

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ПОЛИЭФИРОВ  
ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ И ГИДРОХИНОНА

*A. A. Трапезников, В. А. Огарев*

В предыдущей работе [1] были описаны методика исследования механических свойств и двухмерного давления монослоя полиэфира фенилфосфиновой кислоты и гидрохинона (далее обозначается полиэфир А). С целью выяснения влияния природы заместителей на свойства таких монослоев были изучены еще два полиэфира: метилфосфиновой кислоты и гидрохинона [ $-P(O)(CH_3)OC_6H_4O - I_n$  (полиэфир В) и феноксифосфиновой кислоты и гидрохинона [ $-P(O)(OC_6H_5)OC_6H_4O - I_n$  (полиэфир С)]. Эти полиэфиры так же, как и полиэфир А, были синтезированы в лаборатории В. В. Коршака [2] (ИНЭОС АН СССР). Они очищались нами дополнительно переосаждением из хлороформа. Растворителем для полиэфиров служил хлороформ. В качестве подкладки применялась дважды перегнанная вода и 0,01 н. раствор соляной кислоты. Результаты были совпадающими, поэтому данные приведены для водной подкладки. Температура поддерживалась  $20 \pm 0,5^\circ$ .

Результаты

**Двухмерное давление и вязкость монослоев.** Кривые зависимости двухмерного давления  $F$  от площади на остаток  $a$  при больших площадях для полиэфиров В и С показаны на рис. 1.

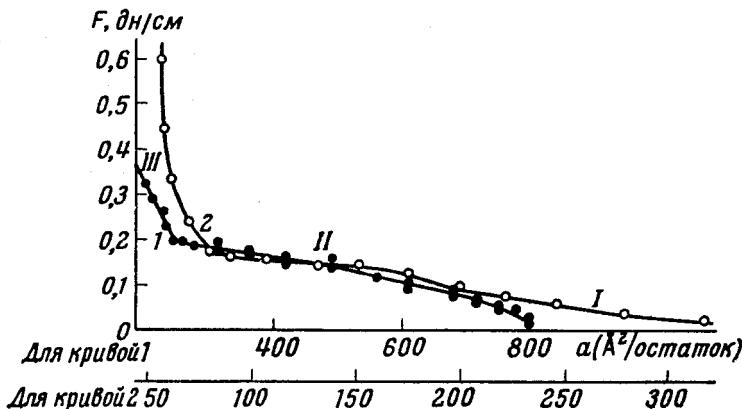


Рис. 1. Кривые зависимости двухмерного давления от площади на остаток  $F-a$ , при больших площадях для полиэфиров В и С:  
1 — для полиэфира В, 2 — для полиэфира С

Как видно, общий ход обеих кривых напоминает ход кривой  $F-a$ , полученной для полиэфира А [1], т. е. имеется «газообразная» область I постепенного подъема кривой, область II — замедленного подъема и,

Таблица 1

Значения площадей  $a$   $\text{Å}^2/\text{остаток}$  для полиэфиров А, В и С, отвечающие характерным точкам перехода различных участков кривых  $F - a$  и кривых  $\eta_s - a$

Соединение	Максимально измеренная площадь на участке I	Переход из участка в участок										Максимально измеренная площадь на участке VI	
		I→II		II→III		III→IV		IV→V		V→VI			
		$F - a$	$\eta_s - a$	$F - a$	$\eta_s - a$	$F - a$	$\eta_s - a$	$F - a$	$\eta_s - a$	$F - a$	$\eta_s - a$		
Полиэфир А	266	135	150	95	87	51	51	41	41	10	—	6	
Полиэфир В	800	500	—	250	—	60	—	26	—	3	—	2	
Полиэфир С	320	170	—	80	—	59	—	49	—	18	—	3	

наконец, область III более быстрого роста давления, отвечающая сжатию более плотной «фазы».

