupę, adsorbcijos mechanizmą ant hidrosilinto Al paviršiaus.
- Suformuoti hibridinį RR/fosfolipidų sluoksnį ant nanostruktūrizuoto Al paviršiaus bei paaiškinti vilgumo procesų mechanizmą ant suformuoto nanostruktūrizuoto hibridinio paviršiaus.

### **Ginamieji disertacijos teiginiai:**

Remiantis darbo rezultatais galima pagrįsti šiuos teiginius:

- Riebalų rūgštys stipriai sąveikauja su hidrosilinto aliuminio paviršiumi per deprotonizuotas karboksilines grupes. Metilo oleato atveju dėl sąveikos metu vykstančios cheminės transformacijos (muilinimo-hidrolizės) esterio grupė persiformuoja į karboksilatų grupes.
- Nustatytas paviršiaus morfologijos pokytis - ryškiai matomi reguliarūs linijiniai nanosegmentai, turintys panašius išmatavimus ir tarpusavio atstumus, atsiranda išimtinai dėl riebalų rūgščių savitvarkos.
- Po UV/O<sub>3</sub> poveikio, adsorbuotos RR nuo paviršiaus pašalinamos skirtingu greičiu, kuris priklauso nuo dvigubų jungčių skaičiaus molekulėje. Stearino rūgštis (SR) yra daug stabilesnė nei oleino bei linolo rūgštys dėl skirtingų degradacijos reakcijų mechanizmų: ozonolizės ir/ar autoksidacijos.
- Adsorbuotų RR sendinimas ore, UV/O<sub>3</sub> poveikis ar kondicionavimas vandeninėse terpėse keičia paviršiaus morfologiją nano-lygmenyje, ir tai sukelia vilgumo pokyčius. Hidrofobiškumui didesnę įtaką daro cheminiai procesai, nei substrato 'nano-šiurkštis'.
- Fosfolipidas 1,2-dipalmitino-sn-glicerolio-3-fosfatidilcholinas (DPPC) skirtingai sąveikauja su hidrofiliniu ALOOH bei hidrofobiniu SR-ALOOH paviršiais.

Didinant koncentraciją fosfolipidai dėl adsorbcijos gali formuoti dvisluoksnes ar daugiasluoksnes struktūras.

## **Disertacijos sandara**

Disertaciją (anglų kalba) sudaro įžanga, literatūros apžvalga (34 psl.), darbo metodikos aprašymas (13psl.), rezultatų aptarimas (44psl), išvados bei cituojamos literatūros sąrašas.

## **2. EKSPERIMENTINĖ DALIS**

### **2.1. Paviršiaus paruošimas**

Naudojantis šlifavimo įrenginiu bei nuolat drėkinant ultrašvarių vandeniu (MilliQ, Millipore, France), polikristalinio Al (storis 2 mm, plotas  $1\text{cm}^2$ ) paviršius buvo šlifuojamas silicio karbido švitriniumi popieriumi Nr. 600, kad būtų pašalintos įvairios nuosėdos. Vėliau buvo šlifuojama švitriniumi popieriumi Nr. 1200, kad paviršius taptų kiek įmanoma lygus.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  paviršiaus paruošimui naudota deimantinė poliravimo suspensija (6, 3, 1  $\mu\text{m}$ ). Bandiniai skalauti ultrašvaraus vandens/etanolio (50/50) mišiniu ultra garso vonelėje ir išdžiovinti  $\text{N}_2$  srove. Paviršiaus hidroksilinimui bandiniai buvo įmerkiami į verdantį vandenį 2 min, dar kartą skalaujami ultrašvarių vandeniu ir išdžiovinami  $\text{N}_2$  srove.

### **2.2. Lipidų adsorbcija**

#### **2.2.1. Riebalų rūgštys (RR)**

Nagrinėtos šios RR, turinčios skirtingą anglies atomų (n) ir dvigubųjų ryšių (m) skaičių alkilinėje grandinėje (RR  $\text{C}_{n:m}$ ): sviesto rūgštis (SvR  $\text{C}_{4:0}$ ), kaprilo rūgštis (KR  $\text{C}_{8:0}$ ), lauro rūgštis (LrR  $\text{C}_{12:0}$ ), stearino rūgštis (SR  $\text{C}_{18:0}$ ), oleino rūgštis (OR  $\text{C}_{18:1}$ ), linolo rūgštis (LR  $\text{C}_{18:2}$ ), o taip pat oleino rūgšties metilo esteris - metilo oleatas (MO).

RR bei MO tirpalai ruošti heptane (koncentracija - 10mM). Į juos buvo įmerkiami ALOOH bandiniai bei paliekami ant lėto dažnio purtyklės 1 h. Po to dar 5 min tomis pačiomis sąlygomis bandiniai buvo skalaujami heptanu, džiovunami  $\text{N}_2$  srove ir naudojami tolesniems tyrimams.

### 2.2.2. Fosfolipidas (DPPC)

Nagrinėtas fosfolipidas 1,2-dipalmitino-sn-glicerolio-3-fosfatidilcholinas (DPPC), turintis fosfato bei cholino grupes.

DPPC tirpalai buvo ruošiami chloroforme (0,007-10mg/ml). Adsorbicija buvo atliekama ant AIOOH bei SR modifikuoto AIOOH paviršiaus, naudojant dvi skirtingas procedūras.

Procedūra I – *užlašinimo*: 20µl DPPC tirpalo užlašinta ant substrato, ir laikoma vakuume 2h. Bandiniai, paruošti šiuo būdu, pavadinti “AIOOH-DPPC I” ir “SR-AIOOH-DPPC I” priklausomai nuo to, ant kokio substrato buvo atliekama DPPC adsorbicija.

Procedūra II - *skleidimo*: 40µl DPPC tirpalo užlašinta ant substrato, kuris 40 s išcentrinės jėgos įrenginio (*spin-coater*) pagalba sukamas 3000 aps/min greičiu. Prieš tolimesnės analizės bandiniai buvo 2 h laikomi vakuume. Bandiniai, paruošti naudojant šią procedūrą, pavadinti “AIOOH-DPPC II” ir “SR-AIOOH-DPPC II”.

### 2.3. UV/O<sub>3</sub> poveikis

Po SR, OR bei LR adsorbicijos, AIOOH mėginiai buvo patalpinti į UV/O<sub>3</sub> kamerą (procleaner™, Bioforce Nanosciences, USA) ir laikomi ten nuo 1 iki 30 min.

### 2.4. Kondicionavimas

Adsorbuotų ant AIOOH paviršiaus RR sluoksnių stabilumas buvo tikrinamas, kondicionuojant bandinius 24 h kambario temperatūroje skirtingose terpėse: ore, ultrašvariame vandenyje, 0,6 mM NaCl tirpale, fosfatiniame buferyje (PBS, pH 7,4) bei 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tirpale.

Adsorbuotų ant AIOOH bei SR-AIOOH DPPC savitvarkių sluoksnių stabilumas buvo tikrinamas, įmerkiant bandinius į Tris-HCl buferinį tirpalą (pH 7,4) 2 h.

### 2.5. Tyrimo metodai

RR bei MO tirpalų spektrai (10mM, heptanas) buvo užrašomi naudojant *pažeistojo vidaus atspindžio (ATR) spektroskopiją* (angl. *Attenuated total reflection infrared*, (Nicolet 5700 FTIR spetrometras, Prancūzija).

Al paviršius bei ant jo adsorbuoti sluoksniai buvo charakterizuojami naudojant keturis žemiau išvardintus tyrimo metodus, kurie suteikia informaciją apie skirtingą paviršiaus profilio gylį, kas ypač aktualu dirbant su šiurkščias paviršiais.



**Infraraudonoji atspindžio-sugerties spektroskopija su poliarizacijos moduliacija (PM-RAIRS)** (PM-IRRAS, angl. *polarization modulation infrared absorption reflection spectroscopy*) (Thermo-scientific Nexus spektrometras, Prancūzija) suteikia informaciją apie adsorbuotų ant paviršiaus molekulių chemines funkcines grupes.

**Vandens drėkinimo kampo ( $\theta_w$ ) (WCA, angl. *water contact angle*)** (Krüss, Vokietija) ant paviršiaus matavimai leidžia daryti išvadas apie paviršiaus vilgumo savybes.

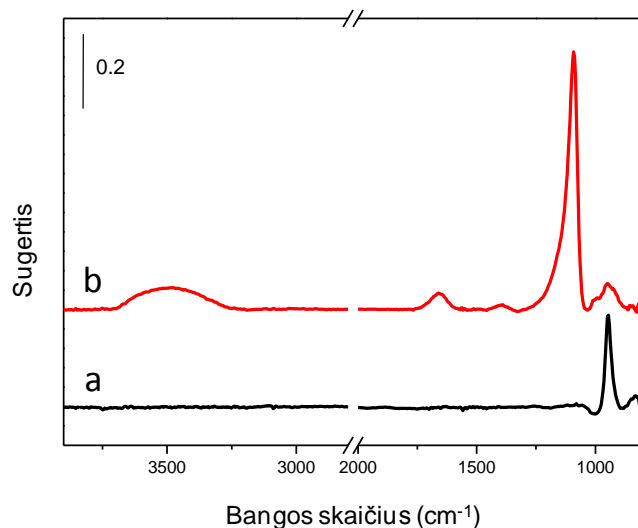
**Atominė jėgos mikroskopija (AJM)** (NanoScope VIII MultiMode AFM, Bruker Nano Inc- Nano Surfaces Division, Santa Barbara, CA.) taikyta ne tik aukščio atvaizdavimui, bet naudotas ir *peak force tapping* modelis.

**Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (XPS, angl. *X-ray photoelectron spectroscopy*)** (ESCA+ spektrometras, Omicron NanoTechnology) pagalba buvo nustatoma elementinė paviršiaus sudėtis (mol % ( $1\text{mol} = 1\text{ atomas} \times N_A$ )), bei cheminė elemento būseną.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

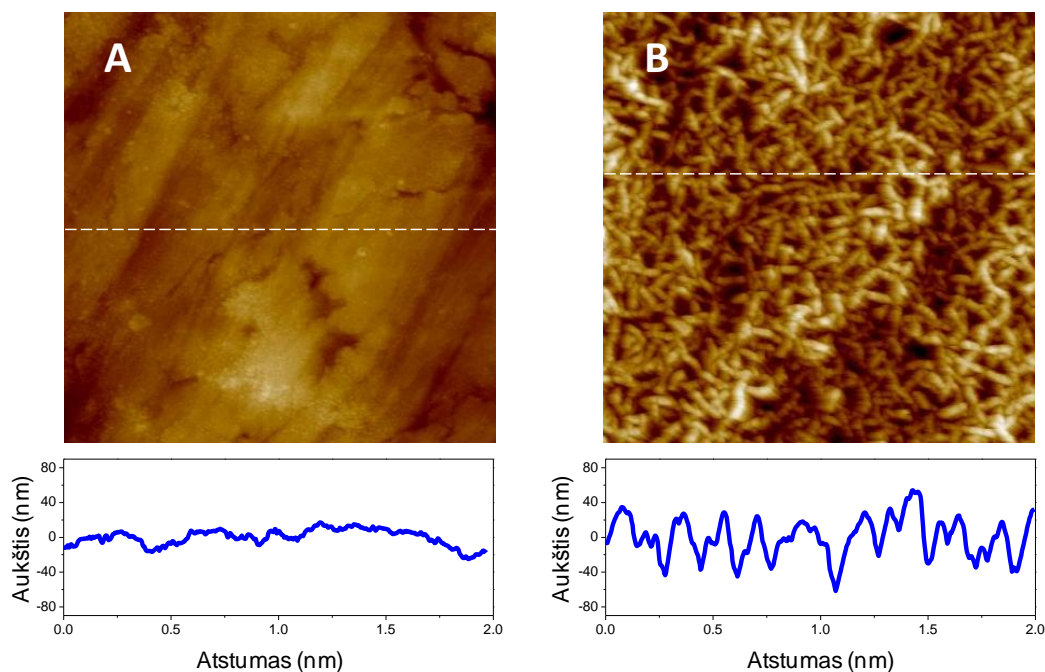
#### 3.1 Oksi-hidroksido sluoksnio formavimas ant aliuminio paviršiaus

Pirmiausia buvo nagrinėjamas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  paviršiaus hidroksilinimo procesas. 1a pav. pateiktame PM-RAIRS aliuminio oksido spektre matoma aiški virpesių juosta ties  $950\text{ cm}^{-1}$ , kuri gali būti priskirta amorfinio Al oksido sluoksnio Al-O-Al valentiniams virpesiams. Įmerkus šį substratą į verdantį vandenį 2 min, paviršius hidroksilinasi ir susiformuoja AlOOH sluoksnis, dar vadinamas “pseudo-boemitu”. Pokyčiai aiškiai matomi 1b pav. Parodytame PM-RAIRS spektre, kur didelio intensyvumo signalas ties  $1091\text{ cm}^{-1}$  atsiranda dėl charakteringų Al-OH hidroksilo deformacinių svyravimų  $\delta(\text{OH})$ ; šiek tiek silpnesni signalai ties  $1392$  bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  siejami su vandens molekulių deformaciniais virpesiais  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , o plati juosta nuo  $3250$  iki  $3680\text{ cm}^{-1}$  priskiriama hidroksilo grupių bei vandens molekulių valentiniams virpesiams  $\nu(\text{OH})$ .



