

УДК 541.64:547.1'128

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЦИКЛА И ПРИРОДЫ БОКОВЫХ ГРУПП В ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНАХ НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА¹

© 1996 г. С. И. Белоусов*, Е. Sautter**, Ю. К. Годовский*, Н. Н. Макарова***, W. Pechhold**

* Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

** Universität Ulm
Albert-Einstein Allee 11, D-89069, Ulm, Douschland

*** Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова Российской академии наук
117312 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 06.12.95 г.

Методом измерения зависимости поверхностного давления от удельной площади, приходящейся на одну силоксановую группу основной цепи полимера, исследованы мономолекулярные пленки из циклонинейных полисилоксанов. Изучено влияние размера циклов (от 4 до 7 силоксановых групп в цикле) и боковых заместителей (метильные, этильные, пропильные, фенильные радикалы и их комбинации). Показано, что большинство циклонинейных полисилоксанов способно формировать монослои на поверхности воды независимо от размера цикла и природы боковых заместителей, несмотря на то, что их линейные аналоги (полидиэтил-, полидипропил-, полидифенилсилоксаны) такие пленки не образуют. Аналогично циклонинейным полидекаметилгексасилоксанам изотерма сжатия для большинства исследованных полисилоксанов имеет многоступенчатый характер, что связано с самоорганизацией в дискретные мультислоевые структуры. Однако величина давления формирования нового монослоя, площадь и количество слоев зависят от размера цикла и вида боковых заместителей.

ВВЕДЕНИЕ

Как было показано в наших работах [1–3], циклонинейные полидекаметилгексасилоксаны (ПЦС-6М), как и ПДМС, образуют мономолекулярные пленки на поверхности воды. В то же время линейные полисилоксаны с заместителями более длинными, чем метильные радикалы, такой способностью не обладают [1, 4, 5]. Монослои из ПЦС-6М в отличие от ПДМС в зависимости от степени сжатия перестраиваются в би-, три- и т. д. (до семи) слоевые пленки, что проявляется в виде многоступенчатой изотермы Ленгмюра и является следствием мезоморфной природы ПЦС-6М. Предложенный для этого явления механизм предполагает наличие как термодинамических причин, следующих из уменьшения свободной поверхностной энергии системы при образовании мультислоев, так и кинетических, вызванных трением молекул при перестроении слоев [2, 3].

Существует ряд циклонинейных полиметилсилоксанов с размерами циклов, отличными от шести: с четырех- (ПЦС-4М), пяти- (ПЦС-5М) и семичленными (ПЦС-7М) циклами [6, 7]. Можно

предположить, что эти полимеры также могут образовывать монослои на воде. В то же время изменение размера цикла способно повлиять на характер деформации мономолекулярной пленки. Изучение влияния размера цикла позволит лучше понять механизм самоорганизации в мультислоевые структуры.

Циклические полисилоксаны с этильными, пропильными, фенильными боковыми группами, на первый взгляд, не должны обладать способностью к формированию монослоев, как их линейные аналоги. Однако если сравнить макромолекулы, то в циклических полисилоксанах в каждом цикле присутствует два атома кремния, которые имеют по одной боковой группе, а четвертая связь расходится на соединение циклов между собой. Это приводит к тому, что два кислорода у каждого такого атома кремния не экранируются от воды, как в линейных системах. Подобное строение полимерной цепи может позволить получить ленгмюровские пленки и из таких объектов.

Существенно то, что большинство перечисленных полимеров обладают способностью образовывать мезофазу при определенных условиях. Эти обстоятельства делают этот ряд полимеров

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке SFB 239 фонда Университета г. Ульм (Германия) и фонда INTAS (грант 93-753).

интересными объектами исследования с позиций формирования полимерных ленгмюровских пленок.

Цель настоящей работы – изучение влияния размеров циклов и боковых заместителей на образование мономолекулярных пленок Ленгмюра и на процесс самоорганизации их в мультислоевые структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован ряд циклических полисилоксанов, которые можно разделить на несколько групп в зависимости от размера цикла и вида бокового заместителя. Первая – циклические полиметилсилоксаны с четырех-, пяти-, шести- и семичленными циклами. Вторая – четырехчленные циклические полисилоксаны с метильными, этильными и пропильными заместителями. Третья – четырехчленные полиэтилцикlosилоксаны с различной по длине гибкой этилсилоксановой развязкой. Четвертая – полигексацикlosилоксаны, в которых варьировалось соотношение фенильных и метильных боковых заместителей. Характеристики и структурные формулы объектов исследования приведены в таблице. Методика синтеза полимеров дана в работе [6]. Температуры фазовых переходов получены методом оптической микроскопии по зависимости светопропускания пленок от температуры стандартным методом. Нагревание осуществляли в токе азота для предотвращения окислительной деструкции. Скорость нагревания 2 град/мин. Для получения мономолекулярных пленок использовали растворы полимеров в хлороформе с концентрацией 1 мг/мл. В качестве рабочей подложки применяли бидистиллированную воду. Изотермы поверхностного давления получали при помощи весов Ленгмюра на приборе "Lauda" аналогично методике, использованной в работах [1–3]. Поскольку полимеры отличаются мономерным звеном для сравнения изотерм между собой, использовали значения ММ силоксанового звена, вычисленного делением ММ мономерного звена на количество атомов кремния в нем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние размера цикла в полиметилцикlosилоксанах

