

УДК 544.64

ЛЕНГМЮРІВСЬКІ ПЛІВКИ КОМПОЗИЦІЙ ПОЛІАМІНОАРЕНІВ ТА КОПОЛІМЕРУ СТИРЕНУ З МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ

І. Опайнич, О. Аксіментьєва, Ю. Горбенко, В. Дутка, Л. Кіт, У. Рій

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
бул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: opaynych@galca.ua, aksimen@ukr.net*

Досліджено лєнгмюрівські плівки композицій бінарних систем на основі поліаніліну або поліортотолуїдину і кополімеру стирену з малеїновим ангідридом. Мономолекулярні плівки Ленгмюра отримано на водній поверхні нанесенням як з індивідуальних, так і змішаних розчинів полімерів у тетрагідрофурані. На підставі ізотерм поверхневого тиску визначено залежність ефективної площі мономерної ланки $S_{\text{еф}}$ від складу бінарної суміші. Простежено збільшення та зменшення $S_{\text{еф}}$ порівняно із сумарними значеннями площ окремих компонентів. Така поведінка лєнгмюрівських плівок може бути зумовлена конформаційними змінами, яких зазнають макромолекули в бінарних моношарах.

Ключові слова: плівки Ленгмюра, поліанілін, поліортотолуїдин, кополімер стирену з малеїновим ангідридом, поверхневий тиск.

Формування упорядкованих наноплівок функціональних полімерів на поверхнях різної природи є в основі створення сучасних біосенсорів, оптичних елементів, пристроїв спінтроники та наноелектроніки [1–3]. Одним із методів, який широко застосовують у нанотехнологіях, є одержання мономолекулярних плівок Ленгмюра [4]. Цей метод відкриває можливість керувати структурою матеріалів, упорядковувати й орієнтувати молекули в моношарах, забезпечуючи максимальну ефективність роботи відповідних пристроїв, зокрема, біосенсорів [1].

Одержання лєнгмюрівських плівок пов'язане з формуванням моношарів поверхнево-активних речовин (ПАР) на міжфазовій межі рідина–повітря в разі розтікання краплі розчину по поверхні води. У цьому разі моношари утворюють не тільки низькомолекулярні, а й високомолекулярні сполуки амфіфільної природи [1–5], які вивчають ще з 40-х років ХХ ст [5].

Класичним методом отримання лєнгмюрівських плівок є використання спеціальної кювети з бар'єром, який слугує для регулювання поверхневого тиску зміною площі, вкритої ПАР [4]. За низького тиску молекули перебувають у стані "двовірний газ". Підвищення тиску завдяки зміщенню бар'єра приводить до утворення впорядкованих моношарів конденсованого рідкого та твердого стану. Сформований моношар переносять на тверду підкладку за визначеного поверхневого тиску різними способами. Крім технології Ленгмюра–Блоджетт [1–3], для іммобілізації речовин, зокрема білків, на гідрофобних субстратах часто застосовують метод Ленгмюра–Шеффера [6].

Цікавими і порівняно маловивченими сьогодні є умови формування і властивості моношарів електропровідних полімерів, зокрема поліаміноаренів [6–8], які в разі перенесення на тверді субстрати мають практичне застосування в різних галузях сенсорики та органічної електроніки. Особливий науковий інтерес становлять дослідження поверхневих плівок на основі бінарних систем електропровідних полімерів і непровідних матриць [1, 2, 9]. Важливість цих досліджень зумовлена тим, що впровадження спряжених полімерів у матриці високомолекулярних сполук (полівінілового спирту, поліметилметакрилату та інших полімерів) дає змогу отримувати гнучкі полімерні плівки з цікавими електричними та сенсорними властивостями [10, 11]. Нещодавно ми довели перспективність застосування кополімеру стирену з малеїновим ангідридом у композитах з поліаміноаренами [12, 13], однак ця система потребує детальнішого вивчення.

Ми вивчали умови формування і властивості поверхневих плівок на основі діелектричної полімерної матриці – кополімеру стирену з малеїновим ангідридом (СтМА), та спряжених поліаміноаренів – поліаніліну (ПАНі) та поліортотолуїдину (ПоТІ).

