

УДК 541.64:539.2

ПРОИЗВОДНЫЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В МОНОСЛОЯХ И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛЮДЖЕ

© 1999 г. Т. П. Кенигсберг, В. Е. Агабеков

Институт физико-органической химии Национальной Академии наук Беларусь
220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 17.09.98 г.
Принята в печать 04.11.98 г.

Изучены особенности поведения амфифильных производных ПВС – поливинилалкилалей (бутиралий, октадиен, бензалий) и поливинилстеаратов с различной степенью замещения гидроксильных групп на поверхности дистиллированной воды и субфазах, содержащих I_2 , CdI_2 и $CdCl_2$. Показано, что между структурой производных ПВС и физико-химическими свойствами их моно- и полислоев существует непосредственная связь. Управление свойствами пленочных материалов может осуществляться введением различных фрагментов в основную цепь макромолекулы, отличающихся структурой и длиной алифатической боковой цепи, изменением степени замещения гидроксильных групп этими фрагментами и иммобилизацией I_2 , CdI_2 и $CdCl_2$ из субфазы. Адсорбируясь на поверхности монослоя, иод и галоиды кадмия образуют ассоциаты с полимерными молекулами. При этом в зависимости от пробы адсорбирующегося соединения и степени замещения гидроксильных групп полимера адсорбция обусловлена силами физической или химической природы, либо их комбинацией.

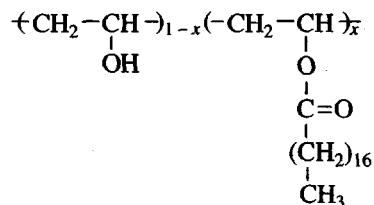
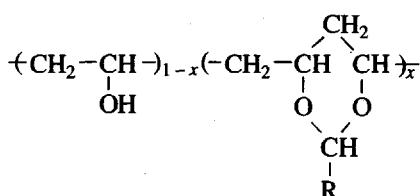
Большое внимание, уделяемое в последнее время формированию и изучению свойств моно- и полислоистых полимерных пленок Лентгюра–Блюдже (ЛБ), объясняется уникальными возможностями использования получаемых пленочных материалов в качестве высокочувствительных резистов, диэлектриков, световодов и т.п. [1–3]. Введение в субфазу функциональной добавки, иммобилизация ее в монослое полимера позволяет изменять ориентацию и упаковку молекулярных звеньев, повышать однородность мономолекулярного слоя и влиять на его физико-химические характеристики [4].

Цель настоящей работы – изучение закономерностей формирования монослоев и ЛБ-пленок из производных ПВС, оценка влияния структуры и состава основной и боковой цепей макромолекул, состава субфазы на молекулярные, поверхностно-активные и оптические свойства формируемых моно- и полислоев, а также установление механизма взаимодействия макромолекул в монослое с компонентами субфазы.

Поливинилбутирали (ПВБ), поливинилоктадиен (ПВО), поливинилбензали получали конденсацией ПВС ($M = 22.8 \times 10^3$) с альдегидами при использовании в качестве катализатора соляной кислоты

ты [5], а поливиниловые эфиры стеариновой кислоты (ПВСТ) – при взаимодействии стеарилхлорида с ПВС в среде толуола при добавлении 4-диметиламинопиридина. Полимеры очищали многократным переосаждением из хлороформа в метанол и высушивали в вакууме.

Формулы исследованных соединений представлены ниже.



Здесь $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3; -(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3; -\text{C}_6\text{H}_5$; x – степень замещения гидроксильных групп различными

фрагментами, которую рассчитывали по данным элементного анализа.

Исходные растворы производных ПВС в хлороформе (~0.02 мас. %) наносили с помощью автоматической пипетки на поверхность дважды дистиллированной воды в тefлоновой ванне установки, имеющей подвижный тefлоновый барьер, блок для измерения поверхностного давления π по методу Вильгельми и позволяющей осуществлять процесс последовательного переноса монослоев на твердые подложки при управлении внешней ЭВМ. Зависимость величины π от площади A , приходящейся на полимерное звено, снимали при скоростях движения барьера 0.5–5.7 см/мин. Точность измерения рабочей площади и поверхностного давления составляла 0.1%.

