

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

УДК 544.72.023.221

**ВЛИЯНИЕ 2-ГЕПТАДЕЦИЛ-5-(П-БИФЕНИЛИЛ)-ОКСАДИАЗОЛА-1,3,4
НА ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ МОНОСЛОЕВ ПММА И ПВК**

© 2002 К.Б.Водолажский*, Н.И.Воронкина*, А.В.Толмачев*

На основании экспериментально полученных π -A изотерм рассчитаны параметры уравнений состояния лэнгмюровских монослоев ПММА и ПВК на поверхности воды. Исследовано влияние на эти параметры 5 мольн.% низкомолекулярного 2-гептадецил-5-(п-бифенилил)-оксадиазола-1,3,4 (ГБОД). Показано, что введение ГБОД в монослой ПММА приводит к его расширению за счет отталкивания между химически несовместимыми хромофорными группами и макроцепями, и как следствие, к понижению термодинамической устойчивости. В случае ПВК с ГБОД из-за сильных дисперсионных взаимодействий сопряженных ароматических систем компонентов происходит стабилизация смешанного монослоя, на что указывает уменьшение свободной поверхностной энергии.

Исследования полимерных монослоев, в силу специфики химии высокомолекулярных соединений, требуют детального изучения двумерного состояния макромолекул и установления связи между структурой полимеров и свойствами их в монослое [1]. Как показали К.Мотомура и Р.Матуура, область применимости известного уравнения Зингера [2] для полимерных монослоев ограничивается только фазой разреженного состояния, при котором отсутствует когезионное взаимодействие между макроцепями, что практически не соблюдается для реальных полимерных систем [3]. Этими авторами, а также Фришем, Симхой [4] и Дэвисом [5,6] были выведены формулы, позволяющие рассчитать параметры, достаточно точно характеризующие состояние полимерных монослоев. Авторы работ [7,8], используя уравнение Хаггинса [9,10], провели такие расчеты для описания монослоев полиметилметакрилата (ПММА) и смешанных монослоев его алкилпроизводных. Более сложно описать бинарные монослои, состоящие из полимера и низкомолекулярного соединения. Так, показано [11], что термодинамическая устойчивость таких смешанных монослоев (например, ПММА с амифильными жирными кислотами), определяется взаимной ориентацией молекул компонентов, а более сложное и неоднозначное поведение смешанных монослоев ПММА в присутствии органических красителей [12,13] и люминофоров [14-16], обусловлено наличием у последних разветвленной π -системы, влияющей на межмолекулярные взаимодействия компонентов. Наиболее изучены монослои ПММА и практически нет публикаций по исследованию монослоев поли-N-винилкарбазола (ПВК).

ПММА и ПВК существенно различаются по своим химическим свойствам. ПММА относится к гибкоцепным полимерам со сравнительно большой молекулярной массой. Молекулярная масса ПВК значительно ниже, и полимерные цепи имеют намного меньшую гибкость. Кроме того, в строении элементарных звеньев ПММА и ПВК присутствуют существенные отличия, а именно, ПВК содержит ароматические фрагменты, что должно существенно отразиться на характере межмолекулярных взаимодействий в монослое. Эти различия могут сказаться на поведении монослоев ПММА и ПВК на поверхности водной субфазы.

Несмотря на то, что ПММА является достаточно исследованным полимером, данные, представленные различными авторами, исследовавшими ПММА, несколько отличаются [1,3,7,8], вследствие того, что поведение полимерного монослоя не имеет стопроцентной воспроизведимости, так как зависит от многих факторов. Поэтому, фактически, всякий раз, проводя исследования монослоев того или иного полимера, приходится заново исследовать их основные параметры. Установив в условиях нашего эксперимента взаимосвязь