**1 pav.** Hidroksilinimo poveikis aliuminio paviršiui. Aliuminio substrato PM-RAIRS spektrai prieš (a) ir po (b) hidroksilinimo verdančiame vandenyje

Paviršiaus morfologijos pokyčiai po hidroksilinimo proceso matomi atominės jėgos mikroskopo vaizduose, pateiktuose 2 pav.

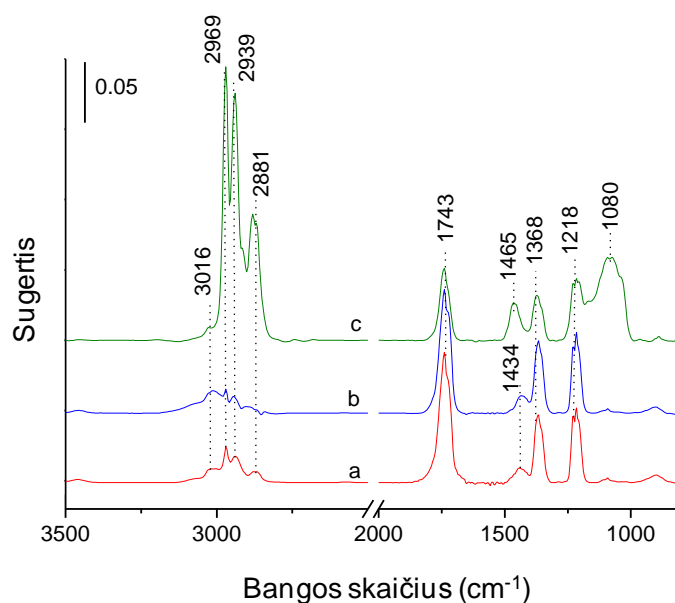


**2 pav.** Hidroksilinimo poveikis paviršiaus šiurkščiui. AFM topografiniai matavimai ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , peak force tapping režimas, kitimas z atžvilgiu 100nm) atlikti ore prieš (A) ir po (B) hidroksilinimo verdančiame vandenyje. Skerspjūvis darytas punktyrinėmis linijomis pažymėtose vietose.

Prieš modifikavimą aliuminio paviršius yra lygus, matyti tik nuo poliravimo likusios žymės ( $R_{\text{rms}} = 7,1\text{nm}$ , 2A pav.) Akivaizdu, kad paviršiaus hidroklinimas yra susijęs su žymiu paviršiaus persitvarkymu - reguliarių nanostruktūrų – nanostrypelių atsiradimu. Paviršiaus šiurkštis išauga iki  $R_{\text{rms}} = 22,1\text{ nm}$  (2B pav.).

### 3.2 Riebalų rūgščių ir esterio adsorbicija

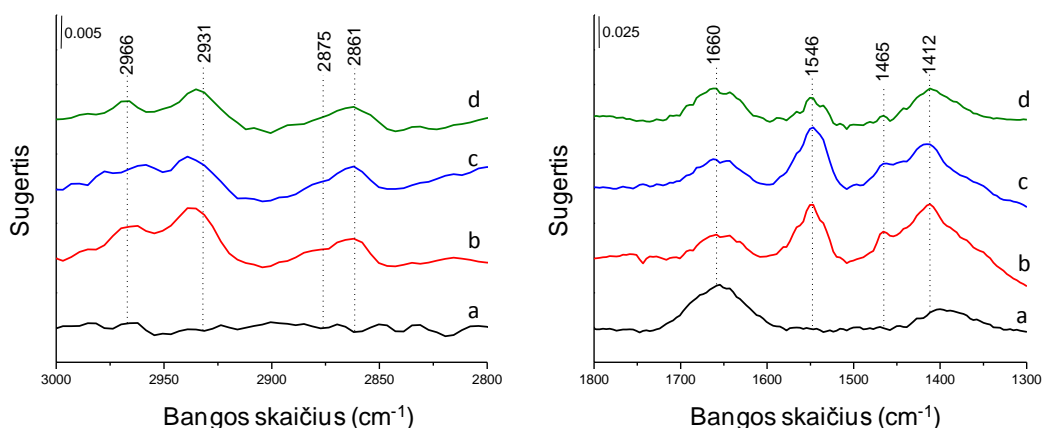
Prieš lipidų adsorbiciją ant AlOOH paviršiaus ATR-IR metodu buvo išmatuoti oleino, linolo rūgščių bei metilo oleato spektrai tirpale (heptane).



3 pav. ATR-IR spektrai: (a) oleino rūgšties, (b) linolo rūgšties bei (c) metilo oleato tirpalai heptane

OR ir LR spektrai yra panašūs ir skiriasi nuo metilo oleato atsako, kuriame yra  $\nu_s(\text{C-O-C})$  esterinės grupės signalas ties  $1080\text{ cm}^{-1}$  bei deformacinių virpesių  $\delta(\text{CH}_2)$  poslinkis iš  $1434\text{ cm}^{-1}$  į  $1465\text{ cm}^{-1}$  (3 pav.).

Šių lipidų PM-RAIRS spektrai po adsorbicijos ant hidrokilinto aliuminio paviršiaus pavaizduoti 4 paveiksle, o molekulinų virpesių tipai ir dažnio vertės yra pateiktos 1 lentelėje.



**4 pav.** Karboksilatų (ties  $1546\text{ cm}^{-1}$  bei  $1412\text{ cm}^{-1}$ ) formavimasis dėl lipidų adsorbcijos ant AlOOH. PM-RAIRS spektrai užrašyti ant hidroksilinto Al paviršiaus aukšto dažnio spektro srityje (C-H juosta, kairėje) bei žemo dažnio srityje (dešinėje): prieš (a) ir po OR. (b), LR (c) bei MO (d) adsorbcijos

**Lentelė 1.** Oleino rūgšties (OR), linolo rūgšties (LR) ir metilo oleato (MO) IR sugerties juostų dažniai tirpalo būvyje (a) bei adsorbuotoje fazėje (b)

Cheminė grupė	Virpesių tipas	$\lambda\text{ (cm}^{-1}\text{)}$					
		OR		LR		MO	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
=C-H	$\nu\text{ (C-H)}$	3016	–	3016	–	3016	–
CH <sub>3</sub>	$\nu_{\text{as}}\text{(C-H)}$	2969	2966	2969	2966	2969	2966
CH <sub>2</sub>	$\nu_{\text{as}}\text{ (C-H)}$	2939	2931	2939	2931	2939	2931
-CH <sub>2</sub> -O-	$\nu\text{ (C-H)}$	2881	–	2881	–	2881	–
CH <sub>3</sub>	$\nu_{\text{s}}\text{ (C-H)}$	–	2875	–	2875	–	2875
CH <sub>2</sub>	$\nu_{\text{s}}\text{(C-H)}$	–	2861	–	2861	–	2861
-COOH or - COOMe	$\nu\text{ (C=O)}$	1743	–	1743	–	1743	–
-COO <sup>-</sup>	$\nu_{\text{as}}\text{ (COO}^{-}\text{)}$	–	1546	–	1546	–	1546
CH <sub>2</sub>	$\delta\text{ (CH}_2\text{)}$	1434	1465	1434	1465	1465	1465
-COO <sup>-</sup>	$\nu_{\text{s}}\text{ (COO}^{-}\text{)}$	–	1412	–	1412	–	1412
CH <sub>2</sub>	$\omega\text{ (CH}_2\text{)}$	1368	–	1368	–	1368	–
COOH	$\nu\text{ (C-O)}$	1218	–	1218	–	1218	–
-C-O-CH <sub>3</sub>	$\nu_{\text{s}}\text{ (C-O-C)}$	–	–	–	–	1080	–

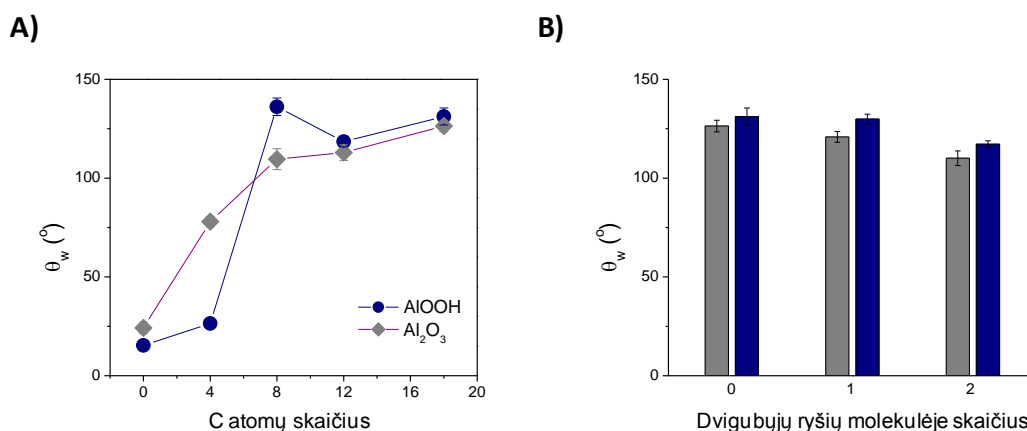
Kai molekulės adsorbuojasi ant AlOOH paviršiaus, C-H virpesių srityje dominuoja metileno grupių valentiniai simetriniai ir asimetriniai svyravimai  $\nu_{\text{s}}\text{(CH}_2\text{)}$  ir  $\nu_{\text{as}}\text{(CH}_2\text{)}$  ties 2861 ir  $2931\text{ cm}^{-1}$  atitinkamai. Asimetriniai valentiniai metilo virpesiai  $\nu_{\text{as}}\text{(CH}_3\text{)}$  yra

matomi ties  $2966\text{ cm}^{-1}$ , o praplatėjimas apie  $2875\text{ cm}^{-1}$  gali būti priskirtas simetriniams valentiniams virpesiams  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Šie valentiniai virpesiai atsiranda dėl adsorbuotų riebalų rūgščių bei esterio alkilinės grandinės. Žemo dažnio spektro srityje sugerties juosta ties  $1660\text{ cm}^{-1}$ , atsirandanti dėl AlOOH esančių vandens molekulių grupių, matoma visuose spektruose. Maža smailė ties  $1465\text{ cm}^{-1}$  gali būti priskiriama deformaciniams metileno virpesiams  $\delta(\text{CH}_2)$ . Molekuliniai virpesiai, atsiradę dėl karboksilato funkcinės grupės, yra aiškiai matomi po abiejų riebalų rūgščių OR ir LR adsorbcijos. Simetriniai ir asimetriniai  $\text{COO}^-$  valentiniai virpesiai matomi, atitinkamai, ties  $1412$  ir  $1546\text{ cm}^{-1}$  (4b, c pav.). Tačiau karbonilo grupių valentiniai svyravimai  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , matomi tirpale ties  $1743\text{ cm}^{-1}$  (3 pav.), adsorbuotame būvyje išnyksta. Todėl galima daryti išvadą, kad OR ir LR molekulės sąveikauja su AlOOH paviršiumi per deprotonizuotas karboksilato grupes. Metilo oleato elgsena yra labai panaši. Esterinės grupės  $\text{C}=\text{O}$  valentiniai virpesiai, matomi tirpale, adsorbuotoje fazėje nenustatomi, o registruojami  $\text{COO}^-$  valentiniai svyravimai (4d pav.). Tai leidžia manyti, kad esterinė grupė ( $-\text{OCH}_3$ ) sąveikos su hidroksilinto Al paviršiumi metu chemiškai transformuojasi į karboksilatą ( $\text{COO}^-$ ).

Toliau buvo tiriamos šios riebalų rūgštys: stearino rūgštis, kuri, kaip ir oleino bei linolo rūgštys, turi 18 anglies atomų, tačiau neturi dvigubųjų ryšių, o taip pat sočiosios rūgštys su mažėjančiu anglies atomų skaičiumi, t.y. lauro ( $\text{C}_{12}$ ), kaprilo ( $\text{C}_8$ ) bei sviesto ( $\text{C}_4$ ). Gauti PM-RAIRS spektrai analogiški nesočiųjų rūgščių spektrams, tik sočiųjų stearino bei laurino rūgščių atveju aukšto dažnio srityje smailės, priskiriamos metileno ir metilo grupių simetriniams ir asimetriniams valentiniams virpesiams, yra daug labiau išreikštos dėl trans zig-zag konformacijos.

