

УДК 541.64:539.2

МОНОСЛОИ ЛЕНГМЮРА СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОФИЛЬНЫЕ И ГИДРОФОБНЫЕ ЗВЕНЬЯ¹

© 1999 г. А. А. Туршатов, М. О. Пастухов, Ю. Д. Семчиков

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

Поступила в редакцию 28.07.98 г.

Принята в печать 04.11.98 г.

Получены зависимости поверхностного давления от удельной площади, приходящейся на одно мономерное звено, для сополимеров N-винилпирролидона со стиролом и винилацетатом. Рассмотрено влияние ориентации боковых групп на характер изотерм поверхностного давления. Установлено различие в физическом смысле предельной площади, приходящейся на мономерное звено, при определении ее экстраполяционным методом и по точке начала перехода к области плато ($\pi \approx \text{const}$).

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что ряд гомополимеров, способных к формированию устойчивых мономолекулярных слоев на поверхности раздела воздух–вода достаточно узок. Существенно расширить этот ряд можно за счет сополимеров, однако в указанном отношении последние изучены явно недостаточно. В основном исследованы монослои сополимеров метакрилового и акрилового рядов с различным числом углеродных атомов в боковых цепях [2–7]. Достаточно интенсивно изучали также монослои двухцепочечных метакриловых липидов, содержащих гидрофильный спейсер, который разделяет боковую и основную цепи [8, 9].

Нам представлялось интересным изучить монослои сополимеров винилового ряда, содержащих ярко выраженные гидрофильные и гидрофобные звенья. Можно было полагать, что свойства монослоев таких сополимеров определяются не только природой гидрофильных и гидрофобных групп, но и порядком их расположения вдоль цепи.

К настоящему времени показано [10], что статистические сополимеры стирола с акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислотами образуют на поверхности раздела воздух–вода устойчивые мономолекулярные пленки, выявлены осо-

бенности их изотерм поверхностного давления и связь с микроструктурой сополимера.

Цель настоящей работы – исследование влияния природы гидрофильных и гидрофобных звеньев статистических сополимеров винилового ряда на характер π/A -изотерм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучали сополимеры стирол–N-винилпирролидон (ВП) и винилацетат (ВА)–ВП, синтезированные в массе (первый) и в бутаноле (второй) в следующих условиях: [ДАК] = 0.01 моль/л, $T = 343$ К, конверсия 7%. ММ выборочных образцов определяли осмометрически на осмометре Хелфица в диоксане при 303 К. ММ сополимера ВА–ВП (58 мол. % ВП) равна 0.8×10^5 , сополимера стирол–ВП (51 мол. % ВП) – 1.7×10^5 . Согласно наиболее широко распространенной точке зрения [1], в области обычно измеряемых поверхностных давлений ($\pi > 0.5$ мН/м), π/A -изотермы не зависят от ММ.

Изотермы поверхностного давления получали на приборе ЦИДНП (принцип работы и детали устройства которого подробно изложены в работе [11]). Методика измерений приведена в работе [10]; ее характерная особенность заключается в том, что с целью приближения к равновесным условиям формирования адсорбционных слоев использовали дискретный режим работы (с периодической остановкой подвижного барьера на 10 мин перед каждым измерением). Рабочей подложкой

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32744а).

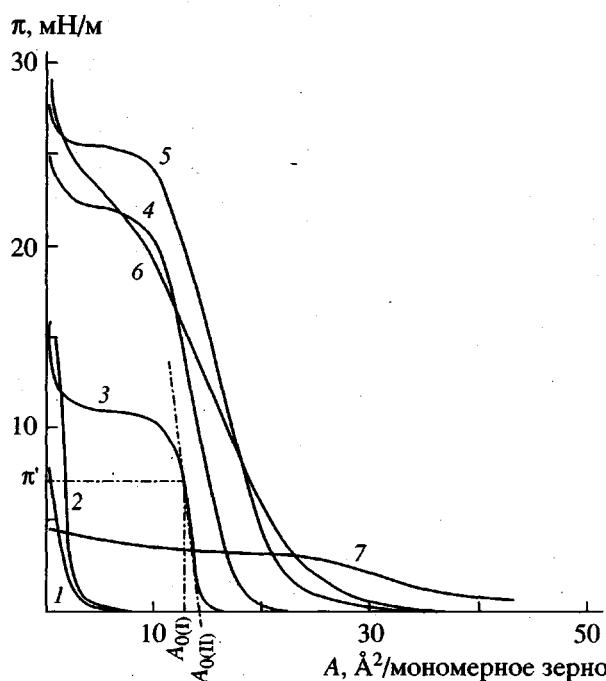


Рис. 1. Изотермы поверхностного давления сополимеров стирол–ВП, содержащих 0 (1), 11 (2), 22 (3), 29 (4), 42 (5), 51 (6) и 100 мол. % звеньев ВП (7).