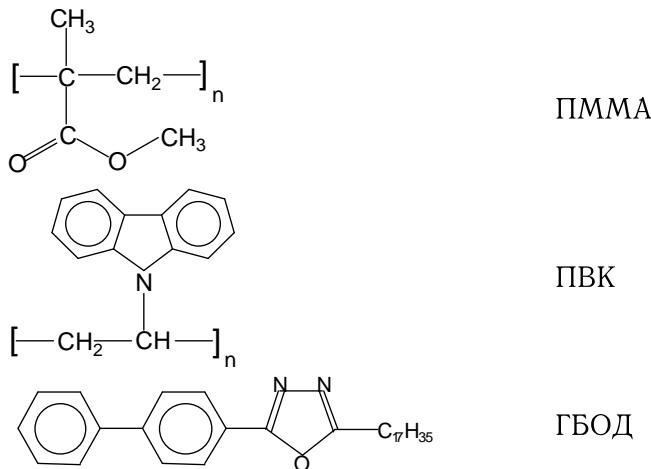
* Институт Монокристаллов НАН Украины. Пр. Ленина, 60, 61001, Харьков, Украина.

параметров монослоя ПММА с его структурой и свойствами можно аналогичным образом проанализировать монослои ПВК.

Целью работы являлось установление закономерностей влияния химической природы элементарных звеньев полимеров на физико-химические свойства их монослоев на поверхности водной субфазы.

Экспериментальная часть

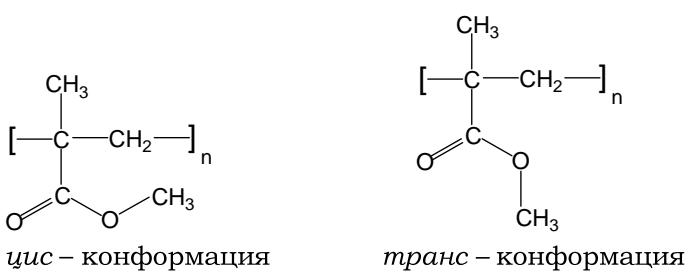
В работе использовались атактические ПММА и ПВК, полученные радикальной полимеризацией с молекулярными массами 325000 и 60000 соответственно, очищенные многократным переосаждением из растворов. Структурные формулы полимеров и низкомолекулярного амфи菲尔ного соединения – 2-гептадецил-5-(п-бифенилил)-оксациазола-1,3,4 (ГБОД), приведены ниже:



Монослои формировали в двуванновой установке NIOPIK с автоматическим регулированием поверхностного давления из растворов полимеров в толуоле ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и толуольного раствора люминофора такой же концентрации на поверхности водной субфазы с $\text{pH}=6.5$. Измерения поверхностного давления производились с помощью пластиинки Вильгельми. Все $\pi - A$ изотермы записывались со скоростью сжатия монослоя 3 см/мин при температуре 300 К.

Результаты и обсуждение

Для установления оптимальных условий формирования полимерных монослоев нами были получены при различных объемах наносимых на поверхность воды растворов $\pi - A$ изотермы, представленные на рис.1. Значения площади, приходящейся на элементарное звено ПММА (A_o), найденные экстраполяцией квазилинейного участка, предшествующего давлению коллапса, представлены в табл.1. Из этих данных видно, что с увеличением объема раствора, наносимого на поверхность воды, значения площади уменьшаются. Методом машинного моделирования определялись значения площадей проекций элементарного звена ПММА для различных ориентаций его относительно поверхности субфазы. Расчеты проводились для *цис*- и *транс*-конформаций карбметокси-группы (в предположении, что примерно половина элементарных звеньев ПММА имеет *цис*- и примерно половина *транс*-конформацию [17]) для ориентации, при которой в субфазу погружен атом кислорода карбметокси-группы, связанный с углеродом двойной связью (проекция I) и ориентации, при которой оба кислородных атома взаимодействуют с водой (проекция II).