Hidroksilinto Al paviršiaus vilgumas su adsorbuotais riebalų rūgščių bei esterio sluoksniais buvo tikrinamas matuojant vandens drėkinimo kampus (5 pav.). Ant gryno hidroksilinto aliuminio paviršiaus išmatuota labai žema drėkinimo kampo  $\theta_w$  vertė (apie  $15^\circ$ ) rodo paviršiaus hidrofiliškumą. Po riebalų rūgščių adsorbcijos  $\theta_w$  vertės labai žymiai auga didėjant anglies atomų skaičiui grandinėje. Tai rodo, kad RR adsorbcija mažina paviršiaus vilgumą. Kaip matyti iš  $\theta_w$  verčių palyginimo SR, OR ir LR atveju (5 pav., dešinė), didėjant dvigubųjų jungčių skaičiui, bet esant tam pačiam molekulės ilgiui, drėkinimo kampas mažėja ( $\sim 132^\circ$ ,  $129^\circ$ ,  $117^\circ$ ). Iš tikrųjų atsižvelgiant į molekulinę

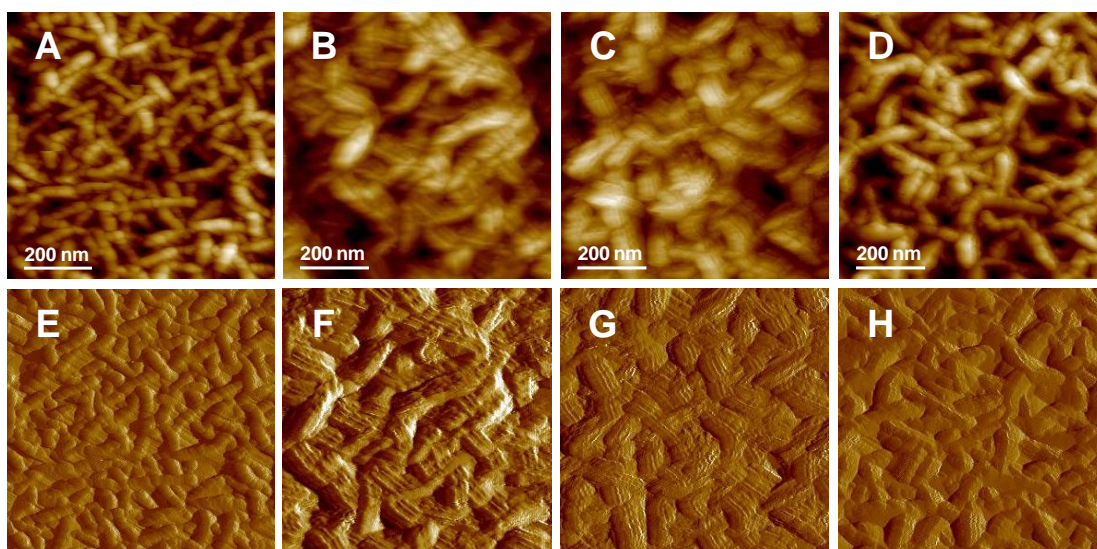
struktūrą, nesočiosios riebalų rūgštys dėl konformacinių suvaržymų nėra linkusios sudaryti didelio tankio molekulinės sanglaudos.



**5 pav.** Paviršiaus vilgumo (t.y. vandens drėkinimo kampo  $\theta_w$ ) priklausomybė nuo adsorbuotų RR anglies grandinės ilgio (A) ir dvigubų jungčių skaičiaus C<sub>18</sub> molekulėje (B). Šviesūs simboliai – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paviršius, tamsūs simboliai – AlOOH paviršius

Palyginimui tie patys eksperimentai buvo atlikti su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pavyzdžiais, kurių paviršius yra lygus. Pagrindinis skirtumas tarp “lygaus” (prieš hidroksilinimą) ir “šiurkštaus” (po hidroksilinimo) paviršių buvo nustatytas trumpiausios RR (SvR) atveju dėl galimos paviršiaus šiurkščio įtakos drėkinimui. Be to,  $\theta_w$  vertės buvo truputį didesnės ilgesioms RR ant AlOOH paviršiaus. Metilo oleato  $\theta_w$  vertė (~98°) mažesnė lyginant su RR, turinčiomis tą patį anglies atomų skaičių grandinėje.

Paviršiaus morfologijos pokyčiai po RR ir MO adsorbcijos tirti atominės jėgos mikroskopijos pagalba. Kaip matyti iš 6 pav. A-C, po OR bei LR adsorbcijos oksihidroksido nanostrypeliai žymiai padidėjo. Labai panašūs rezultatai gauti ir su kitomis RR, tačiau metilo oleato atveju to nenustatyta.



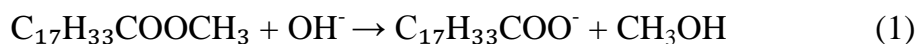
**6 pav.** Nanosegmentų formavimasis po RR adsorbcijos (B,C bei F, G). AJM topografiniai (A, B, C, D) ir peak force error (E, F, G, H) vaizdai (peak force error tapping režimas, kitimas  $z$  atžvilgiu 150 nm), gauti ore ant hidroksilinto aliuminio prieš (A, E) ir po oleino r. (B, F), linolo r. (C, G) ir metilo oleato (D, H) adsorbcijos.

Didelės skiriamosios gebos AJM atvaizdai patvirtina tvarkingų nanosegmentų susiformavimą po RR adsorbcijos (7 pav. A). Nanosegmentų dimensijos buvo gautos išmatavus skerspjūvius skirtingose zonose su aukščiu  $h$  (apie 3 nm) bei atstumu tarp reguliariųjų linijų  $d$  (apie 10 nm) (7 pav. B). Tai pasireiškė tik ilgosioms riebalų rūgštims: LrR, SR, OR, LR. Svarbu pabrėžti, kad naudotos AJM adatos spindulys buvo mažesnis nei 10 nm.

Tokia paviršiaus struktūra susiformuoja dėl dviejų priežasčių: pradinis nano-šiurkštis susidaro dėl hidroksilinimo (nanostrypeliai apie 10 nm ilgio), o nanosegmentai atsiranda tik dėl savitvarkių RR sluoksnių.

Alkilinių grandinių savybės (ilgis, dvigubi ryšiai) neturi įtakos sąveikos su paviršiumi mechanizmui, bet paveikia adsorbuotų molekulių tankį. Tai galėtų paaiškinti nedidelius skirtumus tarp tvarkingų nanostruktūrų, gautų skirtingų RR atveju. Ilgosios, nešakotosios RR (kai jų grandinės yra trans konformacijos) daug labiau įtakojamos van der Valso sąveikų, todėl gaunami didelio molekulinės sanglaudos tankio savitvarčiai sluoksniai. Tuo tarpu adsorbuoti OR bei LR sluoksniai yra ne tokie tvarkingi dėl dvigubų ryšių, kurie įtakoja molekulių konformaciją su viena ar dviem kilpomis alkilinėje grandinėje.

MO sąveikaujant su hidroksilinto Al paviršiumi, esterinės grupės cheminės transformacijos metu sudaro karboksilato grupes, kurios toliau reaguoja panašiai kaip ir RR. Tikriausiai ši cheminė modifikacija vyksta dėl muilinimo reakcijos:



Nevandeniniame tirpale, o organiniame heptano tirpiklyje vykstantys adsorbcijos procesai rodo, kad muilinimo-hidrolizės reakcija vyksta dalyvaujant  $OH^-$  grupėms iš pseudo-boemito paviršiaus arba iš hidratacinio vandens, esančio tarp ALOOH sluoksnių. Kaip rodo rezultatai, visos MO molekulės virsta „muilu“, kadangi PM-RAIRS neberegistruoja likutinių esterinių grupių. „Muilo“ pavadinimas šiuo atveju yra sąlyginis, nes neigiamą krūvį turintys karboksilato jonai koordinaciniais ryšiais sąveikauja su paviršiaus katijonais panašiai kaip ir RR atveju. Tačiau pagrindinis skirtumas tarp RR ir MO yra tas, kad MO atveju nevyksta paviršiaus nanostruktūrizavimas - nanosegmentų susidarymas. Tolesni tyrimai buvo atliekami tik su RR.

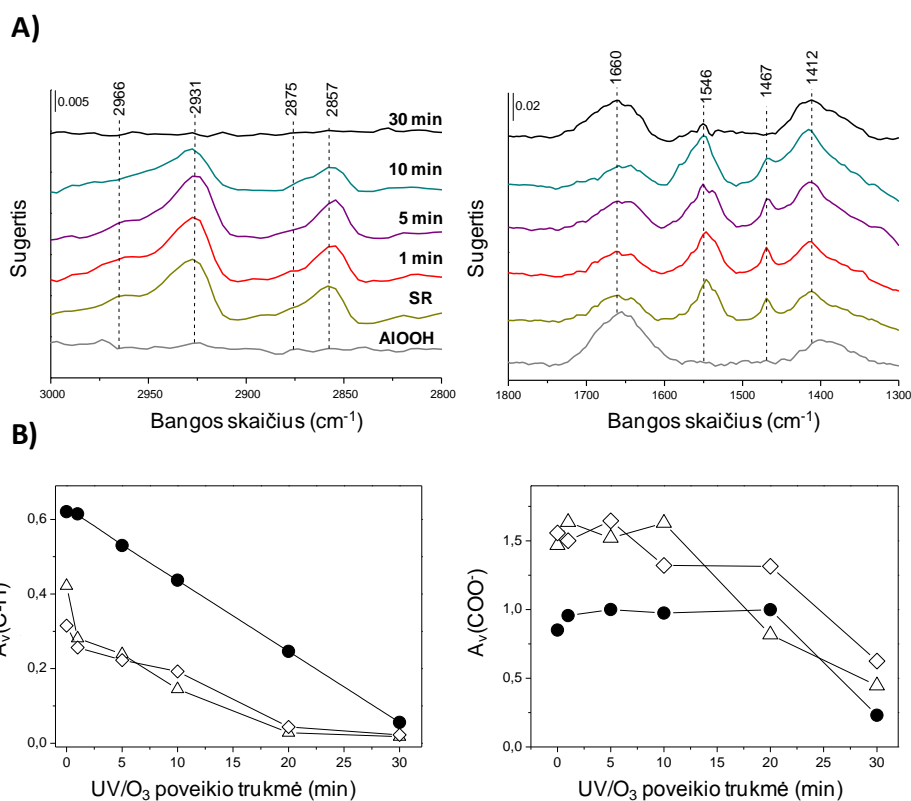
### 3.3 UV/O<sub>3</sub> įtaka

Pagrindinis šių tyrimų tikslas buvo UV/O<sub>3</sub> poveikio pagalba pašalinti savitvarkius sluoksnius nuo RR modifikuoto hidroksilinto Al paviršiaus jo nepakeičiant. Tai galėtų padėti paaiškinti, kaip RR savitvarkiai sluoksniai sudaro tvarkingus nanosegmentus ant ALOOH. UV/O<sub>3</sub> pasirinktas ir dėl to, kad RR sunku pašalinti paprastomis plovimo procedūromis dėl blogo tirpumo vandenyje bei stiprios sąveikos su ALOOH paviršiumi. Detergento molekulės pradėtų sąveikauti su RR ir taip užterštų paviršių.

Šiems tyrimams buvo pasirinktos SR, OR, LR, turinčios tokį patį grandinės ilgį, bet skirtingą dvigubųjų ryšių skaičių. Po adsorbcijos bandiniai buvo paveikti UV/O<sub>3</sub> 1, 5, 10 ir 30 min. PM-RAIRS analizė neparodė didelių pokyčių SR spektre po 1-10 min trukmės radiacijos poveikio (8 pav.), tačiau po 30 min smailė ties 1546  $cm^{-1}$ , priskiriama  $\nu_{as}(COO^-)$  valentiniams virpesiams, pastebimai sumažėjo, o smailė ties 1467  $cm^{-1}$ , priskiriama  $\delta(CH_2)$  deformaciniams virpesiams, visiškai išnyko (8A pav., dešinėje). Aukšto dažnio spektro srityje (8A pav., kairėje) matyti, kad po 1-5 min trukmės UV/O<sub>3</sub> poveikio C-H valentinių svyravimų smailių plotai beveik nepasikeitė, tačiau po 10 min



smailės žymiai sumažėjo, o po 30 min visai išnyko. Panašūs rezultatai gauti ir su OR bei LR.

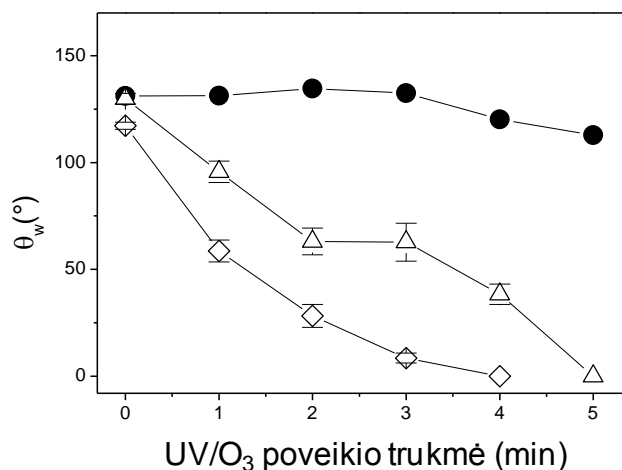


**8 pav. RR degradacijos kinetika.** A) PM-RAIRS spektrai užrašyti ant hidroksilinto Al paviršiaus aukšto dažnio spektro srityje (C-H juosta, kairėje) bei žemo dažnio srityje (dešinėje) prieš lipidų adsorbiciją („AIOOH“) ir po SR adsorbicijos („SR“) bei paveikus UV/O<sub>3</sub> 1, 5, 10 ir 30 min. B) UV/O<sub>3</sub> poveikio trukmės įtaka lipidų degradacijai, įvertinant PM-RAIRS sugerties smailių plotų kitimą  $A_v(C-H)$  (kairėje) ir  $A_v(COO^-)$  (dešinėje) po SR (●), OR (△) ir LR (◇) adsorbicijos.

