

УДК 541.64:539.2

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕ НА ОСНОВЕ НОВЫХ МЕЗОФАЗНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ¹

© 1996 г. Э. Зауттер*, С. И. Белоусов**, В. Пеххольд*,
Н. Н. Макарова***, Ю. К. Годовский**

* Ульмский университет
аллея Альберта Эйнштейна, 11, D 89069, Германия

** Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

*** Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 02.02.95 г.

Некоторые типы новых линейных и циклических полиорганосилоксанов (ЦЛПОС), не содержащие классических мезогенов в полимерных цепях, способны к образованию термотропной мезофазы, называемой колончатой мезофазой. Получены π/A -изотермы для серии образцов на основе ЦЛПОС. Их изучение проясняет особенности фазового и мезофазного поведения этих полимеров. Показано, что аналогично ПДМС, способному к растеканию и образованию термодинамически стабильных монослоев, все исследованные образцы ЦЛПОС также образуют пленки Ленгмюра-Блодже (ЛБ). Наиболее плотная упаковка монослоя составляет 20 \AA^2 на мономерное звено $[\text{Si}(\text{R}_2)\text{O}]$. Это соответствует образованию ЛБ-пленок за счет фиксирования кислорода на поверхности воды, в то время как боковые группы направлены в сторону воздуха. В отличие от ПДМС, ЦЛПОС образуют стабильные мультислой, толщина которых определяется поверхностным давлением π . Переход от монослоев к би- и трислойям (вплоть до семислойных пленок) является частично обратимым и характеризуется появлением ярко выраженных ступеней на π/A -изотермах. В температурном интервале от 2 до 60°C положение этих ступеней не зависит от температуры. Ступенчатое изменение π тесно связано с молекулярной структурой полимеров. Предложена модель, согласно которой наличие ступеней на изотермах объясняется механизмом скольжения, связанным с особенностями кристаллического и мезофазного строения ЦЛПОС.

ВВЕДЕНИЕ

Линейные и циклические полиорганосилоксаны (ЦЛПОС), не содержащие классических мезогенов в макромолекулах, способны к образованию термотропных мезофаз, классифицируемых как мезофазы колончатого типа. Фазовое и мезофазное поведение мезофазных полисилоксанов является довольно сложным, и далеко не все его аспекты изучены в достаточной степени [1]. Известно, что изотермы (поверхностное давление) - (площадь поверхности) (π/A -изотермы) дают возможность получения весьма ценной информации относительно молекулярной упаковки и фазовых переходов макромолекул. Целью данной работы явилось исследование π/A -изотерм для серии образцов на основе нового типа ЦЛПОС для выяснения их фазового и мезофазного поведения. Аналогично ПДМС, образующему термодинамически стабильные монослои [2 - 4], все исследуемые ЦЛПОС также способны к формированию пленок Ленгмюра-Блодже (ЛБ).

Аналогично ПДМС, ЦЛПОС характеризуются наличием перехода вблизи площади 20 \AA^2 на мономерное звено $[\text{Si}(\text{R}_2)\text{O}]$, что соответствует образованию ЛБ-пленок за счет фиксирования кислорода на поверхности воды, в то время как боковые группы направлены в сторону воздуха [2]. В отличие от ПДМС, ЦЛПОС образуют стабильные мультислой, толщина которых определяется поверхностным давлением π . Переход от монослоев к образованию би- и трислойев (вплоть до семислойных пленок) является частично обратимым и характеризуется наличием ярко выраженных ступеней на π/A -изотермах. В температурном интервале от 2 до 60°C положение этих ступеней не зависит от температуры. Изменения π тесно связаны с изменениями структуры пленок исследуемых полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 представлены характеристики исследованных полисилоксанов. Полимеры растворяли в хлороформе, концентрация раствора составляла 1 мг/мл. Изотермы π/A были получены с