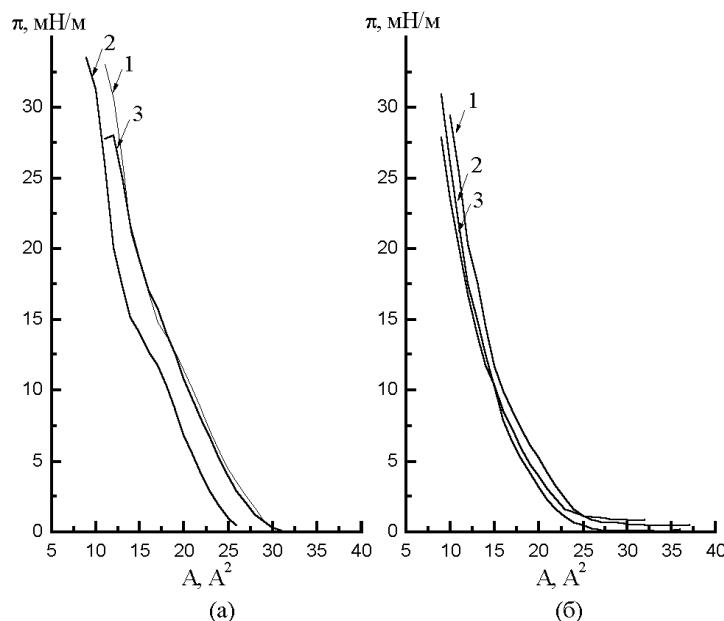


Рис.1. $\pi - A$ изотермы монослоев ПММА (1 – 0.3 мл. наносимого на поверхность субфазы раствора, 2 – 0.35 мл, 3 – монослоя, содержащего 5 % (мольн.) ГБОД) (а) и ПВК (1 – 0.3 мл наносимого на поверхность субфазы раствора, 2 – 0.35 мл. 3 – для монослоя, содержащего 5 % (мольн.) ГБОД) (б).

Из данных рис.2а видно, что при объеме раствора 0.30 мл экспериментальное значение площади наиболее соответствует проекции II. При значениях объема выше 0.30 мл, экспериментальные значения площади меньше рассчитанных, что, вероятно, обусловлено формированием пленки толщиной более, чем в одну молекулу.

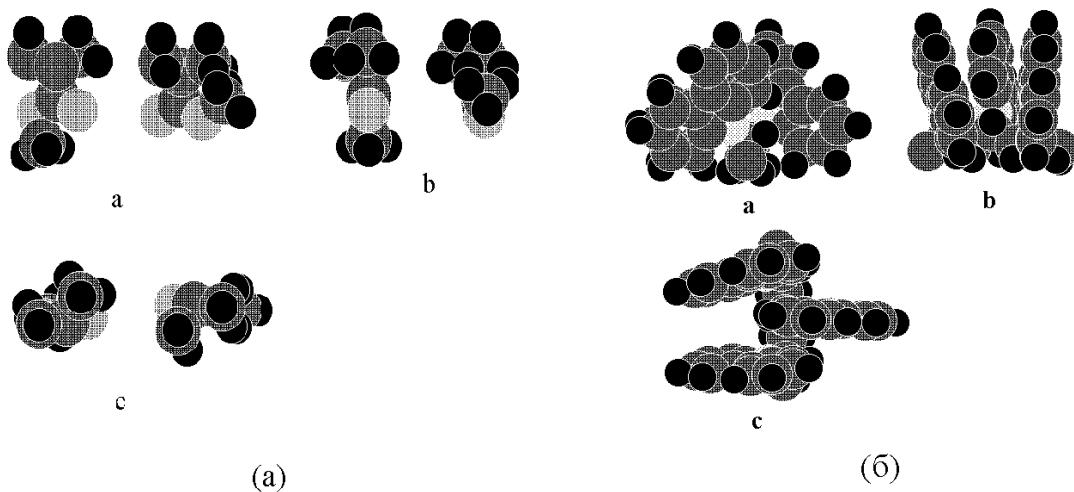


Рис.2. Ориентация мономерных звеньев ПММА (а) и ПВК (б) относительно поверхности субфазы (а – вид вдоль плоскости монослоя параллельно направлению полимерной цепи; б –вид вдоль плоскости монослоя перпендикулярно направлению полимерной цепи; с – вид перпендикулярно плоскости монослоя).

Значения предельной площади A_o для ПВК представлены в табл.1. Там же приведены расчетные значения площади проекции мономерного звена ПВК для наиболее вероятной ориентации, при которой плоскость карбазольного фрагмента перпендикулярна поверхности субфазы и направлению углеводородной цепи макромолекулы, а длинная его ось расположена под углом $\approx 40^\circ$ относительно поверхности воды, при этом полярные группы в наибольшей степени взаимодействуют с водой, валентные углы основной цепи не деформированы (рис.2б).

