

УДК 544. 64: 544.1.3

*Ірина ОПАЙНИЧ, Олена АКСІМЕНТЬЄВА, Юрій СОЗАНСЬКИЙ,
Анатолій УКРАЇНЕЦЬ, Ігор МАЛЄЄВ*

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО ТИСКУ МОНОМОЛЕКУЛЯРНИХ ПЛІВОК ПОЛІОРТОМЕТОКСІАНІЛІНУ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005*

Показано, що на величину поверхневого тиску полі-о-метоксіаніліну впливає природа розчинника та вихідна концентрація речовини в розчині, який використовуються для нанесення мономолекулярної плівки, що, ймовірно, пов'язане з міжмолекулярною взаємодією в поверхневому шарі. Полі-о-метоксіанілін може утворювати рівноважні та нерівноважні мономолекулярні плівки. При нанесенні моношарів полі-о-метоксіаніліну на водну поверхню виявляється пам'ять полімеру.

Ключові слова: мономолекулярні шари, поверхневий тиск, поліортометоксіанілін.

Значний прогрес у розвитку сучасних нанотехнологій, пов'язаних, зокрема, з одержанням нанометрових полімерних шарів з упорядкованою структурою і певними функціональними властивостями (оптичною та електрохімічною активністю, сенсорною та захисною дією), зумовлює необхідність проведення систематичних досліджень структури і властивостей мономолекулярних Ленгмюрівських плівок на межі фаз [1–3]. Такі дослідження дають змогу оцінити фазові переходи в полімерах, які можуть відбуватись при стисненні мономолекулярного шару. Одночасно з цим з'являється можливість визначити вплив будови мономерної ланки ланцюга, природи функціональних груп і гнучкості макромолекул на структуру моношару.

Мономолекулярний шар – це шар речовини товщиною в одну молекулу, що утворюється на межі фаз у результаті нанесення речовини з розчину в легкому розчиннику та поверхневої дифузії. [4, 5]. Ізотерми поверхневого тиску досить чутливі до змін хімічної структури макромолекул, і отже, можуть бути застосовані для характеристики різних полімерів [1, 2, 6, 7]. Мономолекулярні шари, які одержують під час нанесення незначних кількостей нерозчинних речовин на поверхню рідини, можна розглядати як граничний випадок адсорбції, коли розчинність поверхнево-активної речовини настільки мала, що нею можна знехтувати [4].

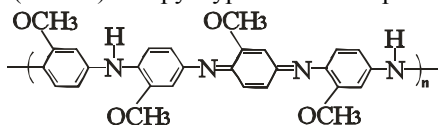
Існує аналогія у поведінці шарів, адсорбованих на поверхні твердих адсорбентів, та нерозчинних моношарів, утворених високомолекулярними речовинами на

поверхні води. Це дає підстави успішно застосовувати результати досліджень моношарів на поверхні розподілу фаз до аналізу адсорбційних явищ [1, 6]. Поверхневу плівку одержують під час нанесення на поверхню води певної кількості розчину нелеткої і нерозчинної у воді поверхнево-активної речовини у розчиннику, яка легко випаровується [5].

Метод моношарів відрізняється від методу дослідження адсорбційних шарів поверхневоактивних речовин, оскільки дає змогу безпосередньо визначити розмір і орієнтацію молекул із залежності між поверхневим тиском і площею, яка відповідає молекулі в моношарі. Цей метод має вагоме значення в колоїдній хімії, біохімії та хімії високомолекулярних сполук. Він допомагає вивчити особливості структури моношару, зміну конформації макромолекулярних клубків при переході їх у двовимірний стан, фазові переходи, які відбуваються під час його стискання. При стисненні моношару в ньому відбувається ряд фазових переходів. Кожному фазовому переходу відповідає ділянка на кривій залежності поверхневого тиску від площі молекули на поверхні.

Полі-о-метоксіанілін (ПоМА) – новий розчинний електропровідний полімер, перспективний для застосування в різних галузях техніки, зокрема, для отримання полімерних плівок, які можуть змінювати свої оптичні властивості під дією прикладеної напруги [8, 9] і може бути матеріалом для органічних дисплеїв [10]. Для отримання впорядкованих нанометрових плівок цього полімеру на різних поверхнях треба володіти інформацією про структуру й особливості поведінки його моношарів, що і зумовило мету цієї праці.