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

Таблица 1. Характеристики π/A -изотерм для исследуемых полимеров*

Образец	Структура полимера	$T_{\text{пл}}$, °C	T_i , °C	Фазовое состояние при комнатной температуре	A_0 , Å ²	A_0^1 , Å ²	π_{12} , mH/m	Число наблюдаемых ступеней	$\Delta\pi_{12}$, mH/m	$\Delta\pi_{i/i+1}$, mH/m
I	 ат.	—	249	Мезофазное	15.5	13.4	8.3	7	1.4	1.6
II		—	227	Мезофазное	18.8	16.2	8.6	7	1.15	1.22
III		—	183	Мезофазное	19.5	17.3	8.8	7	0.86	1.08
IV		10	104	Мезофазное	18.9	15.9	9	6	—	0.8 ± 0.14
V		—	—	Изотропный расплав	16.0	13.8	10	1	—	—
VI		—	93 (75)	Мезофазное	21.2	18.5	8.9	1	—	—
VII		13	400	Мезофазное	15.9	15.1	6.4	6	0.68	2.4 ± 0.4
VIII		82	320	Кристаллическое	16.4	15.3	7.7	4	1.5	≈ 1.5
IX		66.6	Изотоп	Кристаллическое	15.5	14.4	6.1	1	—	—
X		—	505 ± 5	Мезофазное	15.1	14.8	0.69	3	≈ 2.5	≈ 3.1

* A_0 и A_0^1 – площади плотного монослоя (на одну Si–O-группу, см. текст) и площади, соответствующие переходу ко второму слою при постоянном поверхностном давлении π_{12} соответственно; n – число ступеней (число монослоев), $\Delta\pi_{i/i+1}$ – инкремент поверхностного давления в каждом завершенном слое.

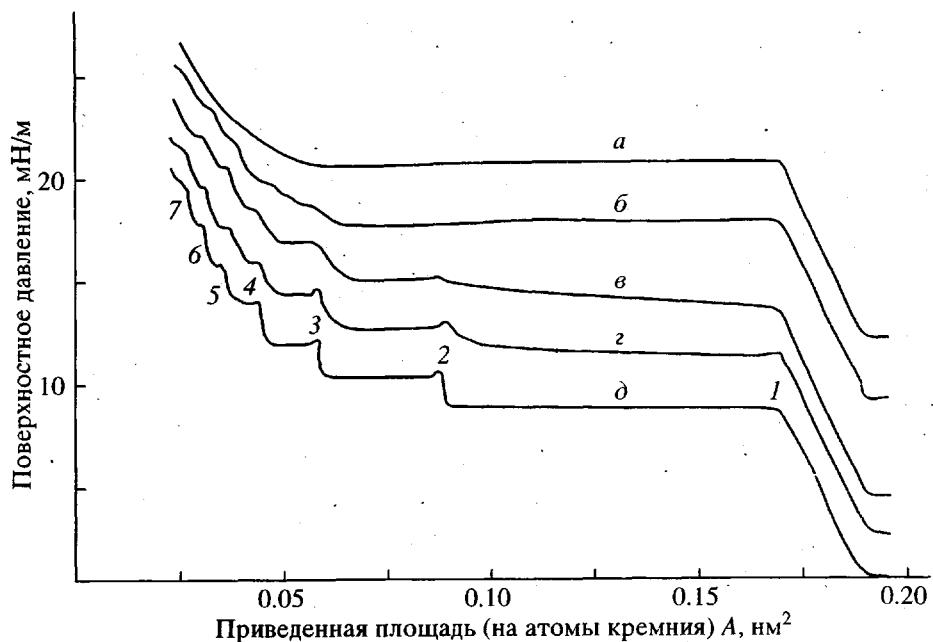


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления от приведенной площади поверхности на один атом кремния для образцов VI (а), IV (б), III (в), II (г) и I (д) с различным содержанием развязки. Ступеням 1 - 7 соответствует толщина слоя 0.7, 1.4, 2.1, 2.8, 3.5, 4.2 и 4.9 нм.

