

- 13 Sharipova A., Aidarova S., Fainerman V.B., Stocco A., Cernoch P., Miller R. Dynamics of adsorption of polyallylamine hydrochloride/sodium dodecyl sulphate at water/air and water/hexane interfaces//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – Vol.391. – P.112-118
- 14 Sharipova A., Aidarova S., Mucic N., Miller R. Dilational rheology of polymer/surfactant mixtures at water/hexane interface // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2011. – Vol.391. – P. 130-134
- 15 Aspnes D.E. Optical Properties of Thin Films // Thin Solid Films. – 1982. – Vol.89. –P. 249.
- 16 <http://www.molecularstation.com/wiki/SDS>.
- 17 Schauer C.L., Chen M., Chatterley M., Eisemann K., Welsh E.R., Price R.R., Schoen P.E., Ligler F.S. Color changes in chitosan and poly(allyl amine) films upon metal Binding // Thin Solid Films. – 2003. – Vol.434. –P.250–257.
- 18 Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б., Абдиев К.Ж. Адсорбция полиэлектролитных ассоциатов на подвижных границах раздела фаз. Успехи коллоидной химии. – Л: Химия, 1991. – С. 209-223

С.Б. Айдарова, А.А. Шарипова, Қ.Б. Мұсабеков, М.О. Исахов, R.Miller
**Су/ауа фаза шекарасында полиаллиламиногидрохлоридінің натрий додецилсульфатымен
 адсорбциялық қабатының эллипсометриялық зерттеуі**

Бұл жұмыста су/ауа фаза шекарасында ПААХ- ДДСNa адсорбциялық қабатының тензиометрия әдісімен беттік керілуі, эллипсометрия әдісімен адсорбция мен адсорбциялық қабатының қалыңдығы зерттелді. ПААХ-ДДСNa адсорбциялық қабатының беттік керілуінің изотермасы эллипсометриялық параметрдің қисығымен корреляцияға түседі. БАЗдың концентрациясы өскен сайын адсорбция мен адсорбциялық қабатының қалыңдығы 3 нм-ге дейін артатындығы көрсетілген.

Кілттік сөздер: *полиэлектролиттер, БАЗ, эллипсометрия, беттік керілу, адсорбция изотермасы*

S. B. Aidarova, A.A. Sharipova, K.B. Musabekov, M.O. Issakhov and Reinhard Miller
**Ellipsometric investigations of mixed adsorption layers of polyallylamine hydrochloride with sodium
 dodecyl sulphate at the water/air interface**

The present work is devoted to the study of surface tension by tensiometry, adsorption and thickness of mixed adsorption layers of PAAH-SDS by ellipsometry at the water/air interface. Surface tension isotherm correlates with ellipsometry parameter curve of PAAH-SDS mixed adsorption layers. It is shown that the adsorption and the thickness of mixed adsorption layers increase with SDS concentration till 3 nm.

Keywords: *olyelectrolyte, surfactants, ellypsometry, surface tension, adsorption isotherm*

УДК 544.72

¹Е.В. Селиверстова, ¹Н.Х. Ибраев, ^{2,3}С.Е. Кудайбергенов

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, г. Караганда,

²Лаборатория инженерного профиля, Казахский национальный технический университет
им. К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

³Институт полимерных материалов и технологий, Казахстан, г. Алматы

**Свойства ленгмюровских монослоев на основе органорастворимого комплекса
 катионный полиэлектролит-анионный пав и органических красителей**

Исследованы фазовые состояния монослоев органорастворимого стехиометрического комплекса на основе катионного полиэлектролита и анионного ПАВ. Предложена методика формирования монослоев на поверхности раздела фаз вода-воздух, а также условия получения флуоресцирующих наноразмерных твердых пленок методом Ленгмюра-Блоджетт на основе поликомплекса и органических красителей. Выяснено, что для получения люминесцирующих пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе неамфифильных молекул органических красителей можно использовать их межмолекулярное взаимодействие с системой полиэлектролит–ПАВ

Ключевые слова: *ленгмюровские монослои, органорастворимый комплекс, наноразмерные твердые пленки, метод Ленгмюра-Блоджетт, поликомплекс.*

Введение

Комплексы полиэлектролит–поверхностно-активное вещество (ПЭ–ПАВ) являются новым типом материалов, обеспечивающих целенаправленное воздействие на процессы формирования

супрамолекулярных структур, что дает возможность управления макроскопическими свойствами материалов на молекулярном уровне. Получение, конформационные и физико-химические свойства таких комплексов рассмотрены в работах [1,2].

Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) является одним из методов формирования функциональных наноматериалов. Однако этот метод имеет свои особенности. В частности, типичными объектами ЛБ технологии являются амфифильные молекулы или смесь неамфифильных веществ с поверхностно-активными жирными кислотами и полимерами [3-5].

Сборка за счет нековалентных сил (например, электростатическое взаимодействие) имеет неоспоримые преимущества перед химическим синтезом, включающим трудоемкие и дорогостоящие препаративные процедуры. Полученные системы могут подвергаться обратимому изменению структуры в ответ на изменения в окружающей среде (например, растворитель, концентрация компонентов, температура и др.) [6-8]. Структурированные материалы, полученные с применением различных принципов самоорганизации и молекулярного распознавания, формируют базу для создания перестраиваемых наноматериалов [9,10]. Однако, несмотря на то, что различные авторы сообщают об изучении физико-химических свойств таких материалов в виде адсорбированных пленок или ленгмюровских монослоев [11,12], практически отсутствуют работы по получению флуоресцирующих тонких твердых пленок с участием поликомплексов ПЭ-ПАВ и красителей.

В настоящей работе представлены свойства монослоев на основе органорастворимого стехиометрического комплекса ПЭ-ПАВ на поверхности раздела фаз вода-воздух, а также предложена методика формирования флуоресцирующих наноразмерных твердых пленок методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на основе поликомплекса и красителей оксазиновой группы. Предполагается, что электростатическое взаимодействие полиэлектролитного комплекса и молекул красителя будет способствовать формированию ЛБ пленок.

Оксазиновые красители являются перспективным материалом с точки зрения их широкого использования в качестве перспективного материала для светодиодов и лазеров [13,14], в концентраторах солнечной энергии [15], сенсорах полярности среды [16].

Экспериментальная часть

Стехиометрический поликомплекс ПЭ-ПАВ приготовлен методом осаждения из раствора. В качестве объектов исследований использовали катионный полиэлектролит – поли-N-винилбензил-N,N,N-триметиламмоний хлорид (ПВБТМАХ) с молекулярной массой $M=2,47 \cdot 10^4$ и анионный ПАВ – натриевую соль додецилбензосульфокислоты (ДБСН). ПВБТМАХ и ДБСН были получены от Polysciences Inc. (США) и использованы без дополнительной очистки. Оксазиновые красители 9-диэтиламинобензо[а]феноксазинон-5 (оксазин-17) и 9-диэтиламинобензо[а]тиазиинон-5 (тиазиинон) были получены из Государственного научного центра «Институт органических полупродуктов и красителей» (Россия). Структурные формулы соединений приведены на рисунке 1.

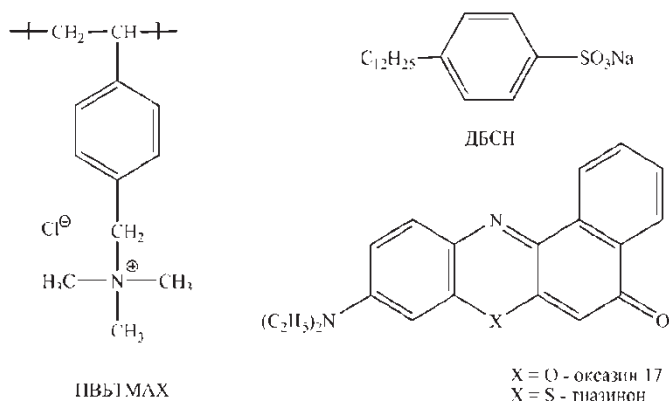


Рисунок 1 – Структурные формулы полиэлектролита (ПВБТМАХ), ПАВ (ДБСН) и оксазиновых красителей

Свойства монослоев изучали на ванне Ленгмюра-Блоджетт. Поведение индивидуальных монослоев поликомплекса на поверхности воды изучали путем измерения кривых зависимости поверхностного давления (π) от удельной площади (A), приходящейся на одну молекулу (π -A-изотерм). Для регистрации поверхностного давления использовали весы Вильгельми. Скорость

сжатия монослоев при измерении π -A-изотерм и при переносе монослоя на твердую подложку из кварцевого стекла составляла 0.02 мм/с.