Кополімер СтМА синтезовано традиційним методом радикальної кополімеризації еквімолярної суміші стирену і малеїнового ангідриду в розчині бензену під час нагрівання, як ініціатор використано пероксид бензоїлу [12,14]. Молекулярна маса СтМА, визначена віскозиметрично згідно з [14], становила $5,6 \times 10^4$. Поліаміноарени ПАНі і ПоТІ отримані в формі емеральдинової основи відомим методом окиснювальної полімеризації аніліну або *o*-толуїдину та нейтралізації отриманого продукту згідно з [6]. Для отримання лєнґмюрівських плівок індивідуальних полімерів та їхніх сумішей як розчинник обрано леткий тетрагідрофуран (ТГФ), у якому розчиняється не тільки СтМА, а й основні форми поліаміноаренів.

Для вимірювання поверхневого тиску мономолекулярних плівок використано вертикальну вагу, основою роботи якої є принцип дії поверхневої ваги Лєнґмюра [8, 9, 15]. Швидкість стиснення моношару становила 0,07 м/хв.

Мономолекулярні плівки на поверхні води отримували з індивідуальних і змішаних розчинів полімерів у ТГФ за температури $293 \pm 0,5$ К. Для розрахунків використовували кількість речовини, що міститься в одній краплі розчину, який наносять на поверхню води. Вихідні концентрації полімерів (на 100 мл розчину) становили, г: для СтМА – 0,21, для ПАНі – 0,02, для ПоТІ – 0,06. Кількість речовини в моношарі – $0,0269 \times 10^{-2}$ (СтМА), $0,0026 \times 10^{-2}$ (ПАНі) та $0,0090 \times 10^{-2}$ (ПоТІ).

На рис. 1, 2 показано ізотерми поверхневого тиску індивідуальних полімерів та сумішей досліджуваних речовин різного співвідношення, сформованих з розчинів у ТГФ.

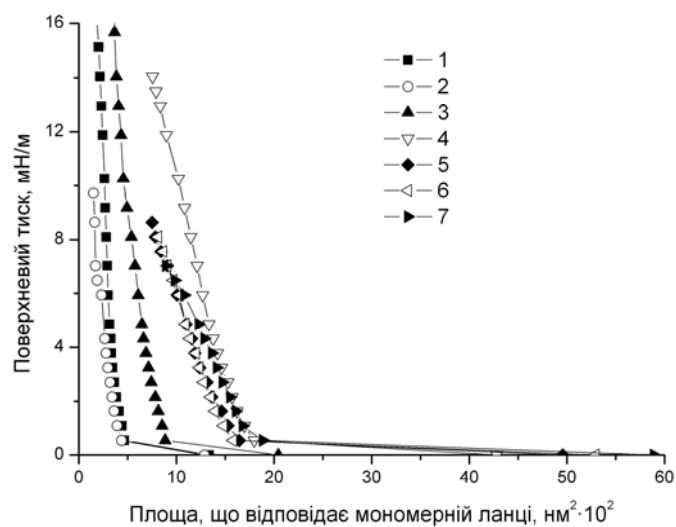


Рис. 1. Ізотерми поверхневого тиску сумішей СтМА–ПАНі різних співвідношень, нанесених з розчинів у тетрагідрофурани. Відносний вміст стиромалю в суміші полімерів СтМА–ПАНі, %: 1 – 100, 2 – 99,5; 3 – 91,2; 4 – 53,5; 5 – 35,3; 6 – 24,5; 7 – 0.