Различие между свойствами полиэфира А и полиэфиров В и С проявляется в том, что в то время как в областях I – III до  $a = 70 \text{ Å}^2/\text{остаток}$  для полиэфира А двухмерная вязкость достигает величины 0,7 поверхностиных *пуз*, для полиэфиров В и С двухмерная вязкость нашими методами не обнаруживается, так как декремент затухания колебательной системы в монослое практически неотличим от декремента затухания в воде. (С наименьшим зазором между диском  $d_1 = 5,0 \text{ см}$  и внешним кольцом с  $d_2 = 8,0 \text{ см}$  чувствительность измерения  $\eta_s$  оценивается в  $1 \cdot 10^{-5}$  поверхностиных *пуз* [1].)

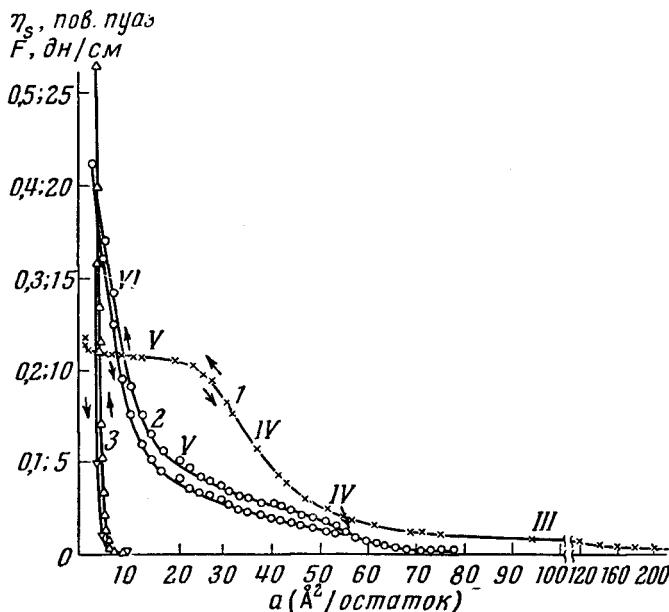


Рис. 2. Кривые зависимости двухмерного давления и вязкости от площади на остаток  $F - a$  и  $\eta_s - a$ :

1 –  $F - a$ , для полиэфира В; 2 –  $F - a$ , для полиэфира С;  
3 –  $\eta_s - a$ , для полиэфира С

При сильных сжатиях (меньших площадях на остаток) различия проявляются и между полиэфирами В и С, что можно видеть из рис. 2, на котором показаны кривые  $F - a$  для полиэфиров В и С.

Кривая  $F - a$  для полиэфира В (рис. 2, кривая 1) очень сходна с кривой  $F - a$  для полиэфира А [1], т. е. она содержит отчетливые участки

III, IV и V. Участок VI на ней практически вырожден, наблюдается лишь очень слабый загиб кривой вверх. Величины площадей  $a$ , отвечающие характерным точкам кривой, отличаются от соответствующих площадей  $a$  для полизэфира A, что можно видеть из табл. 1.

Следует отметить, что для полизэфира B не обнаружено гистерезисных петель при растяжении монослоя, т. е. наблюдается полная обратимость кривой  $F - a$ . При сильном сжатии (на участке V) слой становится видимым под малыми углами. Вероятно, из-за того, что слой остается жидким (точка плавления гидратированного полизэфира ниже  $20^\circ$ , см. ниже), молекулы собираются не в твердые складки, а в жидкие более крупные «линзы», которые создают условия для видимости «толстого» слоя, но которые в то же время очень быстро растекаются при растяжении слоя.

Кривая  $F - a$  для полизэфира C (рис. 2, кривая 2) на первый взгляд имеет иной ход по сравнению с кривыми для полизэфиров A и B (рис. 2, кривая 1 и [1]). Однако более тщательное сравнение кривых показывает, что между ними имеется много общего. Можно считать, что участок IV выражен очень слабо, а участок V идет не горизонтально, а с крутым подъемом и непрерывно переходит в участок VI, который в этом случае значительно сильнее выражен, чем у полизэфира B. Наибольшее двухмерное давление достигает  $21 \text{ дн}/\text{см}^2$ .