Geriau suprasti RR cheminės sudėties kitimą dėl UV/O<sub>3</sub> poveikio galima analizuojant PM-RAIRS smailių plotus  $A_v(C-H)$  ir  $A_v(COO^-)$ , būdingus RR molekulėms. Rezultatai, pateikti 8B pav., rodo, kad  $A_v(C-H)$  žymiai sumažėjo didėjant UV/O<sub>3</sub> poveikio laikui. Sočiosios SR atveju nustatyta nulinio laipsnio kinetika, kai tuo tarpu nesočiosioms RR smailių plotas  $A_v(C-H)$  iš pradžių žymiai sumažėja, o vėliau jo kitimas sulėtėja (8B pav., kairėje). Taip pat svarbu paminėti, kad  $A_v(C-H)$  vertės yra daug didesnės SR atveju. Taip yra tikriausiai dėl didelio tankio molekulinės SR sanglaudos susiformavimo lyginant su OR ir LR, kurios sudaro ne tokius kompaktiškus sluoksnius.  $A_v(COO^-)$  kinta

kitaip nei  $A_v$  (C-H) (8B pav., dešinėje). Iš pradžių  $A_v$  ( $\text{COO}^-$ ) vertės beveik nekinta ir tik po 20 ir 30 min pradeda staiga mažėti nesočiosioms ir sočiajai RR, atitinkamai.

Vandens drėkinimo kampo ( $\theta_w$ ) kitimas priklausomai nuo UV/O<sub>3</sub> poveikio trukmės pavaizduotas 9 pav. Rezultatams turi įtakos dvigubųjų ryšių skaičius molekulėse. Ant SR modifikuoto paviršiaus  $\theta_w$  vertės pradeda nežymiai mažėti tik po 3 min UV/O<sub>3</sub> poveikio: po 4 ir 5 min,  $\theta_w = 120^\circ$  ir  $112^\circ$ , atitinkamai. Žymus sumažėjimas pasiekiamas po 10 min poveikio ( $\sim 50^\circ$ ), ir visiškasis lašo pasklidimas įvyksta po 30 min. Tuo tarpu nesočiasias RR UV/O<sub>3</sub> paveikia labiau. Visiškasis paviršiaus sudrėkinimas įvyksta jau po 4 ir 5 min, atitinkamai OR ir LR. Taip pat iš 9 pav. matyti, kad LR atveju  $\theta_w$  vertės mažėja greičiau nei OR.

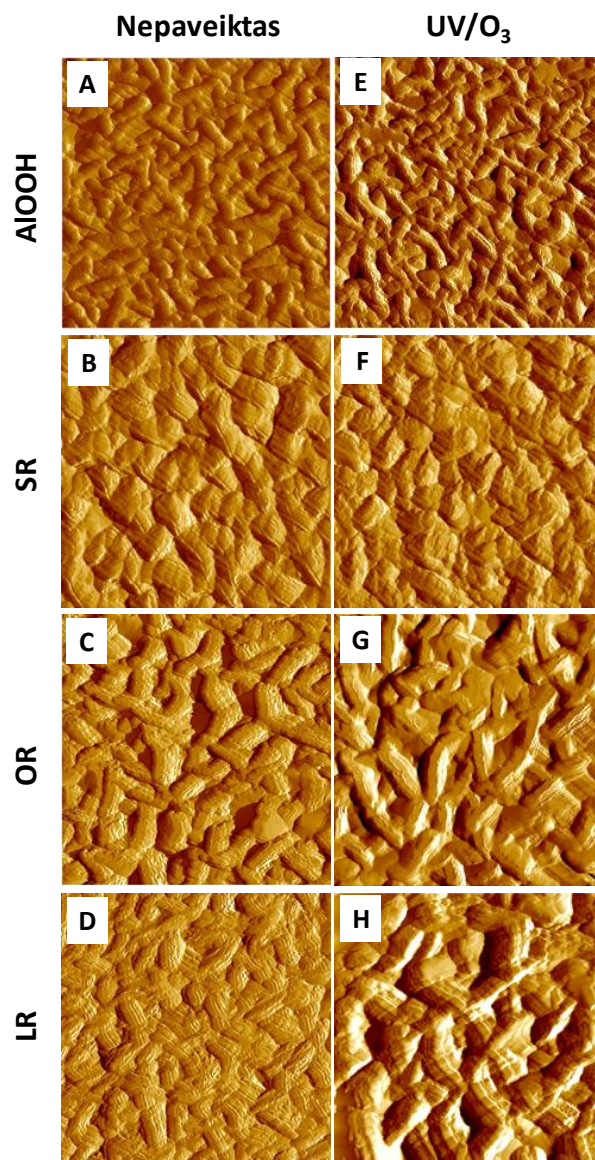


**9 pav.** Paviršiaus vilgumo (vandens drėkinimo kampo  $\theta_w$ ) kitimas dėl UV/O<sub>3</sub> poveikio ant hidroksilinto Al paviršiaus po SR (●), OR (△) ir LR (◇) adsorbcijos.

Galimi du nesočiųjų RR degradacijos mechanizmai dėl UV/O<sub>3</sub> poveikio: ozonolizė bei autoksidacija. Ozonolizės metu ozonas atakuoja dvigubąjį ryšį. Vyksta stadijiniai procesai, kurių pasekoje susidaro trumposios mono- ar di- rūgštys. SR, kaip sočiosios RR, degradacijos mechanizmas yra iš esmės kitoks, kadangi šios rūgštys molekulėje nėra dvigubųjų ryšių. Čia, tikriausiai, vyksta autoksidacijos procesas, kurio metu susidarę radikalai atakuoja C-H ryšius, taip mažindami jų skaičių ilgėjant UV/O<sub>3</sub> poveikio trukmei. Visos RR sąveikauja su hidroksilinto Al paviršimi per koordinacinę sąveiką su karboksilato funkcinėmis grupėmis bei paviršiaus  $\text{Al}^{3+}$ , o anglies grandinė (tiek sočioji, tiek nesočioji) nusitęsia nuo paviršiaus. Nesočiųjų RR atveju reakcija su

ozonu yra labai greita. Didžioji dalis molekulos dvigubą ryšį vietoje nutrūksta ir pašalinama, palikdama jau trumpesnę bei sočiąją RR, kuri vis dar karboksilato pagalba yra adsorbuota ant paviršiaus. Tuomet degradacijos greitis sumažėja, nes nebelieka dvigubųjų ryšių - ozono atakos centrų. Kaip rodo PM-RAIRS spektrai, nors dar ne visos funkcinės  $-CH_x-$  grupės yra pašalintos, vanduo (darant vandens drėkinimo kampo matavimus) jau pradeda sklisti paviršiumi. Taip gali atsitikti dėl to, kad jau po 5 min ant paviršiaus gali atsiverti neuždengtos AlOOH sritys, kurios ir sąveikauja su vandeniu. Sočiosios SR sluoksnis yra atakuojamas nuo galinių grupių. Kadangi SR molekulos yra suformavusios didelio tankio molekulinę sanglaudą, radikalai negali difunduoti tarp nusitęsusių grandinių, todėl jos trumpėja palapsniui bei pastoviu greičiu didėjant radiacijos poveikio trukmei.

AJM vaizdai buvo užrašomi paveikus bandinius 10 min UV/O<sub>3</sub>. Gryno hidroksilinto Al paviršiaus morfologija beveik nepakito po UV/O<sub>3</sub> poveikio (10A, E pav.). Tuo tarpu RR modifikuotų paviršių nanosegmentai pasidarė netvarkingi, padidėję ar deformuoti. Labiausiai paveikti buvo paviršiai, modifikuoti daugiausiai dvigubųjų ryšių turinčia LR, o SR modifikuotam paviršiui radiacijos įtaka buvo mažiausia (10B-H pav.). Šie rezultatai patvirtina, kad RR jautrumas UV/O<sub>3</sub> poveikiui priklauso nuo jų cheminės struktūros bei įrodo, kad savitvarkius sluoksnius sudarančių molekulių prigimtis lemia ne tik tvarkingų nano struktūrų formavimąsi, bet taip pat turi įtakos jų stabilumui.

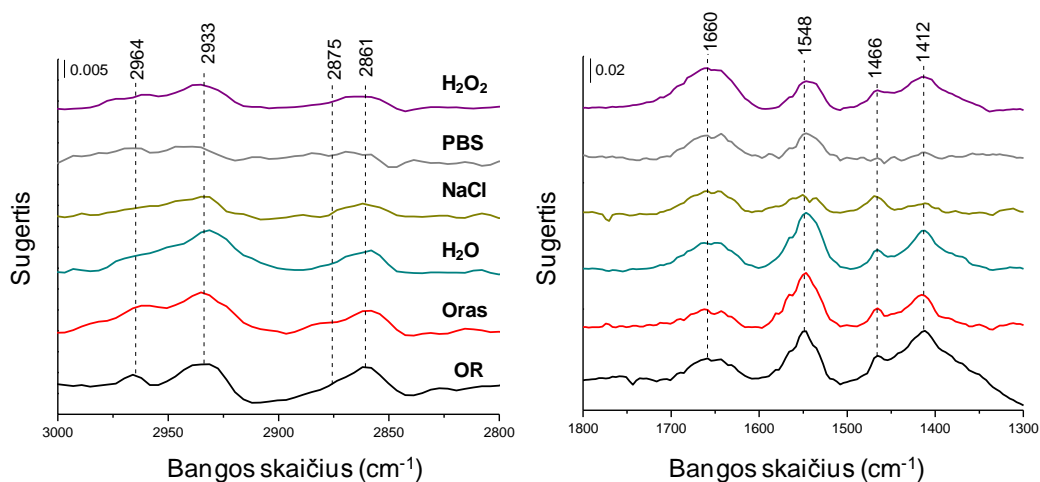


**10 pav.** RR nanosegmentų kitimas dėl UV/O<sub>3</sub> poveikio. AFM vaizdai (1x1 μm<sup>2</sup>, peak force tapping režimas, ore) gauti ant hidroksilinto aliuminio prieš (A, B, C, D) ir po 10 min trukmės UV/O<sub>3</sub> poveikio (E, F, G, H): grynas AIOOH paviršius (A, E) ir paviršiai po RR adsorbcijos: SR (B, F), OR (C, G) ir LR (D, H).

### 3.4 Kondicionavimo įtaka

RR modifikuoto hidroksilinto Al paviršiaus stabilumas bei nanostruktūrizacija taip pat buvo tiriami po kondicionavimo įvairiose terpėse. Po OR adsorbcijos, bandiniai buvo laikomi ore, vandenyje ir tirpaluose, tinkamuose biologinėms-fiziologinėms reakcijoms, tokiuose kaip NaCl vandeninis tirpalas, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vandeninis tirpalas ir fosfatinis buferis (PBS). OR buvo pasirinkta dėl jos sudaromos tvarkingos nanostruktūros su aiškiai išreikštais nanosegmentais (10C pav.). PM-RAIRS rezultatai parodė, jog žemo dažnio

spekto srityje (11 pav., dešinėje) bandinių inkubacija ore bei vandenyje niekaip nepaveikė OR funkcinių grupių, ypač asimetrinių  $\text{COO}^-$  valentinių virpesių ties  $1546\text{ cm}^{-1}$ . Po inkubacijos kitose terpėse, ypač NaCl ir PBS, nustatytas žymus šios smailės sumažėjimas. Panašūs rezultatai gauti ir simetrinių  $\text{COO}^-$  valentinių virpesių ties  $1412\text{ cm}^{-1}$  atveju. Spektrinė juosta ties  $1466\text{ cm}^{-1}$ , kuri būdinga  $\delta(\text{CH}_2)$  deformaciniam svyravimams, buvo matoma visomis sąlygomis, išskyrus po inkubacijos PBS tirpale (11 pav., dešinėje).



**11 pav.** Kondicionavimo įtaka OR sluoksnio transformavimuisi ant hidrosilinto Al paviršiaus: PM-RAIRS spektrai aukšto dažnio (C-H juosta, kairėje) bei žemo dažnio srityse (dešinėje) prieš kondicionavimą („OR“) ir po 24 h kondicionavimo ore, vandenyje, 0,6 % NaCl, PBS ir 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  tirpale.

Tai atsispindi ir aukšto dažnio spektro srityje, kur valentiniai  $\nu(\text{CH}_2)$  ir  $\nu(\text{CH}_3)$  virpesiai buvo ne taip aiškiai išreikšti PBS atveju (11 pav., kairėje).

Vandens drėkinimo kampo matavimai suteikia papildomos informacijos apie OR savitvarkių sluoksnių stabilumą įvairiose terpėse. Po bandinio sendinimo ore  $\theta_w$  vertė ženkliai nepasikeitė (2 lentelė), tačiau po kondicionavimo vandenyje bei  $\text{H}_2\text{O}_2$  ir NaCl vandeniuose tirpaluose nustatytas žymus  $\theta_w$  sumažėjimas, o PBS atveju paviršius pasiekė visišką vilgumą.