Толщину ЛБ-пленок и показатель преломления определяли методом отражательной эллипсометрии с использованием эллипсометра ЛЭФ-3М ($\lambda_{\text{пад}} = 6328 \text{ \AA}^2$). Расчет характеристик проводили методом Монте-Карло на многомерных сетках и Ньютона–Рафсона с использованием модели идеальной оптической многослойной системы среда–пленка–подложка.

Содержание иода и кадмия в ЛБ-пленках определяли на спектрофлуориметре "Spectace 5000" с предварительным построением калибровочных графиков.

Как видно из зависимостей поверхностного давления от площади, занимаемой полимерным звеном (рис. 1), все исходные соединения образуют мономолекулярные пленки на границе раздела вода–воздух. При значениях π , близких к нулю, мономолекулярный слой находится в расширенном состоянии (участок a на рис. 1б), данные этой части изотермы позволяют рассчитать двумерный аналог второго вириального коэффициента B [5, 6], характеризующего межмолекулярное притяжение в монослое. С повышением поверхностного давления ход изотерм приобретает линейный характер, наклон их является мерой статической эластичности монослоя K_s^{-1} [7]. Экстраполяция линейной части изотермы позволяет определить площадь молекулярного звена полимера A_0 . Следует отметить, что при расширении изотерм ПВБ и ПВО на участке $b-a$, а поливинилбензола и ПВСТ – на любом участке до состояния коллапса ход $\pi-A$ -зависимости не отличается от линии сжатия, что свидетельствует о стабильности монослоев. Наличие плато с на изотермах ПВБ и ПВО (рис. 1б) объясняется конформационными изменениями в монослое [1, 8], что позволяет рассматривать давление, соответствующее переходу к диапазону плато, как давление коллапса π_c . Дальнейшее сжатие мономолекулярных пленок ПВБ и

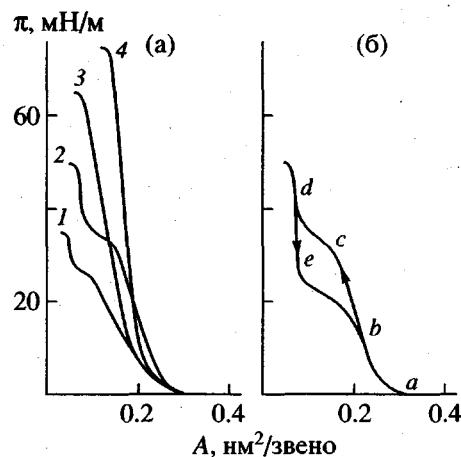


Рис. 1. Изотермы сжатия производных ПВС (а) и цикл расширение–сжатие ПВО (б). а: 1 – ПВБ, 2 – ПВО, 3 – поливинилбензаль, 4 – ПВСТ; б: ПВО, $x = 65.0\%$.

ПВО переводит их в конденсированную фазу (участок d), давление резко увеличивается, и пленка разрушается. При расширении монослоев ПВБ и ПВО от участка d наблюдается гистерезис $d-e-b$, который может быть исключен введением иода в субфазу [5, 9]. На изотермах поливинилбензола и ПВСТ четко виден переход из жидкого состояния монослоя в твердое.

ПВС является представителем полимеров, не имеющих выраженной дифильности. Монослой его относится к жидкко-расширенному типу и имеет высокую эластичность (табл. 1).

Увеличение степени замещения гидроксильных групп ПВС бутиральными или октальными фрагментами приводит к росту площади полимерного звена и межмолекулярного притяжения при незначительном снижении давления коллапса (рис. 2, табл. 1). Рост длины боковой цепи полиалкилалей вызывает увеличение π_c и K_s^{-1} . Известно [10], что давление коллапса в ЛБ-пленке является мерой внутримолекулярных когезионных взаимодействий, т.е. при переходе от ПВБ к ПВО силы когезии возрастают, следствием чего является повышение жесткости монослоя. В то же время, согласно работам [1, 11], дальнейшее увеличение длины боковой цепи полиалкилалей не вызывает значительных изменений A_0 , что обусловлено наличием шестичленного кольца, нивелирующего влияние углеводородной цепи.