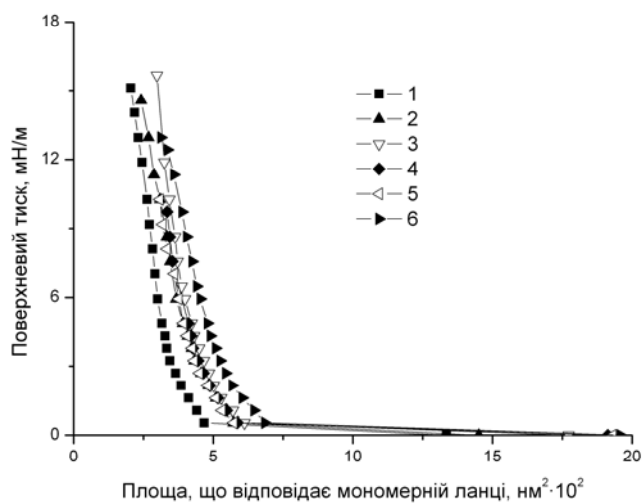


Рис. 2. Ізотерми поверхневого тиску сумішей СтМА–ПоПі різних співвідношень, нанесених з розчинів у тетрагідрофурани. Відносний вміст стиромалю в суміші полімерів СтМА–ПоПі, %: 1 – 100; 2 – 98,1; 3 – 89,2; 4 – 47,8; 5 – 12,7; 6 – 0.

Кополімер СтМА має помітну поверхневу активність завдяки наявності в його структурі функціональних груп малеїнового ангідриду [14]. Згідно з отриманими результатами, молекули СтМА утворюють досить стабільний моношар. Площа, що припадає на одну елементарну ланку СтМА, становить $4,15 \text{ \AA}^2$. Це дає підстави припустити, що молекули стиромалу в отриманому моношарі орієнтовані майже вертикально. Очевидно, під час стиснення моношару СтМА внаслідок особливостей розміщення мономерних ланок у поверхневому шарі й наявності когезійних сил між ними можливе утворення складчастої структури моношару. Формування таких структур виявлене методом атомно-силової мікроскопії для плівок кополімеру стирену з бутилакрилатом [3]. У цьому разі відбувається витіснення ланок з поверхні, що й призводить до їхньої вертикальної орієнтації відносно поверхні води. Також, молекула СтМА містить фенільну групу, наявність якої негативно впливає на розтікання поверхневої плівки.

Ізотерми поверхневого тиску моношарів спряжених поліаміноаренів, сформовані з індивідуальних розчинів ПАНі і ПоТІ у ТГФ, дають змогу визначити площу, яка припадає на мономерну ланку для ПАНі $S = 22 \text{ \AA}^2$, що добре узгоджується з літературними даними [6, 9]. Оскільки площа перерізу молекули аніліну на межі вода–повітря становить 20 \AA^2 [6], то можна припустити, що молекула ПАНі розташована в моношарі паралельно до поверхні, на відміну від молекули ПоТІ ($S = 8 \text{ \AA}^2$), орієнтованої, імовірно, перпендикулярно чи під кутом до поверхні.

Як бачимо з рис. 1, 2 характер ізотерм поверхневого тиску значно залежить від співвідношення полімерів у розчині. Цей факт може бути пов'язаний з характером взаємодії полімерів різної природи в моношарі. Взаємодія між компонентами приводить до відхилення значень площ, що відповідають мономерним ланкам у змішаних моношарах $S_{\text{еф}}$ від адитивності S_A . Такі відхилення пов'язують з сумісністю полімерів у двовимірному стані [1, 9, 15], під якою розуміють характер впливу компонентів на упаковку макромолекул. Несумісність, як і сумісність, полімерів впливає на структурно-механічні, електричні, оптичні властивості моношарових плівок [16].

На підставі ізотерм поверхневого тиску визначено залежності площі мономерної ланки $S_{\text{еф}}$ від складу бінарної суміші за певних значень поверхневого тиску F . Екстрапольовані на нульове значення F площі та їхнє відхилення від адитивного значення, наведені в табл. 1, 2.

Таблиця 1

Значення площ у розрахунку на мономерну ланку для моношарів бінарних сумішей СтМА–ПАНі

Вміст СтМА, %	Площа, що відповідає мономерній ланці, Å^2		
	$S_{\text{еф}}$	S_A	ΔS
100	4,15	4,15	0
98,3	4,75	4,45	-0,30
91,2	8,5	5,72	-2,78
77,5	10,2	8,17	-2,03
64,5	12,5	10,49	-2,01
53,5	16,25	12,45	-3,80
35,3	14	15,69	1,69
24,5	15,5	17,63	2,13
9,5	16	20,3	4,30
0	22	22	0

Таблиця 2

Значення площ у розрахунку на мономерну ланку для моношарів
бінарних сумішей СтМА–ПоТІ

