

Вот блин! (В.В. Еремин)

Плётки с контролируемыми физическими свойствами можно использовать в качестве сенсоров на влажность, температуру, наличие тех или иных веществ. Один из способов получения таких плёнок – использование сополимеров, имеющих блочную структуру.

Сополимер стирола и 2-винилпиридина, в котором каждый блок имеет молекулярную массу 190 кДа, путём самосборки образует на стеклянной или силиконовой подложке плётку, по структуре напоминающую стопку блинов (такие структуры называют ламеллярными). В этой плётке чередуются гидрофильные и гидрофобные слои полимера примерно равной толщины.

1. Напишите формулу сополимера, указав для каждого блока степень полимеризации. (1 балл)

Плётку обрабатывают избытком этилбромида и получают сополимер X (рис. 1).

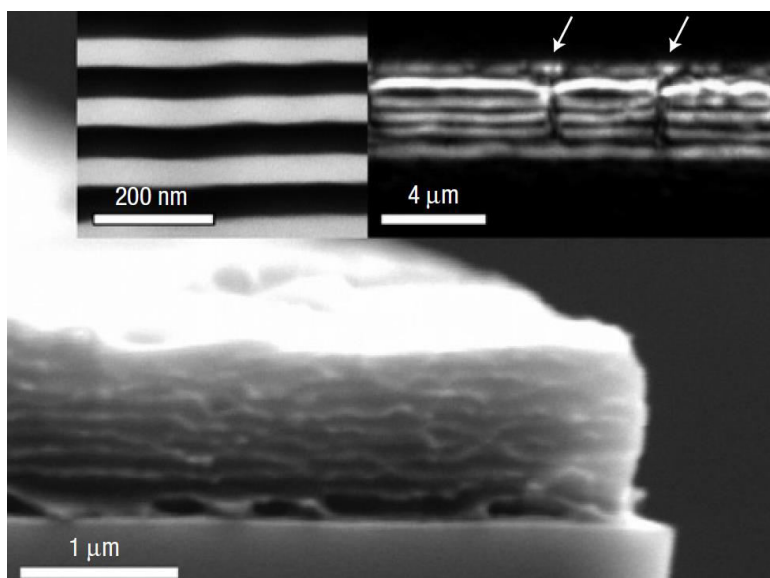


Рис. 1. Микрофотография сухой плётки сополимера X на силиконовой подложке. В верхних вставках изображены структуры сухой (слева) и набухшей (справа) плёнок

2. Напишите уравнение реакции образования X. Что произойдёт с исходным сополимером, если вместо этилбромида использовать 1,4-дибромбутан? (2 балла)

В воде или во влажной атмосфере плётка набухает. В одном из опытов в атмосфере со 100%-ной влажностью толщина плётки увеличилась с 2.9 до 18.6 мкм.

3. а. Как вода попадает внутрь плётки, если в её составе каждый второй слой – гидрофобный? (1 балл).

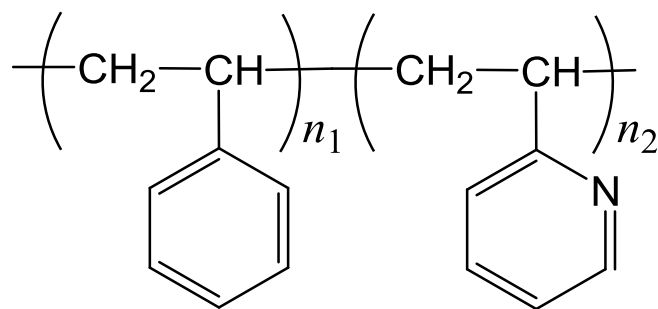
б. Как и во сколько раз изменилась толщина каждого слоя при набухании? (2 балла)

в. Оцените, во сколько раз может измениться масса плётки при поглощении воды. Необходимые данные о плотности веществ найдите самостоятельно. (2 балла)

