

УДК 541(49+64)

## ЛБ-ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 1993 г. Н. Д. Степина\*\*, Р. В. Тальрозе\*, Т. Л. Лебедева\*, Л. Г. Янусова\*\*,  
В. С. Безбородов\*\*\*, Ю. М. Львов\*\*, Н. А. Платэ\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

\*\* Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
117333 Москва, Ленинский пр., 59

\*\*\* Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем  
Белорусского государственного университета  
220064 Минск, ул. Курчатова, 7

Поступила в редакцию 10.07.92 г.

Получены ЛБ-пленки на основе амфиfila  $\beta$ -N-диметиламино-4-додецилоксипропиофенона (ДАДПФ). Показано, что основным условием формирования таких пленок является комплексование ДАДПФ, нанесенного из раствора в хлороформе (1 мг/мл), полиакриловой кислотой, растворенной в субфазе в концентрации  $10^{-2}$  -  $10^{-5}$  моль/л. Монослои поликомплекса переносили на гидрофобную кремниевую подложку методом Ленгмиюра-Блодже при поверхностном давлении  $\pi = 28$  мН/м. Установлено, что увеличение концентрации полиакриловой кислоты в субфазе способствует увеличению площади, приходящейся на молекулу ДАДПФ в монослое, и понижению давления коллапса. Основным структурным элементом ЛБ-пленок является бислой, образованный молекулами химически связанных аминов, которые располагаются преимущественно нормально к плоскости слоя.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследования ЛБ-пленок получили широкое развитие для моделирования на их основе процессов мембранных разделений, систем оптической записи информации, материалов для оптической и молекулярной электроники. Наиболее важным условием практического применения таких пленок является их структурная, термическая и механическая стабильность. Одним из возможных способов стабилизации может быть создание композиционной пленки типа полимер-амфи菲尔, в которой полимер играл бы роль несущего каркаса, способного обеспечить требуемые структурные и механические характеристики для ЛБ-слоев на основе дифильных молекул [1 - 3].

Цель настоящей работы – исследование возможности получения ЛБ-пленок на основе водорастворимого полимера полиакриловой кислоты и амфиfila  $\beta$ -N-диметиламино-4-додецилоксипропиофенона (ДАДПФ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки получали на установке Langmuir-Trough 4 фирмы "Joyce Loeb". В субфазе присутствовал водорастворимый полимер-полиакриловая кислота (ПАК) с  $M = 1.0 \times 10^5$ . Концентрацию ПАК варьировали в интервале  $0.76 \times 10^{-2}$  -  $0.76 \times 10^{-5}$  моль/л.

ДАДПФ получали щелочной обработкой его гидрохлорида, синтезированного с выходом 60-70% по реакции 4-додецилоксицетофенона с параформом и гидрохлоридом диметиламина в кипящем изопропиловом спирте в присутствии катализитических количеств концентрированной серной кислоты. Идентификацию вещества после синтеза проводили методом ИК- и ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

ДАДПФ наносили на субфазу из раствора в хлороформе с концентрацией 1 мг/мл. Скорость поджатия монослоя на субфазе составляла 0.01 м<sup>2</sup>/мин. Монослои переносили методом вертикального лифта при поверхностном давлении  $\pi = 28$  мН/м на гидрофобную кремниевую подложку (скорость лифта 5 мм/мин). Гидрофобизацию кремниевой подложки проводили 5%-ным раствором диметилдихлорсилана в гексане. Малоугловое рентгеновское исследование осуществляли на дифрактометре с позиционно-чувствительным детектором Амур-К (рентгеновская трубка БСВ-22 с медным анодом и никелевым фильтром, с напряжением на трубке 30 кВ) с угловым разрешением детектора 0.02°.

ИК-фурье-спектры ЛБ-пленок снимали на спектрометре IFS-113v ("Bruker") с использованием приставки ATR-(“Bruker”) в режиме однократного отражения (45°).