Введение бензольных групп в боковую цепь ПВС приводит к формированию конденсированного монослоя с достаточно высокой жесткостью (рис. 1, табл. 1). Изменение степени ацетилирования в сторону увеличения содержания бензольного заместителя (с 33.0 до 55.1%) способствует

Таблица 1. Свойства монослоев амфи菲尔ных производных ПВС

Соединение	x , мол. %	π_c , мН/м	A_0 , $\text{нм}^2/\text{звено}$	K_s^{-1} *, мН/м	B , нм^2
ПВС	—	11.0	0.12	12.6	—
ПВБ	20.6	25.0	0.18	66.8	0.35
	30.5	23.5	0.23	50.3	0.78
	52.3	24.0	0.28	53.3	0.94
	86.0	22.5	0.37	51.9	1.60
ПВО	65.0	33.0	0.26	125.0	0.64
	74.0	31.1	0.27	120.4	0.62
	81.0	30.2	0.28	128.4	0.70
Поливинилбензаль	33.0	62.1	0.21	117.0	0.30
	55.1	62.0	0.33	110.6	0.41
ПВСТ	62.0	48.4	0.17	157.9	0.91

* Данные для ПВБ – в диапазоне 0–20, для ПВО – в диапазоне 0–30, для поливинилбензала и ПВСТ – в диапазоне 0–45 мН/м.

84.9 72.9 0.21 252.2 1.20

росту двумерного аналога второго вириального коэффициента, что связано с сильным взаимодействием ароматических колец; следствием этого является “жесткая” вертикальная ориентация их в полимерных сегментах, препятствующая вращению цепей, как в случае полифенилметакрилата и полибензилметакрилата [12].

Таким образом, на примере производных ПВС со слабо выраженной дифильностью – ПВБ, ПВО и поливинилбензали, имеющих короткие боковые

цепи, видно, что поверхностно-активные свойства их монослоев определяются строением как основной, так и боковой цепей полимера.

ПВСТ является представителем производных ПВС с протяженной боковой цепью и выраженной дифильностью. Каждое его звено можно рассматривать в качестве примера классического дифильного поверхностно-активного низкомолекулярного вещества. Как видно из рис. 1 и табл. 1, образцы этого полимера со степенью замещения гидроксильных групп 62.0 и 84.9% образуют стабильные монослои с высокой жесткостью, обусловленной силами вторичной когезии между гидрофобными алкильными заместителями. Наличие гибких винильных остатков способствует плотной упаковке стеаратных цепей. Уменьшение количества гидроксильных групп ведет к возрастанию давления коллаха, жесткости монослоя и величины B , что может быть объяснено лучшей упаковкой стеаратных звеньев между винильными фрагментами.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что несмотря на большую роль сил вторичной когезии между длинноцепочечными алифатическими боковыми цепями ПВСТ, влияние строения основной цепи, имеющей незамещенные гидроксильные группы, также сохраняется.

Введение низкомолекулярных соединений (I_2 , CdI_2 , $CdCl_2$) в субфазу вызывает изменение характеристик мономолекулярной пленки полимера, находящейся на границе раздела. Для примера на рис. 3 показано изменение во времени A_0 и K_s^{-1} для ПВО ($x = 74\%$) и ПВБ ($x = 20.6\%$) на субфазе, обеспечивающей поступление иода, и изменение давления фазового перехода π_ϕ от жидкой фазы к кристаллической в зависимости от содержания иода в субфазе для поливинилбензала ($x = 33.0\%$). В табл. 2 продемонстрировано влияние состава субфазы на свойства монослоев ПВСТ, а на рис. 4 – накопление иода и кадмия ЛБ-пленками. Полученные данные указывают на то, что I_2 , CdI_2 и $CdCl_2$ адсорбируются на поверхности мономолекулярного слоя полимера. Наибольшее воздействие на свойства мономолекулярных пленок оказывает I_2 . Внедряясь в полимерные спирали, иод вызывает их расширение, изменяет порядок в кристаллической решетке полимера и придает большую эластичность мономолекулярным пленкам, что свидетельствует о его пластифицирующем эффекте. Следствием этого является отсутствие гистерезиса в циклах расширение–сжатие монослоев ПВБ и ПВО (рис. 1б), уменьшение жесткости и плотности упаковки полимерных цепей (рис. 3, табл. 2).