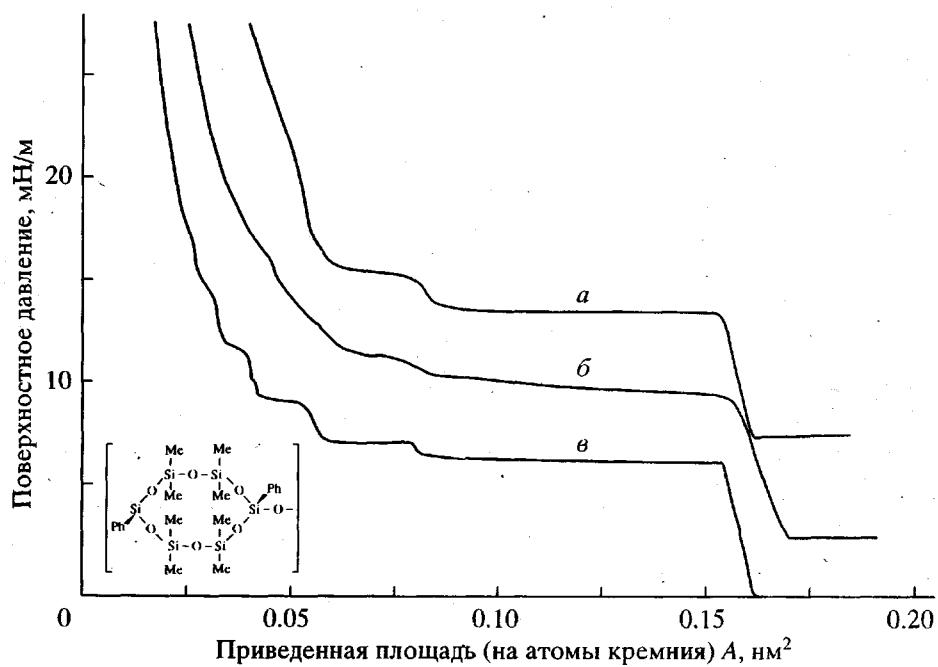


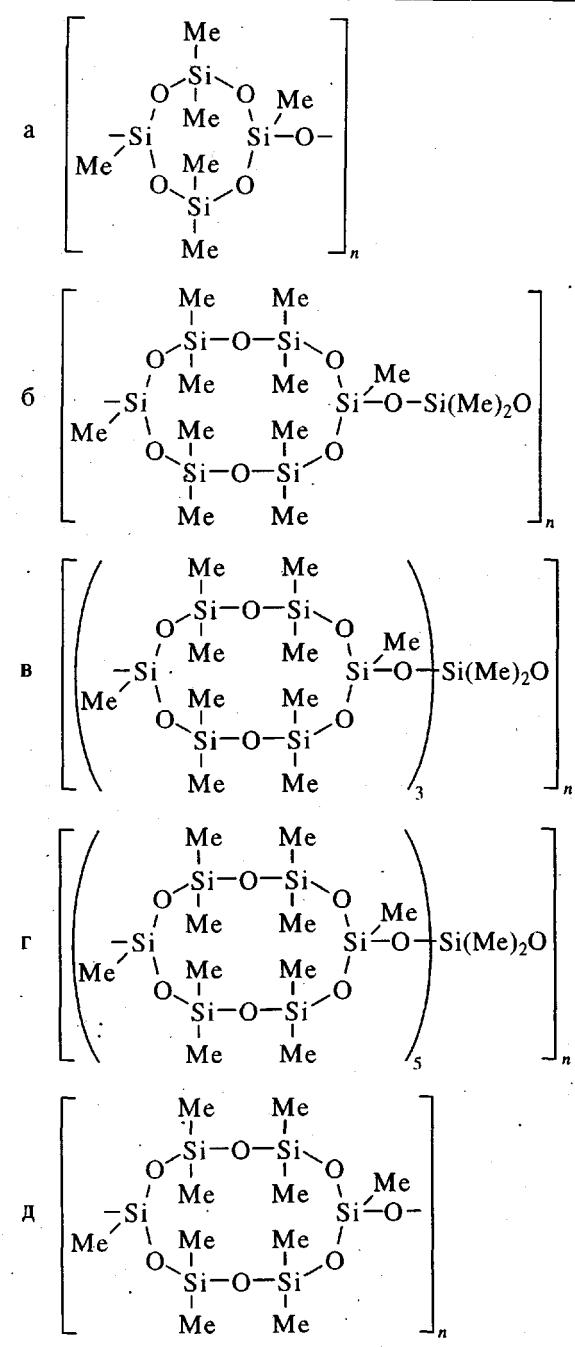
Рис. 2. π/A -изотермы для трех различных полисилоксанов, имеющих две фенильные группы на одно мономерное звено и различающихся тактичностью и температурами переходов. $T_{\text{пл}} = 143$ (а), 82 (б) и 13°C (в); $T_{\text{и}} = 410$ (а), 320 (б) и 400°C (в).

использованием классических весов Ленгмюра (Lauda FW2, Германия). В качестве рабочей среды применяли бидистиллированную воду.