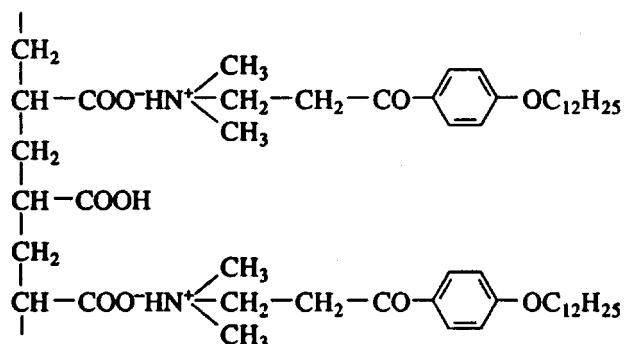
Аналогично получали ИК-фурье-спектры исходных амина и ПАК, образцы которых готовили

выпариванием соответствующих растворов на кремниевых пластинах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены  $\pi$ - $A$ -изотермы (зависимости площади на молекулу в монослое от поверхностного давления), полученные для ДАДПФ на чистой воде (кривая 1) и на водных растворах ПАК различной концентрации (кривые 1', 2 - 5), а в табл. 1 приведены основные характеристики сформированных монослоев, рассчитанные из  $\pi$ - $A$ -изотерм.

Монослои ДАДПФ, образованные на поверхности чистой воды, не удавалось перенести на подложку и сформировать на их основе ЛБ-пленки. В то же время присутствие ПАК обеспечивает стабильность таких пленок. Следует отметить, что введение ПАК в субфазу способствует увеличению площади, приходящейся на молекулу ДАДПФ в монослое, и понижению давления коллапса. Эти результаты служат указанием на изменение структуры монослоя, что может быть связано с протеканием на границе раздела химической реакции с переносом протона от карбоксильной группы на третичный амин.



Факт образования такого комплекса следует из ИК-фурье-спектров, полученных для ЛБ-пленок и приведенных на рис. 2. Видно, что спектр ЛБ-пленки существенно отличается от спектров исходных реагентов: появляется интенсивная полоса 2000 - 2500  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для группы  $R_3\text{NH}^+$ , связанной довольно сильно водородной связью, и полоса средней интенсивности 1603  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для  $-\text{COO}^-$ . Одновременно практически исчезают полосы 2800 и 2500 - 2700  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для исходных амина и ПАК соответственно. Однако если амин практически полностью вступает в реакцию, то для ПАК отсутствуют только ее димерная и ион-полимерная формы ( $\nu_{\text{C=O}} = 1712 \text{ cm}^{-1}$ ). При этом водород одиночных групп COOH связан слабыми H-связями ( $\nu_{\text{C=O}} = 1735 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ ) и, возможно, гидратирован, поскольку в спектре есть полосы, характерные для фазы жидкой воды (3500, 3540, 3400 и 1635  $\text{cm}^{-1}$ ). Это подтверждает, что полученные ЛБ-пленки действительно формируются в ре-

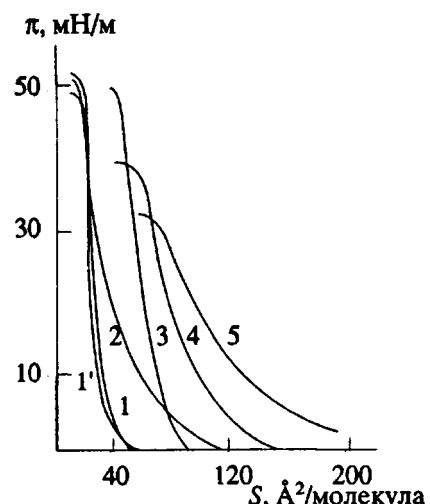


Рис. 1.  $\pi$ - $A$ -изотермы ДАДПФ, субфаза – водные растворы с различной концентрацией.  $[\text{ПАК}] = 0(1); 0.76 \times 10^{-5}(2); 0.76 \times 10^{-4}(3); 0.76 \times 10^{-3}(4); 0.76 \times 10^{-2}(5)$  и  $0.76 \times 10^{-2}$  моль/л при  $\text{pH} = 9.0(1')$ .

зультате комплексообразования между амином и ПАК.

Поскольку изменение структуры монослоя, приготовленного на субфазе, содержащей ПАК в условиях кислых и нейтральных pH, связано с образованием поликомплекса на границе раздела фаз, то очевидно, что в этом случае изменение pH субфазы должно влиять на процесс связывания.