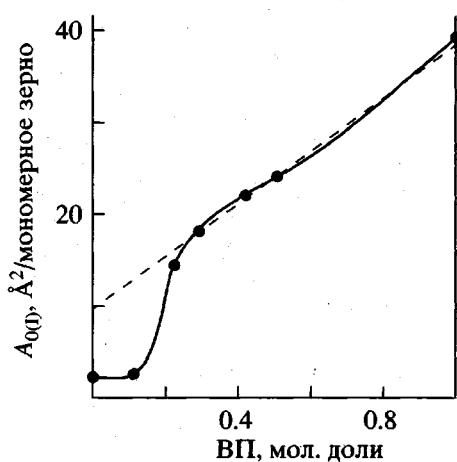


Рис. 2. Зависимость параметра $A_{0(I)}$ от состава сополимера стирол–ВП.

служила бидистиллированная вода. Температура 293 ± 1 К. Растворителем сополимеров служил хлороформ. Рабочая концентрация сополимеров составляла 2 мг/л. Раствор наносили на поверхность воды микрошприцем на 10 мкл. До начала измерения поверхность с нанесенным сополимером выдерживали в течение 15 мин для удаления растворителя.

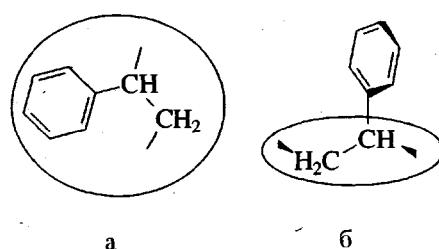
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы поверхностного давления для сополимеров стирол–ВП различного состава. Для характеристики изотерм поверхностного давления использованы параметры $A_{0(I)}$ и $A_{0(II)}$, характеризующие предельную площадь, занимаемую мономерным звеном в плотноупакованном монослое, и π' , отражающий устойчивость монослоя. Согласно работе [1], параметр $A_{0(I)}$ получается экстраполяцией линейного участка π/A -изотермы (на ее первом подъеме) к нулевому давлению. Параметр $A_{0(II)}$ определяется как абсцисса точки изотермы, отвечающая началу перехода к области плато; ордината этой точки соответствует величине π' (рис. 1, кривая 3). Первый способ определения предельной площади обычно применяется при наличии конденсированного типа монослоя, второй – расширенного. Следует заметить, что, по-видимому, существует определенное различие в физическом содержании параметров $A_{0(I)}$ и $A_{0(II)}$.

Из рис. 1 видно, что π/A -изотерма ПС и сополимера с содержанием ВП 11 мол. % характеризуется отсутствием плато. В соответствии с существующими представлениями [12] они не образуют истинный монослой и находятся на поверхности раздела воздух–вода в виде деформированных трехмерных клубков.

Зависимость параметра $A_{0(I)}$ от состава сополимера стирол–ВП приведена на рис. 2. С понижением содержания ВП предельная площадь, приходящаяся на мономерное звено, уменьшается. Экстраполяция данных рис. 2 для сополимеров на 100%-ное содержание стирола приводит к значению предельной площади, занимаемой мономерным звеном стирола, равному $10 \text{ } \text{\AA}^2$. Из экстраполяции исключена точка, соответствующая содержанию стирола 22 мол. %. В этом случае отклонение от линейности, по-видимому, связано с тем, что гидрофобные участки из длинных последовательностей звеньев стирола оказываются вне поверхности раздела, образуя петли.

Ниже показаны два возможных варианта расположения звена стирола: плоскость ароматического кольца лежит вдоль (а) и нормально (б) к границе раздела.



В первом случае расчетное значение площади, занимаемой мономерным звеном стирола, составляет $35\text{--}40 \text{ \AA}^2$, во втором – $17\text{--}20 \text{ \AA}^2$. Величина предельной площади, полученная путем экстраполяции экспериментальных данных, более согласуется со вторым вариантом расположения. Такой же вывод следует из значения аналогичной величины, полученной при обработке экспериментальных данных [10] для сополимеров стирол–МАК (15 \AA^2).