Изотермы π/A для серии образцов полисилоксанов различной жесткости представлены на рис. 1.

Значения приведенной площади получены делением экспериментально найденных значений на число атомов кремния в мономерном звене. В этом случае возможно сравнение изотерм π/A для полимеров с различной химической структурой.

Таблица 2. Химическая структура полимеров с различным содержанием связки



Данные относительно химической структуры полимеров представлены в табл. 2. Значения поверхностного давления, выраженные в абсолютных величинах, справедливы лишь для кривой δ , остальные кривые приведены для наглядности. В случае образца δ , состоящего из гексациклов без развязок, количество ступеней максимально и равно семи. При меньших значениях приведенной площади поверхностное давление резко увеличивается без сопутствующего увеличения числа сту-

пеней (см. также рис. 2). Площади, соответствующие ступеням, в пределах экспериментальной ошибки являются целыми долями площади плотного монослоя, а соответствующие значения толщины ЛБ-пленок, как показано на рисунке, составляют величины, кратные толщине монослоя. При переходе от образца δ к образцу δ с содержанием линейной Si-O-группы (линейная развязка) увеличивается, достигая соотношения 1 : 1. Ступени на соответствующих кривых становятся все менее и менее выраженными. Мы предполагаем, что линейные развязки между циклическими структурами способствуют увеличению гибкости полимерных цепей, что в свою очередь приводит к сглаживанию ступеней вплоть до их полного исчезновения. Так, например, изотерма образца a (мономерное звено представляет собой цикл с четырьмя атомами кремния) вовсе не имеет ступеней.

В табл. 1 приведены значения площади A_0 , где поверхностное давление начинает возрастать при сжатии от нуля, а также площади A_0^1 , соответствующей переходу от монослоев к бислоям. При дальнейшем сжатии до достижения следующей ступени устанавливается постоянное поверхностное давление π_{12} . Инкремент поверхностного давления в пределах ступени является величиной постоянной, за единственным исключением ступени 2, где наблюдается 10 - 20%-ное уменьшение для практически всех исследуемых полимеров. В таблице также приведено число ступеней на соответствующих изотермах.

При расширении напрямую обнаружить ступени не удается. Полимеры растекаются при низком поверхностном давлении. Изотермы π/A могут быть воспроизведены лишь при увеличении площади до A_0 . Более подробное обсуждение обратимости поведения исследуемых материалов будет приведено в отдельной статье.

На рис. 2 показаны изотермы поверхностного давления для трех полимеров, содержащих гексасиликоновые циклы без развязок. Все три образца имеют по две фенильные группы на одно мономерное звено и отличаются друг от друга лишь степенью своей тактичности. На рисунке также указаны температуры плавления кристаллитов и изотропизации мезофазы. Для полимера v (атактический полимер) характерно наличие шести ступеней. В случае полимера b (синдиотактический полимер) и a (тактичность этого образца неизвестна) число ступеней заметно уменьшается.

Температуры плавления кристаллитов и изотропизации мезофазы исследуемых образцов определяли в скрещенных поляроидах по интенсивности проходящего света. Для тонких образцов интенсивность проходящего светового потока является линейной функцией квадрата двулучепреломления и объемного содержания упорядоченной фазы. На рис. 3 показан температурный

интервал перехода из кристаллического состояния в расплав и широкий температурный интервал изотропизации полимера б, представленного в табл. 2. На рис. 4 представлены фотографии кристаллитов при $T = 10^\circ\text{C}$ и образца б при $T = 84^\circ\text{C}$ (при нагревании). На фотографиях отчетливо видны лентообразные структуры, которые являются оптическими характеристиками этого вида мезофазы полиоргансилоксанов и некоторых полиалкилфосфатов [1]. На температурной зависимости удельного объема исследуемого полимера хорошо различим широкий температурный интервал изотропизации мезофазы (рис. 5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При рассмотрении модели, объясняющей появление ступеней на изотерме (площадь поверхности)–(поверхностное давление) необходимо учитывать следующие факторы:

