

УДК 541.64:547(391+538.141)

МОНОСЛОИ ЛЕНГМЮРА СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ¹

© 1998 г. А. А. Туршатов, Ю. Д. Семчиков, С. Д. Зайцев, Л. А. Смирнова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 12.01.98 г.

Принята в печать 04.02.98 г.

Получены зависимости поверхностного давления от удельной площади, приходящейся на одно мономерное звено, для мономолекулярных пленок сополимеров стирола с акриловой и метакриловой кислотами. Результаты интерпретированы исходя из микроструктуры сополимеров. Изучение свойств монослоя и влияния условий формирования на его характеристики проводилось для сополимера стирола с метакриловой кислотой. Изотермы поверхностного давления являются необратимыми в области плато. Последнее выражается с увеличением содержания диоксана в смеси диоксан–хлороформ, из которой формировали монослои.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени показано, что многие полимеры способны образовывать монослои на поверхности раздела воздух–вода, выявлены их характерные особенности, связанные с полимерной природой вещества [1]. Сополимеры изучены сравнительно в меньшей степени в указанном отношении, хотя большие возможности варьирования микроструктуры сополимеров (привитые, блок, статистические, градиентные) позволяют рассчитывать на новую информацию о природе и особенностях монослоев, сформированных из макромолекул.

Цель настоящей работы заключалась в изучении монослоев сополимеров с дифильностью, обусловленной сочетанием звеньев ярко выраженной гидрофильной и гидрофобной природы, на примере сополимеров стирола с акриловой и метакриловой кислотами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы сополимеров стирол–акриловая кислота (АК) и стирол–метакриловая кислота (МАК), синтезированные в следующих условиях: $[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 333 К, 7%-ная конверсия. Синтез сополимеров стирол–АК проводили в массе, стирол–МАК – в изопропаноле. ММ выборочных образцов определяли вискозиметрическим методом (МЭК, 298 К) после предварительного метилирования. Константы уравнения Марка–Куна–Хаувинка для сополимеров стирол–метилакрилат и стирол–ММА приведены в работе [2]. ММ сополимера стирол–

АК (39 мол.% АК) равна 29.6×10^4 , сополимера стирол–МАК (48 мол.% МАК) – 17.0×10^4 .

Изотермы поверхностного давления (π/A -изотермы) получали на приборе ЦИДНП, принцип работы и детали устройства которого подробно изложены в статье [3]. Указанный прибор позволяет измерять поверхностное натяжение статистическим методом Вильгельми, динамическим методом Дю–Нуи, а также поверхностное давление в круговой ванне с изменяемой площадью поверхности (метод Вильгельми–Харкинса). Благодаря последнему обстоятельству его можно рассматривать как одну из версий весов Ленгмюра. Характерной особенностью прибора является повышенная скорость сжатия монослоя. С целью приближения к равновесным условиям формирования адсорбционных слоев использовали дискретный режим (с периодической остановкой движения барьера на 10 мин перед каждым измерением). Такой режим работы приводит к изотермам поверхностного давления для ПС и ПВА, совпадающим с литературными данными (рис. 1 [4, 5]). В качестве рабочей подложки использовали бидистиллированную воду. Температура 293 ± 1 К. Растворителем сополимеров служила смесь хлороформ–диоксан (25 об.% хлороформа). Рабочие концентрации сополимеров в смеси хлороформ–диоксан составляли 2 мг/л. Раствор наносили на поверхность микрошиприцом объемом 10 мкл. До начала измерения поверхность с нанесенным сополимером выдерживали в течение 15 мин для удаления растворителя.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-3244а).

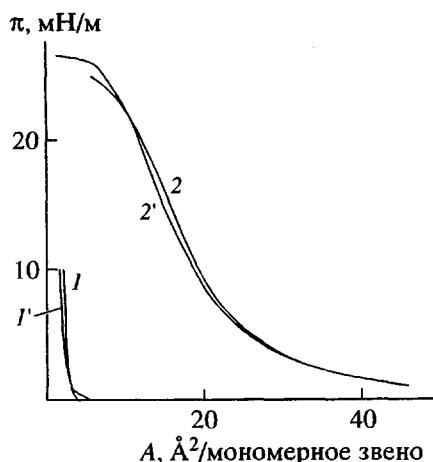


Рис. 1. Изотермы поверхностного давления ПС (1, 1') и ПВА (2, 2'). 1, 2 – получены в настоящей работе, 1', 2' – в работах [3] и [4]. Пояснения в тексте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные изотермы поверхностного давления для сополимеров стирол–АК приведены на рис. 2. Видно, что изотермы поверхностного давления сополимеров, содержащих 22 мол.% АК и выше, имеют S-образную форму. Для ПС и сополимеров с малым содержанием АК наличие плато не проявляется. В соответствии с существующими представлениями в последнем случае на границе раздела образуются отдельные конгломераты полимерной фазы (по данным работы [4]). При увеличении поверхностного давления эти конгломераты сближаются до образования сплошной полимолекулярной пленки.

