

УДК 544.64

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ПЛІВОК ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ ТА ПОЛІАНІЛІНУ НА МЕЖІ ВОДА–ПОВІТРЯ

**І. Опайнич, О. Аксіментьєва, А. Українець, Т. Кузьмич**

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

Досліджено мономолекулярні плівки сумішей поліметилметакрилату і поліаніліну на межі вода–повітря. На підставі ізотерм поверхневого тиску мономолекулярних плівок побудовано діаграми залежності площі мономерної ланки від складу бінарної суміші. Доведено, що на діаграмах залежності площ, які відповідають усередненій величині мономерної ланки  $S$  від складу суміші за сталого поверхневого тиску  $F$  спостерігають як збільшення, так і зменшення  $S$  порівняно із сумарними значеннями площ. Така поведінка моношарів може бути зумовлена конформаційними змінами, яких зазнають макромолекули в бінарних моношарах. Імовірно, збільшення  $S$  пов'язане з несумісністю компонентів у системі, а його зменшення свідчить про їхню сумісність.

*Ключові слова:* поверхневі плівки, моношар, поліметилметакрилат, поліанілін, поверхневий тиск.

Композиційні плівки на основі електропровідних полімерів і діелектричних полімерних матриць є перспективними матеріалами молекулярної електроніки, а саме – гнучких невідоміювальних дисплеїв, сенсорів та ін. [1].

Розчини більшості високомолекулярних сполук у разі нанесення на водну поверхню здатні розтікатися в тонкі плівки. Поверхневі властивості моношарів полімерів мають низку особливостей, зумовлених специфікою будови макромолекул. Більшість досліджуваних полімерів складається з молекул, що містять ланки, у яких чергуються полярні та неполярні групи. Такі дифільні сполуки є поверхнево-активними, а нанесення їх з розчинів на рідкі поверхні, зокрема, на водну поверхню, супроводжується розтіканням, у процесі якого випаровується розчинник та формується мономолекулярний шар. Для утворення моношару необхідно, щоб полярні групи, які містяться в макромолекулах, орієнтувалися в бік водного шару та фіксувалися в ньому. Розчинність таких молекул у водній фазі повинна бути незначною [2].

Є аналогія в поведінці шарів, адсорбованих на поверхні твердих адсорбентів, і нерозчинних моношарів утворених високомолекулярними речовинами на поверхні води. Це дає змогу успішно застосовувати результати досліджень мономолекулярних шарів на поверхні поділу фаз для аналізу адсорбційних явищ. Вивчення мономолекулярних шарів полімерів на між фазовій поверхні допомагає оцінити фазові переходи в полімерах, які можуть виникати в разі стиснення мономолекулярного шару. Одночасно з цим з'являється можливість визначити вплив будови мономерної ланки ланцюга, природи функціональних груп і гнучкості макромолекул на структуру мономолекулярного шару. Дослідження мономолекулярних плівок електропровідних полімерів на межі фаз дає змогу оптимізувати умови отримання функціональних шарів на оптично прозорих субстратах, оцінити фазові переходи в полімерах, які можуть бути в разі формування поверхневих плівок.

Електропровідні поліамінорени, зокрема поліанілін та його похідні, виявляють цікаві оптичні й електричні властивості [3]. Ці полімери чутливі до дії газів, рН середовища, що й використовують для конструювання оптичних вікон, клапанів, сенсорів [4]. Дослідження поверхневого тиску полімерів на межі поділу фаз дає змогу визначити деякі закономірності, пов'язані, з процесами плівкоутворення та застосуванням полімерних покриттів.

Вивчення мономолекулярних плівок можна використати в ході формування упорядкованих полімерних шарів нанометрової товщини на поверхнях різної природи, зокрема, на основі бінарної системи поліанілін (ПАН)–поліметилметакрилат (ПММА). Наша мета – визначення конфірмаційних змін у мономолекулярних плівках на межі фаз вода–повітря бінарних сумішей поліаніліну та поліметилметакрилату.

Для вимірювання поверхневого тиску мономолекулярних плівок використано вертикальну вагу, в основі роботи якої є принцип дії поверхневої ваги Ленгмюра [5]. Мономолекулярні плівки на поверхні води отримували як з індивідуальних, так і зі змішаних розчинів полімерів у тетрагідрофурані та хлороформі.

На рис. 1 і 2 показано ізотерми поверхневого тиску сумішей полімерів поліанілін–поліметилметакрилат різного співвідношення для моношарів, отриманих з розчинів полімерів у тетрагідрофурані та хлороформі.