Полі-о-метоксіанілін (ПоМА) зі структурою елементарної ланки



одержували методом окисної полімеризації о-метоксіаніліну в 0,5 М розчині сульфатної кислоти за наявності еквімолярної кількості окисника – персульфату амонію. Одержаний полімер у вигляді дрібнокристалічного осаду є інтенсивно забарвленим матеріалом темно-пурпурового кольору з питомою провідністю $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [8]. Полімер помітно розчиняється в хлороформі, тетрагідрофурані, льодяній оцтовій кислоті, концентрованій хлорній кислоті та сульфатній кислоті. Молекулярна маса ПоМА становила 2200, середній ступінь полімеризації $n = 18$, молекулярна маса мономерної ланки становить 122,15.

Для вимірювання величини поверхневого тиску ми застосовували вертикальні поверхневі ваги [4, 5]. Як нуль-інструмент використали аналітичні ваги АДВ-200М. Кювету встановлювали на підйомному механізмі у горизонтальне положення за допомогою мікрометричних гвинтів. Для формування моношарів розчин ПоМА за допомогою мікропіпетки наносили на поверхню дистильованої води, з рН = 4,5 та стискали рухомим бар'єром [9].

Вплив концентрації розчину полімеру, з якого утворюється моношар, на величину поверхневого тиску, є суттєвим. Ми провели дослідження поверхневого тиску полі-о-метоксіаніліну (ПоМА), використовуючи для створення моношару розчини різної концентрації в різних розчинниках. Ізотерми поверхневого тиску моношарів нанесених із розчинів у хлороформі та тетрагідрофурані показано на рис. 1, 2.

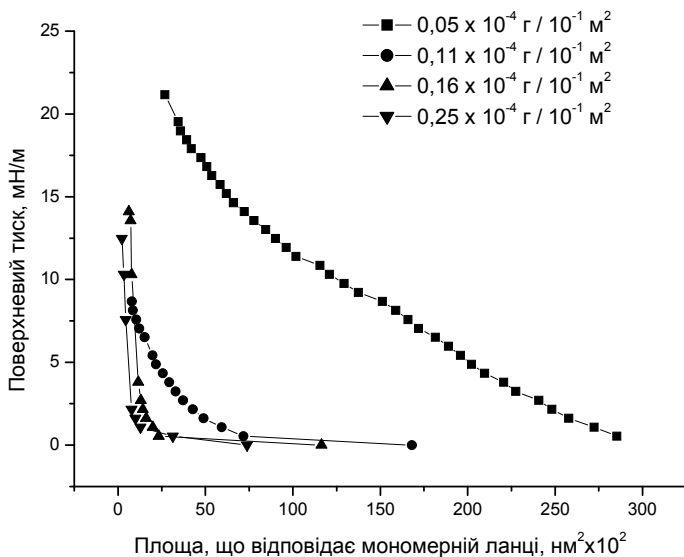


Рис. 1. Ізотерми поверхневого тиску ПоМА. Моношари наносили з розчину в хлороформі при різних поверхневій концентрації.

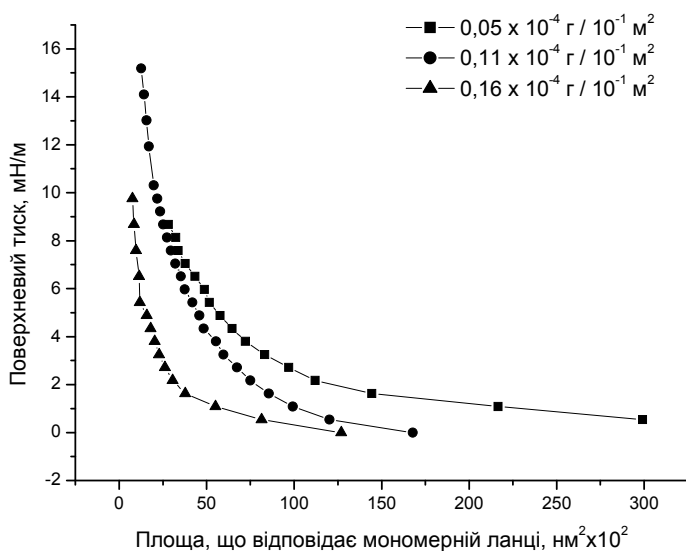


Рис. 2. Ізотерми поверхневого тиску ПоМА. Моношари наносили з розчину в тетрагідрофурани при різних поверхневій концентрації.