- способность к растеканию с образованием монослоев, в основном обусловленных амфи菲尔ным характером полимера. Так, в случае силиксанов это обеспечивается наличием полярного кислорода в основной цепи Si-O-Si и неполярных боковых групп, а также способность к образованию плоскостной конформации с диполями, обращенными в сторону воды;
- площади под ступенями являются целыми долями от площади первой ступеньки (конденсированный моносвой);
- первый слой, находящийся в контакте с водой, должен быть ориентирован дипольными моментами в сторону воды;
- все ЦЛПОС, дающие ступени, при комнатной температуре (и в довольно широком температурном интервале, обычно превышающем комнатную температуру на 80°C) находятся в мезофазном состоянии;
- в пределах экспериментально доступной временной шкалы образование ступеней обнаруживается только при сжатии. При расширении полимер, как правило, непосредственно способен к образованию монослоев без возникновения каких-либо ступеней;
- для каждой новой ступени поверхностное давление увеличивается приблизительно на постоянную величину $\Delta\pi$.

Объяснение появления ступеней на изотермах протеканием процессов конформационных преобразований, как это было предложено ранее Ноллом для второй ступени в ЛБ-пленках на основе ПДМС [2], никоим образом не учитывает того факта, что площади под ступенями составляют целые доли от площади плотных слоев. Таким образом, мы предполагаем, что полисилоксановые цепи образуют полислои на поверхности воды и при этом первый слой ориентирован своей

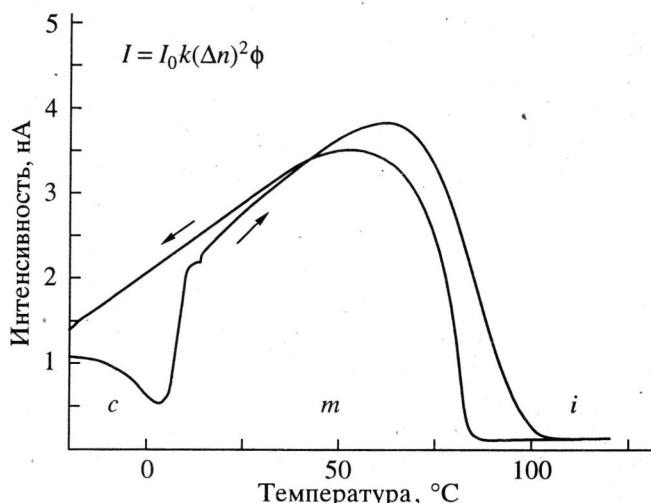


Рис. 3. Интенсивность проходящего света в скрещенных поляроидах, характеризующая фазовое поведение образцов при нагревании и охлаждении со скоростью 2 град/мин.

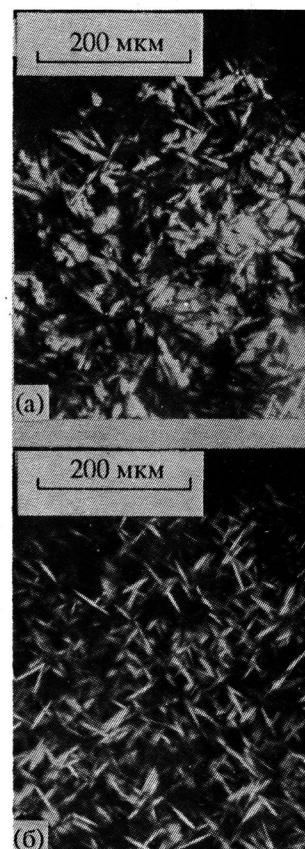


Рис. 4. Оптические микрографии кристаллического при -10°C (а) и мезофазного состояний при 76°C (б), полученные при нагревании образцов. Типичные оптические полосы в мезофазном состоянии – $10 \times 70 \text{ мкм}^2$.