Вміст СтМА, %	Площа, що відповідає мономерній ланці, Å ²		
	$S_{\text{еф}}$	$S_{\text{А}}$	ΔS
100	4,15	4,15	0
94	4	4,38	0,38
89,2	4,5	4,56	0,06
73,5	6,25	5,17	-1,08
47,8	4,9	6,16	1,26
32,8	5,1	6,74	1,64
23,5	5,25	7,10	1,85
17,2	5	7,33	2,33
12,7	5	7,51	2,51
7,9	5	7,70	2,70
0	8	8	0

Як бачимо з даних, наведених у табл. 1, 2 залежно від співвідношення компонентів у бінарній суміші простежується як збільшення, так і зменшення S порівняно із сумарними значеннями площ, що відповідають окремим компонентам. А саме: за вмісту ПАНі в матриці СтМА (до 46,5 %) простежується зменшення $S_{\text{еф}}$, тоді як за більшого вмісту фіксують її збільшення порівняно з сумарним значенням площ окремих компонентів $S_{\text{А}}$. Для моношарів СтМА–ПОТі зареєстровано переважно збільшення $S_{\text{еф}}$, у цьому разі позитивне відхилення зростає з концентрацією електропровідного полімеру в моношарі. Імовірно, збільшення $S_{\text{еф}}$ пов'язане з відштовхуванням макромолекулярних клубків [16], а його зменшення свідчить про наявність атракційної взаємодії [17]. Молекули поліаміноарену містять у структурі аміногрупи, що зумовлює можливість їхньої взаємодії з кислотними групами малеїнового ангідриду, який входить до складу СтМА. Це приводить до суттєвого обмеження конформаційної рухливості макромолекул і, відповідно, зменшення площі молекули в моношарі [3, 17].

Отже, дослідження ленгмюрівських плівок полімерних сумішей може бути інформативним у разі вибору умов одержання композиційних шарів електропровідних полімерів з діелектричними полімерними матрицями. Імовірно, формування упорядкованих моношарів з бінарних сумішей полімерів можливе за співвідношень компонентів, яким відповідають від'ємні відхилення площ від адитивності.

1. Арсланов В. В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра–Блоджетт. Политиофены // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 10. С. 963–980.
2. Bezkravnaya O. N., Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A. et al. Polymeric Langmuir-Blodgett films containing xanthene dyes // Russian J. of Applied Chemistry. 2008. Т. 81. N 4. С. 696–703.
3. Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е., Марчик Н. А. Пленки Ленгмюра–Блоджетт амфифильных полимеров // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии–2008: Сб. докл. III Междунар. семинара / 8–10 октября 2008. Минск, 2008. С. 43–46.

4. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
5. *Crisp D. J.* Surface films of polymers. Part I. Films of the fluid type // *J. Colloid. Sci.* 1946. Vol. 1. P. 49–70.
6. *Ram M. K., Manuela Adami M., Marco Sartore M.* et al. Comparative studies on Langmuir–Schaefer films of polyanilines // *Synthetic Metals.* 1999. Vol. 100. P. 249–259.
7. *Congales D., Bulhoes L. O. S., Mello S. V.* et al. Electroactivity in poly(o-alkoxyaniline) Langmuir–Blodgett films // *Thin Solid Films.* 1994. Vol. 243. P. 544–546.
8. *Ораунич І., Українети А., Аксіментьєва О.* Langmuir Films of Poly (o-toluidine) at the Water–Air Interface // *Adsorption Sci. and Tech.* 2007. Vol. 25. N 1. P. 15–21.
9. *Опайнич І., Аксіментьєва О., Українець А., Кузьмич Т.* Дослідження поверхневих плівок полімерних композицій на основі поліметил-метакрилату та поліаніліну на межі вода-повітря // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2012. Вип. 53. С. 321–325.
10. *Аксіментьєва О. І., Конопельник О. І., Ціж Б. Р.* та ін. Гнучкі елементи оптичних сенсорів на основі спряжених полімерних систем // *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології.* 2011. Т. 2 (8). № 2. С. 34–39.
11. *Аксіментьєва О., Конопельник О., Ораунич І.* et al. Interaction of components and conductivity in polyaniline-polymethylmethacrylate nanocomposites // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010. Vol. 23. P. 30–34.
12. *Рій У., Дутка В., Аксіментьєва О.* Синтез і електричні властивості композитів стиромалю з поліортотолуїдином // *Міжнар. наук. конф. мол. учених з хімії і технології полімерів: 24–26 листопада 2011.* Львів, 2011. С. 14–15.
13. *Рій У., Горбенко Ю., Опря В.* та ін. Темплатний синтез і властивості струмопровідних композитів поліаміноаренів у матрицях стиромалю // *Хімічні каразінські читання-2012: IV Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів.* 23–26 квітня 2012. Харків, 2012. С. 310–311.
14. *Тюрин Т. Г., Зайцева В. В., Булавин А. В., Гайнулина М. Р.* Синтез і етерифікація сополімерів стирола с малеиновим ангідридом // *Вопросы химии и химической технологии.* 2008. № 2. С. 78–81.
15. *Опайнич І. Е.* Исследование формирования и структуры тонких полиакрилатных пленок. дисс.... канд. хим. наук. Львов, 1983.
16. *Липатов Ю. С.* Межфазные явления в полимерах. Киев.: Наук. думка, 1980.
17. *Зайцев С. Ю., Дзехцер С. В., Зубов В. П.* Полимерные монослои с иммобилизированным бактериородопсином // *Биоорган. химия.* 1988. Т. 14. № 6. С. 850–852.