В качестве субфазы использовали деионизованную воду, очищенную при помощи AquaMax. Удельное сопротивление очищенной воды составляло 18.2 МΩ/см. Поверхностное давление было равно 72.8 мН/м при pH=5.6 и температуре 22 °C. Исследуемые монослои формировались на поверхности субфазы методом растекания из раствора.

Были исследованы монослои поликомплекса ПЭ-ПАВ, а также смешанные монослои на основе поликомплекса и красителей. Для приготовления смешанного монослоя полиэлектролитный комплекс и краситель раздельно растворяли в хлороформе, а затем смешивали в необходимых соотношениях. Относительная концентрация красителя в исследуемых пленках составляла 0.2, 10, 33 и 50 моль%.

Результаты и их обсуждение

Исследование физико-химических монослоев на поверхности раздела фаз является традиционным методом изучения взаимодействий молекул с водной субфазой и молекулами в пределах монослоя [17]. Из π -A-изотерм может быть получена информация о фазовом состоянии монослоев, которое характеризует степень свободы молекул в монослое при его сжатии. Фазовые состояния монослоя зависят как от сил Ван дер Вальса, так и от величины межмолекулярного взаимодействия между полярными группами используемых молекул [17].

С целью установления возможности поддержания необходимой плотности индивидуальных и смешанных монослоев в процессе их переноса на твердую подложку, были проведены исследования стабильности пленок на поверхности воды двумя способами [18]. Первый из них – метод слежения во времени за изменением поверхностного натяжения при постоянной площади монослоя в течение 150 минут. Значительные изменения поверхностного давления для всех монослоев наблюдались в течение 60 минут. При этом поверхностное давление уменьшилось в два раза в течение этого промежутка времени по сравнению со значением π , зарегистрированным после 20 минут, когда имело место испарение растворителя. В последующие 90 минут поверхностное давление существенно не изменялось.

Во втором случае фиксировались изменения площади монослоя при постоянном поверхностном давлении $\pi = 22 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ в течение 90 минут. Постоянную площадь монослой занимал уже через 70 минут, большие значения ΔS были зафиксированы в течение 20 минут во время улетучивания растворителя. Отметим, что при проверке стабильности монослоя из чистого красителя даже после истечения 180 минут стабилизации монослоя не происходило.

На рисунке 2 представлены изотермы сжатия монослоев комплекса ПВБТМАХ-ДБСН и монослоев поликомплекс-краситель на границе раздела воздух-вода.

Изотерма сжатия поликомплекса ПВБТМАХ-ДБСН характерна для жидкого состояния [17] (кривая 1). Коллапс монослоя наблюдался при поверхностном давлении 31 мН/м с удельной молекулярной площадью 0.95 нм^2 . При компьютерном моделировании пространственной конформации мономерного звена ПЭ-ПАВ было найдено, что при расположении плоскости бензольных фрагментов полимера и ПАВ параллельно водной поверхности удельная площадь A принимает значение, равное $0.92 \pm 0.05 \text{ нм}^2$, а гидрофобный фрагмент молекулы при этом расположен под углом $\approx 85^\circ$ к плоскости поверхности воды.

Пространственная конформация мономерного звена поликомплекса рассчитана в вакууме методом ММ+ (пакет программ HyperChem8) на основе геометрических размеров молекул.

Молекулы красителей не образуют стабильных монослоев (рисунок 2, кривые 2, 2'). Экстраполяция кривой к нулевому значению π показывает, что средняя площадь на одну молекулу оксазина-17 при давлении 20 мН/м равна $A = 0.54 \pm 0.05 \text{ нм}^2$, а для тиазинона $A = 0.40 \pm 0.05 \text{ нм}^2$. Оба значения хорошо согласуются с рассчитанной площадью поперечного сечения (0.58 и 0.43 нм^2) молекул красителей [19]. На основе полученных данных можно заключить, что у значительного числа молекул оксазина-17 плоскость центрального ядра ориентирована параллельно плоскости поверхности воды. Молекулы тиазинона ориентируются короткими осями к водной поверхности воды.