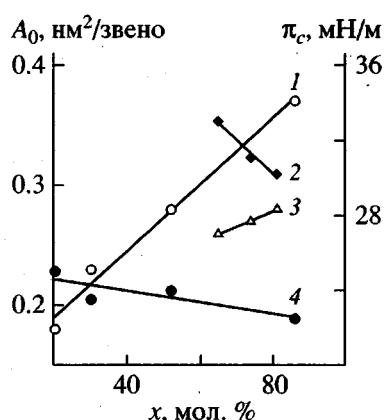


Рис. 2. Зависимость A_0 и π_c от степени замещения гидроксильных групп ПВБ (1, 4) и ПВО (2, 3).

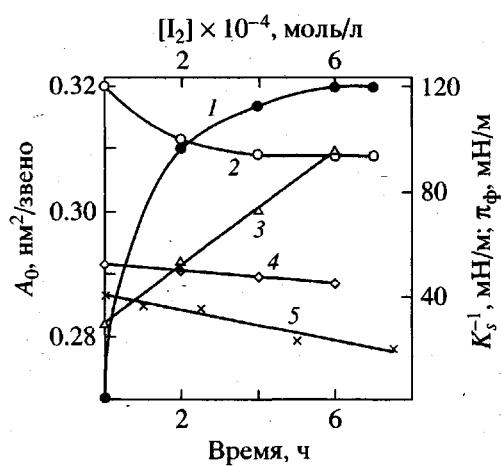


Рис. 3. Изменение A_0 , K_s^{-1} ПВО (1, 2) и ПВБ (3, 4) во времени при адсорбции иода из субфазы и давления фазового перехода π_ϕ поливинилбензала (5) в зависимости от содержания иода в жидкой фазе. $x = 74.0$ (1, 2), 20.6 (3, 4) и 33.0% (5). Состав субфазы: $[KI] = 1 \times 10^{-3}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.5 \times 10^{-3}$ моль/л, рН 1.5.

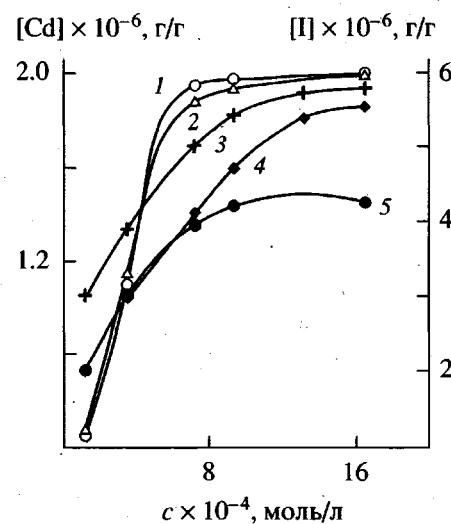


Рис. 4. Накопление кадмия (1, 2) и иода (3–5) ЛБ-пленками (10 монослоев) ПВСТ (1, 2, 5), ПВО (3) и ПВБ (4) в зависимости от концентрации в субфазе CdCl_2 (1), CdI_2 (2) и I_2 (3–5). $x = 62.0$ (1, 2, 5), 74.0 (3) и 20.6% (4).

Обработка экспериментальных данных по методу "доступных площадей" ("accessible areas") [13] с учетом образования комплекса между макромолекулами и компонентами субфазы и без учета комплексообразования позволила определить количество молекул, адсорбированных из субфазы на единице площади мономолекулярной пленки Γ_w и эффективное поперечное сечение молекул в монослое a_m [14–16] (табл. 3). Сравнение величин a_m со значениями площадей молекул в момент коллапса a_c , которые должны быть равны с точки зрения плотно упакованной модели кластера [13], позволило показать, что атомы иода образуют комплекс с полимерными молекулами в монослое. Исключение составляет ПВСТ со степенью замещения гидроксильных групп 84.9%, высокая жесткость которого и когезия боковых цепей препятствуют образованию комплекса с I_2 [16]. Адсорбция CdCl_2 обусловлена физическим взаимодействием между компонентами, а CdI_2 – силами физической и химической природы.