На субфазе, содержащей  $0.76 \times 10^{-2}$  моль/л нейтрализованной ПАК при  $\text{pH} = 9$  образуется плотный монослой амина с плотностью того же порядка, что и у сформированного на чистой воде монослоя. В этом случае ПАК полностью ионизирована. Поэтому реакция связывания, в которой принимают участие недиссоциированные  $\text{COOH}$ -группы, не идет. По-видимому, невозможность формирования ЛБ-пленки в этих условиях является результатом отсутствия поликомплекса в монослое.

Учитывая, что в кислых и нейтральных средах основная часть молекул амина на поверхности

Таблица 1. Основные характеристики монослоя ДАДПФ

Концентрация ПАК, моль/л	pH	Площадь на молекулу ( $\text{\AA}^2$ ) при $\pi = 30 \text{ mN/m}$	Давление коллапса, $\text{mN/m}$	$D, \text{\AA}$
–	6.5	26	52	–
$0.76 \times 10^{-5}$	6.4	32	51	48.5
$0.76 \times 10^{-4}$	6.0	55	50	50.1
$0.76 \times 10^{-3}$	5.0	65	40	40.8
$0.76 \times 10^{-2}$	3.6	73	31	–
$0.76 \times 10^{-2}$	9.0	21	49	–

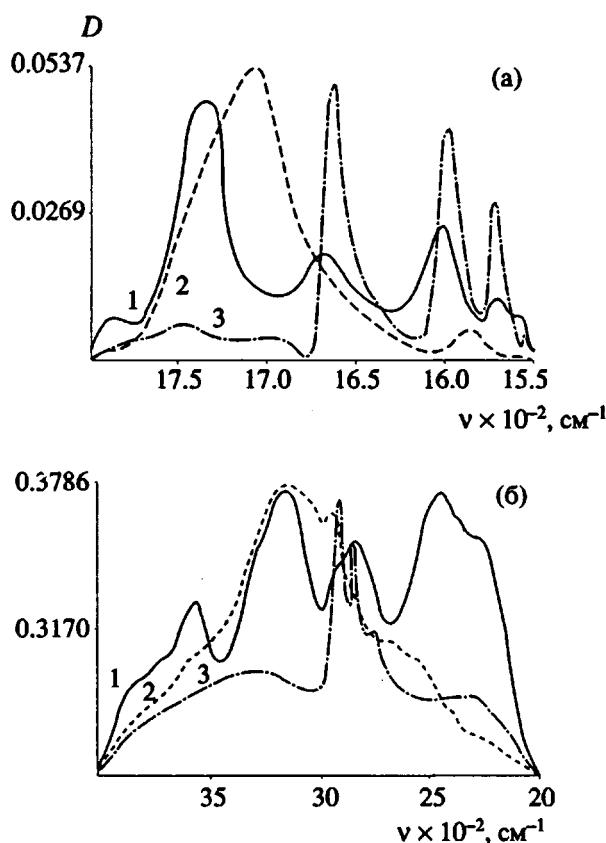


Рис. 2. ИК-фурье-спектры ЛБ-пленок в областях 1500 - 1800 (а) и 2000 - 4000 см<sup>-1</sup> (б). 1 - ЛБ-пленка на основе комплекса ДАДПФ-ПАК ( $0.76 \times 10^{-4}$  моль/л), 2 - ПАК, 3 - ДАДПФ.

субфазы связана с поликислотой во всей области исследованных концентраций ПАК, и то, что по условию эксперимента количество третичного амина на поверхности субфазы превышает количество карбоксильных групп ПАК в приповерхностном слое, можно полагать, что в связывании амина принимают участие и карбоксильные группы, первоначально распределенные во всем объеме субфазы. При этом рост площади, приходящейся на молекулу, при увеличении концентрации кислоты (табл. 1), может означать, что наряду с карбоксильными группами, связанными с амином, на поверхность в монослой вытягиваются участки полимерных цепей, несущие химически несвязанные группы COOH. Последние препятствуют более плотной упаковке молекул ДАДПФ в монослое.