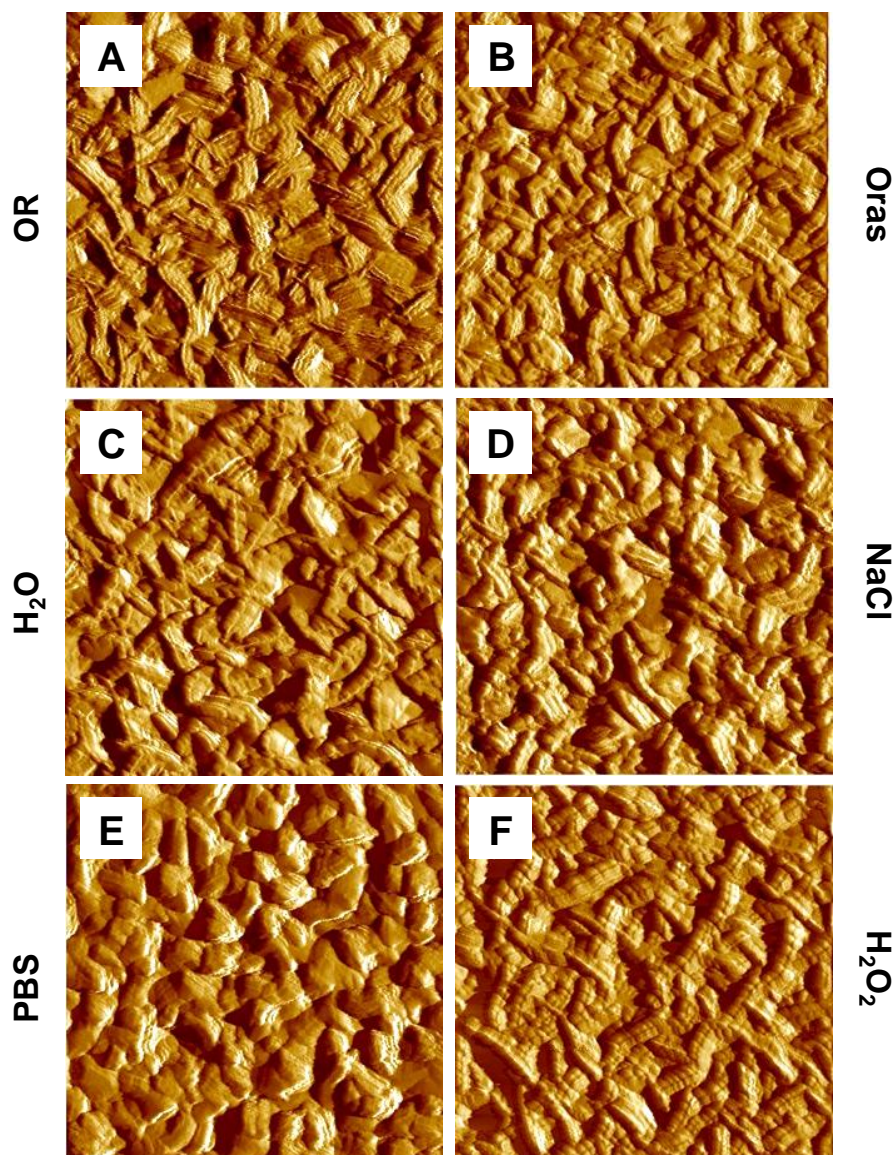
**Lentelė 2.** Vandens drėkinimo kampų vertės,  $\theta_w$  (°) išmatuotos ant hidroksilinto Al paviršiaus po OR adsorbcijos ir 24 h kondicionavimo skirtingose terpėse.

	$\theta_w$ (°)
Oras	132,5 (2,5)
Vanduo	103,5 (5,2)
NaCl	81,9 (2,6)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 mM)	103,1 (1,4)
PBS	0,0

PM-RAIRS rezultatai bei  $\theta_w$  pokytis parodė, kad savitvarkiai OR sluoksniai yra stabilūs ore, tačiau gali degraduoti vandeninėse terpėse priklausomai nuo jų cheminės sudėties. PBS atveju OR sluoksnių nestabilumas gali būti paaiškintas ligandine konkurencija tarp fosfato ir karboksilato anijonų.

AJM vaizdai rodo, kad kondicionavimas nežymiai paveikia paviršiaus morfologiją, tačiau kai kuriose terpėse matomi tam tikri svarbūs pokyčiai (12 pav.). Po sendinimo ore paviršiaus nanostruktūrizacija išliko beveik nepakitusi, tačiau tvarkingi nanosegmentai tapo ne taip aiškiai išreikšti, ypač po inkubacijos vandenyje (12 B, C pav.), organinės molekulės buvo dalinai pašalintos. Šie pokyčiai ryškesni NaCl tirpale (12 D pav.). PBS atveju paviršiaus morfologija pasikeičia gana akivaizdžiai: nanostrypeliai, atsiradę dėl hidroksilinimo, padidėja, nebelieka jų tvarkingo išsidėstymo (12 E pav.). Šis rezultatas dar kartą patvirtina, kad paviršiaus nanostruktūrizaciją lemia savitvarkiai RR sluoksniai. Hidroksilinto Al paviršiaus būseną po inkubacijos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tirpale yra visai kitokia. AJM atvaizdai rodo, kad paviršiaus struktūra nano-lygmenyje yra labai panaši kaip ir prieš kondicionavimą (12 F ir A pav.), tačiau paveikus gryną ALOOH paviršių H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vandeniniu tirpalu vyksta oksidacija gilesniame lygmenyje, kurios metu susidaro papildomi Al oksid-hidroksido junginiai. Šiuo atveju, esant OR sluoksniui, oksidacijos procesas gali būti blokuojamas tose srityse, kur RR molekulės yra prisikabinusios, taip susiformuojant atskiroms, bet sanglaudą sudariusioms sferinės formos nanostruktūroms. Tai taip pat galėtų būti įrodymas, kad RR savitvarkiai sluoksniai vaidina svarbų vaidmenį apsaugant Al paviršių nuo korozijos.



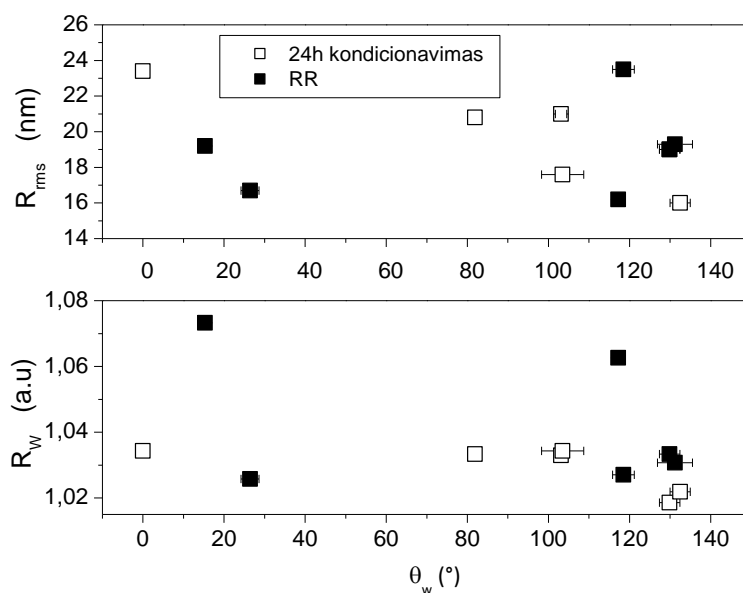


**12 pav.** Kondicionavimo įtaka OR padengto hidroksilinto Al morfologijai. AJM vaizdai ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , peak force tapping režimas, ore) prieš kondicionavimą (A) ir po 24 h kondicionavimo ore (B), vandenyje (C), NaCl tirpale (D), PBS (E) ir  $\text{H}_2\text{O}_2$  tirpale (F).

Hidroksilinto Al paviršiaus vilgumą gali lemti savitvarkiai RR sluoksniai ir (arba) paviršiaus šiurkštis. Tiriamu atveju nėra koreliacijos tarp AJM pagalba nustatomo *root-mean square* šiurkščio ( $R_{\text{rms}}$ ) parametro, rodančio paviršiaus šiurkštį, ir vandens drėkinimo kampo matavimo rezultatų, atspindinčių RR prigimtį kondicionavimo metu (13 pav.). Tai parodo, kad paviršiai su tokiais pat  $R_{\text{rms}}$  vertėmis gali turėti skirtingą vilgumą. Be to,  $R_{\text{rms}}$  jautrus tik aukščio pokyčiams, tačiau neatspindi horizontalių svyravimų. Iš AJM duomenų skirtingiems Al bandiniams po RR adsorbcijos bei

kondicionavimo skirtingose terpėse buvo apskaičiuotas Wenzel šiurkštis ( $R_w$ ), pagal kurio modelį  $\theta_w$  yra kaip funkcija Young' s kampo bei šiurkščio parametro.

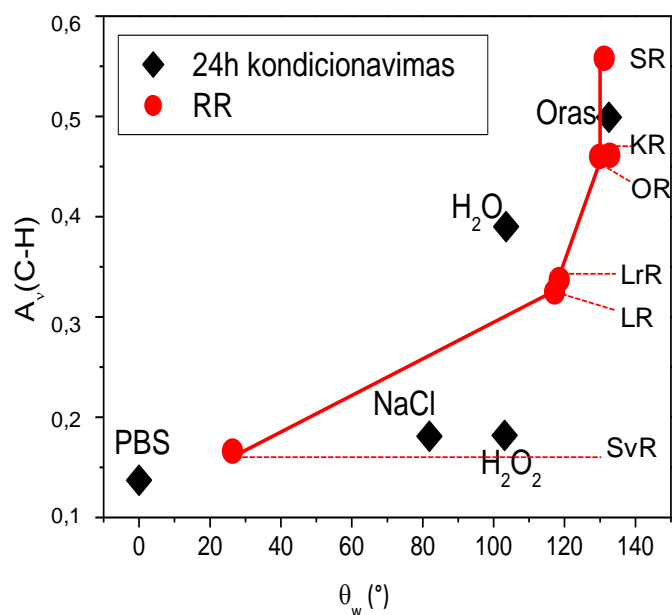
Pav. 13 parodyta Wenzel šiurkščio ( $R_w$ ) priklausomybė nuo vandens drėkinimo kampo  $\theta_w$ . Rezultatai neparodė aiškios koreliacijos, nebent tai, kad nei struktūra, nei substruktūra (įskaitant 10 nm nanostrypelius) nėra svarbiausi parametrai, lemiantys paviršiaus vilgumą.



**13 pav.** Vandens drėkinimo kampo priklausomybė nuo hidrosilinto Al paviršiaus profilio ( $R_{rms}$ ) ir Wenzel ( $R_w$ ) šiurkščių. Išmatuota po RR adsorbcijos prieš kondicionavimą (užpildyti kvadratėliai) ir po OR kondicionavimo skirtingose terpėse 24h (atviri kvadratėliai). Atitinkamos vandens drėkinimo kampų vertės nuo žemiausios iki aukščiausios:  $PBS < NaCl < H_2O_2 < H_2O < OR < oras$ .

Tuo tarpu  $A_v(C-H)$ , kuris atspindi adsorbuotų RR buvimą ir kažkiek priklauso nuo cheminės jų prigimties (skirtumas greičiausiai matomas dėl skirtingos RR sluoksnių molekulinės sanglaudos), aiškiai išauga didėjant  $\theta_w$  vertėms (14 pav.). Taigi hidrosilinto Al paviršiaus hidrofobiškumą lemia adsorbuotų RR  $-CH_x-$  grupių buvimas. Tai gali patvirtinti ir RR adsorbcijos palyginimas ant lygaus  $Al_2O_3$  bei šiurkštaus  $AlOOH$  paviršių (5 pav.), kuris neparodo didelės šiurkštaus paviršiaus įtakos vilgumui ilgujų RR atveju.



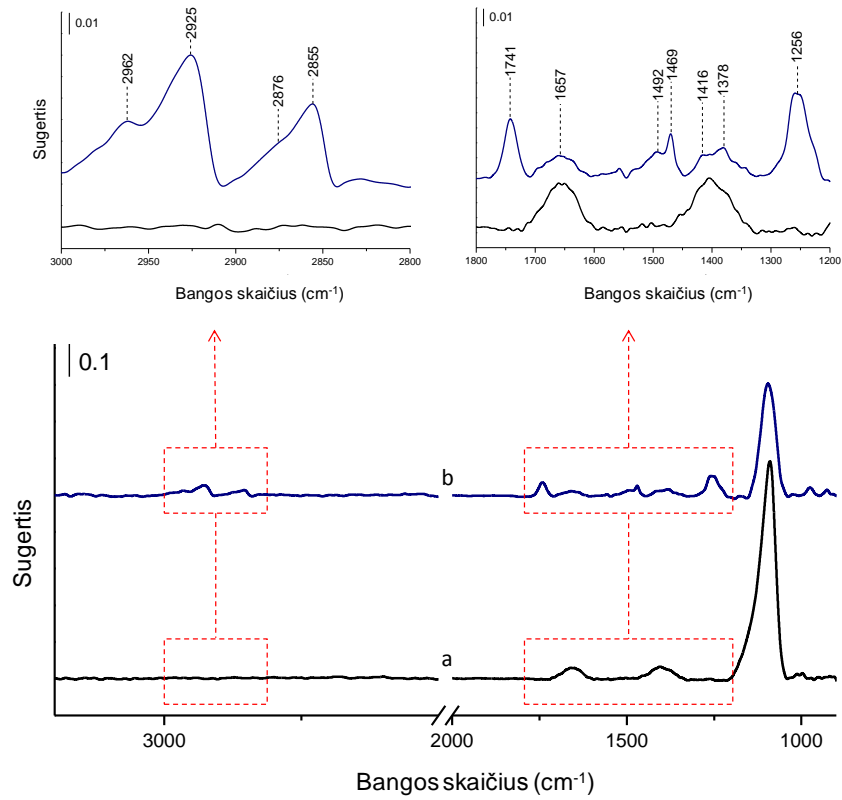
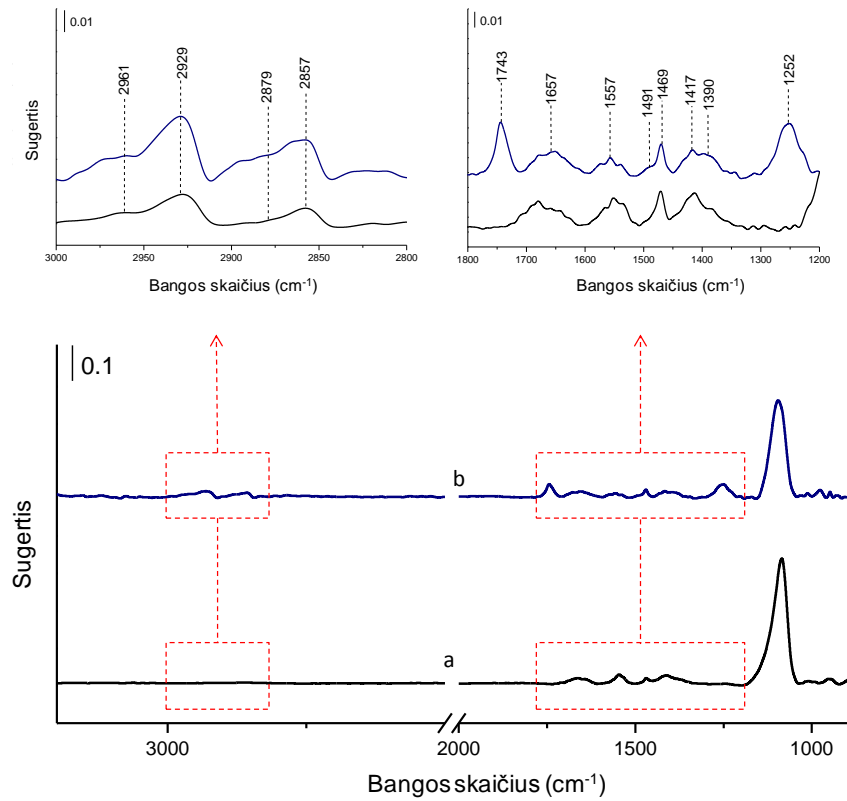