На основе мономолекулярных слоев производных ПВС на различных субфазах были сформированы мультислойные регулярные структуры; коэффициент переноса на кварцевые подложки (по Z-типу) составлял ~1, что подтверждает высокую стабильность исходных пленочных материалов. Как видно из рис. 5, реализуется линейная связь между толщиной ЛБ-пленок производных ПВС и числом циклов переноса, причем удельная толщина, соответствующая одному слою, растет

с увеличением длины боковой цепи. При введении в субфазу I_2 , CdI_2 или CdCl_2 в концентрации $c > 1 \times 10^{-3}$ моль/л толщина сформированных ЛБ-пленок практически не зависит от содержания компонентов в субфазе, увеличиваясь при

Таблица 2. Влияние состава субфазы на π_c , A_0 и K_s^{-1} для монослоев ПВСТ

Компонент субфазы	$x, \text{ мол. \%}$	$c \times 10^4, \text{ моль/л}$	$A_0, \text{ нм}^2/\text{звено}$	$\pi_c, \text{ мН/м}$	$K_s^{-1}*, \text{ мН/м}$
CdCl_2	62.0	0.5	0.19	43.0	117.0
		1.0	0.20	47.6	140.7
		5.0	0.20	45.1	125.2
		10.0	0.19	36.3	114.2
CdI_2	62.0	0.5	0.17	42.3	141.5
		1.0	0.19	45.5	119.0
		5.0	0.19	41.8	108.7
		10.0	0.19	44.8	116.6
I_2	62.0	15.0	0.20	48.0	116.7
		0.5	0.20	52.4	128.7
		1.0	0.21	48.5	127.7
		5.0	0.23	42.5	93.2
I_2	84.9	10.0	0.25	39.0	73.3
		0.5	0.22	70.7	250.8
		1.0	0.22	67.2	268.8
		3.0	0.24	70.9	237.3
		4.0	0.25	62.5	200.2

* В диапазоне 0–45 мН/м.

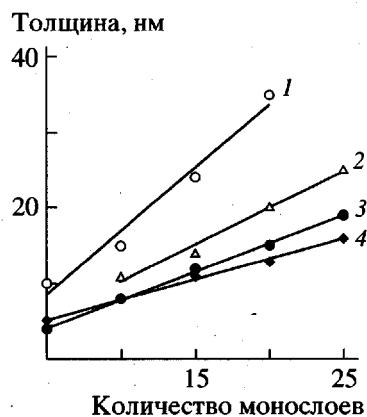


Рис. 5. Изменение толщины ЛБ-пленок ПВСТ (1), ПВО (2), ПВБ (3) и поливинилбензала (4) в зависимости от количества монослоев. $x = 62.0$ (1), 74.0 (2), 52.3 (3) и 55.1% (4).

переходе от иода к галоидам кадмия, что связано с изменением эффективного размера адсорбируемых молекул. Показатель преломления пленок изменяется от 1.40 для ПВО до 1.44–1.46 для ПВСТ и

Таблица 3. Значения Γ_w , a_m и a_c

Соединение	x , мол. %	Субфаза	Γ_w , молекул/ нм^2	a_m , $\text{нм}^2/\text{звено}$	* a_c , $\text{нм}^2/\text{звено}$	Метод расчета**
ПВБ	20.6	I ₂	1.59	0.115	0.116	1
	86.0	I ₂	1.35	0.202	0.203	1
	20.6	CdCl ₂	0.25	0.131	0.130	2
	20.6	CdI ₂	0.74	0.095	0.135	1
	20.6	CdI ₂	0.12	0.106	0.135	2
ПВО	65.0	I ₂	0.57	0.260	0.255	1
	74.0	I ₂	3.77	0.320	0.317	1
	81.0	I ₂	3.08	0.322	0.324	1
Поливинилбензаль	33.0	I ₂	1.36	0.058	0.056	1
	33.0	CdI ₂	0.37	0.154	0.105	2
	33.0	CdI ₂	0.73	0.090	0.105	1
	33.0	CdCl ₂	0.12	0.138	0.136	2
ПВСТ	55.1	I ₂	1.18	0.071	0.070	1
	62.0	I ₂	0.62	0.117	0.117	1
	84.9	I ₂	2.72	0.236	0.162	1
	84.9	I ₂	1.30	0.269	0.162	2
	62.0	CdCl ₂	0.20	0.122	0.124	2
	62.0	CdI ₂	0.13	0.164	0.118	2
	62.0	CdI ₂	0.98	0.154	0.118	1

* Средние значения.