Як видно з рисунків, концентрація розчину, який використовували для нанесення моношару і, відповідно, кількість речовини, яка була нанесена на поверхню поділу фаз, впливає на ізотерми поверхневого тиску. Збільшення вихідної поверхневої концентрації зсуває ізотерми поверхневого тиску в бік менших площ. Зі зменшенням концентрації речовин в моношарі у випадку використання як розчинника хлороформу на ізотермі простежується область, яка свідчить про початок утворення впорядкованої структури моношару.

Під час дослідження залежності поверхневого тиску моношарів від концентрації розчинів, які застосовували для їхнього нанесення, виявили вплив розчинника на величину поверхневого тиску і, відповідно, на граничне значення площі мономерної ланки ПоМА. Характер цього впливу на властивості моношару залежить від гнучкості макромолекулярних ланцюгів.

Ізотерми поверхневого тиску моношарів ПоМА, які отримали з розчинів у різних розчинниках за однакових поверхневих концентрацій, зображено на рис. 3, 4.

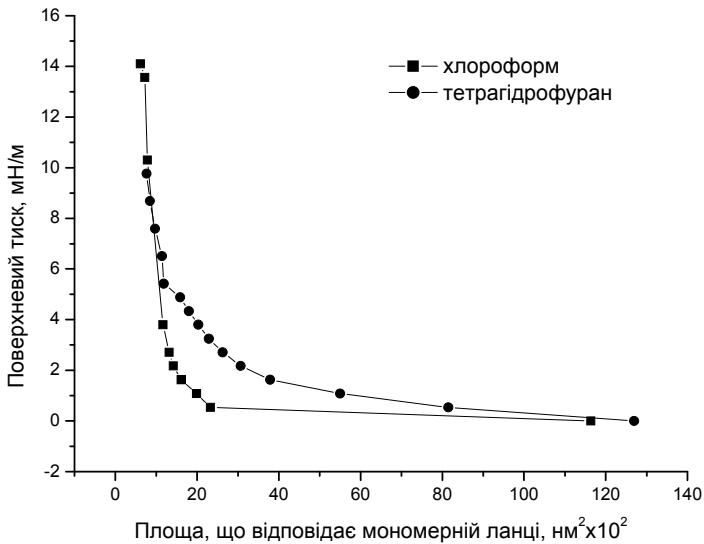


Рис. 3. Ізотерми поверхневого тиску ПоМА. Моношари наносили з розчинів полімеру у різних розчинниках при поверхневій концентрації ПоМА $0,16 \cdot 10^{-3}$ г/м².

Як видно з наведених рисунків, природа розчинника впливає на характер ізотерми поверхневого тиску і, відповідно, на граничне значення площі мономерної ланки. Характер впливу розчинника залежить від поверхневої концентрації ПоМА. Під час нанесення моношарів із розчинів більшої концентрації вплив розчинника виявляється в області менших поверхневих тисків. А граничне значення площі мономерної ланки в моношарі, нанесеному з розчину в тетрагідрофурани, є більшим, ніж у моношарі, нанесеному з розчину в хлороформі. З наступним зменшенням концентрації ПоМА ця залежність зберігається і при стисненні моношару до вищих тисків. За поверхневої концентрації ПоМА $0,05 \cdot 10^{-3}$ г/м² (рис. 4.) і нанесенні моношару з розчину у хлороформі граничне значення площі мономерної ланки

становить $150 \cdot 10^2 \text{ nm}^2$ і є більшим за граничне значення площі мономерної ланки у моношарі, нанесеному з розчину полімеру в тетрагідрофурани, що становить $97 \cdot 10^2 \text{ nm}^2$. Така переміна порядку впливу розчинника можлива завдяки міжмолекулярній взаємодії у моношарі. В разі використання хлороформу як розчинника при низьких концентраціях полімеру послаблюється міжмолекулярна взаємодія. На ізотермах поверхневого тиску моношарів ПоМА, нанесених з розчину у хлороформі, з'являється плато, що свідчить про повільне впорядкування елементарних ланок полімеру на поверхні води за незначної зміни поверхневого тиску. При нанесенні моношарів із розчину в тетрагідрофурани плато немає, бо розчинник має деяку розчинність у воді й утворюється щільніший моношар.