Иной способ ориентации характерен для звена ВП. Экстраполяция данных рис. 2 для сополимеров на 100%-ное содержание ВП дает значение предельной площади, занимаемой данным мономерным звеном, 36 \AA^2 . Эта величина хорошо совпадает со значением экспериментального параметра $A_{0(I)}$ для ПВП (точка, лежащая на оси ординат в правой части рис. 2), а также значением рассчитанного из модели для случая ориентации пятичлененного кольца ВП вдоль границы раздела фаз ($32\text{--}35 \text{ \AA}^2$).

Из рис. 1 видно, что с увеличением содержания ВП в сополимере наблюдается тенденция к переходу от конденсированного (слабо выражена область низких поверхностных давлений, низкая сжимаемость – кривая 3) к расширенному типу (область низких поверхностных давлений выражена отчетливо, высокая сжимаемость – кривая 6) мономолекулярного слоя. Вероятно, это связано со способом ориентации боковых групп ВП, которые, располагаясь вдоль границы раздела, разделяют основные цепи и понижают их когезию, что приводит к расширению монослоя.

В отличие от сополимера стирол–ВП все изотермы поверхностного давления сополимера ВА–ВП относятся к расширенному типу (рис. 3). В последнем случае как пятичлененный цикл ВП, так и ацетатная группа ВА лежат в плоскости поверхности раздела фаз, еще более эффективно

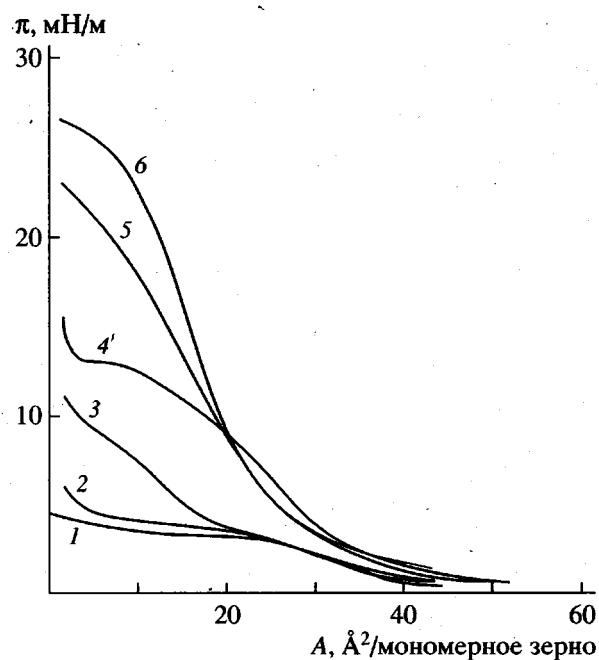


Рис. 3. Изотермы поверхностного давления сополимеров ВА–ВП, содержащих 100 (1), 81 (2), 73 (3), 58 (4), 38 (5) и 0 мол. % звеньев ВП (6).

ослабляя взаимодействие основных цепей. К сожалению, в данном случае применение экстраполяционного метода определения $A_{0(I)}$ затруднено из-за расширенного типа изотерм поверхностного давления.

В отличие от параметра $A_{0(I)}$, параметр $A_{0(II)}$ слабо зависит от состава сополимеров и имеет практически одинаковое значение для сополимеров стирол–ВП, ВА–ВП, стирол–АК и стирол–МАК (таблица), что еще раз подчеркивает высказанное ранее предположение об отличии их физического смысла. По-видимому, параметр $A_{0(I)}$ соответствует началу переориентации боковых групп, а $A_{0(II)}$ – окончанию этого процесса, когда

Значение параметра $A_{0(II)}$ для сополимеров

$A_{0(II)}$, $\text{\AA}^2/\text{моно-}\text{мерное звено}$	ВП, мол. %	$A_{0(II)}$, $\text{\AA}^2/\text{моно-}\text{мерное звено}$	ВА, мол. %	$A_{0(II)}$, $\text{\AA}^2/\text{моно-}\text{мерное звено}$	АК, мол. %	$A_{0(II)}$, $\text{\AA}^2/\text{моно-}\text{мерное звено}$	МАК, мол. %
стирол–ВП		ВА–ВП		стирол–АК		стирол–МАК	
12.2	22	26	0	10.3	22	13.3	35
11.6	29	26	27	11.7	39	12.8	48
12.1	42	20	42	11.3	53	13.5	55
10.3	51	10.1	62	10.5	59	–	–
–	–	11.1	100	–	–	–	–

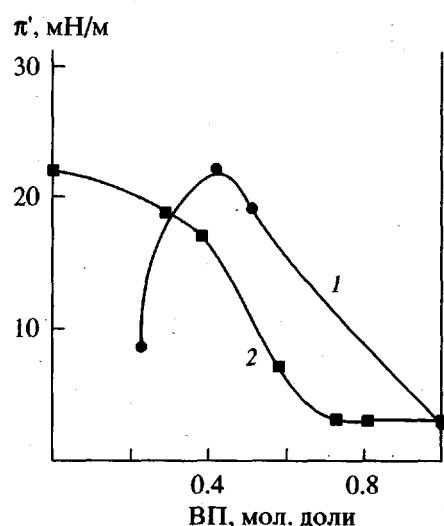


Рис. 4. Зависимость параметра π' от состава сополимеров стирол-ВП (1) и ВА-ВП (2).