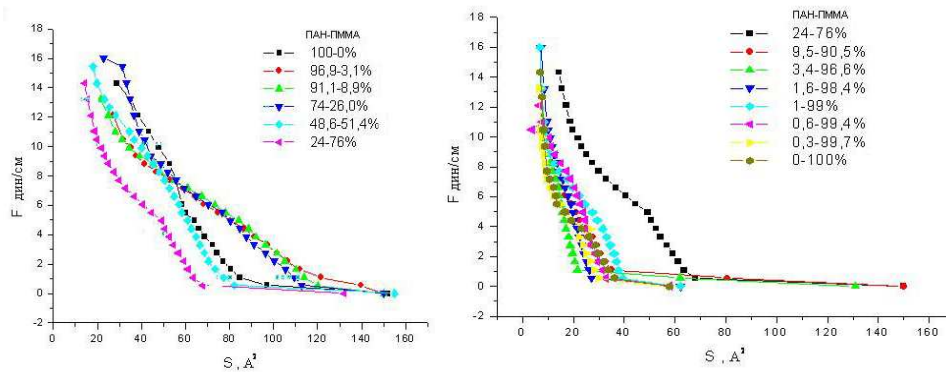


Рис. 1. Ізотерми поверхневого тиску моношарів сумішей ПАН–ПММА різних співвідношень, нанесених з розчинів у тетрагідрофурані

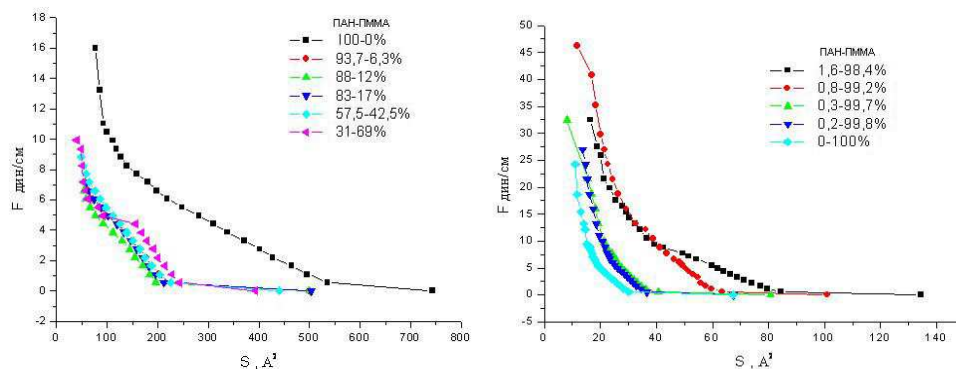


Рис. 2. Ізотерми поверхневого тиску моношарів сумішей ПАН–ПММА різних співвідношень, нанесених з розчинів у хлороформі

Дослідження поверхневих властивостей мономолекулярних шарів сумішей полімерів становить особливу цікавість. По-перше, у цьому випадку можливі зміни в структурі мономолекулярних шарів, зумовлені взаємним впливом компонентів на упаковку макромолекул. По-друге, у більшості випадків у разі змішування розчинів різних полімерів в однаковому розчиннику система з часом розшаровується. Це явище називають несумісністю. Несумісність, як і сумісність полімерів, зазвичай, впливає на структурно-механічні, електричні, оптичні властивості моношарових плівок. Як показано на рис. 1 і 2, характер ізотерм поверхневого тиску значно залежить від співвідношення полімерів у розчині.

На підставі ізотерм поверхневого тиску мономолекулярних плівок, нанесених із розчинів у хлороформі та тетрагідрофурані, побудовано діаграми залежності площі мономерної ланки за різних поверхневих тисків від складу бінарної суміші ПАН–ПММА (рис. 3, 4). У цьому разі з'ясовано, що на діаграмах залежності площ, які відповідають усередненому значенню мономерної ланки  $S$ , від складу суміші спостерігають

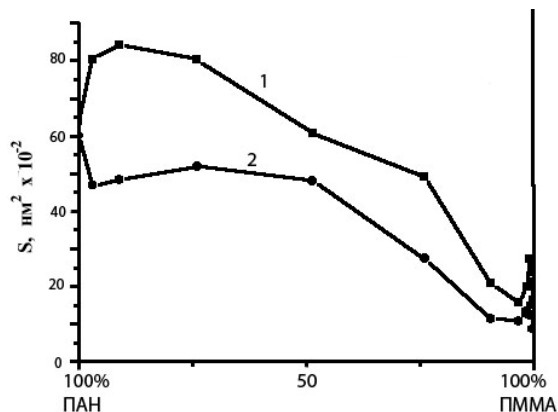


Рис. 3. Діаграми узагальнених площ мономерної ланки за різного поверхневого тиску  $F$  від складу суміші полімерів для системи ПАН–ПММА. Розчинник – тетрагідрофуран; 1 –  $F = 4,9$  мН/м, 2 –  $F = 8,2$  мН/м