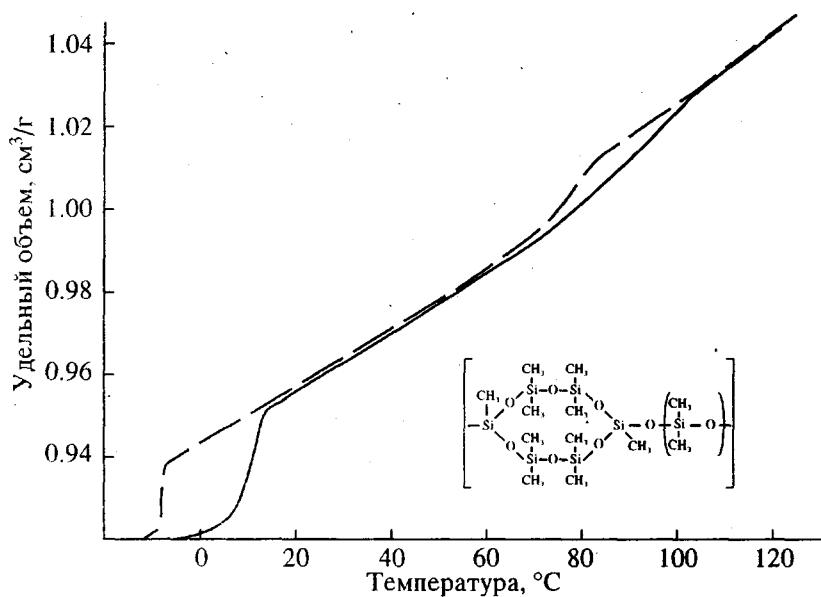


Рис. 5. Данные по удельному объему для полимеров, представленных на рис. 3, демонстрирующие соответствие результатов, полученных оптическим и дилатометрическим методами для обнаружения фазового состояния. Скорость изменения температуры 2 град/мин. Сплошная линия – нагревание, штриховая – охлаждение.

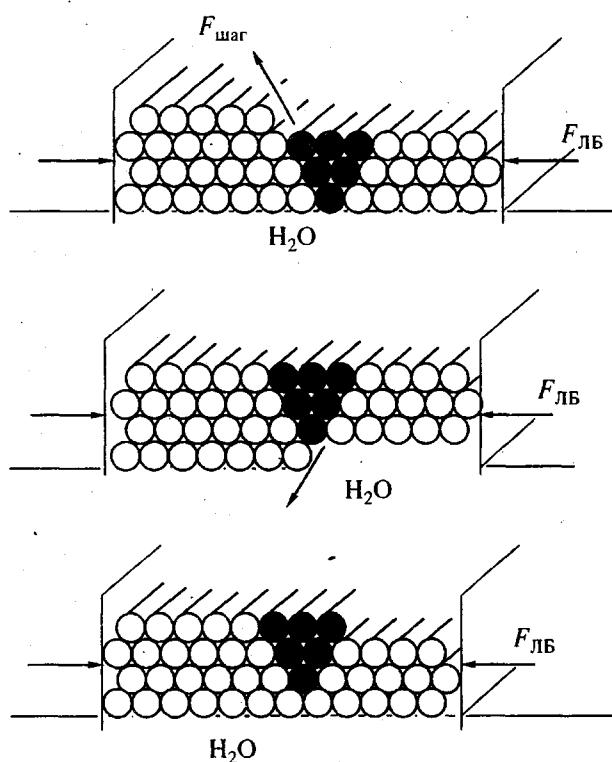


Рис. 6. Модель, объясняющая механизм проскальзывания с дискретным увеличением толщины ЛБ-пленок. Предполагается, что полисилоксановые цепи размещены в плоскости на поверхности воды с гексагональной упаковкой (мезофаза) в вертикальном направлении. Для наглядного изображения процесса проскальзывания шесть цепей (поперечное сечение) отмечены черными кружками.

основной цепью Si-O-Si в сторону воды, а остальные слои расположены параллельно (обычно это не относится ко второму слою) при хаотической ориентации полярных групп основной цепи и неполярных боковых групп. Таким образом, изотермы (поверхностное давление) – (площадь поверхности) исследуемых полимеров в отличие от ПДМС, равно как и для молекулярных смектических амфи菲尔ных веществ [5, 6], могут быть объяснены с помощью механизма скольжения. Все полимеры, на изотермах которых присутствуют ступени, обладают термодинамически стабильной мезофазой ($T_i > 100^\circ\text{C}$), которая способствует параллельному расположению цепей, что в свою очередь приводит к образованию монослоевой пленки на поверхности воды. Давление со стороны барьера заставляет плоские цепи двуступенчато проскальзывать вдоль плоскости проскальзывания слоевой структуры для того, чтобы уменьшить поверхность и осуществить постепенный переход от n -го слоя к $(n+1)$ -му при постоянном поверхностном давлении. В данном случае сила проскальзывания является функцией количества слоев и инкремент силы проскальзывания должен быть величиной постоянной, поскольку ориентация цепей по отношению к воде более никакого значения не имеет.