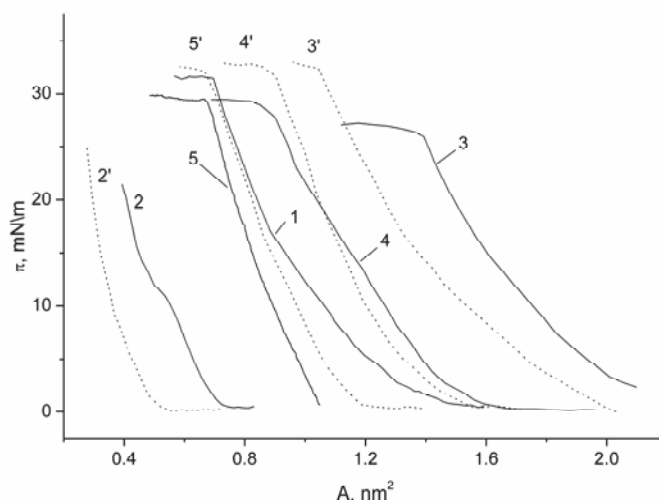


Рисунок 2 – Изотермы сжатия монослоев комплекса ПЭ-ПАВ (1), красителя I (2-5) и красителя II (2'-5') при различных концентрациях последнего: 1 – 0 моль%; 2, 2' – 100 моль%; 3, 3' – 10 моль%; 4, 4' – 33 моль%; 5, 5' – 50 моль%.

Двухкомпонентные монослои поликомплекса и красителей в зависимости от содержания молекул последнего формируют пленки различной плотности. Давление коллапса близко к давлению коллапса монослоя поликомплекса. С повышением концентрации красителя форма изотерм практически не изменяется. При этом происходит заметный сдвиг изотерм в сторону меньших молекулярных площадей, что свидетельствует о более компактной упаковке молекул красителя и поликомплекса в пределах монослоя.

Исследуемые монослои были перенесены на твердые стеклянные подложки методом вертикального лифта при давлении переноса $\pi = 25$ мН/. Образование ЛБ пленок было подтверждено измерение спектров поглощения.

Проведенные исследования показали, что для получения люминесцирующих пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе неамфифильных молекул органических красителей можно использовать их электростатическое взаимодействие с системой полиэлектролит-ПАВ.

Литература

- 1 Sergeyev V. G., Pyshkina O. A., Lezov A. V., Mel'nikov A. B., Ryumtsev E. I., Zezin A. B., Kabanov V. A. DNA complexed with oppositely charged amphiphile in low-polar organic solvents // *Langmuir*. – 1999.-№ 15.-P. 4434-4440.
- 2 Ponomarenko E. A., Tirrell D. A., MacKnight W. J. Stoichiometric complexes of synthetic polypeptides and oppositely charged surfactants in organic solvents and in the solid state // *Macromolecules*.-1996.-№29.-P.8751-875.
- 3 Acharya S., Kamilya T., Sarkar J., Parichha T. Kr., Pal P., Talapatra G.B. Photophysical properties of 4-methyl 3-phenyl coumarin organized in Langmuir-Blodgett films: Formation of aggregates // *Materials Chemistry and Physics*.-2007.-Vol. 104.-P.88-92.
- 4 Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh., Kudaibergenov S.E., Rullens F., Devillers M., Laschewsky A. Spectroscopic properties of mixed Langmuir-Blodgett films of rhodamine dyes and poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) // *Thin Solid Films*.- 2008.- Vol.516.-P.2109-2114.
- 5 Ibrayev N. Kh., Aimukhanov A. K , Seliverstova E. V. Interlayer Triplet-Triplet Energy Transfer in Nanosized Molecular Layers // *High Energy Chemistry*.-2009.-Vol. 43, № 7.-P. 577-581.
- 6 Trabelsi S., Guillot S., Ritacco H., Boue F., Langevin D. Nanostructures of colloidal complexes formed in oppositely charged polyelectrolyte/surfactant dilute aqueous solutions // *European Physical Journal E*.-2007.-№ 23.-P. 305-311.
- 7 Vaknin D., Dahkle S., Travasset A. Induced crystallization of polyelectrolyte-surfactant complexes at the gas-water interface // *Physical Review Letters*.- 2004.-Vol. 93, № 21.-P. 218302/1-218302/4.
- 8 Kundu S. Polyelectrolyte-surfactant complexes on solid surface // *Journal of Colloid and Interface Science*.-2010.- № 344.-P. 547-555.
- 9 Shpak A. V., Pirogov A.V., Shpigun O.A. The selectivity in MEKC of pseudo-stationary phases based on polyelectrolyte complexes: I. Composition of the complex // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.-2005.-№ 382.-P. 504-512.
- 10 Cortez M. L., Gonzalez G. A., Battaglini F. An Electroactive versatile matrix for the construction of sensors // *Electroanalysis*.-2011.- Vol. 23, № 1.-P.156 – 160.

