

УДК 541.64:539.199

МОНОСЛОИ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

© 2004 г. А. А. Туршатов*, Ю. Д. Семчиков*, Т. Г. Ермакова**,
Н. П. Кузнецова**, С. Ю. Зайцев***

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

***Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. Н.И. Скрябина
109472 Москва, ул. Ак. Скрябина, 23

Поступила в редакцию 23.10.2003 г.
Принята в печать 01.04.2004 г.

Методами измерения поверхностного давления и поверхностного потенциала изучены свойства мономолекулярных слоев и пленок на границе раздела воздух–вода ряда сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола со стиролом, метилметакрилатом, 1,1,3-тригидротетрафторпропилметакрилатом и 1,1,5-тригидрооктафторамилметакрилатом, содержащих 47, 18, 38 и 47 мол. % винилтриазольных звеньев соответственно. Установлено, что все синтезированные сополимеры способны формировать устойчивые мономолекулярные пленки. В зависимости от природы мономерных звеньев меняется устойчивость монослоя, интенсивность когезионного взаимодействия и динамика конформационных изменений макромолекул.

В последнее время большое внимание исследователей привлекают полимерные монослои и пленки на поверхности жидкости и твердого тела [1]. Статистические сополимеры являются одними из перспективных объектов для данных целей. Интересно то обстоятельство, что при формировании монослоев на поверхности воды условие амфи菲尔ности каждого мономерного звена не обязательно для сополимеров: достаточно, чтобы гидрофобные и гидрофильные звенья входили в состав сополимера в соизмеримых количествах. Таким образом, короткие гидрофобные участки не дают полимерной цепи погрузится в воду, а короткие гидрофильные обеспечивают необходимую адгезию к водной фазе и предотвращают сворачивание в клубок. Общий гидрофильно-липофильный баланс макромолекул при этом легко регулируется относительным содержанием звеньев.

Области применения ленгмюровских монослоев и пленок Ленгмюра–Блодже (ЛБ) на основе сополимеров достаточно широки. Уже сообща-

E-mail: turshatov@ichem.unn.ru (Туршатов Андрей Анатольевич).

лось об использовании полимерных ЛБ-пленок в микроэлектронике в качестве позитивных резистов [2, 3]. Среди новых и перспективных направлений можно выделить синтез металлических и полупроводниковых наночастиц с использованием ЛБ-матриц [4], а также создание биомиметических моделей [5].

В настоящий момент актуальной является проблема поиска новых сополимеров, имеющих в своем составе активные группы, способные к кислотно-основному, электростатическому или донорно-акцепторному взаимодействиям. Ранее [6, 7] с помощью измерения изотерм поверхностного давления были охарактеризованы монослои статистических сополимеров стирола с N-винилпирролидоном, акриловой и метакриловой кислотами. Дополнительно к этому в работах [8–10] можно найти информацию о монослоях сополимеров стирола с 4-винилпиридином и акрилонитрилом.

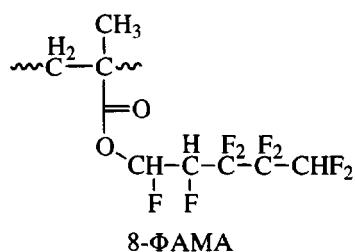
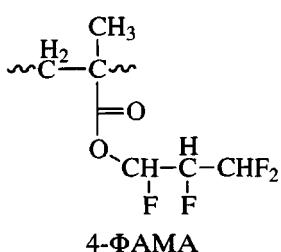
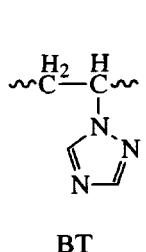
Цель настоящей работы – изучение монослоев сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) со стиролом, метилметакрилатом (ММА) и фторалкилметакрилатами методами измерения поверхностного давления и поверхностного потенциала. Ис-