Таблица 1. Значения площадей элементарных звеньев полимеров

Полимер		Эксперимент	Расчет	
	V_{p-pa} , мл	$A_o, \text{ \AA}^2$	Проекция	$A_o, \text{ \AA}^2$
ПММА	0.30	19.1	I	23.1
	0.35	15.8	II	19.6
	0.40	15.5		
ПВК	0.35	19.0	I	19.1
	0.4	19.0		

Состояния полимерных монослоев описываются уравнениями [18], из которых возможно получить некоторую информацию относительно ориентации и распределения макромолекул на поверхности воды. Из зависимостей πA от π , полученных по экспериментальным $\pi - A$ изотермам, мы определили уравнения третьего порядка для исследованных монослоев:

$$\pi A = 0.086 + 1.731 \pi - 0.058\pi^2 + 0.0008\pi^3 \quad (\text{ПММА})$$

$$\pi A = 0.196 + 0.659\pi - 0.020\pi^2 + 0.0003\pi^3 \quad (\text{ПВК})$$

Вириальные коэффициенты этих уравнений связаны с параметрами уравнения Хаггинса [9,10], соотношением, согласно которому первый вириальный коэффициент уравнения равен B_1/ρ , где B_1 – постоянная уравнения Хаггинса; ρ – поверхностная плотность, равная $1/A_o$, (A_o – предельная площадь, приходящаяся на элементарное звено). Значение B_1 связано с координационным числом двумерной квазирешетки z' уравнения Зингера [2], характеризующим гибкость макромолекул и принимающим значения от 2 для жестких до 4 для гибких макромолекул:

$$B_1 \approx \frac{n}{2} \left(1 - \frac{2}{z'}\right) \quad (1)$$

где n – число мономерных звеньев. Полагая, что параметр z' уравнения Зингера отличается от z уравнения Мотомуры и Матууры [3] на бесконечно малую величину [18], мы определили значение межцепной когезии в монослое μ^2/z , из соотношения:

$$B_1 \approx \frac{n}{2} \left(1 - \frac{2}{z}\right) - \frac{n^2}{4} \left(1 - \frac{2}{z}\right)^2 \frac{\mu^2}{zkT}. \quad (2)$$

Фактор частичного погружения в водную субфазу f_m по Фришу и Симхе [4], равный 1 при условии, что все звенья цепи расположены на поверхности воды, был рассчитан из уравнения:

$$B_1 = nf_m^2 \left(1 - \frac{2}{z}\right). \quad (3)$$

Параметр z' связан с процентным показателем гибкости по Дэвису [5,6] выражением:
 $\omega = (z' - 2)/2$. (4)

Из уравнения (4) видно, что если координационное число двумерной квазирешетки равно 2, то гибкость ω близка к 0, что свойственно монослою с очень жесткими полимерными цепями и сильным когезионным взаимодействием между мономерными сегментами.

Полученные нами значения параметров z' , μ^2/z , f_m и ω для ПММА, представленные в таблице 2, близки к величинам, приведенным в работах [7,8]. Известно, что в объемном состоянии ПММА относится к гибкоцепным полимерам, а ПВК – к жесткоцепным. В монослое макромолекулы обоих полимеров достаточно жесткие, что видно из значения параметра z' , близкого к 2. Но z' , для ПВК несколько превышает соответствующее значение для ПММА, что свидетельствует о большей гибкости макромолекул ПВК в моно-