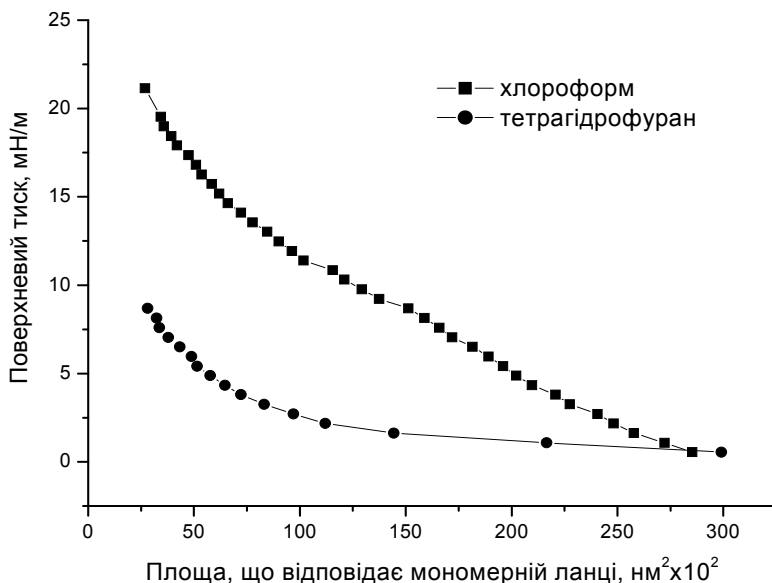


Рис. 4. Ізотерми поверхневого тиску ПоМА. Моношари наносили з розчинів полімеру у різних розчинниках при поверхневій концентрації ПоМА $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2$.

Під час дослідження поверхневого тиску моношарів суттєву роль відіграє рівновага, яка є в моношарі при його стисненні. Для вивчення рівноваги, яка є в моношарі, проводили вимірювання поверхневого тиску при стисненні та наступному розширенні моношару. Якщо в моношарі є рівновага, то ізотерми поверхневого тиску стискання і розширення моношару повинні збігатися.

На рис. 5, 6, 7 показано ізотерми поверхневого тиску стискання і розширення моношарів ПоМА, який наносили на поверхню води з розчинів у тетрагідрофурани та хлороформі. Стискання моношарів проводили до максимальних тисків. Цикл стиснення-розширення моношару повторювали.

Як видно з ізотерм поверхневого тиску (рис. 5, 6), мономолекулярні шари витримують повторні цикли стиснення і розширення. При використанні розчинів полімеру у хлороформі та тетрагідрофурани ізотерми практично збігаються при першому (тетрагідрофурани) та першому і другому циклі (хлороформ) стиснення-

розширення. Отже, рівновага в моношарі не порушується і такий моношар можна вважати рівноважним.

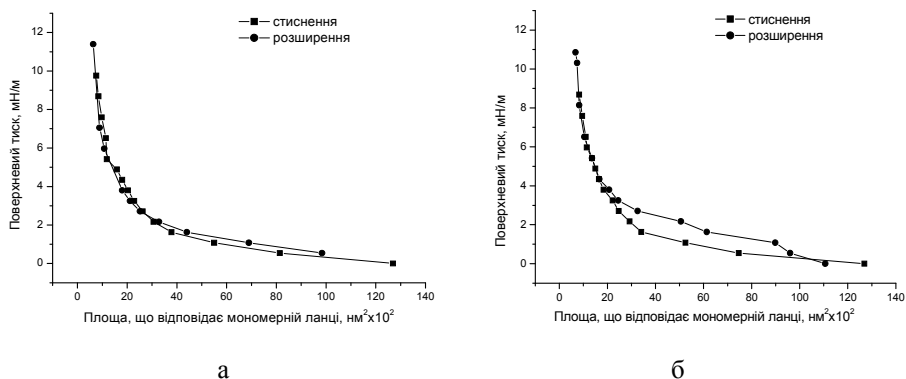


Рис. 5. Ізотерми поверхневого тиску при стисненні та розширенні моношару ПоМА: а – перший цикл стиснення-розширення; б – другий цикл стиснення-розширення. Розчинник тетрагідрофуран, поверхнева концентрація $0,16 \cdot 10^{-3}$ г/м².