пользование указанных методов позволяет получить достаточно полную информацию о свойствах и структуре монослоя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВТ получали винилированием 1,2,4-триазола ацетиленом по методике [11], очищали над металлическим натрием и перегонкой в вакууме; $T_{\text{кип}} = 316 \text{ К}$ (1 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1.5100$. Мономеры (стирол, MMA), инициатор (ДАК), раствори-

тели после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным. Фторалкилметакрилаты (**ФАМА**) – 1,1,3-тригидротетрафторпропилметакрилат (**4-ФАМА**) с $T_{\text{кип}} = 319 \text{ К}$ (15 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1.3740$; 1,1,5-тригидрооктафторамилметакрилат (**8-ФАМА**) с $T_{\text{кип}} = 344 \text{ К}$ (8 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1.3570$ синтезировали по методике [12]. Формулы мономерных звеньев приведены ниже.



Радикальную сополимеризацию мономеров проводили в запаянных стеклянных ампулах в токе аргона в растворе ДМФА при 60°C в присутствии ДАК. Концентрация мономеров составила 1 моль/л, инициатора 1×10^{-2} моль/л. Время реакции 2 ч для сополимеров с MMA и 6 ч для сополимеров со стиролом и ФАМА. Сополимеры ВТ–стирол выделяли осаждением из раствора ДМФА в петролейный эфир, ВТ–ММА – в диэтиловый эфир, а ВТ–ФАМА – в воду. Полученные сополимеры, имеющие статистическое распределение звеньев, сушили в вакууме до постоянной массы при 323 К. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа и количественной спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы "Varian" (рабочая частота 125.5 МГц) с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс 90°С, в растворе DMSO-d_6 . В качестве релаксанта использовали *трист*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л). ММ определяли методом ГПХ (пять стирогелевых колонок с диаметром пор 10^4 , 3×10^3 , 10^3 , 100 и 25 нм ("Waters", США); детектор дифференциальный рефрактометр R-403; элюент ТГФ).

Изотермы поверхностного давления π и поверхностного потенциала ΔV измеряли в квадратной ванне (NFT, FRG), изготовленной из ПТФЭ с

размерами 36 (длина), 11 (ширина) и 1 см (глубина). Ванну помещали в бокс и терmostатировали при $293 \pm 0.1 \text{ К}$. Воду, использованную в экспериментах, очищали на установке Milli-Q-Plus. Для определения π использовали изготовленную из фильтровальной бумаги пластинку Вильгельми шириной 1.5 см. Измерения ΔV проводили с помощью вибрирующего плоского электрода [13]. Растворителем сополимеров ВТ–стирол и ВТ–ММА служил хлороформ, ВТ–4-ФАМА и ВТ–8-ФАМА – смесь хлороформ : ТГФ (в объемном соотношении 5 : 1). Все растворители ("Baker Chemicals") использовали без дополнительной очистки. Рабочие концентрации сополимеров составляли 1 мг/л. Раствор наносили на поверхность воды микрошприцом на 50 мкл. До начала эксперимента поверхность с нанесенным сополимером выдерживали в течение 15 мин для удаления растворителя. Скорость сжатия составляла 16 см²/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все синтезированные сополимеры на базе ВТ представляют собой белые порошки, хорошо растворимые в диполярных органических растворителях, а также в хлороформе (ВТ–стирол, ВТ–ММА), ацетоне, ацетонитриле, бутилацетате (ВТ–ФАМА). Данные, характеризующие состав

и ММ изученных сополимеров, приведены в таблице.

Сополимер ВТ–стирол

Сополимер ВТ–стирол образует на поверхности воды устойчивый мономолекулярный слой, характеризующийся значением предельной площади $A_0 = 0.181 \text{ нм}^2/\text{монамерное звено}$ и давлением разрушения $\pi_{\text{разр}} \approx 20 \text{ мН/м}$ (рис. 1а). Одновременное присутствие в сополимере гидрофильных и гидрофобных звеньев обуславливает способность к образованию истинного мономолекулярного слоя. Гомополимеры – ПС и поли-1-винил-1,2,4-триазол такой способностью не обладают.