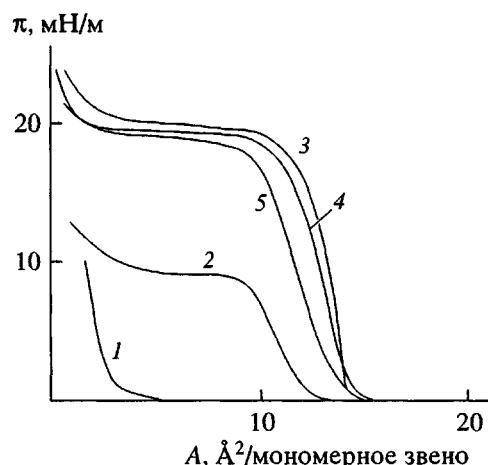


Рис. 2. Изотермы поверхностного давления сополимеров стирол–АК, содержащих 13 (1), 22 (2), 39 (3), 53 (4) и 59 мол.% звеньев АК (5).

Для характеристики изотерм поверхностного давления были использованы следующие параметры: A_0 – предельная площадь, приходящаяся на одно мономерное звено, полученная экстраполяцией начального участка π/A -изотермы к нулевому давлению и π' – значение поверхностного давления, отвечающее плато на π/A -изотерме. Зависимость указанных параметров от состава сополимера приведена на рис. 3. При повышении содержания АК до 40 мол.% оба параметра увеличиваются. Далее параметры A_0 и π' достигают предельного значения и затем немного уменьшаются. Наиболее вероятно, что характер приведенной на рис. 3 зависимости связан с микроструктурой сополимера. Harwood показал, что для сополимеров стирол–АК и стирол–МАК микроструктура не зависит от условий синтеза, поэтому количественные данные по триадному составу сополимера стирол–АК, приведенные в работе [6], были использованы нами для расчета некоторого эмпирического параметра, отражающего влияние микроструктуры сополимера на характеристики его монослоя. В указанной работе микроструктура охарактеризована через относительное количество триад, центрированных стиролом и АК, причем из условия нормировки следует

$$(P_{SSS} + P_{SSA} + P_{ASA})f_S + (P_{AAA} + P_{SAA} + P_{SAS})f_A = 1,$$

где P – доли триад, f_S и f_A – соответственно мольные доли стирола и АК в сополимере. Можно предположить, что образованию стабильного монослоя способствует преобладание триад ASA и SAS как дифильных фрагментов цепи, тогда как остальные триады приводят к дестабилизации слоя из-за преобладания гидрофильных или гидрофобных звеньев. В этом случае возможно частичное погружение в субфазу гидрофильных и

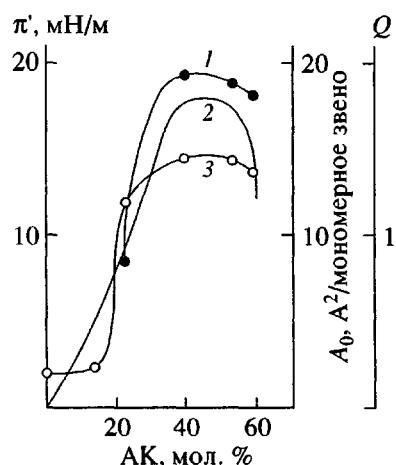


Рис. 3. Зависимость параметров A_0 (1), π' (2) и Q (3) от состава сополимера стирол–АК. Пояснения в тексте.

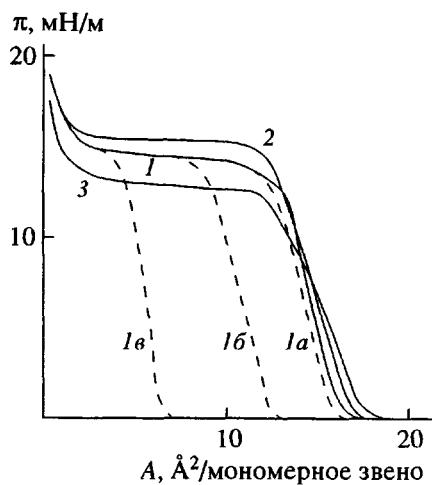


Рис. 4. Изотермы поверхностного давления сополимеров стирол–МАК, содержащих 35 (1), 48 (2) и 55 мол.% звеньев МАК (3); 1a, 1b – изотермы поверхностного давления сополимера стирол–МАК, содержащего 35 мол.% МАК, в цикле сжатие–растекание–повторное сжатие. Пояснения в тексте.