Все исследованные ПЦС с метильными боковыми заместителями независимо от размера цикла формируют мономолекулярные слои на поверхности воды. Типичные π/A -изотермы приведены на рис. 1. Кривые характеризуются одной большой ступенью в области площадей 14.8–13.2 Å^2 для ПЦС-4М, 17.5–15 Å^2 для ПЦС-5М и 27–25.5 Å^2 для ПЦС-7М. При дальнейшей деформации изо-

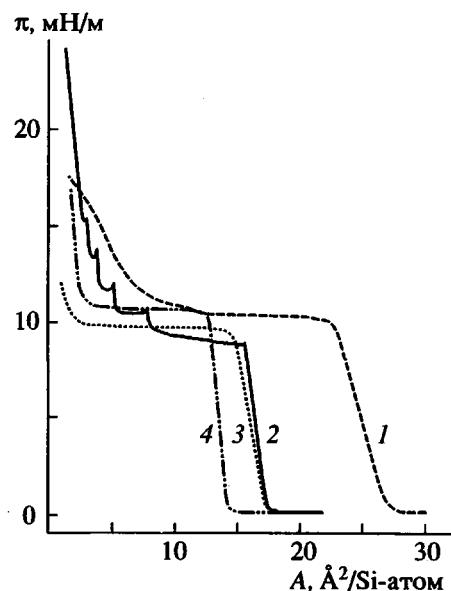


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления π от площади слоя A на Si-атом для ПЦС-7М (1), ПЦС-6М (2), ПЦС-5М (3) и ПЦС-4М (4). Здесь и на рис. 2–4 $T = 20^\circ\text{C}$, скорость сжатия 0.5 мм/с.

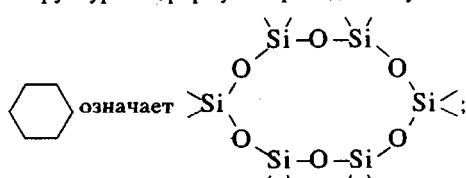
терма выходит на плато и давление не изменяется до высоких степеней сжатия. Величина давления ступени незначительно связана с размерами цикла и составляет величину $\sim 10 \text{ мН/м}$. Главной отличительной чертой пленок этих полимеров от пленок из ПЦС-6М является отсутствие ступенчатого характера кривых, что означает невозможность их самоорганизовываться в мультислоевые структуры. Кроме того, характер перехода более плавный (по сравнению с линейной зависимостью для ПЦС-6М) и похож на S-образную зависимость для ПДМС. Изотерма расширения повторяет изотерму сжатия в отличие от ПЦС-6М, где наблюдается небольшой гистерезис. Последующие циклы сжатие–расширение полностью воспроизводят первый для всех полимеров, что свидетельствует об отсутствии коллапса в данных системах до высоких степеней сжатия. С изменением температуры от 3 до 60°C давление первой ступени линейно падает с градиентом 0.12–0.16 мН/м град , что аналогично поведению ПДМС и ПЦС-6М.

Рассматривая механизм образования мономолекулярных пленок из этих полимеров и их поведение при деформации в цикле сжатие–расширение, можно предположить следующую схему их поведения. После нанесения образца на воду он растекается по ее поверхности до состояния двухмерного газа. При этом четырех-, пяти- и семичленные кольца располагаются плоско, атомы кислорода образуют связь с водой, а метильные группы разупорядочены и направлены преимущественно вверх. Как и в ПДМС, макромолекулы свернуты до состояния статистических

Характеристики образцов циклолинейных полисилоксанов

Структурная формула повторяющегося звена*	Полисилоксан	Фазовое состояние при 20°C	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{изотр}, ^\circ\text{C}$
	ПЦС-7М	Аморфное	-	-
	ПЦС-6М	Мезоморфное	-	249
	ПЦС-5М	Аморфное	-	-
	ПЦС-4М	Мезоморфное	-	93
	ПЦС-4Э	То же	-	310
	ПЦС-4Э1	»	-	89
	ПЦС-4Э2	»	-	56
	ПЦС-4П	Кристаллическое	30	330
	ПЦС-4Ф	То же	230	520
	ПЦС-6МФ1 атактический	Мезоморфное	13	400
	ПЦС-6МФ2 трансизотактический	Кристаллическое	82	320
	ПЦС-6МФ3	То же	66	-
	ПЦС-6МФ4	Мезоморфное	40	305
	ПЦС-6МФ5	То же	-	505
	ПЦС-6МФ6	»	-	-

* Структурные формулы приведены в условном виде: например,



— — силоксановое звено; Me, Et, Pr, Ph — метиловый, этиловый, пропиловый, фениловый боковые заместители соответственно.