Поскольку мы приписали участок V постепенному образованию трехмерных частиц из молекул монослоя, а участок VI сжатию этих трехмерных образований, то при ярко выраженному участке VI и высоком  $F$  мы вправе ожидать заметной вязкости слоя, относящейся к складчатому полислою. Действительно, на участке VI обнаруживается появление измеримой и быстро нарастающей двухмерной вязкости (рис. 2, кривая 3), однако по абсолютной величине, все же намного более низкой, чем в случае полизэфира A [1]. Вязкость при  $F = 21 \text{ дн}/\text{см}^2$  не превышает 0,5 пов. пуз. При растяжении монослоя в области очень сильного сжатия на участке VI как на кривой вязкости, так и на кривой  $F - a$  наблюдается сравнительно слабая гистерезисная петля. Постепенный и затем довольно крутой подъем кривой  $F - a$  на участке V от низких давлений  $F = 2 \text{ дн}/\text{см}^2$  связан, по-видимому, с началом разрушения монослоя, которое происходит при сравнительно низком двухмерном давлении вследствие небольшой устойчивости монослоя. Однако не исключена возможность и того, что на протяжении участка V одновременно с вытеснением молекул из монослоя идет и их дальнейшее уплотнение в самом монослое.

**Образование монослоев полизэфиров при самопроизвольном распространении из объемной фазы.** Представляет интерес измерение двухмерного давления монослоя, образующегося самопроизвольно из объемных частиц полизэфира, помещенных на поверхность воды, т. е. нахождение равновесных давлений растекания  $F_e$ . Сопоставление этих величин с определенными участками кривой  $F - a$  сжатия монослоя помогает выяснить давление разрушения пленки. Значения  $F_e$  для трех полизэфиров равны:

Полизэфир . . . . .	A	B	C
$F_e, \text{дн}/\text{см}^2$ . . . . .	9,8	10,7	20,4

Вместе с этим сильно отличается и скорость образования монослоя. Полизэфир B достигает равновесного давления очень быстро, уже через  $\sim 10$  мин., полизэфир A распространяется очень медленно,  $F_e$  достигается через  $\sim 10$  час.;  $F_e$  для полизэфира C — через 5 час.

Из приведенных данных, из рис. 2 и рис. 2 работы [1] видно, что для полизэфиров A и B величины  $F_e$  совпадают с давлением участка V. Следовательно, давление участка V кривой  $F - a$  можно отнести к выжиманию молекул из монослоя и участок V к образованию складок.

Для полизэфира C соотношение сильно отличается,  $F_e$  оказывается

очень высоким по сравнению с  $F$ , отвечающим точке перехода из IV участка в V участок кривой  $F - a$ . Давление  $F_e = 20,4 \text{ дн/см}$  совпадает с давлением конца кривой  $F - a$ , т. е. с концом участка VI. В этом случае монослои на всем протяжении кривой (участок V — VI) надо было бы считать устойчивым. Однако площади  $a$  в конце участка кривой, равные  $3 - 4 \text{ } \text{\AA}^2$  на остаток, нельзя считать реальными. Поэтому приходится допустить, что высокое давление растекания относится к влиянию каких-то загрязнений в полизифире. Они, очевидно, не определяют хода кривой  $F - a$ , так как их мало, но при самопроизвольном растекании могут

Таблица 2  
Температуры размягчения полизифиров в различных состояниях

Полизифир	Температура размягчения, °С			
	исходный — «сухой»	«вымоченный» в воде	монослой, снятый с воды (густки)	монослой, снятый с воды и высущенный
A	83—85	75—80	70—75	83—85
B	50—55	35—40	20 (аморфный)	50—55
C	<20 (каучукоподобный)	<20	<20	<20
D <sup>1</sup>	35—40	<20	—	—

<sup>1</sup> Полизифир D представляет собой полизифир *p*-метоксиленоксифосфиновой кислоты и гидрохинона  $[-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-]_n$ . Методом монослоев он не исследовался, так как не растворился в хлороформе.

сильно повысить давление. Кроме того, мало вероятно, чтобы введение полярного кислорода между атомом фосфора и фенилом могло бы сильно повысить  $F_e$  по сравнению с полизифиром A.