Состав и значения молекулярной массы сополимеров ВТ (M_1) со стиролом и алкилметакрилатными мономерами (M_2)

M_2	Мольная доля звеньев ВТ в сополимере	$M_n \times 10^{-4}$
Стирол	0.47	1.66
MMA	0.18	18.37
4-ФАМА	0.36	9.43
8-ФАМА	0.47	2.63

Первый из-за своей гидрофобности, второй из-за хорошей растворимости в воде.

При сжатии монослоя в области около $0.27 \text{ нм}^2/\text{монамерное звено}$ наблюдается скачок

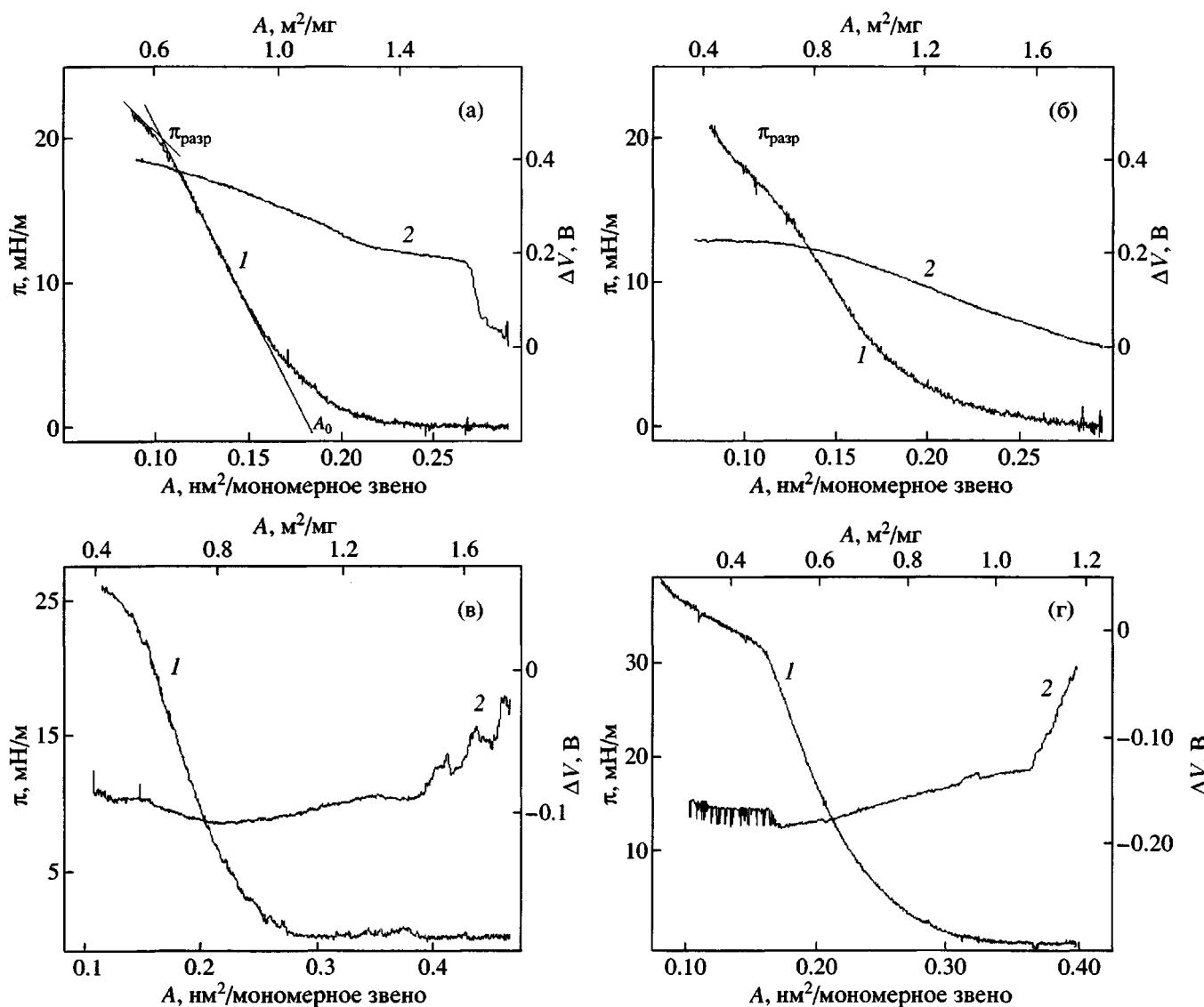


Рис. 1. Изотермы поверхностного давления (1) и поверхностного потенциала (2) сополимера ВТ–стирол (а), ВТ–ММА (б), ВТ–4-ФАМА (в) и ВТ–8-ФАМА (г).

потенциала величиной около 0.2 В. Причиной роста поверхностного потенциала может являться переориентация ароматических колец звеньев стирола. Данное обстоятельство способствует увеличению составляющей дипольного момента μ_{\perp} , перпендикулярной к межфазной границе. При этом для изменения ориентации гидрофобных групп достаточно лишь небольшого латерального воздействия ($\pi < 0.1 \text{ мН/м}$). Дальнейший плавный рост поверхностного потенциала начинается лишь при $0.21 \text{ нм}^2/\text{монамерное звено}$ одновременно с началом увеличения поверхностного давления, что объясняется двумя причинами – повышением поверхностной концентрации сополимера и параллельными изменениями в структуре монослоя. Такие изменения связаны с постепенным выдавливанием гидрофильных триазольных групп в субфазу. Можно предположить, что для переориентации достаточно массивных полярных групп требуется большая интенсивность латерального воздействия, так как для этого требуется перестройка системы водородных связей в поверхностном слое.