**14 pav.** Vandens drėkinimo kampo priklausomybė nuo C-H funkcinių grupių asimetrinių valentinių virpesių smailių ploto,  $A_v(C-H)$ . Išmatuota po RR adsorbcijos prieš kondicionavimą (užpildyti kvadratėliai) ir po OR kondicionavimo skirtingose terpėse 24h (atviri kvadratėliai).

### 3.5. DPPC adsorbcija

PM-RAIRS spektrai, užrašyti po DPPC adsorbcijos ant AlOOH paviršiaus, parodė naujus virpesius C-H srityje, kurie priskiriami alkilinių grandinių DPPC molekulėje valentiniams virpesiams (15A pav., b). Dominuoja metileno grupių valentiniai simetriniai ir asimetriniai svyravimai  $\nu_s(\text{CH}_2)$  ir  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  ties 2855 and 2925  $\text{cm}^{-1}$ , atitinkamai. Asimetriniai valentiniai metilo virpesiai  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$  bei simetriniai  $\nu_s(\text{CH}_3)$  yra matomi atitinkamai ties 2962  $\text{cm}^{-1}$  ir 2876  $\text{cm}^{-1}$ .

Žemo dažnio srityje taip pat matomi valentiniai virpesiai, atsiradę po DPPC adsorbcijos. Smailė ties 1741  $\text{cm}^{-1}$  yra priskiriama  $\nu(\text{C}=\text{O})$  virpesiams dėl esterio grupės glicerolio fragmente. Deformaciniai metilo asimetriniai virpesiai ( $\delta_{as}$ ), atsiradę dėl metilo grupių, prisijungusių prie azoto atomo cholino grupėje ( $(\text{CH}_3)_3\text{-N}^+$ ), matomi ties 1492  $\text{cm}^{-1}$ , o jų simetrinės juostos buvo registruojamos ties 1416  $\text{cm}^{-1}$ . Smailės ties 1469  $\text{cm}^{-1}$  ir 1378  $\text{cm}^{-1}$  gali būti priskiriamos metileno deformaciniams virpesiams  $\delta(\text{CH}_2)$  ir simetriniams  $\text{CH}_3$  deformaciniams virpesiams  $\delta_s(\text{CH}_3)$ , atitinkamai (15 Pav. A, b).

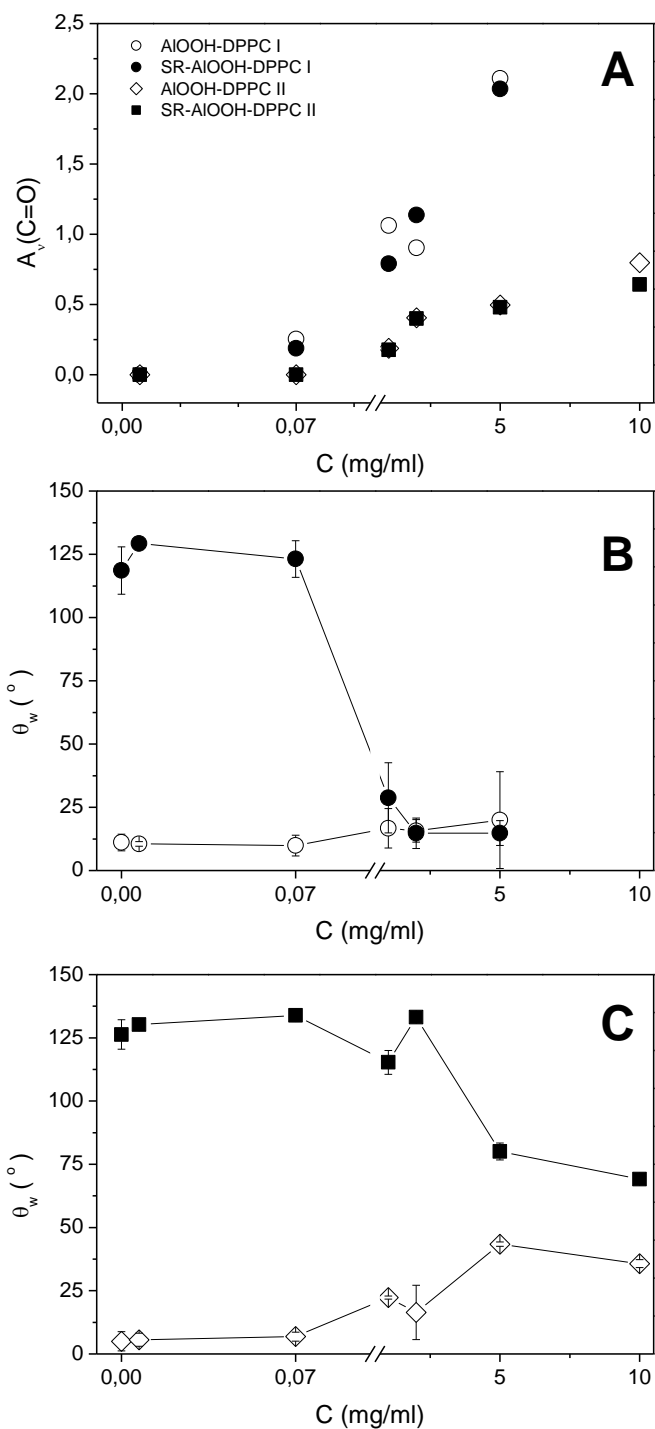
**A****B**

*15pav. PM-RAIRS spektrai užrašyti ant A) ALOOH ir B) SR-ALOOH substratų prieš (a) ir po (b) DPPC adsorbcijos.*

Charakteringi fosfato grupės virpesiai paprastai fiksuojami apie  $1125\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , tačiau tirtu atveju jie dubliuojasi su smaile ties  $1091\text{ cm}^{-1}$ , kuri priskiriama Al–OH hidroksilo deformaciniams virpesiams  $\delta(\text{OH})$  AlOOH junginiuose. Tačiau asimetriniai fosfato grupių valentiniai virpesiai yra matomi ties  $1256\text{ cm}^{-1}$ . Esterinių grupių C–O–C virpesių juostos buvo registruojamos ties  $1174\text{ cm}^{-1}$ , o juostos ties  $975\text{ cm}^{-1}$  bei  $926\text{ cm}^{-1}$  priskiriamos asimetriniams C–N grupių valentiniams  $\nu_{\text{as}}(\text{C–N}^+(\text{CH}_3))$  ir jų simetriniams virpesiams, atitinkamai.

DPPC adsorbcijos ant SR-modifikuoto AlOOH paviršiaus atveju ypatingų pokyčių nenustatyta (15B pav.), išskyrus smailes, atsiradusias dėl SR molekulių simetrinių bei asimetrinių COO- valentinių virpesių ties  $1417\text{ cm}^{-1}$  ir  $1547\text{ cm}^{-1}$ .

Paprastai, atliekant DPPC adsorbciją *užlašinio/skleidimo* metodais, susiformuoja keli adsorbento sluoksniai. Adsorbuoto DPPC kiekis priklauso nuo molekulių koncentracijos. Abiem procedūroms buvo nustatyta panaši tendencija – didėjant koncentracijai, didėja adsorbuotos medžiagos kiekis. Tai galima matyti išmatavus bei palyginus smailių ties  $1741\text{ cm}^{-1}$ , priskiriamų esterinės C=O grupės virpesiams, plotus (16A pav.). Skirtingoms procedūroms nustatyta skirtinga augimo tendencija. Naudojant *užlašinio* procedūrą  $A_{\nu}(\text{C=O})$  ypač išaugo didinant DPPC koncentraciją, kai tuo tarpu *skleidimo* procedūros atveju  $A_{\nu}(\text{C=O})$  didėjimas nebuvo toks žymus.  $A_{\nu}(\text{C=O})$  parametras, pusiau kiekybiškai apskaičiuotas iš PM-RAIRS spektrų, galėtų būti susietas su adsorbuoto DPPC kiekiu. Atsižvelgiant į 16A pav. pateiktus rezultatus, galima teigti, kad naudojant *užlašinio* procedūrą adsorbuojasi didesnis DPPC kiekis. Iš tikrųjų, po užlašinio visas lipidų tirpalo tūris pasilieka ant paviršiaus ir taip suformuojamas storesnis adsorbento sluoksnis.



**16 pav.** PM-RAIRS smailių ties  $1741\text{ cm}^{-1}$  ir vandens drėkinimo kampo ( $\theta_w$ ) kitimas priklausomai nuo DPPC koncentracijos po adsorbcijos ant AIOOH (atviri simboliai) ir ant SR-AIOOH (užpildyti simboliai) paviršių, naudojant tirpalo užlašinimo (I) (B) ir tirpalo skleidimo (II) (C) procedūras.

Taip pat buvo atlikti vandens drėkinimo kampo matavimai po DPPC adsorbcijos ant hidrofilinio ALOOH bei hidrofobinio SR-modifikuoto ALOOH substratų. Gautos  $\theta_w$  vertės buvo  $\sim 15^\circ$  ir  $\sim 130^\circ$ , atitinkamai.

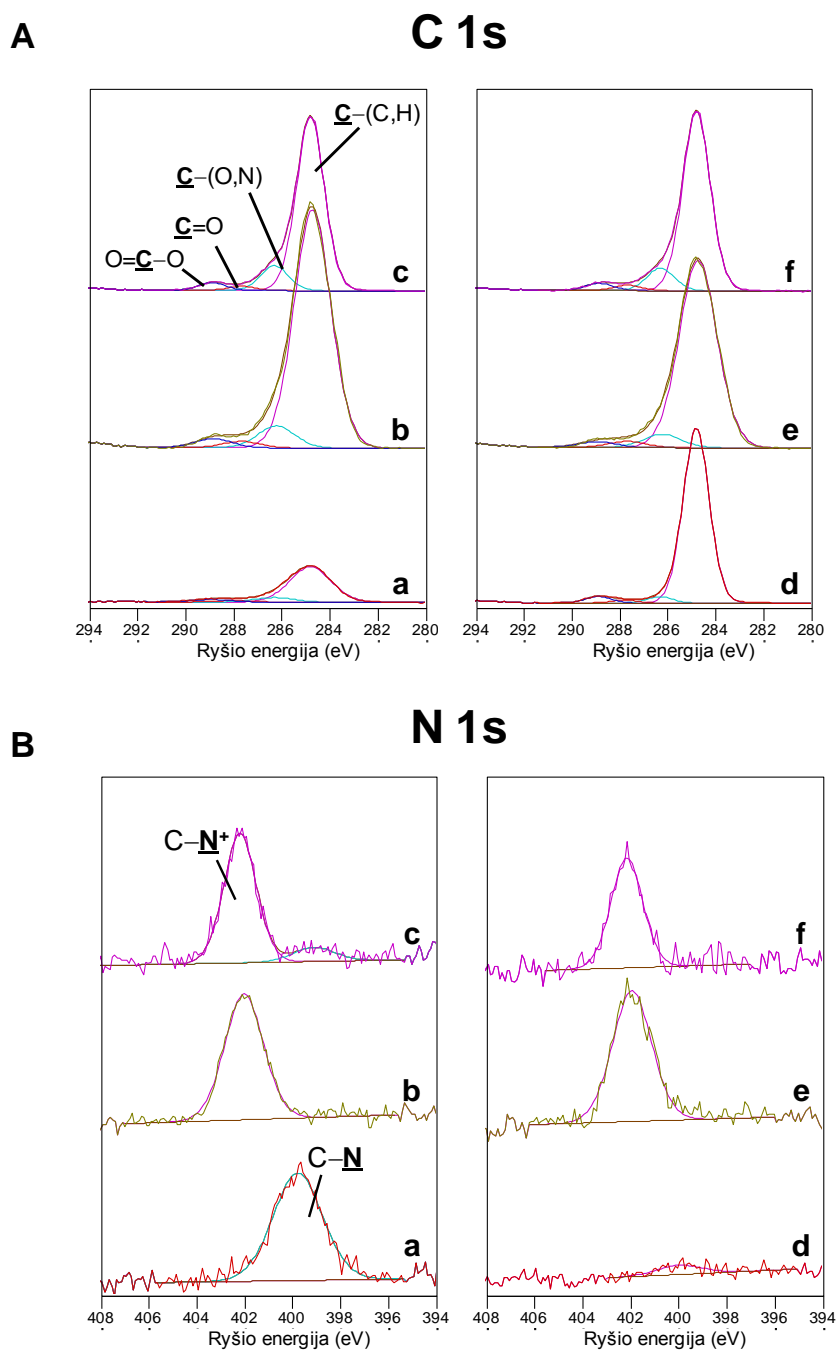
Naudojant tirpalo *užlašinimo* procedūrą (I),  $\theta_w$  pokytis po DPPC adsorbcijos ant ALOOH paviršiaus, esant skirtingoms DPPC koncentracijoms, buvo nežymus (16 B pav.). Tuo tarpu ant SR-modifikuoto paviršiaus,  $\theta_w$  drastiškai sumažėjo esant DPPC koncentracijai 1mg/ml, ir pasiekė hidrofiliškumo lygį, artimą ALOOH paviršiui.