Температура размягчения полизифиров и влияние воды на нее. Нами были сделаны наблюдения по влиянию воды на свойства полизифиров в объеме и в монослое. Ранее в опытах по алифатическим спиртам и кислотам [3] было обнаружено взаимодействие объемных кристаллов с водой. Было заключено, что это взаимодействие аналогично тому, которое имеет место и в монослое. Такое представление подтверждается и на исследованных здесь полизифирах.

Были оценены под микроскопом температуры размягчения (переход из твердого хрупкого в текучее состояние) полизифиров: 1) исходных — «сухих», 2) «вымоченных» в воде, 3) монослоев, снятых с воды в виде мелких густков и 4) тех же густков (снятых с поверхности воды), но высушанных. Данные приведены в табл. 2.

Из табличных данных видно, что: 1) «вымачивание» полизифиров в воде приводит к понижению температуры размягчения на  $5 - 15^\circ$  в зависимости от природы полизифира. Следовательно, вода, проникая в объем полизифира и вызывая некоторое набухание, гидратирует полярные группы и снижает силы взаимодействия между ними; 2) температура размягчения полизифира, снятого с поверхности воды, оказывается пониженней еще сильнее, чем под влиянием воды, проникающей в объемный полимер. Очевидно, в этом случае взаимодействие полярных групп полизифира в монослое с водой облегчено, кроме того, образование кристаллического объемного полизифира из распространенного в монослое затруднено. Отсюда следует вывод, что взаимодействие вещества с водой в объеме и в монослое идентично, хотя количественно и различно.

Следует отметить, что температура размягчения полизифира, снятого с поверхности воды и затем высушенного, совпадает с температурой размягчения исходного «сухого» полизифира. Это показывает, что структуры обоих образцов близки между собой.

Было также отмечено, что набухание полиэфиров в воде, особенно в случае полиэфира D, очень сильно понижает адгезию к стеклу. Очевидно, адгезия обусловлена силами, присущими полярным группам в полиэфире, которые, гидратируясь и насыщаясь водой, теряют способность к прочному сцеплению со стеклом.

Изложенное здесь подтверждает высказанную ранее точку зрения [3], что свойства монослоев должны сопоставляться не со свойствами безводного вещества в объеме, а со свойствами гидратированного вещества.

### Обсуждение

Рассмотрение структуры слоя, отвечающей переходам характерных участков кривых  $F - a$ , удобнее начать с наиболее сжатого состояния и выяснения возможных минимальных площадей, приходящихся на остаток. Как видно из табл. 1, переход участка V в VI, который можно было бы

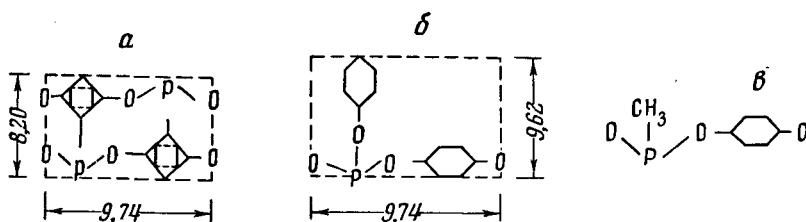


Рис. 3. Возможный вариант предельной упаковки молекул полиэфиров в монослоях:

*a* — для полиэфира A; *b* — для полиэфира C; *c* — для полиэфира B

приписать переходу в конденсированную область, лежит при площадях порядка  $3-18 \text{ } \text{\AA}^2$  на остаток, что слишком мало при любом из возможных расположений групп, входящих в остаток. На схеме рис. 3 показано расположение молекул полиэфиров A, B и C, соответствующее предельной упаковке отдельных групп, и указаны величины<sup>1</sup> на остаток, определяющие предельную площадь.

Для полиэфира A экспериментально мы наблюдаем, что площадь перехода участков IV  $\rightarrow$  V составляет  $40-41 \text{ } \text{\AA}^2$  на остаток. Кроме того, монослой этого полиэфира обладает очень высокой вязкостью. Следовательно, между цепями возникает сильное взаимодействие. Естественно предположить, что оно обусловлено взаимодействием фенильных групп, «накладывающихся» одна на другую. Такую структуру можно представить в соответствии с рис. 3, *a*, где показаны две цепи, направленные в противоположные стороны, у которых фенильные кольца накладываются на бензольные кольца гидрохинона соседней цепи.