Поверхностное давление может быть записано как

$$\pi = \Delta\sigma_{12} + n\Delta\sigma_{шаг}, \quad (1)$$

при этом основной вклад в поверхностное давление (при удалении полимера от поверхности воды) запишется как

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{вода/воздух}} - \sigma_{\text{вода/полимер}} - \sigma_{\text{полимер/воздух}} \quad (2)$$

Инкремент поверхностного давления может быть выражен через пластическую деформацию проскальзывания $\sigma_{\text{пр}}$ при необратимой пластической деформации:

$$n\Delta\sigma_{\text{шар}} = \frac{nF_{\text{пр}} 2}{1} = 4nr\sigma_{\text{пр}}, \quad (3)$$

где $F_{\text{пр}}$ соответствует силе проскальзывания для цепи с единичной длиной и средним диаметром цепи $2r$. Таким образом, полное поверхностное давление π составляет

$$\pi = (\sigma_{\text{вода/воздух}} - \sigma_{\text{вода/полимер}} - \sigma_{\text{полимер/воздух}}) + n4r\sigma_{\text{пр}} \quad (4)$$

Исходя из поверхностного давления инкремент поверхности деформации оценивается как

$$\sigma_{\text{пр}} = \Delta\sigma_{\text{шар}} / (4r) = 8 \times 10^5 \text{ Па}, \quad (5)$$

для образца IV $\Delta\sigma = 1.8 \text{ мН/м}$; а $2r = \sqrt{(18 \times 7 \text{ \AA})}$

Следует отметить, что для всех полимеров, способных к образованию ступени, инкремент $\Delta\sigma_{\text{шар}}$ находится во взаимосвязи с температурой изотропизации мезофазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование ступеней на изотермах (поверхностное давление)–(площадь поверхности) характерно для полимеров:

1) обладающих достаточно выраженным амфи菲尔ным характером для растекания в монослои;

2) способных к образованию стабильной мезофазы ($T_u > 100^\circ\text{C}$).

При соблюдении этих условий могут быть получены многослойные пленки, состоящие из гомогенных и упорядоченных полимерных цепей. Выражаем глубокую благодарность Ульмскому университету (Германия) за финансовую поддержку (SFB 239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. P. 129.
- Noll W., Steinbach H., Sucker C. // J. Polym. Sci. C. 1971. V. 34. P. 123.
- Kalachev A., Litvinov V., Wegner G. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1991. V. 46. P. 365.
- Fox K.W., Taylor P.W., Zisman W.A. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. P. 1401.
- Rapp B., Eberhardt M., Gruler H. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 46. P. 439.
- Rapp B., Gruler H. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 2215.

Langmuir-Blodgett Films of Novel Mesophase Polysiloxanes

E. Sautter*, S. I. Belousov**, W. Pechhold*, N. N. Makarova***, Yu. K. Godovsky**

* University of Ulm

Albert Einstein Allee 11, D 89069, Germany

** Karpov Institute of Physical Chemistry
Ul. Vorontzovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

*** Nesmeyanov Institute of Elementoorganic Compounds Russian Academy of Sciences
Ul. Vavilova 28, Moscow, Russia

Abstract – Some novel linear and cyclolinear (CLPOS) polyorganosiloxanes without classical mesogenes in their macromolecules can form thermotropic mesophases that can be classified as columnar mesophases. In the study, the π/A -isotherms for a series of CLPOS were investigated to clarify their phase and mesophase behavior. Similarly to polydimethylsiloxane (PDMS), which is known to be able to spread and form thermodynamically stable monolayers, all CLPOS studied were capable of spreading and building LB films in the vicinity of 20 \AA^2 per $[\text{Si}(\text{R}_2\text{O})]$ repeat unit, which seems to correspond to LB-film formation, where oxygens are fixed on the water surface and the side groups are directed to the air. Unlike PDMS, CLPOS form stable multilayers whose thickness depends on the surface pressure π . The transition from the monolayer to bi- and tri- (up to seven) layers is partly reversible and characterized by sharp steps in π/A -isotherms. In the temperature range $2 - 60^\circ\text{C}$, the position of steps is independent of temperature. The steps in π are closely related to the molecular structure. A model is suggested, in which the steps are treated as a result of a sliding mechanism and crystalline and mesophase behavior.