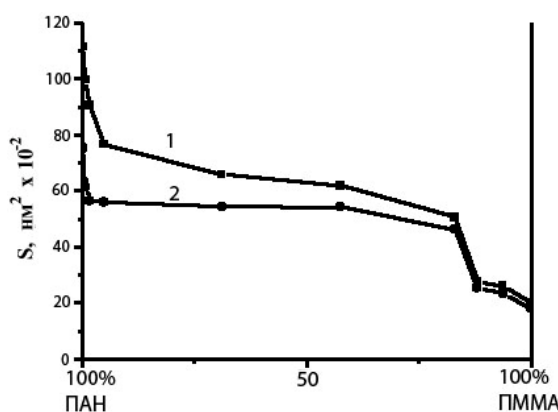


Рис. 4. Діаграми узагальнених площ пономерної ланки за різного поверхневого тиску від складу суміші полімерів для системи ПАН–ПММА. Розчинник – хлороформ. 1 –  $F = 4,9$  мН/м, 2 –  $F = 6,6$  мН/м

як збільшення, так і зменшення  $S$  порівняно із сумарними значеннями площ. А саме, під час дослідження поверхневих плівок, нанесених з розчинів у тетрагідрофурані за вмісту ПММА близько 3,0–9,0 %, у матриці ПАН відбувається збільшення  $S$ , тоді як за вмісту ПАН 0,5–4,0 % спостерігають зменшення  $S$ . У випадку формування моношарів, нанесених з розчину у хлороформі за вмісту ПММА до 6,3 %, є зменшення  $S$ , однак за вмісту в бінарній суміші ПАН до 10 % простежено збільшення  $S$ . Така поведінка моношарів може бути зумовлена конформаційними змінами, яких зазнають макромолекули в бінарних моношарах. Імовірно, збільшення  $S$  пов'язане з несумісністю компонентів у системі, а його зменшення свідчить про сумісність компонентів. Зазначимо, що на збільшення чи зменшення  $S$  за малого вмісту ПММА та ПАН в бінарних сумішах досліджуваних полімерів впливає природа розчинника з якого формуються мономолекулярні плівки, що, можливо, пов'язане зі спорідненням розчинника з водною поверхнею.

Результати, отримані в ході дослідження мономолекулярних плівок поліаміноаренів та їхніх сумішей з іншими полімерними матрицями, можна використати для формування упорядкованих полімерних плівок нанометрової товщини на поверхнях різної природи, зокрема, на поверхні рідини та на поверхні твердого тіла.

1. *Saxena V., Malhotra B.D.* Prospects of conducting polymers in molecular electronics // *Current Applied Physics*. 2003. N 3. P. 293–305.
2. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984.
3. *Heeger A.J.* Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // *Synth. Metals*. 2002. Vol. 123. P. 23–42.
4. *Aksimentyeva O., Konopelnyk O., Bolesta I. et al.* Charge transport in electrically responsive polymer layers // *J. Physics: Conference Series*. 2007. Vol. 93. P. 012042–012048.
5. *Opaynych I., Ukrainets A., Aksimentyeva O.* Langmuir Films of Poly (o-toluidine) at the Water-Air Interface // *Adsorp. Sci. Technol.* 2007. Vol. 25. N 1. P. 15–21.

## INVESTIGATION OF THE SURFACE FILMS BASED ON POLYMER COMPOSITIONS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AND POLYANILINE AT THE WATER–AIR INTERFACE

I. Opaynych, O. Aksimentyeva, A. Ukrainets, T. Kuzmych

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

In paper investigated the mono molecular films of polymethyl-methacrylate and polyaniline mixtures on the water – air interface. Based on surface pressure isotherms of mono molecular films it is plotted the diagrams of monomer link area dependence on composition of binary mixture. It shown that on the diagrams of average areas of monomer link ( $S_0$ ) is observed both increasing and decreasing of  $S_0$  value as compared with summarized values. Such behavior of monolayers may be caused by conformation changes of macromolecules in binary monolayers. Probably, increasing of  $S_0$  is connected with in consolidation of components in the system, while it decreasing is evidence to their consolidation.

*Key words:* surface films, monolayer, polymethyl methacrylate, polyaniline, surface pressure.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
И ПОИАНИЛИНА НА ГРАНИЦЕ ВОДА–ВОЗДУХ**

**И. Опайнич, Е. Аксидентьєва, А. Украинец, Т. Кузьмич**

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

Исследовано мономолекулярные пленки смесей полиметилмета-крилата и полианилина на границе вода–воздух. На основании изотерм поверхностного давления мономолекулярных пленок построено диаграммы зависимости площади мономерного звена от состава бинарной смеси. Показано, что на диаграммах зависимости площадей, соответствующих усредненной величине площади мономерного звена ( $S_0$ ), от состава смеси наблюдается как увеличение, так и уменьшение  $S_0$  по сравнению с суммарными значениями площадей. Такое поведение монослоев может быть обусловлено конформационными изменениями, которым подвергаются макромолекулы в бинарных монослоях. Возможно, увеличение  $S_0$  связано с несовместимостью компонентов в системе, тогда как его уменьшение свидетельствует об их совместимости.

*Ключевые слова:* поверхностные пленки, монослой, полиметил-метакрилат, полианилин, поверхностное давление.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011