4. В концентрированном растворе NH_4Cl набухшая плётка сжимается до исходной толщины. Объясните, почему. (1 балл)

Решение

1. Блок-сополимер полистирола и 2-винилпиридина имеет общую формулу:

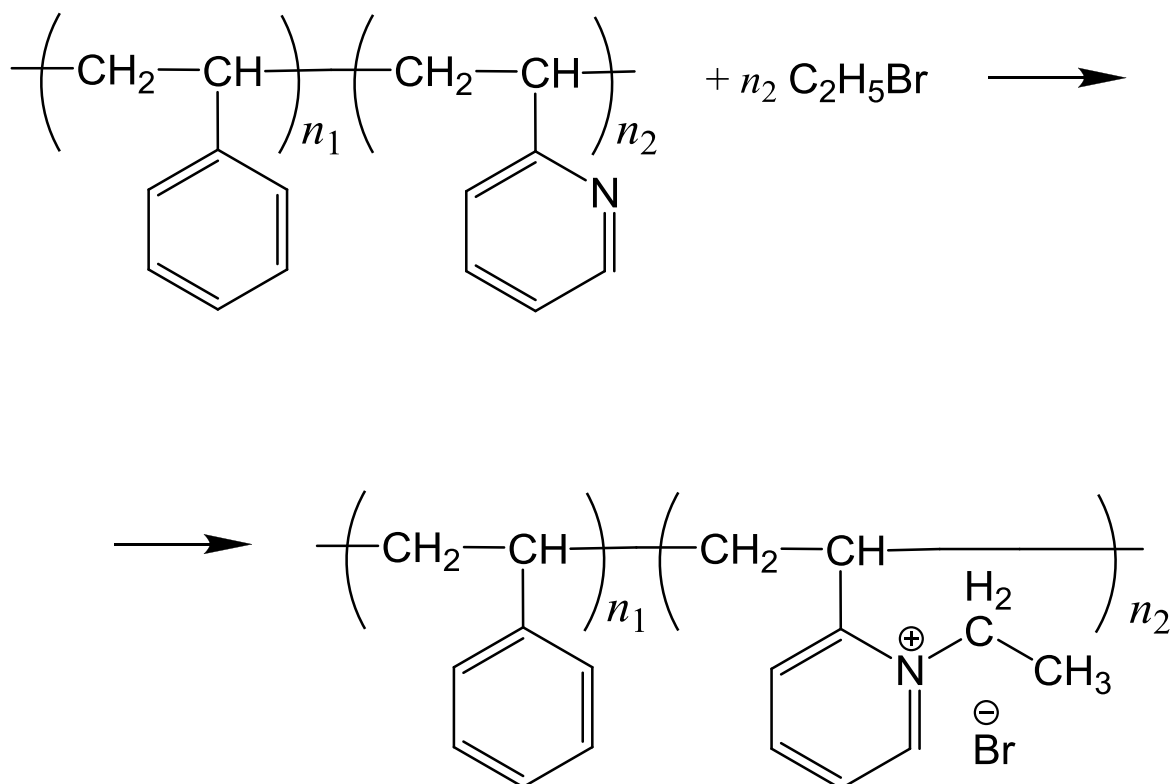


Каждый блок имеет молярную массу 190 кДа, откуда находим значения степени полимеризации:

$$n_1 = 190 \cdot 10^3 / 104 \approx 1830, \quad n_2 = 190 \cdot 10^3 / 105 \approx 1810$$