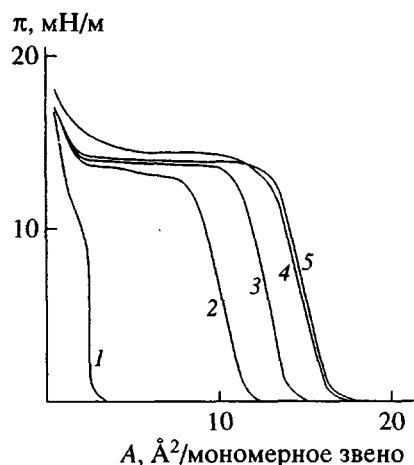


Рис. 5. Изотермы поверхностного давления сополимера стирол–МАК, содержащего 35 мол.% МАК, при нанесении из смеси диоксан–хлороформ, содержащей 0 (1), 5 (2), 10 (3), 25 (4) и 50 об.% хлороформа (5).

частичное выталкивание в воздух гидрофобных участков макромолекулы. Тогда величина параметра

$$Q = \frac{P_{ASA}f_S + P_{SAS}f_A}{(P_{SSS} + P_{SSA})f_S + (P_{AAA} + P_{AAS})f_A}$$

должна изменяться симбатно с величинами A_0 и π' , связанными со стабильностью монослоя. Из рис. 3 следует, что в первом приближении такое соответствие имеет место.

Система стирол–МАК была изучена в области составов, характеризующихся образованием устойчивого мономолекулярного слоя (рис. 4). Для характеристики устойчивости и обратимости монослоя сополимера представляют интерес данные, приведенные на рис. 4 и отражающие цикл сжатие–растекание–повторное сжатие. При уменьшении площади, приходящейся на одно мономерное звено до значения 13.2 \AA^2 , изотерма поверхности давления полностью обратима. Начиная с области существования плато в цикле сжатие–растекание наблюдается гистерезис, причем гистерезис тем больше, чем больше степень сжатия. Повторное сжатие во всех случаях приводит к π/A -изотерме, повторяющей кривую растекания. Вероятно, что необратимость π/A -изотерм в области плато связана с необратимым характером деформации двумерных клубков. Структура адсорбционного слоя фиксируется меж- и внутримолекулярными водородными связями. Глобуляризация макромолекул, обусловленная образованием водородных связей, особенно характерна для карбоксилсодержащих сополимеров; она проявляется в наличии экстремумов и перегибов на зависимостях состав–свойство и потерей прозрачности блочных образцов [7].

Значительное влияние на изотерму поверхностного давления оказывает состав смешанного растворителя, из которого формируется монослой. Как следует из рис. 5, с повышением в смешанном растворителе содержания диоксана, величины A_0 и π' заметно уменьшаются. Мы полагаем, что этот результат в первую очередь связан со способностью растворителя растекаться по подложке. Из визуальных наблюдений видно, что скорость растекания и площадь смачиваемой поверхности возрастают с увеличением относительного количества хлороформа. Можно предположить, что при формировании поверхностного слоя из чистого диоксана последний смешивается с водной подложкой, и макромолекула остается в форме трехмерного деформированного клубка. Если использовать смешанный растворитель, то он растекается по поверхности воды и растягивает макромолекулу. Чем больше хлороформа, тем большее растягивающая сила. При содержании хлороформа 25 об.% достигается максимально развернутая (при данных условиях) структура.

Таким образом, свойства монослоев сополимеров стирола с АК и МАК определяются их триадным составом, а также природой смешанного растворителя, из которого они формируются. Последний фактор имеет коллоидно-химическую природу. Необратимость монослоя в области плато π/A -изотермы, по-видимому, связана с фиксацией структуры сжатого слоя меж- и внутримолекулярными водородными связями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
2. Uhan H.U., Bhargava G.S. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1980. V. 18. № 7. P. 465.
3. Абраменко Ю.М., Абрамзон А.А., Бенинг Г.П., Лещенко Ж.Я. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 1. С. 122.
4. Parker J., Shereshefsky L. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 850.
5. Wu S., Huntsherger S.D. // J. Colloid Interfase Sci. 1969. V. 29. P. 138.
6. Harwood H.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 10/11. P. 331.
7. Рябов С.А., Славницкая Н.Н., Зверева Е.В., Щуров А.Ф., Семчиков Ю.Д. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 253. № 1. С. 118.

**Langmuir Monolayers of Styrene Copolymers
with Acrylic and Methacrylic Acids**

A. A. Turshatov, Yu. D. Semchikov, S. D. Zaitsev, and L. A. Smirnova

*Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603600 Russia*

Abstract—The relationships between the surface pressure and the specific surface area per monomer unit were studied for monomolecular films of styrene copolymers with acrylic and methacrylic acids. The experimental data are interpreted on the basis of the copolymer microstructure. For the styrene–methacrylic acid copolymer, the properties of the monolayer were investigated and the relation between the preparation conditions of the monolayer and its characteristics was revealed. It was found that the isotherms of surface pressure are irreversible in the plateau region. The latter degenerates as the content of dioxane in a dioxane–chloroform mixture used to prepare monolayers is increased.