Принимая длину остатка  $9,74 \text{ } \text{\AA}$  и ширину, равную проекции двух диаметров бензольных колец на плоскость поверхности воды, равную  $8,2 \text{ } \text{\AA}$ , получаем площадь на два остатка  $80 \text{ } \text{\AA}^2$ , т. е. на каждый остаток  $40 \text{ } \text{\AA}^2$ . Это достаточно хорошо совпадает с экспериментальным результатом.

Можно считать, что взаимное наложение бензольных колец соседних молекул должно привести к достаточно большим силам сцепления вдоль по молекуле, обусловливающим высокую вязкость монослоя даже в состоянии, далеком от плотной упаковки.

Для полиэфира C площадь, соответствующая переходу участка IV  $\rightarrow$  V, лежит при  $48-49 \text{ } \text{\AA}^2$  на остаток. В молекуле полиэфира C между атомом фосфора и фенильной группой имеется атом кислорода, который увеличивает размер вдоль этой линии на  $1,42 \text{ } \text{\AA}$  (рис. 3, *b*). Поэтому площадь на остаток для полиэфира C будет по расчетам —  $47 \text{ } \text{\AA}^2$ , что близко к экспе-

<sup>1</sup> Все атомные и молекулярные размеры взяты из [4].

риментально найденной площади  $48 - 49 \text{ \AA}^2$  на остаток. Следует, однако, специально рассмотреть вопрос о расположении феноксигруппы в монослое полизифира С. На первый взгляд можно было бы подумать, что по аналогии с полизифиром А фенильные группы могут накладываться на поперечно направленные кольца остатков гидрохинона и образовывать структуру с высокой вязкостью, подобную структуре полизифира А. Однако вязкость оказывается очень низкой. Объяснить это можно, по-видимому, тем, что кислородный атом феноксигруппы препятствует тесному взаимодействию фенильного кольца с соответствующим кольцом гидрохинонового остатка, благодаря тому, что атом кислорода, втягиваясь в воду, обусловливает направление фенильного кольца близкое к вертикальному. Кроме того, избыточное втягивание феноксигруппы в воду обусловливает большую гидрофильность полизифира и соответственно меньшее двухмерное давление в состоянии мономолекулярного «насыщенного» слоя, т. е. при  $a = 47 - 48 \text{ \AA}^2$  на остаток. Если верно наше объяснение участков V и VI, то подъем двухмерного давления в этом интервале связан со сжатием постепенно образующихся полимолекулярных ядер — складок. Возможно также, что повышение двухмерного давления приводит одновременно и к некоторой перестройке монослоя, т. е. к изменению расположения и взаимодействия отдельных групп.

Наконец, для полизифира В возможно такое расположение отдельных атомов и групп в остатке, как показано на рис. 3, в. Группа  $\text{CH}_3$  направлена под некоторым углом к поверхности, возможно касаясь гидрохинонового кольца другой молекулы, но, несмотря на это, эти группы, очевидно, не могут взаимодействовать настолько сильно, чтобы обусловливать интенсивное сцепление цепей и соответственно возникновение измеримой двухмерной вязкости. Цепи скользят одна вдоль другой достаточно легко. В этом случае, принимая соответствующее расстояние между атомами в остатке, мы получим минимальную площадь на остаток  $35 \text{ \AA}^2$ . Экспериментально найдено, что точка перехода участка IV  $\rightarrow$  V лежит при  $25 - 26 \text{ \AA}^2$  на остаток.

Исходя из несоответствия рассчитанной теоретически и полученной экспериментально минимальной площади на остаток, очевидно, следует предположить, что в полизифире В содержится набор молекул разной степени полимеризации. Тогда уже на участке IV может происходить образование трехмерных линз из различных менее поверхностноактивных полимеров и участок IV кривой  $F - a$  становится более пологим и соответственно точка перехода участка IV в участок V смещается в сторону меньших площадей на остаток.