THE LANGMUIR FILMS OF COMPOSITES OF POLYAMINOARENES WITH STYRENE – MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER

I. Opaynych, O. Aksimentyeva, Yu. Horbenko, V. Dutka, L. Kit, U. Riiy

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine,
e-mail: opaynych@galca.ua, aksimen@ukr.net*

Formation of monomolecular Langmuir films is one of methods that widely used in nanotechnology. Study of Langmuir films of polymer mixtures can be informative when choosing the conditions to obtaining of composite layers of conducting polymers with dielectric polymer matrix. In the present work is studied the Langmuir films of composites based on binary systems: polyaniline or polyorthotoluidine – styrene-maleic anhydride copolymer (StMA).

To measure the surface pressure of monomolecular films was used a vertical balance, the operation of which is based on the principle of Langmuir balance action. Monolayer compression speed was 0.07 m/min. Monomolecular Langmuir films on the water surface were obtained by the application of both the individual and mixed polymer solutions in tetrahydrofuran. Based on surface pressure isotherms it was defined the dependence of effective monomer unit area (S_{ef}) on the composition of the binary mixture. There is observed both an increase and decrease in S_{ef} as compared to the total value of monomer areas of separate components. This behaviour of Langmuir monolayers may be due to conformational changes experienced by the macromolecule in binary monolayers. The presence of amino groups in the structure of polyaminoarenes leads to the possibility of interaction with the acidic groups of maleic anhydride, which is included in StMA. This leads to a significant restriction of conformational mobility of macromolecules and, therefore, reducing the area of the molecule in the monolayer.

Key words: Langmuir films, polyaniline, polyorthotoluidine, styrene-maleic anhydride copolymer, surface pressure.

ЛЕНГМЮРОВСКИЕ ПЛЕНКИ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИАМИНОАРЕНОВ И СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

І. Опайнич, Е. Аксiментьєва, Ю. Горбенко, В. Дутка, Л. Кит, У. Рий

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: opaynych@galca.ua, aksimen@ukr.net*

Исследовано лeнгмюрoвские пленки композитов бинарных систем полианилина или полиортотолуидина и сополимера стирoла с малeиновым ангидридом. Мономолекулярные пленки Лeнгмюра получeно на водной поверхности путем их нанесения как из индивидуальных, так и смешанных растворов полимеров в тетрагидрофуране. Исходя из изотерм поверхностного давления определeно зависимость эффективной площади мономерного звена $S_{эф}$ от состава бинарной смеси. Наблюдается как увеличение, так и уменьшение значения $S_{эф}$ по сравнению с суммарными значениями площадей отдельных

компонентов. Такое поведение ленгмюровских пленок может быть обусловлено конформационными изменениями, которым подвергаются макромолекулы в бинарных монослоях.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра, полианилин, полиортотолуидин, сополимер стирола с малеиновым ангидридом, поверхностное давление.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2013
Прийнята до друку 19.12.2013