плоских двумерных клубков, хотя их размеры, по-видимому, больше вследствие увеличения жесткости макромолекул с введением циклов. В то же время форма частично развернутого клубка отличается от формы клубка из более жестких макромолекул ПЦС-6М. Как отмечено в работе [2], ПЦС-6М находится в твердом мезофазном состоянии и формирует при растекании интегрированные островоподобные двумерные пленки, а не двумерный газ. Это следует из формы первой ступени. Если для ПЦС-6М форма ступени – прямая линия, а для ПДМС – плавная S-образная, то ПЦС-4М, ПЦС-5М и ПЦС-7М имеют промежуточный вид формы ступени. В качестве дополнительного аргумента изменения жесткости цепи можно привести данные по оценке размеров сегмента Куна, выполненные для данного ряда полимеров: 8, 29, 23 и 40 Å для ПДМС, ПЦС-4М, ПЦС-5М, ПЦС-6М соответственно [8].

Необходимо отметить рост удельной площади образования пленки при увеличении размера цикла. В большем по размеру цикле, лежащем плоско на поверхности, остается большая свободная площадь внутри кольца, которая не связана с водой.

Дальнейшее сжатие не приводит к появлению дополнительных ступеней в ПЦС-4М и ПЦС-5М. Это свидетельствует о том, что для данных макромолекул не реализуются ни механизм пластической деформации (как у ПЦС-6М), ни механизм спирализации макромолекул (как у ПДМС). Такие полимеры имеют, по-видимому, собственный механизм сжатия монослоя. К сожалению, исходя только из полученных результатов, нельзя, видимо, построить достоверную модель деформации этих монослоев. Однако результаты по полной обратимости изотерм указывают на то, что полимеры не теряют связь с водой до высоких степеней сжатия, а высокая гибкость макромолекул позволяет им растекаться при растяжении, либо вообще без гистерезиса (для ПЦС-5М), либо с небольшим гистерезисом (для ПЦС-4М).

В ПЦС-7М наблюдается небольшая вторая ступень, которая аналогична ступени в ПДМС. Увеличение размера цикла приближает циклические полисилоксаны по свойствам к линейному полимеру. Отличие в этом ряду полимеров, вероятно, обусловлено двумя видами подвижностей – непосредственно самой макромолекулы и свободой вращения звеньев внутри кольца. При размере цикла больше шести повторяющихся звеньев Si–O увеличивается их внутренняя конформационная подвижность, приближая циклические полисилоксаны по свойствам к ПДМС.

Баланс конформационных подвижностей цепи макромолекулы и цикла, очевидно, значительно влияет на возможность образовывать мезофазу. Эти соображения позволяют предположить, что

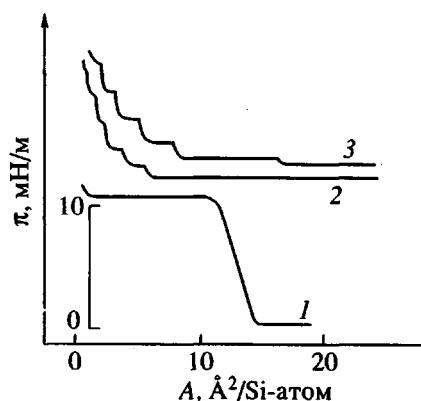


Рис. 2. Зависимость поверхностного давления π от площади слоя A на Si-атом для ПЦС-4М (1), ПЦС-4Э (2) и ПЦС-4П (3).

причины, вызывающие формирование мезофазы и самоорганизации дискретных мультислоевых структур в ПЦС-6М, одинаковы.

Влияние боковых заместителей в четырехчленных циклических полисилоксанах

ПЦС-4Э и ПЦС-4П образуют монослои на поверхности воды подобно ПЦС-4М. ПЦС-4Ф такой способностью не обладает (рис. 2). Факт образования ленгмюровских пленок из циклических полисилоксанов с заместителями, отличными от метильных групп, подтверждает наши предположения, высказанные выше. Из-за достаточно высокой гибкости макромолекул, состоящих из четырехчленных колец, полимер принимает плоскую конформацию на поверхности воды, и атомы кислорода у не полностью замещенных на алкилы атомов кремния образуют связь с водой. Уменьшения свободной энергии в результате такого взаимодействия достаточно для формирования мономолекулярного слоя. В то же время ПЦС-4Ф не растекается по поверхности воды из-за невозможности внутреннего вращения цикла в результате стерических препятствий больших фенильных заместителей. Вследствие этого макромолекула не принимает конформацию, нужную для взаимодействия кислорода с водой. Приведенные рассуждения были также проверены при помощи шариковой модели Стюарта.