достигается структура, где гидрофобные группы ориентированы в воздух нормально к поверхности раздела, а гидрофильные группы ориентированы в водную субфазу. Очевидно, что в данном случае характеристики монослоя будут определяться конфигурацией основных цепей макромолекул, которая мало отличается для рассмотренных сополимеров винилового ряда. Значительно большее значение $A_{0(II)}$ для ПВП и сополимера ВА-ВП, содержащего до 41 мол. % ВА (являющихся наиболее гидрофильными из изученных), вероятно, связано с тем, что макромолекулы или их сегменты начинают погружаться в субфазу до достижения наиплотнейшей упаковки.

Таким образом, параметром, отражающим индивидуальные свойства сополимеров, следует признать $A_{0(I)}$, тогда как параметр $A_{0(II)}$ носит более общий характер и связан с конфигурацией основной цепи.

Зависимость параметра π' от состава исследуемых сополимеров приведена на рис. 4. Поскольку, по-видимому, область плато ($\pi \approx \text{const}$) соответствует переходу от двумерного состояния вещества к трехмерному (объемной фазе), параметр π' отражает устойчивость мономолекулярного слоя. Из изученных нами образцов наибольшим значением π' и, как следствие, наибольшей устойчивостью мономолекулярного слоя обладают ПВА и сополимер стирол-ВП, содержащий 42 мол. % ВП. Вероятно, в обоих случаях гидрофильные и гидрофобные свойства сегментов макромолекул сбалансированы в одинаковой степени. Косвенно

это подтверждается тем, что, как оказалось для ПВА и сополимера стирол-ВП, содержащего 42 мол. % ВП, характерны близкие значения параметра растворимости δ (19.5 и 19.7 ($\text{Дж}/\text{см}^3$) $^{0.5}$ соответственно), рассчитанного согласно работе [13]. Можно полагать, что значение $\delta \approx 19.5$ $\text{Дж}^{0.5}/\text{см}^{1.5}$ соответствует наиболее благоприятному балансу гидрофобных и гидрофильных свойств участков макромолекул. Тогда отклонение от этого значения в большую и меньшую сторону приведет к преобладанию гидрофильных или гидрофобных свойств и соответственно к дестабилизации монослоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 6.
2. Каргин В.А., Малинский Ю.М., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 96. № 2. С. 307.
3. Yoshikawa S., Ueno M., Mrguro K. // Colloid Polym. Sci. 1978. V. 256. P. 422.
4. Yoshikawa S., Ueno M., Mrguro K. // J. Colloid Interface Sci. 1979. V. 69. P. 334.
5. Kumebara H., Kasuga T., Watanabe T., Miyata S. // Thin Solid Films. 1989. V. 178. P. 182.
6. Vilanove R., Rondelez F. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1502.
7. Yoshikawa S., Ueno M., Mrguro K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979. V. 51. P. 3136.
8. Elbert R., Laschewsky A., Ringsdorf H. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 14. P. 4134.
9. Laschewsky A., Ringsdorf H., Schneider J. // Angew. Makromol. Chem. 1986. B. 145/146. № 1. S. 1.
10. Туршатов А.А., Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1238.
11. Абраменко Ю.М., Абрамзон А.А., Бенинг Г.П., Лешенко Ж.Я. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 1. С. 122.
12. Parker J., Shereshefsky L. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 3. P. 850.
13. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.

Langmuir Monolayers of Statistical Copolymers with Hydrophilic and Hydrophobic Units

A. A. Turshatov, M. O. Pastukhov, and Yu. D. Semchikov

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

Abstract—For the copolymers of *N*-vinylpyrrolidone with styrene and vinyl acetate, the relationships between the surface pressure and the specific area per monomer unit were studied. The effect of the side group orientation on the surface pressure isotherms was examined. It was established that the limiting areas per monomer unit determined by the extrapolation method and derived from the point corresponding to the onset of transition to the plateau region ($\pi \approx \text{const}$) have different physical meanings.