Переориентация боковых заместителей в процессе сжатия приводит к формированию при $A = \approx 0.10 \text{ нм}^2/\text{монамерное звено}$ предельно плотного слоя, что соответствует площади, занимаемой полиэтиленовой цепью. При последующем сжатии разрушается мономолекулярный слой и образуется на поверхности воды тонкая объемная пленка сополимера.

Сополимер BT–MMA

Устойчивый монослой сополимера BT–MMA по своим характеристикам ($A_0 = 0.197 \text{ нм}^2/\text{монамерное звено}$, $\pi_{\text{разр}} \approx 18 \text{ мН/м}$, рис. 1б) заметно отличается от монослоя атактического ПММА, изученного в работе [14]. Введение 18 мол. % триазольных звеньев вызывает снижение межцепной когезии, в результате чего по сравнению с монослоем ПММА, появляется область, отвечающая существованию жидкокрасширенной пленки и увеличивается предельная площадь. На изотерме поверхностного потенциала для сополимера BT–MMA отсутствует резкий скачок, который связывали для сополимера BT–стирол с переориентацией звеньев стирола. В случае сополимера BT–MMA увеличение поверхностного потенциала происходит постепенно с ростом поверхностного давления (в целом значение скачка потенциала состав-

ляет около 0.2 В). По-видимому, переориентация достаточно полярных сложноэфирных групп и триазольных циклов не носит кооперативный характер, как в случае гидрофобных заместителей, и для ее осуществления требуется более высокое поверхностное давление.