Если учесть, что температура размягчения полизифиров В и С лежит ниже  $20^\circ$  (во всяком случае оводненных, снятых с поверхности воды в виде «сгустков»), т. е. ниже чем температура исследования монослоя, то можно понять, что в состоянии складок на участке VI полизифир будет жидким. Это подтверждается экспериментально.

Выше было указано, что форма кривых  $F - a$  для изученных полизифиров имеет много общего с формой кривых низкомолекулярных веществ, например, переходы из «двухфазной» области в «жидкую» или «жидкорасширенную». Однако длинноцепочечное строение молекул полизифира приводит к тому, что такие переходы не могут быть истинными фазовыми переходами. Их можно представить себе только как переходы, связанные с изменением расположения и взаимодействия отдельных частей молекул. Поэтому, переходы не являются вполне четкими. Для пояснения этого, удобно сопоставить схематически строение монослоя со строением объемного раствора полимера. Необходимо, однако, иметь в виду, что для полимера граничащие фазы воды и воздуха могут оказаться менее «активными» по полярности, чем хороший растворитель. Для иллюстрации на рис. 4 показано постепенное изменение структуры монослоя в разных областях кривой  $F - a$ .

На рис. 4, а приведена структура газообразного состояния, аналогичная сильно разбавленному объемному раствору полимера. Рис. 4, б показывает состояние, аналогичное слабо концентрированному объемному раствору, и соответствует участку I кривой  $F - a$ . Рис. 4, в показывает начало образования пачек и соответствует переходу в «жидкое» состояние в монослое, т. е. переход участка I в участок III. Рис. 4, г аналог концентрированного объемного раствора. Структура, возникающая на протяжении участка IV, показана на рис. 4, д. Переход к такой структуре на протяжении участка III связан с постепенным уплотнением цепей.

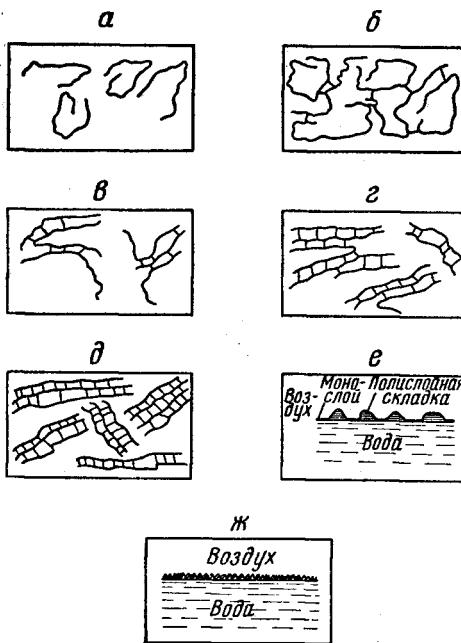


Рис. 4. Предположительные типы структур в монослоях полиэфиров в различных участках кривой  $F - a$

эфира В — 8,3 и для полиэфира С — 2,7 (по поверхностному давлению) и 4,9 (по поверхностной вязкости) следует, что толщина складок не превышает таких же величин по отношению к монослою. По-видимому, 4—5-кратная толщина складчатого монослоя показывает, что выжимающиеся из монослоя цепь полиэфира упаковывается по несколько звеньев между изгибами<sup>1</sup>. Вероятно, в одной складке взаимно ориентируются полярные группы, в соседней — неполярные группы.

Соображения о спиральном закручивании молекул, выжимающихся из монослоя, высказывались Фоксом, Тайлером и Цисманом [5] по отношению к кремнийорганическим полимерам. Эквалл [6], исследуя монослои холевых кислот, принял, что выжимающиеся из монослоя молекулы (они сравнительно низкомолекулярны) складываются в равномерный трехслой, с горизонтальным расположением молекул одна на другой.