Atliekant adsorbciją tirpalo *skleidimo* būdu (procedūra II), gauti visai kitokie rezultatai. Nustatytas  $\theta_w$  augimas po DPPC adsorbcijos ant ALOOH, ir  $\theta_w$  mažėjimas ant SR-ALOOH paviršiaus (16 pav.C). Taip pat svarbu pabrėžti, kad taikant abi procedūras,  $\theta_w$  pokytis buvo nustatytas tik esant aukštesnėms koncentracijoms (nuo 1 iki 10 mg/mL, 16 pav. B, C).

### **3.6. Hidratacijos poveikis**

Hidratacija sukelia adsorbuotų DPPC sluoksnių pokyčius bei turi įtakos jų stabilumui vandeninėje terpėje. Hidratacijos efektas buvo nagrinėjamas remiantis XPS rezultatais. Tipinės C 1s ir N 1s smailės, užrašytos skirtingų bandinių atveju, pavaizduotos 17 pav. C 1s smailė gali būti išskaidyta į keturias biojunginiams būdingas komponentes, esančias ties šiomis ryšio energijos vertėmis: (i) 284,8 eV - priskiriama [C-(C,H)], (ii) 286,3 eV – priskiriama [C-(O,N)], (iii) 287,8 eV - priskiriama [C=O] arba [O-C-O], (iv) 288,7 eV - priskiriama (O=C-O).

N 1s pikas ties 399.8 eV, priskiriamas [C-N], ant ALOOH gali atsirasti dėl atsitiktinio užteršimo, atsiradusio matavimo metu. Po DPPC adsorbcijos spektre atsiranda smailė prie didesnių ryšio energijos verčių ( $\sim 402.3$  eV), kuri siejama su ketvirtinėmis amino grupėmis. Visų elementų molinės koncentracijos (mol %), nustatytos XPS metodu, yra pateiktos 2 lentelėje.



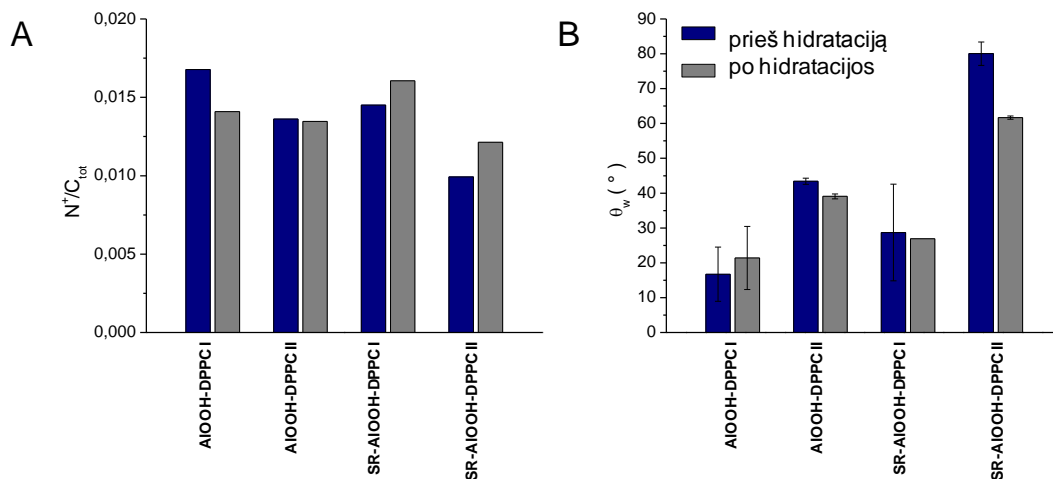
*17 pav. SR ir DPPC adsorbcijos tyrimai XPS metodu. N 1s ir C 1s spektrai ant: (a) AlOOH, (b) AlOOH-DPPC I, (c) AlOOH-DPPC II, (d) SR-AlOOH, (e) SR-AlOOH-DPPC I ir (f) SR-AlOOH-DPPC II. (Pasirinktos DPPC koncentracijos užlašinimo (I) ir skleidimo (II) procedūroms buvo 1 mg/ml and 5 mg/ml, atitinkamai).*

**Lentelė 2.** XPS metodu nustatytos paviršiaus elementų koncentracijos (mol %) apskaičiuotos visiems elementams, išskyrus vandenilį. (Pasirinktos DPPC koncentracijos užlašinimo (I) ir skleidimo (II) procedūroms buvo 1 mg/ml and 5 mg/ml, atitinkamai).

	Al 2p	P 2p	Cl 2p	C 1s					N 1s			O 1s
				C <sub>284.8</sub>	C <sub>286.3</sub>	C <sub>287.9</sub>	C <sub>288.7</sub>	C <sub>tot</sub>	N <sub>399.8</sub>	N <sub>402.3</sub>	N <sub>tot</sub>	
<b>Adsorbicija</b>												
AIOOH	29,94	0,00	0,00	13,46	1,76	0,60	0,95	16,77	0,57	0,00	0,57	52,71
AIOOH-DPPC I	1,09	1,88	0,00	71,55	6,65	1,97	2,73	82,90	0,00	1,39	1,39	12,73
AIOOH-DPPC II	13,86	1,03	0,00	49,08	7,02	1,21	2,17	59,48	0,11	0,81	0,92	24,71
SR-AIOOH	19,90	0,00	0,00	46,35	1,69	0,83	1,76	50,63	0,06	0,00	0,06	29,42
SR-AIOOH-DPPC I	5,58	1,51	0,00	66,77	4,79	2,22	2,06	75,84	0,00	1,10	1,10	15,98
SR-AIOOH-DPPC II	14,96	0,73	0,00	48,79	6,18	1,51	1,98	58,46	0,00	0,58	0,58	25,27
<b>Hidratacija</b>												
AIOOH	27,32	0,00	0,12	24,22	2,32	0,97	1,34	28,85	0,24	0,00	0,24	43,47
AIOOH-DPPC I	7,65	1,27	0,06	59,40	8,47	1,10	2,73	71,70	0,23	1,01	1,24	18,07
AIOOH-DPPC II	15,73	1,16	0,11	50,07	2,45	2,02	1,15	55,69	0,15	0,75	0,90	26,40
SR-AIOOH	24,27	0,00	0,09	33,12	2,55	0,91	1,35	37,93	0,29	0,00	0,29	37,43
SR-AIOOH-DPPC I	2,79	1,72	0,00	69,48	6,10	2,48	2,27	80,33	0,00	1,29	1,29	13,87
SR-AIOOH-DPPC II	9,73	1,16	0,00	58,19	6,43	1,56	2,24	68,42	0,00	0,83	0,83	19,87

Remiantis azoto, esančio ketvirtinėje amino grupėje, bei fosforo, kurie yra specifiniai DPPC molekulės žymekliai, kiekių kitimu, galima teigti, jog adsorbuotas DPPC kiekis po sluoksnių hidratacijos labai žymiai nesikeičia (2 lentelė).

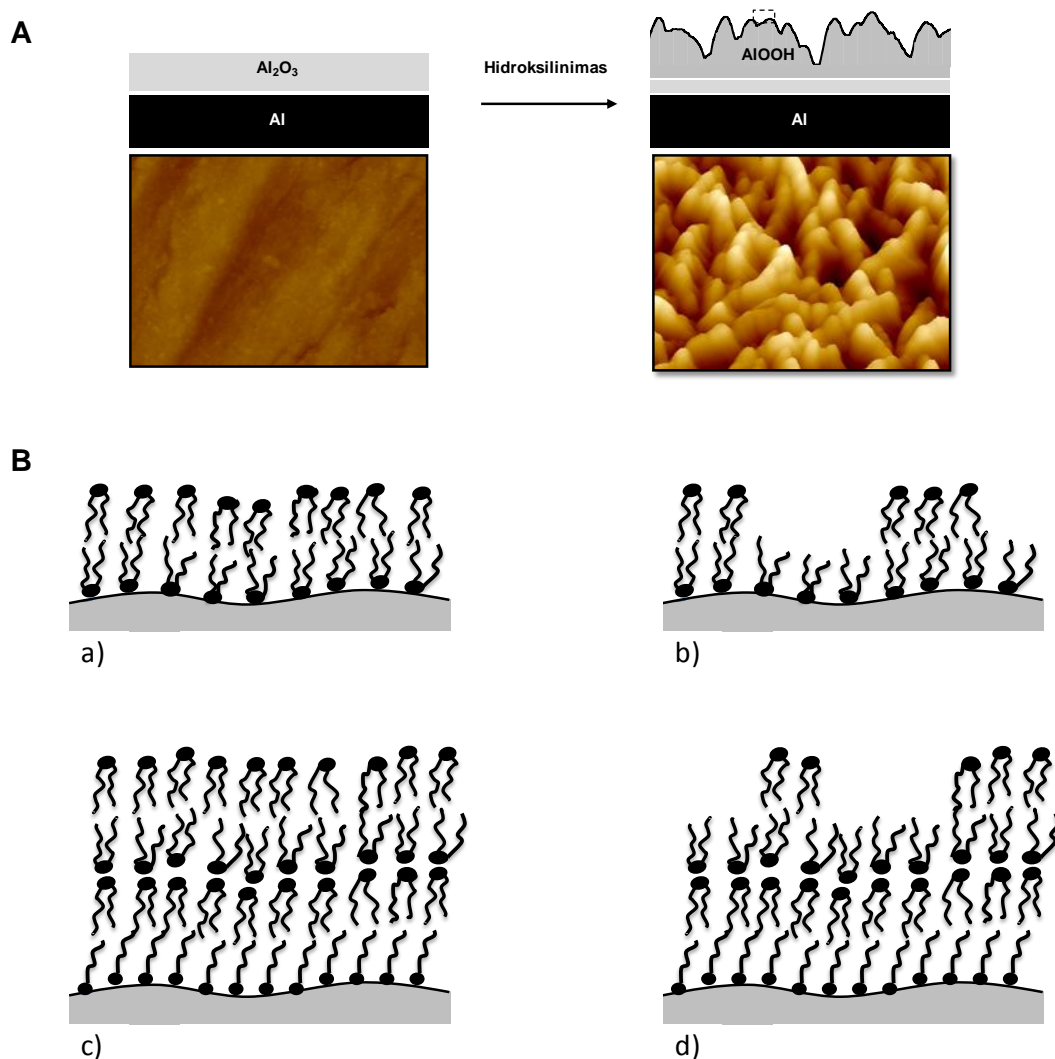
Kitas būdas įvertinti hidratacijos poveikį adsorbuotų DPPC molekulių kiekiui, - išanalizuoti  $N_{402.2}/C_{tot}$  molinių koncentracijų santykius (duomenys iš 2 lentelės), kurie atspindi galimus organinių viršsluoksnių pasipildymus/ suplonėjimus. Šis parametras parodo, jog adsorbuoto DPPC kiekis yra didesnis naudojant užlašinimo procedūrą lyginant su skleidimo procedūra (18 pav. A). Be to, žymių pokyčių po hidratacijos nebuvo nustatyta, išskyrus atvejį, kai DPPC adsorbuotas ant AIOOH naudojant užlašinimo procedūrą. Taip galėtų būti dėl DPPC molekulių dalinės desorbcijos.



**18 pav.** Pusiausvyrinės hidratacijos įtaka adsorbuotų sluoksnių stabilumui ir paviršių vilgumui. DPPC ant AIOOH ir SR-AIOOH paviršių, gautų naudojant skirtingas procedūras, vandens drėkinimo kampo ( $\theta_w$ ) (A) ir santykio  $N_{402.2}/C_{tot}$  (gauto iš XPS duomenų) (B) pokyčiai prieš ir po hidratacijos. (Pasirinktos DPPC koncentracijos užlašinimo (I) ir skleidimo (II) procedūroms, buvo 1 mg/ml and 5 mg/ml atitinkamai).