Сополимеры BT–4–ФАМА и BT–8–ФАМА

Мономолекулярные пленки сополимеров BT–4–ФАМА и BT–8–ФАМА характеризуются увеличением занимаемой площади и устойчивости по сравнению с рассмотренными выше сополимерами. Значения характеристических параметров следующие: $A_0 = 0.236 \text{ нм}^2/\text{монамерное звено}$ и $\pi_{\text{разр}} = 25 \text{ мН/м}$ (рис. 1в), $A_0 = 0.245 \text{ нм}^2/\text{монамерное звено}$ и $\pi_{\text{разр}} = 32 \text{ мН/м}$ (рис. 1г). Как видно, для сополимеров, содержащих фторированные мономерные звенья, характерно уменьшение поверхностного потенциала при сжатии монослоя. В случае сополимера BT–4–ФАМА потенциал уменьшается в диапазоне $0.40\text{--}0.50 \text{ нм}^2/\text{монамерное звено}$ до -0.09 В и практически не меняется при меньших площадях. С скачок потенциала связан с увеличением составляющей дипольного момента μ_{\perp} , вызванного переориентацией фторированных групп к положению перпендикулярно границе раздела фаз. Дальнейшая переориентация триазольных групп частично компенсирует тенденцию уменьшения потенциала, связанную с повышением поверхностной концентрации 1,1,3–тригидротетрафторпропилметакрилатных звеньев, поэтому потенциал остается неизменным. Для сополимера BT–8–ФАМА характерно более резкое уменьшение потенциала при площадях $0.36\text{--}0.41 \text{ нм}^2/\text{монамерное звено}$ до 0.13 В и дальнейшее плавное уменьшение до 0.18 В . Большее значение дипольного момента характерного для 1,1,5–тригидрооктафтормильных групп соответствует большему значению скачка потенциала, по сравнению с сополимером BT–4–ФАМА, а также является причиной его дальнейшего уменьшения (переориентация триазольных циклов не может скомпенсировать эту тенденцию).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.

2. Iwamoto M., Kasahara S., Yoneda Y., Iriyama K., Nishikata Y., Kakimoto M., Imai Y. // Thin Solid Films. 1992. V. 210/211. P. 296.
3. Barny P. Le. // Thin Solid Films. 1987. V. 152. № 1–2. P. 99.
4. Eliot D.J., Grieve K., Furlong D.N., Grieser F. // Adv. Colloid and Interface Sci. 2001. V. 91. № 1. P. 113.
5. Jozefowicz M., Jozefowicz J. // Biomaterials. 1997. V. 18. № 24. P. 1633.
6. Туршатов А.А., Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1238.
7. Туршатов А.А., Пастухов М.О., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 841.
8. Judge M., Gardin G., Thompson E., Lowen S., Holden D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 4. P. 1203.
9. Frysinger G., Barnski A., Gaines G., Korenowski G. // Langmuir. 1994. V. 10. № 7. P. 2277.
10. Kim E., Cho S., Suh H., Shin D.-M. // Thin Solid Films. 1998. V. 327–329. P. 42.
11. Ермакова Т.Г., Тамарова Л.А., Кузнецова Н.П. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 5. С. 859.
12. Гольдин Г.С., Авербах К.О., Некрасова Л.А., Лавыгин И.А. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 6. С. 1349.
13. Vogel V., Möbius D. // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 126. № 2. P. 408.
14. Brinkhuis R.H.G., Schouten A.J. // Langmuir. 1992. V. 8. № 9. P. 2247.

Langmuir Monolayers of 1-Vinyl-1,2,4-Triazole Copolymers

A. A. Turshatov*, Yu. D. Semchikov*, T. G. Ermakova,
N. P. Kuznetsova**, and S. Yu. Zaitsev*****

*Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

***Skryabin State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology,
ul. Akademika Skryabina 23, Moscow, 109472 Russia

Abstract—Properties of monomolecular layers and films at the air–water interface were studied by measuring surface pressure and surface potential. The layers and films were formed from copolymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole with styrene, MMA, 1,1,3-trihydrotetrafluoropropyl methacrylate, and 1,1,5-trihydrooctafluoroamyl methacrylate containing 47, 18, 38, and 47 mol % of vinyltriazole units, respectively. All the synthesized copolymers were found to be capable of forming stable monomolecular films. It was shown that the stability of monolayers, the intensity of cohesion interaction, and the dynamics of conformational transformations of macromolecules are dependent on the nature of monomer units.