Это предположение косвенно подтверждается данными рентгеновского малоуглового рассеяния (табл. 1). Наличие брэгговского рефлекса с межплоскостным расстоянием  $d = 50$  Å в ЛБ-пленках ДАДПФ при малых концентрациях ПАК указывает на то, что молекулы химически связанного амина в ЛБ-пленке располагаются в два

слоя преимущественно нормально к поверхности пленки (длина молекулы амина 25 Å).

Уменьшение межплоскостного расстояния до 40 Å в пленках, сформированных при участии раствора ПАК с концентрацией  $0.76 \times 10^{-3}$  моль/л, может означать, что увеличение рыхлости монослоя способствует либо наклону молекул связанного амина, либо их взаимному проникновению из слоя в слой [4]. Полное исчезновение брэгговских рефлексов для случая раствора ПАК ( $0.76 \times 10^{-2}$  моль/л) обусловлено нарушением периодичности за счет появления распределения слоев по размерам, связанного, по-видимому, с избыточным количеством ПАК, выводимым на поверхность из объема раствора.

При разбавлении ПАК площадь, приходящаяся на молекулу, уменьшается, и такой более плотный монослой выдерживает большее давление до начала коллапса.

Таким образом, показана возможность стабилизации ЛБ-пленок за счет комплексования поверхностно-активного вещества с полимером, которое протекает путем переноса протона от карбоксильных групп полиакриловой кислоты на атом азота в третичном амине. Показано влияние концентрации раствора поликислоты на структуру монослоя, заключающееся в увеличении площади, приходящейся на молекулу амина в монослое, с ростом концентрации ПАК в субфазе. Следствием увеличения рыхлости монослоя является понижение давления коллапса и нарушение периодичности структуры. Анализ приведенных экспериментальных данных показывает, что оптимальными условиями получения ЛБ-пленок на основе исследованных поликомплексов являются сравнительно низкая концентрация ПАК в субфазе ( $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  моль/л) и значение pH, близкое к нейтральному (6.0 - 6.4). ЛБ-пленки, формирующиеся в этих условиях, характеризуются упорядоченной структурой, сравнительно высокой плотностью и большим давлением коллапса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katsuhiko Nishiyama, Masaaki Kurihara, Masamichi Fujihira // Thin Solid Films. 1989. V. 179. N. 3. P. 477.
2. Katsuhiko Nishiyama, Masamichi Fujihira M. // Chemistry Letters. 1988. N. 12. P. 1257.
3. Masozo Niwa, Akihiro Mukai, Nobuyuki Higashi. // Macromolecules. 1991. V. 24. N. 10. P. 3314.
4. Erokhin V.V., Lvov Yu.M., Mogilevski L.Yu., Feigin L.A., Zozulin A.N., Iljin E.G. // Thin Solid Films. 1989. V. 178. P. 433.

## Langmuir-Blodgett Films of Polymer-Colloid Complexes

N. D. Stepina\*\*, R. V. Tal'rose\*, T. L. Lebedeva\*, L. G. Yanusova\*\*, V. S. Bezborkov\*\*\*,  
Yu. M. L'vov\*\*, and N. A. Platé\*

\* Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia

\*\* Shubnikov Institute of Crystallography, Leninskii Pr. 59, Moscow, 117333 Russia

\*\*\* Institute of Applied Physical Problems, Belarussian State University, Ul. Kurchatova 7, Minsk, 220064 Belarus'

**Abstract** – The amphiphilic compound  $\beta$ -N-dimethylamino-4-dodecyloxypropiophenone (DADPPh) was used to prepare LB films. Formation of a complex between DADPPh, layered from a chloroform solution (1 mg/ml), and polyacrylic acid dissolved in the subphase ( $10^{-2}$  -  $10^{-5}$  mol/l) was found to be the major feature enabling formation of these films. Monolayers of the polycomplex were transferred onto a hydrophobic silicon support using the Langmuir-Blodgett technique at a surface pressure  $\pi = 28$  mN/m. Increasing the concentration of polyacrylic acid in the subphase increased the area per DADPPh molecule in the monolayer and decreased the pressure of collapse. The principal structural element of the LB films was the bilayer composed of molecules of chemically bound amine, which predominantly align normal to the layer plane.