У наступних циклах стиснення-розширення на ізотермах простежувався гістерезис стиснення при повільному відновленні початкової форми моношару. Поверхневий тиск моношару при його розширенні менший, ніж під час стиснення. Очевидно, утворюється впорядкованіший моношар. Коли використовують розчинник тетрагідрофуран, то поверхневий тиск незначною мірою підвищується.

Незважаючи на наявність гістерезису при розширенні моношару, макромолекули є на поверхні у вільному стані і піддаються повторному стисненню, утворюючи знову моношар.

Збільшення концентрації полімеру на поверхні приводить до утворення нерівномірного моношару вже під час першого циклу стиснення-розширення. Очевидно, в цьому випадку значно проявляється макромолекулярна взаємодія в моношарі.

На рис. 8, 9 показано ізотерми поверхневого тиску ПоМА, які отримали під час повторного стиснення моношару після декількох циклів стиснення-розширення.

Граничні значення площі, яка відповідає мономерній ланці не змінюються у випадку нанесення моношарів із розчину в тетрагідрофурані і, практично, не змінюються у випадку нанесення моношарів із розчину в хлороформі. Це, очевидно, можна пояснити тим, що ПоМА утворює на водній поверхні мономолекулярні плівки, які можуть відновлювати свою структуру завдяки рухливості мономерних ланок.

Отже, дослідження поверхневого тиску моношарів полі-*o*-метоксіаніліну показали, що на його величину впливає поверхнева концентрація речовини в моношарі. Зменшення поверхневої концентрації приводить до збільшення величини поверхневого тиску та площі, яка відповідає мономерній ланці, що пов'язано зі зменшенням міжмолекулярної взаємодії в моношарі.

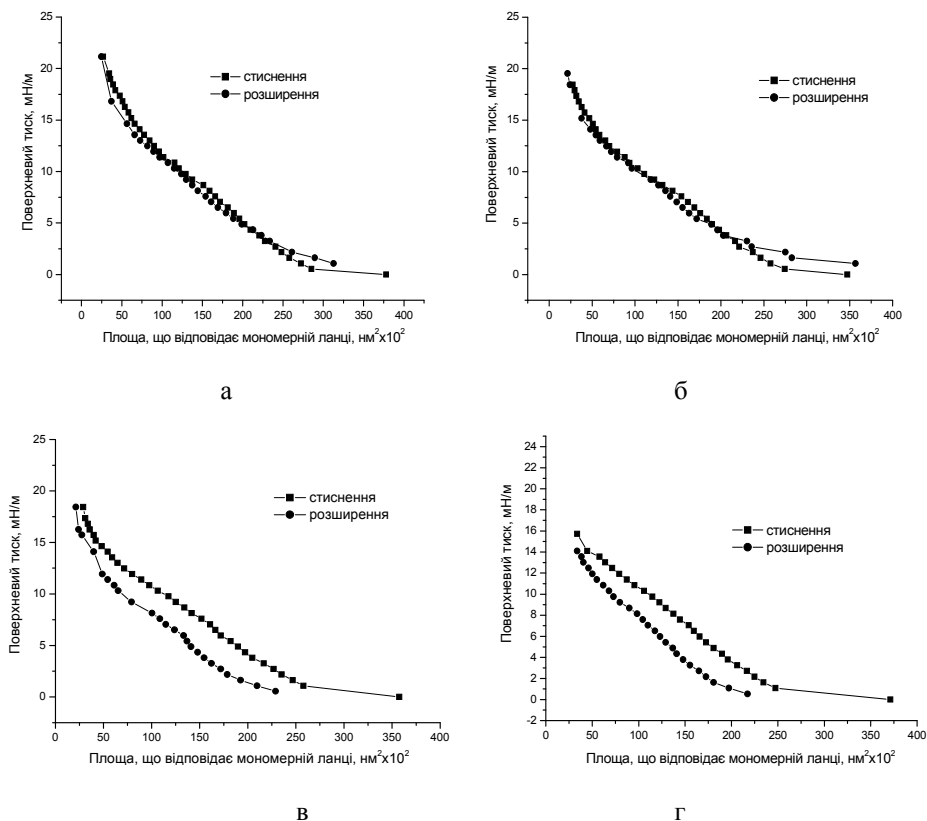


Рис. 6. Ізотерми поверхневого тиску при стисненні та розширенні моношару ПоМА: а – перший цикл стиснення-розширення; б – другий цикл стиснення-розширення; в – третій цикл стиснення-розширення; г – четвертий цикл стиснення-розширення. Розчинник хлороформ, поверхнева концентрація $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2$.