Pagrindinis veiksnys, komplikuojantis šiuos tyrimus, yra paviršiaus šiurkštis dėl hidroksilinto Al paviršiaus nanostruktūrizavimosi bei nanosegmentų susidarymo, adsorbuojantis SR. Supaprastinta schema, atsižvelgianti į skirtingą paviršiaus vilgumą bei adsorbcijos procedūras, pavaizduota 19 pav. Šis schema neatsižvelgia į tikslų adsorbento sluoksnių skaičių, o demonstruoja kaip DPPC molekulės galėtų sudaryti savitvarkius sluoksnius, adsorbuojantis ant hidrofiliinio (AIOOH) bei hidrofobinio (SR-AIOOH) paviršių, naudojant skirtingas adsorbcijos procedūras (*užlašinimo* bei *skleidimo*).





**19 pav.** (A) Paviršiaus morfologija prieš ir po hidroksilinimo; (B) hidroksilinto paviršiaus schema su supaprastintomis DPPC konfigūracijomis ant  $\text{AlOOH}$  (a), (b) ir  $\text{SR-AlOOH}$  (c), (d), naudojant skirtingas adsorbcijos procedūras: užlašinimo (a), (c) ir skleidimo (b), (d).

Adsorbuotų DPPC sluoksnių struktūrinėms ypatybėms išnagrinėti dar reikalingi papildomi tyrimai, tačiau gauti daug žadantys rezultatai, kurie rodo, kad hibridinė sistema iš riebalų rūgščių (SR) bei fosfolipido (DPPC), galėtų būti naudojama paviršiaus savybių (tokių kaip vilgumas) bei sąveikų įvairiose terpėse reguliavimui.

## Išvados

1. Remiantis PM-RAIRS rezultatais galima teigti, jog RR stipriai sąveikauja su hidroksilinto Al paviršiumi per deprotonizuotas galines karboksilines grupes, susidarant koordinaciniam ryšiui tarp karboksilato ir paviršiaus. Tuo tarpu MO chemiškai transformuojasi sąveikos su AlOOH paviršiumi metu greičiausiai dėl galinės esterinės grupės hidrolizės, bet taip pat suformuoja karboksilato jonus, kurie toliau reaguoja su paviršiumi kaip RR atveju.
2. Aukštos skiriamosios gebos paviršiaus morfologijos vaizdai, gauti atominės jėgos mikroskopijos pagalba naudojant *peak force tapping* režimą, parodė, kad dėl savitvarkių RR sluoksnių formavimosi ant hidroksilinto Al paviršiaus susidaro tvarkingi nanosegmentai, ko nenustatyta po MO adsorbcijos.
3. UV/O<sub>3</sub> poveikis skatina adsorbuotų RR degradaciją, kuri vyksta pagal ozonolizės ir/arba autoksidacijos mechanizmą, priklausomai nuo dvigubųjų jungčių skaičiaus molekulėje. Sočioji stearino rūgštis dėl dvigubųjų jungčių nebuvimo suformuoja didelio tankio molekulinės sanglaudos savitvarkius sluoksnius, kurie yra daug atsparesni UV/O<sub>3</sub> poveikiui palyginti su nesočiosiomis RR.
4. Adsorbuotų RR UV/O<sub>3</sub> poveikis, sendinimas ore, kondicionavimas skirtingose terpėse įvairiai veikia paviršiaus nanostruktūrizavimą bei vilgumą. Rezultatai neparodė aiškios koreliacijos tarp vandens drėkinimo kampo ( $\theta_w$ ) bei Wenzel šurkščio ( $R_w$ ). Tuo tarpu vandens drėkinimo kampas  $\theta_w$  mažėja, trumpėjant RR alkilinei grandinei. Tai leidžia teigti, kad paviršiaus hidrofobiškumą pagrindinai sąlygoja adsorbuotų RR alkilinės grupės.
5. DPPC skirtingai sąveikauja su AlOOH bei SR-AlOOH paviršiais. Vilgumo pokyčiai labai priklausė nuo adsorbcijos procedūros (lašo *užlašinimo* ar *skleidimo*). XPS, PM-RAIRS bei vandens drėkinimo kampo tyrimų rezultatai parodė, kad vyksta daugiasluoksnė DPPC adsorbcija, kuri lemia nanostruktūrizuoto paviršiaus vilgumą.

**Autoriaus mokslinių darbų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas:**

I. Liascukiene, M. Steffenhagen, S. J. Asadauskas, J-F. Lambert, J. Landoulsi, Self-assembly of fatty acids on hydroxylated Al surface and effect of their stability on wettability and nanoscale organization, Langmuir 2014, accepted,

**DOI:** 10.1021/la404756y

I. Liascukiene, N. Aissaoui, S. J. Asadauskas, J. Landoulsi, J-F. Lambert, Ordered nanostructures on hydroxylated aluminum surface through the self-assembly of fatty acids, Langmuir 2012, 28, 5116-5124

**Autoriaus mokslinių darbų, neįtrauktų į daktaro disertaciją, sąrašas:**

A.Stoncius, I.Liascukiene, S.Jankauskas, S.Asadauskas, Volatiles from Thin Film Degradation of Bio-based, Synthetic and Mineral Basestocks, Industrial Lubrication and Tribology 2013, 65(3), 209-215

**Kiti recenzuoti straipsniai/konferencijų tezės:**

I. Liascukiene, S. J. Asadauskas, N. Aissaoui, J-F. Lambert, J. Landoulsi, Self-assembly of fatty acids on hydroxylated aluminum surface: Nanoscale organization and effect on protein, European Cells and Materials 2013, 26(6), 47

I. Liascukiene, J. Landoulsi, N. Aissaoui, J-F. Lambert, S. J. Asadauskas, "The complexity of interfacial processes between metallic surface and free fatty acids / esters", 2012, Online Only Supplement –Book of abstracts of the 10th EuroFed Lipid Congress, Cracow, Poland 23-26 September 2012. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 114:n/a.DOI:10.1002/ejlt.202390034, pp. 151

Irma Liaščukienė, Arvydas Stončius, S. Asadauskas, "Formation of solid residues in bio-based esters during oxidation and their dissolution in organic solvents" Proc. BaltTrib 2011, ISSN 1822-8801, A. Stulginskis University, Kaunas, 17-18 November 2011, pp. 37-42

I. Liascukienė, Jurate Vaiciuniene, Asta Grigučevičienė, S. Asadauskas „Dissolution of Iron in Biodiesel Films on Steel Surface under Oxidative Stress“, 2011, Proceedings of COST CM0901 2st Annual meeting, Zaragoza, Ispanija, pp. 102-104

S. Asadauskas, A. Grigučevičienė, D. Bražinskienė, I. Liaščukienė, A. Stončius „Dissolved Metals as Soot Precursors -- Review of Dissolution Mechanisms in Thin Biofuel Films“, 2010, Proceedings of COST CM0901 1st Annual meeting, Nancy, Prancūzija, pp. 55-56

### **Mokslinės konferencijos:**

I. Liascukienė\*, S. J. Asadauskas, N. Aissaoui, J-F. Lambert, J. Landoulsi, “Self-assembly of fatty acids on hydroxylated aluminum surface: Nanoscale organization and effect on protein”, ISSIB 2013 The 4th International Symposium of Surface and Interface of Biomaterials, Roma, Italija, Rugsėjo 25, 2013 (žodinis pranešimas)

I. Liascukienė\*, J. Landoulsi, N. Aissaoui, J-F. Lambert, S. J. Asadauskas, “The complexity of interfacial processes between metallic surface and free fatty acids / esters“, 104th AOCS Annual Meeting & Expo, Monrealis, Kanada, Gegužės 1, 2013 (žodinis pranešimas)

I. Liascukienė\*, J. Landoulsi, N. Aissaoui, J-F. Lambert, S. J. Asadauskas, “Adsorption behavior of fatty acids on AIOOH surface: from self-assembly to surface nanostructuration“, 10<sup>th</sup> Euro Fed Lipid congress, Krokva, Lenkija, 2012, rugsėjo 26d. (žodinis pranešimas)

I. Liaščukienė\*, J. Landoulsi, G. Bikulčius, I. Demčenko, S. Januškauskas, S. Asadauskas, “Fatty acid interaction with Al surfaces and their Anti-Wear effects”, FTMC doktorantų konferencija, Vilnius, 2011m. lapkričio 24 d. (žodinis pranešimas)

I. Liaščukienė\*, A. Stončius, A. Asadauskas, “Formation of solid residues in bio-based esters during oxidation and their dissolution in organic solvents”, International Conference BALTRIB'2011, Kaunas, 2011m. lapkričio 17d. (žodinis pranešimas)

I. Liascukiene, J. Vaiciuniene, A. Grigucevičienė, S. Asadauskas\* „Dissolution of Iron in Biodiesel Films on Steel Surface under Oxidative Stress“, COST CM0901 2st Annual meeting, Zaragoza, Ispanija, 2011 (žodinis pranešimas)

I. Liaščukienė \*, A. Grigucevičienė, S. Asadauskas, „Biodegalų ir plieno tarpfazėje vykstančių oksidacijos ir korozijos mechanizmų tyrimai“, LMA jaunųjų mokslininkų konferencija Fizinių ir Technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai, Vilnius 2010m. Vasario 8 d. (žodinis pranešimas)

I. Liaščukienė \*, S. Asadauskas, J. Vaičiūnienė „Metalų tirpimas biodegaluose“ FTMC doktorantų konferencija, Vilnius, 2010 m. lapkričio 18 d. (žodinis pranešimas)

S. J. Asadauskas \*, A. Grigucevičienė, D. Bražinskienė, I. Liaščukienė, A. Stončius „Dissolved Metals as Soot Precursors - Review of Dissolution Mechanisms in Thin Biofuel Films“, COST CM0901 1st Annual meeting, Nancy, Prancūzija, 2010 (žodinis pranešimas)

\* *pristatantysis autorius*

## **GYVENIMO APRAŠYMAS**

**Irma Liaščukienė**

Gimimo data: 1984 04 12; Gimimo vieta: Skuodas, Lietuva

### **Išsilavinimas:**

**2002-2006 m.** Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, įgytas chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis

**2006-2009 m.** Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, įgytas chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis

**2009-2013 m.** Fizinių ir Technologijos mokslų centro, Chemijos institutas, doktorantūros studijos

### **Darbo patirtis (vėliausia):**

**2010-2012 m.** inžinierė, Fizinių ir Technologijos mokslų centras, Chemijos institutas

**2011-2012 m.** asistentė, Analizinės chemijos laboratoriniai darbai gamtos fakulteto studentams, Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Analizinės chemijos katedra

### **Mokslinės stažuotės:**

1. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR CNRS 7197, vadovai Prof. Jean-François Lambert, Dr. Jessem Landoulsi, 2011 balandis – gegužė (Prancūzijos ambasados stipendija)
2. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR CNRS 7197, vadovai Prof. Jean-François Lambert, Dr. Jessem Landoulsi, 2012 birželis – liepa (Lietuvos mokslo tarybos stipendija)
3. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR CNRS 7197, vadovas Dr. Jessem Landoulsi, 2013 gegužis – birželis (Prancūzijos ambasados stipendija)

### **Dalyvavimas projektuose:**

COST CM0901 “Detailed chemical models for greener combustion” vad. Frederique Battin-Leclerc (Nancy Univ.)

## **Lipid films on nanostructured aluminum substrate: Mechanism of formation, stability and effect on surface properties**

The self-assembly of fatty acids (FA) on the surfaces of inorganic materials is a relevant way to control their wetting properties. While the mechanism of adsorption on model flat substrate is well described in the literature, interfacial processes remain poorly documented on nanostructured surfaces.

Investigation of the mechanism of self-assembly of fatty acids (FA) and methyl oleate on an Al oxy-hydroxide surface was done. Different parameters related to intrinsic properties of molecules were included. After the FA adsorption, the presence of coordinative bonded carboxylate species on the Al oxy-hydroxide surface is demonstrated by means of PM-IRRAS analysis. The contact of methyl oleate with the surface leads to its chemical transformation through a saponification-hydrolysis reaction. As a consequence, it binds to the surface in a manner similar to that for fatty acids. Through an innovative mode of AFM, the organization of the adsorbed molecules is demonstrated. Results reveal the existence of highly ordered nanostructures, the formation of aligned nano-patterns, guided by the FA self-assembly. By contrast, no organization was observed with methyl oleate.

The stability and the origin of wetting properties of the self-assembled layers was examined under UV/O<sub>3</sub> treatment, in air and in aqueous media taking into account key parameters, namely the surface roughness and its composition. Results revealed that no correlation can be made between water contact angles ( $\theta_w$ ) and the Wenzel roughness. By contrast,  $\theta_w$  strongly increased with the amount of -CH<sub>x</sub>- groups exhibited by adsorbed FA. These findings suggest that the main origin of hydrophobisation is the presence of self-assembled molecules and that the surface roughness has only a small contribution to the wettability.

Phospholipid (DPPC) was adsorbed on both hydrophilic AlOOH and hydrophobic SA-AlOOH surfaces. With increasing the concentration of DPPC in solution, the adsorbed phase may include multiple (bi)layers which seems to remain stable upon hydration and could be used for tuning surface properties (especially wettability) and interaction with different environment.