слое, по сравнению с макромолекулами ПММА. Это связано, вероятно, с более сильным сцеплением макромолекул ПММА с поверхностью субфазы, вследствие большей полярности связи C–O, чем C–N. По этой причине показатель гибкости монослоя ω ПВК почти на порядок превышает такой показатель для ПММА. Параметр погруженности макроцепей в субфазу f_m для ПММА и ПВК меньше 1, что указывает на частичную погруженность макроцепей в воду. Для ПВК параметр f_m имеет меньшее значение, чем для монослоя ПММА, что объясняется расположением полярной группы карбазольного фрагмента, и необходимостью большей погруженности полимерной цепи в воду для осуществления полного контакта атома азота с водой. Относительно большая абсолютная величина и отрицательный знак параметра μ^2/z указывает на достаточно сильную когезию между макроцепями ПММА. Значение этого параметра для ПВК меньше по модулю, чем для ПММА, что можно объяснить наличием карбазольных групп, которые экранируют углеводородную цепь, препятствуя когезионным взаимодействиям. Значение поверхностной плотности ρ для ПВК значительно больше, чем для ПММА (табл.2), хотя в объеме ПММА и ПВК имеют примерно одинаковую плотность около 1.2 г/см³. Очевидно, это связано с тем, что в плотноупакованном монослое возрастает вероятность проникновения карбазольного фрагмента одной макромолекулы между двумя карбазольными фрагментами соседней макромолекулы за счет достаточно сильных дисперсионных взаимодействий между ними. Как видно, на свойства монослоя на поверхности воды оказывает влияние не только наличие полярных групп, связанных с жидкой субфазой, но и химическая природа боковых заместителей.

Для исследования влияния на состояние полимерных монослоев введения небольшого количества низкомолекулярного соединения с длинным углеводородным радикалом и развитой сопряженной π -системой (ГБОД), мы провели сравнительный анализ экспериментально полученных $\pi-A$ изотерм и рассчитанных из них параметров состояния (табл.2) по полученным нами уравнениям третьего порядка:

$$\begin{aligned}\pi A &= 0.017 + 1.452\pi - 0.046\pi^2 + 0.0005\pi^3 && \text{(ПММА + 5% мольн. ГБОД)} \\ \pi A &= 0.111 + 0.617\pi - 0.024\pi^2 + 0.0005\pi^3 && \text{(ПВК + 5% мольн. ГБОД)}\end{aligned}$$

На рис.1а представлены $\pi-A$ изотермы монослоев ПММА, содержащих 5% (мольн.) ГБОД. Из приведенных на рис.1 зависимостей видно, что при малых значениях поверхностных давлений ход кривых практически совпадает с $\pi-A$ изотермами чистых полимеров, что свидетельствует о слабом влиянии ГБОД на свойства разреженного монослоя. Однако, при большем сжатии свойства монослоев отличаются. В монослое индивидуального ПММА наблюдается перегиб в области ~12-15 мН/м, связанный с конформационной перестройкой макромолекул, необходимой для достижения наиболее плотной упаковки [10]. При введении в монослой ГБОД этот перегиб исчезает, $\pi-A$ изотерма имеет более пологий вид, значение A_0 возрастает от ~19 А² в монослое ПММА до 22.5 А² в смешанном монослое (табл.2). При этом параметры z' и f_m незначительно уменьшаются. Вероятно, это связано с когезионным притяжением алкильных радикалов ГБОД и макроцепей ПММА, увеличивающим жесткость макромолекул с одной стороны, и отталкиванием звеньев полимера и хромофоров ГБОД, приводящим к расширению монослоя и понижающим суммарную когезию в монослое, с другой. Об этом свидетельствуют также уменьшение величины μ^2/z по модулю, что подтверждает наше предположение о значительном вкладе сил отталкивания между полимером и хромофорами ГБОД, имеющими различную химическую природу. Вероятно, монослой ПММА/ГБОД представляет собой равномерную сетку, в узлах которой полимерные цепи скреплены силами когезии как между собой, так и с алкильными радикалами ГБОД, а в ячейках расположены хромофорные части молекулы люминофора.

Введение в монослой ПВК 5 мольн.% ГБОД приводит к уменьшению площади монослоя на всем протяжении $\pi-A$ изотермы (рис.1б). Это дает основание предположить наличие в монослое уже при малых значениях π значительных сил притяжения между звеньями ПВК и молекулами ГБОД, препятствующих конформационной подвижности