Природа розчинника, який використовують для нанесення моношару, впливає на величину поверхневого тиску і за поверхневої концентрації $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2$ – $0,16 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2$ полі-о-метоксіанілін може утворювати рівноважні моношари. Збільшення концентрації полімеру на поверхні розподілу фаз призводить до утворення нерівноважного моношару. Вперше з'ясували, що при нанесенні моношару ПоМА проявляється пам'ять полімеру.

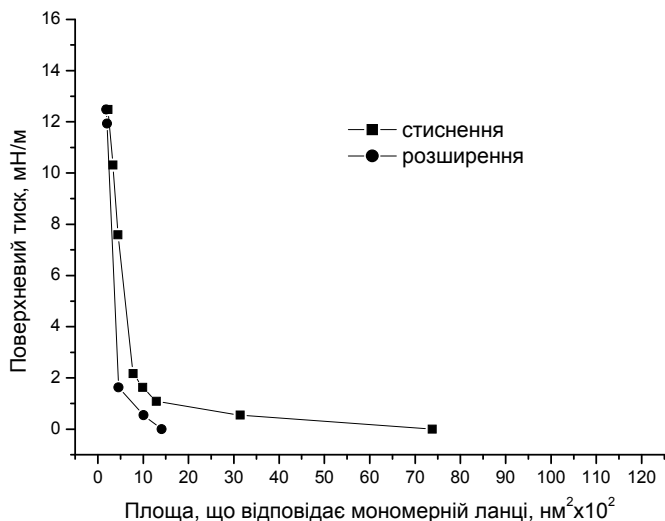


Рис. 7. Ізотерми поверхневого тиску при стисненні та розширенні моношару ПоМА. Розчинник – хлороформ, поверхнева концентрація $0,25 \cdot 10^{-3}$ г/м².

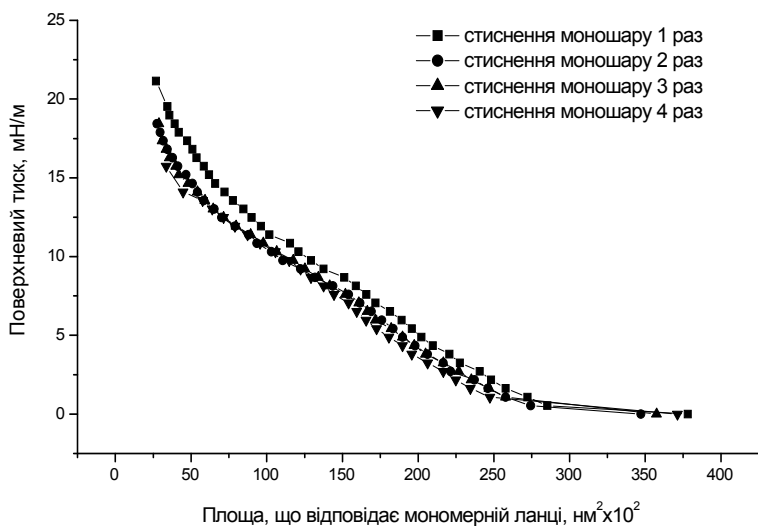


Рис. 8. Ізотерми поверхневого тиску ПоМА, які отримали при повторному стисненні моношару після його розширення. Розчинник – хлороформ, поверхнева концентрація полімеру $0,05 \cdot 10^{-3}$ г/м².