- 11 Taylor D. J., Thomas F., Penfold R. K. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface // Journal of Advances in Colloid & Interface Science.-2007.-Vol. 132, № 2.-P. 69-110.
- 12 Zhang X. L., Taylor D. J. F., Thomas R. K., Penfold J. Adsorption of polyelectrolyte/surfactant mixtures at the air–water interface: modified poly(ethyleneimine) and sodium dodecyl sulfate // Langmuir.-2011.-Vol. 27, № 6. P. 2601-2612.
- 13 Lippitch M. E., Draxker S., Kohker E. Organic materials for non-linear optics, vol.2: UK Society of Chemistry, London, 1991. 89 p.
- 14 El-Nadi L., Al-Houty L., Omar M. M., Ragab M. Organic thin film material producing novel blue laser // Chemical Physics Letters.- 1998.-Vol. 286.-P. 9-14.
- 15 Mansour A. F., Salem A. L., El-Sayed N. M.: Spectroscopy, photostability and optical efficiency of luminescent solar concentrator // Proceedings Indian Academy of Science. Chemistry.-1998.- Vol. 110.- P. 351-360.
- 16 Krishna M. M. G. Excited-state kinetics of the hydrophobic probe Nile Red in membranes and micelles // Journal of Physical Chemistry A.-Vol. 19.-P. 3589-3595.
- 17 Adamson A. Physical Chemistry of Surfaces: A Wiley-Interscience Publication, New York, 1997; 785 p.
- 18 Арсланов В.В. Полимерные монослои пленки Ленгмюра-Блоджетт. Полиреакции в организованных молекулярных ансамблях: структурные превращения и свойства // Успехи химии.- 1991.-Т. 60, № 6.- С.1155-1189.
- 19 Ibrayev. N.Kh., Alekseeva V. I., Marinina L. E., Savvina L. P. The effect of chromophore–chromophore interaction on the spectral luminescent properties of oxazine dye dimmers // Russian Journal of Physical Chemistry A.- Vol. 82, № 5.-P. 860–863.

Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев, С.Е. Құдайбергенов

Органикалық бояғыш және анионды – БАЗ катионды полиэлектролит органикалық ерігіш кешені негізінде Ленгмюрлік монокабыршақтың қасиеті

Катионды полиэлектролит және анионды БАЗ негізінде стехиометриялық комплексті органикалық ерігіш монокабыршақтың фазалық күйі зерттелді. Монокабыршақтың беттік бөлігін су-ауа фазасында алу әдісі, сонымен қатар поликомплекс және органикалық бояғыш негізінде флуоресцентті наноөлшемді қатты кабыршақты Ленгмюр-Блоджетт әдісімен алу ұсынылды. Амфифильді емес молекула негізінде люминесценциялаушы Ленгмюр-Блоджетт кабыршағын алу үшін олардың БАЗ-полиэлектролит жүйесімен органикалық бояғыштағы молекулааралық әсерлесулерін қолдануға болатындығы анықталды.

Кілттік сөздер: Ленгмюр монокабаттары, органикалық ерігіш комплекс, наноөлшемді қатты кабыршақты, Ленгмюр-Блоджетт әдісі, поликомплекс.

E.V. Seliverstova, N.Kh. Ibrayev, S.E. Kudaibergenov

Properties of langmuir monolayers based on organosoluble cationic polyelectrolyte-anionic surfactant complex and organic dyes

Phase states of monolayers of organosoluble stoichiometric polycomplex based on cationic polyelectrolyte and anionic surfactant has been studied. Formation of mixed monolayers consisting of polyelectrolyte-surfactant complex (PSC) and dye molecules at water-air interface was shown. Assembling conditions of fluorescent nanosized solid Langmuir-Blodgett (LB) films based on PSC and dyes were defined. It is ascertained that electrostatic interaction between polycomplex and dye molecules is responsible for formation of fluorescing LB films based on molecules of nonamphiphilic organic dyes.

Keywords: Langmuir monolayers, organosoluble complex, nanosized solid films, Langmuir-Blodgett method, polycomplex.

УДК 541.64:38

¹ Г.А. Мун, ¹ П.И. Уркимбаева, ² Д. Калдыбеков, ¹ Р. Бакытбеков, ^{1,2} Е.М. Шайхутдинов

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

Особенности взаимодействия ионных поверхностно-активных веществ с термочувствительными гидрогелями

Показано, что взаимодействие поверхностно-активных веществ (ПАВ) катионного и анионного типов с неионными термочувствительными полимерными гидрогелями сопровождается существенным изменением