макроцепей. Уменьшение площади структурного элемента смешанного монослоя A_o с 19 до 16 A^2 (табл.2) и увеличение по модулю μ^2/z и f_m также может быть объяснено притяжением между хромофорными фрагментами ПВК и ГБОД, вытеснением алкильных радикалов из плоскости монослоя, что приводит к их переориентации в вертикальное положение. Такая молекулярная упаковка приводит к некоторому возрастанию параметра z' , вызванному уменьшению взаимодействия основных цепей друг с другом вследствие распределения между ними молекул ГБОД с вертикально расположеными алкильными радикалами, которые не участвуют в когезионном взаимодействии углеводородных цепей монослоя. Поверхностная плотность ρ в случае ПММА с ГБОД меняется незначительно, а в монослое ГБОД в ПВК заметно возрастает. Это свидетельствует о более плотной двумерной упаковке смешанного монослоя по сравнению с монослоем чистого ПВК. Вероятно, вследствие дисперсионного взаимодействия оксациазольных и карбазольных групп, молекулы ГБОД распределяются между карбазольными кольцами макромолекул ПВК, что приводит к уменьшению свободной поверхностной площади. При этом повышается показатель гибкости монослоя ω . Избыточная полная свободная энергия смешанных монослоев ΔG^E определяемая из соотношения [19]:

$$-\pi = \left(\frac{\partial G^E}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} \quad (5)$$

Для смешанного монослоя ПВК/ ГБОД $\Delta G^E = -538 \text{ Дж/ моль}$, а для ПММА/ ГБОД $\Delta G^E = 159 \text{ Дж/ моль}$. Как видно, значения избыточной свободной энергии в монослое ПВК/ ГБОД, в отличие от монослоя ПММА/ ГБОД отрицательно. Это указывает на то, что введение люминофора в ПВК стабилизирует монослой, в то время, как монослои ПММА/ ГБОД термодинамически менее устойчивы, чем монослои индивидуальных компонентов вследствие различия в химической природе ПММА и ГБОД. На рис.3 представлена модель вероятной упаковки монослоя ПВК/ ГБОД.

Таблица 2. Параметры состояния монослоев

Объект ис-следова-ния	$A_o, \text{ A}^2$	$A_o, \text{ м}^2/\text{мг}$	$\rho, \text{ мг/ м}^2$	a_1	B_1	z'	f_m	$\frac{\mu^2}{z} kT$	ω
ПММА	19.1	1.13	0.88	1.731	1.523	2.0019	0.88	-2.311	0.095
ПВК	19.0	0.60	1.6	0.766	1.101	2.0143	0.73	-1.850	0.715
ПММА + 5 мольн.% ГБОД	22.5	1.08	0.92	1.452	1.345	2.0017	0.83	-1.565	0.085
ПВК + 5 мольн.% ГБОД	16.0	0.47	2.12	0.617	1.307	2.0170	0.79	-2.602	0.850

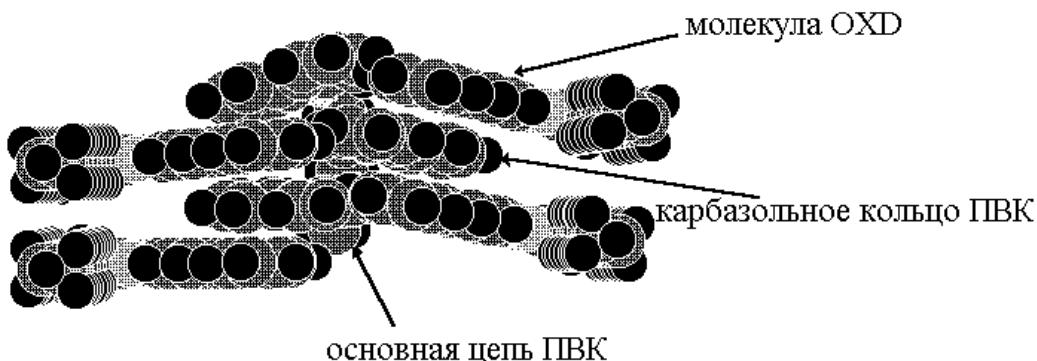


Рис.3. Вероятная модель упаковки элементарных звеньев ПВК и молекул ГБОД в смешанном монослое, вид перпендикулярно плоскости монослоя.