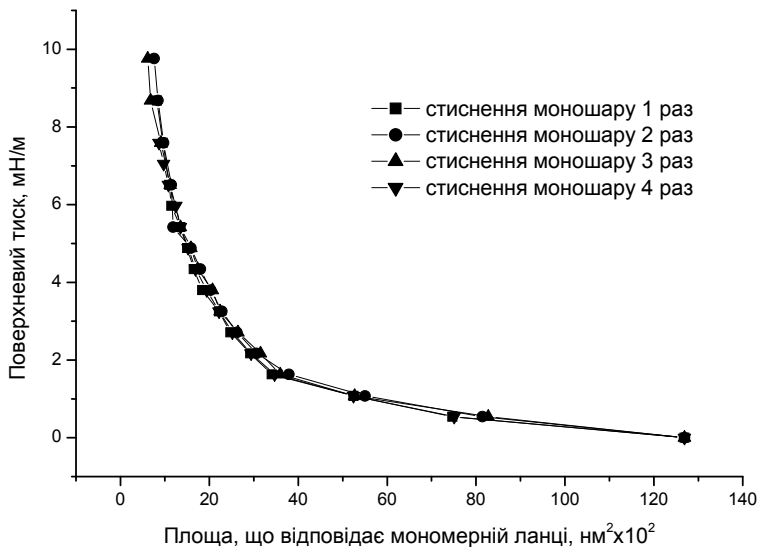


Рис. 9. Ізотерми поверхневого тиску ПоМА, які отримали при повторному стисненні моношару після його розширення.

Розчинник тетрагідрофуран, поверхнева концентрація $0,16 \cdot 10^{-3}$ г/м².

Автори висловлюють вдячність Державному фонду фундаментальних досліджень при Міністерстві освіти і науки України за фінансову підтримку досліджень відповідно до проекту Ф25.4/116 (договір Ф25/102-2008).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Opaynych I., Ukrainets A., Aksimentyeva O.* Langmuir Films of Poly(o-toluidine) at the Water-Air Interface // *Adsorption Science and Technology*. – 2007. – Vol. 25 (1). – P. 15–21.
2. *Ram M.K., Adami M., Sartore M., Salerno M.* Comparative studies on Langmuir–Schaefer films of polyanilines // *Synth. Metals*. – 1999. – Vol. 100. – P. 249–259.
3. *Saliba R., Agricole B., Mingotaud C., Ravaine S.* Voltammetric and Impedance Analysis of Dimethyldioctadecylammonium/Prussian Blue Langmuir Blodgett Films on ITO Electrodes // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – Vol. 103. – P. 9712–9716.
4. *Адамсон А.* Физическая химия поверхности. – М.: Мир, 1979.
5. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1995.
6. *Малеев И.И., Цветков Н.С., Опайнич И.Е.* Изменение конформации моно-молекулярных клубков при переходе их в двухмерное состояние // *В кн.: Структура и свойства полимерных материалов*. Рига. 1979. – С. 35–38.
7. *Дутка В., Опайнич І.* Реакційна здатність і поверхневий тиск моношарів діалцильних поліпероксидів // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2004. – Вип. 46. – С. 234–236.
8. *Macinnes D., Funt L.B.* Poly-o-methoxyaniline: A new Soluble conducting polymer // *Synth. Metals*. – 1988. – Vol. 25, №3. – P. 235–242.

9. *Опайнич И.Е.* Исследование формирования и структуры тонких полиакрилатных пленок // Кандидатская диссертация. 02.00.04. – физическая химия . Львов. 1983.
10. *Faria R.M., Mattoso L.H.C., Ferreira M., Olivera O.N. Jr.* Chloroform –soluble poly (o-methoxyaniline) for ultra-thin film fabrication // *Thin Solid Films.*-1992. – Vol.221. – P.5–8.
11. *Аксиментьєва О.І.* Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. – Львів: Світ, 1998.

SUMMARY

**Iryna OPAINYCH, Olena AKSIMENTYEVA, Yuri SOZANSKYI,
Anatoliy UKRAINETS, Igor MALEEV**

INVESTIGATION OF THE SURFACE PRESSURE OF THE POLYORTHOMETHOXYANILINE MONOMOLECULAR FILMS

*Ivan Franko National University of Lviv,
6 Kyryla and Mefodia Str., Lviv, 79005*

It has been shown that surface pressure of poly-o-methoxyaniline monolayer is influenced by initial surface concentration of polymer and solvent nature used for monolayer obtaining. It probably connected with intermolecular interaction in surface layer. The poly-o-methoxyaniline may forms both equilibrium and nonequilibrium monomolecular films. At the formation of poly-o-methoxyaniline monolayers on the water surface a memory of polymer is developed.

Key words: monomolecular films, surface pressure, poly-ortho-methoxyaniline.

Надійшла 30.10.2008
Після доопрацювання 13.11.2008
Прийнята до друку 21.11.2008