Возможно, что все эти соображения не лишены оснований, хотя структура складок и спиралей с направлением цепочек поперек поверхности воды кажется более вероятной, чем равномерное утолщение слоя в горизонтальном направлении. Это требует дополнительного исследования. Изучение складок в монослоях может представить интерес и в том отношении, что Каргиным с сотрудниками в последнее время в полимерах в предкриSTALLизациионной области также найдены так называемые «ленты», представляющие собой складчатое состояние полимерной цепи. При

Все группы лежат плашмя на воде. К концу участка IV пустоты практически все «выдавливаются» и цепи плотно упаковываются. Рис. 4, е отражает структуру участка V, где происходит постепенное выдавливание частей молекул из монослоя в складочную структуру. И, наконец, рис. 4, ж показывает структуру участка VI, обраZованную складками.

То, что участок VI появляется не при случайной площади, а закономерно повторяется для каждого полимера при определенной площади, показывает, что и толщина складок, образующихся на протяжении участка V, не является произвольной. Из отношения площадей, отвечающих началу и концу участка V, которое для полиэфира А равно 4,1, для поли-

<sup>1</sup> Значение 8,3 для полиэфира В может быть связано с заниженным значением подъема кривой на участке VI вследствие жидкого состояния монослоя.

выжимании молекул полиэфира из монослоя в объемную фазу, находящуюся при температуре ниже точки размягчения, вполне могут образовываться различные промежуточные степени упаковки молекул, наблюдающиеся в обычном объемном состоянии полимера при переходе от жидкого состояния к твердому кристаллическому.

Изложенные данные показывают, что с помощью метода монослоев могут быть успешно изучены полимеры, сравнительно слабо отличающиеся по строению. Важным условием исследования является, однако, их однородность по составу и отсутствие примесей, которые, естественно, могут сильно влиять на некоторые характерные показатели.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. В. Коршаку за предоставление препаратов полиэфиров.

### Выводы

1. Исследованы двухмерное давление и двухмерная вязкость монослоев полиэфиров метилфосфиновой кислоты и гидрохинона и феноксифосфиновой кислоты и гидрохинона.

2. Обнаружен ряд характерных «фазовых» переходов на кривых двухмерного давления, которые сопоставлены с описанными ранее результатами по монослою фенилфосфиновой кислоты и гидрохинона.

3. Описаны результаты по двухмерному давлению при самопроизвольном распространении монослоя из объемной фазы.

4. Измерены температуры размягчения «сухих» полиэфиров, набухших в воде, снятых в виде монослоя с поверхности воды и снятых в виде монослоя и затем высущенных. Показано влияние воды на температуру размягчения и указано на сходство взаимодействия с водой полиэфиров в объемном состоянии и в монослое.

5. Рассмотрены структуры молекул полиэфиров в предельно сжатом состоянии и найдено согласие предельных площадей для двух полиэфиров с экспериментальными данными.

«Фазовые» переходы и отдельные состояния монослоя сопоставлены с объемными растворами и гелями полимеров.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 XII 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Трапезников, В. А. Огарев, Коллоидн. ж., 24, № 1, 1962.
2. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 880.
3. А. А. Трапезников, Acta Physicochim. URSS, 19, 553, 1944; 20, 589, 1945; Докл. АН СССР, 47, 277, 1945; Докл. АН СССР, 47, 349, 1945; Ж. физ. химии, 19, 228, 1945; 20, 61, 1946.
4. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат 1946, 227; В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул. Изд. АН СССР, 1946, 287; Л. Паулиг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, 189.
5. H. H. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman, Industr. and Engng Chem., 39, 1401, 1947.
6. P. Ekwall, R. Ekholm, Second International Congress of Surface Activity, 1, 23, 1957.

### STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYHYDROQUINONYLPOLYPHOSPHINATE MONOLAYERS

*A. A. Trapeznikov, V. A. Ogarev*  
Summary

The two-dimensional pressure (on compression of the monolayer and on spontaneous spread from the bulk phase) and the mechanical properties of polyesters of hydroquinone and methylphosphinic and phenoxyphosphinic acids have been investigated. A number of characteristic phase transitions have been revealed on the two-dimensional pressure curves. The size of the ultimate surface areas in the monolayer have been compared with the structure of the monomeric units. The effect of water on the softening temperature of the polyesters has been demonstrated and a similarity has been shown to exist between the interaction of the polyesters with water in the bulk and in the monolayer.