Таким образом, в ходе работы показано, что ПВК способен образовывать на поверхности водной субфазы устойчивые монослои, близкие к истинным, то есть практически все элементарные звенья находятся в контакте с субфазой. Установлено, что на специфику поведения макроцепей на поверхности водной субфазы во многом влияет баланс сил межмолекулярного взаимодействия макромолекул друг с другом и с водной поверхностью. Показано, что различия в поведении монослоев ПММА и ПВК с люминофором определяются характером взаимодействия компонентов. ПММА и ГБОД имеют различную химическую природу. Это ведет к преобладанию сил отталкивания в монослое, что понижает его термодинамическую устойчивость. Карбазольные фрагменты ПВК и хромофоры ГБОД имеют подобную структуру, что приводит к преобладанию взаимодействий, стабилизирующих моносвой.

Литература

1. Арсланов В.В. Успехи химии. 1994. Т.63. Вып.1. С.3-43.
2. Singer S.J. J. Chem. Phys. 1948. V.16. P.872-876.
3. Motomura K., Matuura R. J. Colloid. Sci. 1963. V.18. P.52-64.
4. Frish H.L., Simha. R. J. Chem. Phys. 1957. V.27. P.702-706.
5. Davies J.T. J. Colloid. Sci. 1954. V.9. Suppl. 1,9.
6. Davies J.T., Llopis J. Proc. Roy. Soc. (London). 1955. V.A227. P.537-542.
7. Gabrielli G., Puggelli M., Faccioli R. J. Colloid Interface Sci. 1971. V.37. P.213-218.
8. Gabrielli G., Puggelli M., Faccioli R. J. Colloid Interface Sci. 1972. V.41. P.63-70.
9. Huggins M.L. Macromol. Chem. 1965. V.87. P.119-138.
10. Huggins M.L. J. Polymer Sci. 1964. V.4. P.445-452.
11. Gabrielli G., Maddii A.J. Colloid Interface Sci. 1978. V.64. P.19-27.
12. Ибраев Н.Х., Сатыбалдина Д.Ж., Куприянов Н.К., Алексеева В.И., Маринина Л.Е., Саввина Л.П. Оптика и спектроскопия. 1999. Т.86. №3. С.438-442.
13. Ибраев Н.Х., Жунусбеков А.М., Сатыбалдина Д.Ж. Оптика и спектроскопия. 1999. Т.87. №2. С.319-322.
14. Dutta A.K. J. Phys. Chem. B. 1997. V.101. P.569-575.
15. Voronkina N.I., Vodolazhskii K.B., Tolmachov O.V. «Luminescence of oxadiazole derivatives in poly(methylmethacrylate) Langmuir-Blodgett matrix». Proc. Of the Third International Conference on Excitonic processes in condensed matter. 1998. V.98-24. P.164-169.
16. Voronkina N.I., Vodolazhskii K.B., Tolmachev A.V., Krasovitskii B.M., Popova N.A., Lisova I.V. Functional Materials. 1999. V.6. P.121-125.
17. Labauff A., Zack J.R. J. Colloid Interface Sci. 1971. V.35. P.569-583.
18. Gabrielli G., Puggelli M., Ferroni E. J. Colloid Interface Sci. 1969. V.32. P.242-247.
19. Gabrielli G., Puggelli M., Ferroni E. J. Colloid Interface Sci. 1969. V.33. P.133-141.

Поступила в редакцию 15 мая 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). K.B.Vodolazhskii, N.I.Voronkina, A.V.Tolmachev. The influence of 2-heptadecyl-5-(p-biphenylyl)-1,3,4-oxadiazole on PMMA and PVCa monolayers state parameters.

Parameters for PMMA and PVCa Langmuir monolayers of state equations were calculated on the base of experimental measured π - A isotherms. The influence of 5 mol% of low molecular 2-heptadecyl-5-(p-biphenylyl)-1,3,4-oxadiazole (HBOD) was investigated. It is shown, that doping of PMMA monolayer by HBOD leads to its expanding due to repulsion between chemically incompatible chromophore groups and macrochains. It leads to reducing the thermodynamical stability. In the case of PVCa and HBOD the stabilization of the mixed monolayers takes place. It is seen from free surface energy reduction.