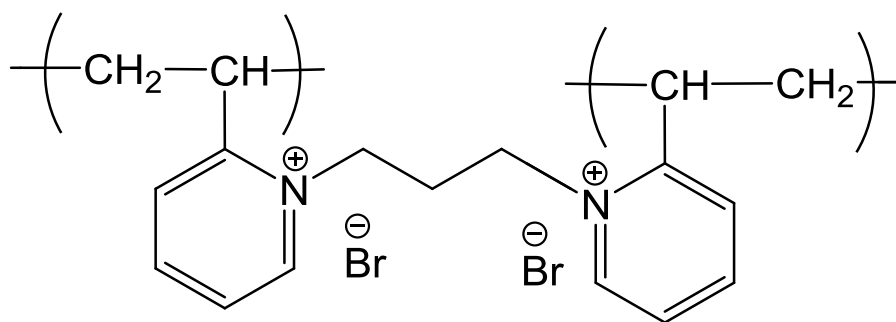
Гидрофобный блок образован полистирольными звеньями, гидрофильный – 2-винилпиридиновыми.

2. При действии избытка этилбромида в каждом мономерном звене гидрофильного слоя образуется четвертичный ион пиридиния:



Гидрофобный слой при этом не изменяется.

При использовании 1,4-дибромбутана происходит сшивание полимерных цепей в гидрофильном слое за счет образования тетраметиленовых мостиков между пиридиновыми звеньями:



Число сшитых звеньев (степень сшивки) определяет различные свойства пленки, например оптические.

3. а) Вода попадает внутрь пленки через трещины и дефекты, которые показаны стрелками на рис. 1.

б) Из рисунка 1 видно, что в сухой пленке толщина каждого слоя примерно одинакова – суммарно по 1.45 мкм. Внутри гидрофобного слоя вода не попадает, его толщина не меняется. Следовательно, в набухшей пленке суммарная толщина гидрофильных слоев составляет $18.6 - 1.45 = 17.15$ мкм, т.е. слои разбухают в среднем в $17.15 / 1.45 \approx \mathbf{12}$ раз.

в) Плотности слоев равны: полистирол (ПС) – 1.05 г/см^3 , поливинилпиридин (ПВП) – 1.12 г/см^3 , вода – 1.00 г/см^3 . Будем считать, что площади слоев одинаковы, тогда объем каждого слоя пропорционален его толщине (обозначим ее l). Найдем отношение масс влажной и сухой пленок:

$$\frac{m_{\text{влажн}}}{m_{\text{сух}}} = \frac{m_{\text{ПС}} + m_{\text{ПВП}} + m_{\text{воды}}}{m_{\text{ПС}} + m_{\text{ПВП}}} = \frac{\rho_{\text{ПС}}V_{\text{ПС}} + \rho_{\text{ПВП}}V_{\text{ПВП}} + \rho_{\text{воды}}V_{\text{воды}}}{\rho_{\text{ПС}}V_{\text{ПС}} + \rho_{\text{ПВП}}V_{\text{ПВП}}} =$$

$$= \frac{\rho_{\text{ПС}}l_{\text{ПС}} + \rho_{\text{ПВП}}l_{\text{ПВП}} + \rho_{\text{воды}}l_{\text{воды}}}{\rho_{\text{ПС}}l_{\text{ПС}} + \rho_{\text{ПВП}}l_{\text{ПВП}}} = \frac{1.05 \cdot 1.45 + 1.12 \cdot 1.45 + 1.00 \cdot (18.6 - 2.9)}{1.05 \cdot 1.45 + 1.12 \cdot 1.45} \approx 6$$

Масса пленки при набухании может увеличиться в **6 раз**.

4. В концентрированном растворе NH_4Cl концентрация воды – меньше, чем в набухшей пленке, поэтому вода постепенно переходит из пленки в раствор за счет осмоса.

Источники:

- 1) Kang Y., Walish J.J., Gorishnyy T., Thomas E.L. Broad-wavelength-range chemically tunable block-copolymer photonic gels. – *Nature Materials*, 2007, v. 6, pp. 957-960.
- 2) Lim H.S., Lee J.-H., Walish J.J., Thomas E.L. Dynamic swelling of tunable full-color block copolymer photonic gels via counterion exchange. – *ACS Nano*, 2012, v. 6, no. 10, pp. 8933–8939.