** 1 – с учетом образования комплекса, 2 – без учета комплексообразования.

поливинилбензала, возрастая с повышением концентраций в ЛБ-пленке адсорбируемых компонентов.

Проведенный анализ свойств моно- и полимолекулярных слоев производных ПВС показывает, что их отличительной особенностью является высокая стабильность образуемых пленочных материалов. Между структурой исследованных соединений и их поведением в монослое, физико-химическими свойствами последнего существует непосредственная связь. Управление свойствами моно- и полислоев может осуществляться не только введением в основную цепь макромолекулы фрагментов, отличающихся типом и длиной алифатической боковой цепи, но и изменением степени замещения гидроксильных групп и введением в субфазу функциональной добавки. В частности, атомы иода, адсорбируясь из субфазы на поверхности полимерного монослоя, пластифицируют его, уменьшая плотность упаковки цепей и жесткость пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Oguchi K., Yoden T., Kosaka Y. // Thin Solid Films. 1988. V. 161. P. 305.
- Tredgold R.H. // Rep. Prog. Phys. 1987. V. 50. P. 1609.
- Арсланов В.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 1155.
- Giles C.H., McIver N. // J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 53. P. 155.
- Kenigsberg T.P., Arikko N.G., Agabekov V.E., Mitskevich N.I. // Acta Chim. Hungarica – Models in Chemistry. 1992. V. 129. № 3/4. P. 545.
- Гуггенгейм Э., При Дж. Физико-химические расчеты. Изд-во иностр. лит., М., 1958. С. 385.
- Zsako' J., Neagu V., Tomoia-Cotisel M., Chifu E. // Revue Roumaine de Chimie. 1987. V. 32. P. 739.
- Wanatabe M., Kosaka Y., Ogushi K., Sanui K., Ogata N. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 10. P. 2997.
- Kenigsberg T.P., Arikko N.G., Agabekov V.E. // Acta Chim. Hungarica – Models in Chemistry. 1995. V. 132. № 3. P. 305.
- Gaines G.L., Jr. Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces. New York, 1966. P. 144.
- Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
- Gaminati G., Gabrielli G., Puggelli M., Ferroni E. // Colloid Polym. Sci. 1989. V. 267. P. 237.
- McGregor M.A., Barnes G.T. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 62. № 2. P. 213.
- Кенигсберг Т.П., Арико Н.Г., Агабеков В.Е. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1266.
- Кенигсберг Т.П., Казак Е.А., Арико Н.Г., Агабеков В.Е. // Весні НАНБ. Сер. хім. наук. 1996. № 1. С. 41.
- Кенигсберг Т.П., Арико Н.Г., Агабеков В.Е. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 324.

PVA Derivatives in Langmuir–Blodgett Monolayers and Films**T. P. Kenigsberg and V. E. Agabekov***Institute of Physical and Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus*

Abstract—The behavior of amphiphilic PVA derivatives—poly(vinyl alkylals) (including butyrls, octals, and benzals) and poly(vinyl stearates), having different degrees of substitution of the hydroxy groups, on the surface of distilled water and in the subphases containing I_2 , CdI_2 , or $CdCl_2$ was studied. A direct relationship was established between the physicochemical properties of mono- and multilayer films of these PVA derivatives and their structures. The properties of the films can be controlled by introducing various fragments (differing by the structures and lengths of the aliphatic side chains) into the macromolecular backbone, changing the degree of substitution of the hydroxy groups by these fragments, and by immobilizing I_2 , CdI_2 , or $CdCl_2$ from a subphase. Iodine and cadmium halides adsorbed on the surface of a monomolecular layer form associates with polymer molecules. The adsorption may have a physical, chemical, or mixed character, depending on the nature of the compound adsorbed and the degree of substitution of the polymer hydroxy groups.