Интересными свойствами обладает ПЦС-4Э (рис. 2). Как видно из изотермы сжатия, у него отсутствует первая (главная) ступень, характерная для всех силоксанов, которые формируют монослои. Однако при меньших площадях на кривой наблюдается ряд ступеней (до пяти). Как показывает расчет, толщина пленки в вершине первой ступени при переходе к плато равна трехкратной

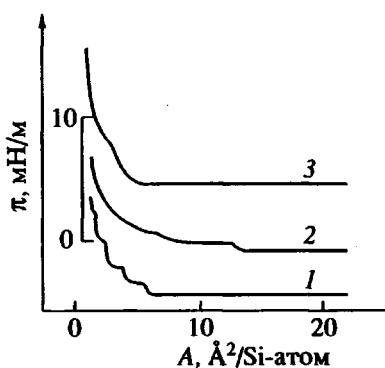


Рис. 3. Влияние длины гибкой этилсилоксановой связки между четырехчленными диэтилсилоксановыми циклами на вид π/A -изотермы для ПЦС-4Э (1), ПЦС-4Э1 (2) и ПЦС-4Э2 (3).

величине монослоя. Каждая следующая ступень увеличивает толщину пленки ровно на один моносвой. Опыты по обратимости (по схеме сжатие–расширение) показывают, что при расширении давление немедленно падает до нуля. При повторных сжатиях наблюдается полная воспроизводимость первого опыта. Это свидетельствует о том, что процесс формирования мультислоевой пленки обратим. Коллапс наблюдается только после деформации семислоевой пленки (до толщины в 52 Å система обратима). Если сравнить изотермы для ПЦС-6М [2] с ПЦС-4Э, то видно, что изотерма ПЦС-4Э качественно повторяет зависимость для ПЦС-6М, но начиная с третьей ступени. Можно предположить, что механизм образования и деформации пленки из ПЦС-4Э аналогичен таковому для ПЦС-6М. Отсутствие первой главной ступени, видимо, обусловлено тем, что коэффициент растекания близок к нулю и чувствительность прибора не позволяет зафиксировать давление первой ступени. Другими словами, уменьшение свободной поверхностной энергии в результате образования монослоя из ПЦС-4Э на воде очень мало, но достаточно для его формирования.

Косвенным подтверждением такой схемы являются данные о влиянии температуры. До 30°C наблюдается мультислоевой характер образования пленок из ПЦС-4Э. При дальнейшем повышении температуры способность к растеканию у ПЦС-4Э полностью теряется. Увеличение температуры изменяет величину коэффициента растекания на положительную, и небольшой выигрыш энергии, имевшийся при низких температурах, теряется.

Изотерма ПЦС-4П имеет многоступенчатый характер и в результате сжатия фиксируется образование мультислоевой структуры от моно-, би-, три- до пятислоевой (52 Å) (рис. 2). Результаты опытов по обратимости аналогичны ПЦС-4Э.

Основная особенность от ПЦС-4Э – наличие первой ступени. В то же время величина давления очень незначительна – 0.31 мН/м (для сравнения для ПЦС-6М около 10 мН/м). Неожиданный на первый взгляд выигрыш энергии при переходе от этильных заместителей к пропильным, видимо, обусловлен ростом степени дифильности с увеличением длины алкильного заместителя. В то же время количество кислорода, взаимодействующего с водой в полимерах с этильными и пропильными группами, одинаково, но значительно отличается от систем с метильными группами, где все атомы кислорода связаны с водой.

Четырехчленные полиэтилсилоксаны с различной по длине гибкой диэтилсилоксановой связкой между циклами

Введение диэтилсилоксановой связки между четырехчленными циклами должно приводить к повышению гибкости макромолекулы и одновременно понижать вероятность образования монослоев из-за приближения строения цепи к ПДЭС. Сравнение трех образцов ПЦС-4Э без связки, с одним (ПЦС-4Э1) и двумя (ПЦС-4Э2) линейными звеньями представлено на рис. 3. Неожиданным результатом является возможность образования монослоя из ПЦС-4Э1 с диэтилсилоксановой связкой, состоящей из одного звена. ПЦС-4Э2 с двумя звеньями не способен формировать такие пленки. Отличием изотермы сжатия для ПЦС-4Э1 от ПЦС-4Э является наличие первой и второй ступени, которые соответствуют образованию моно- и бислоя, и отсутствие последующих ступеней. Давление первой ступени мало (0.32 мН/м), но выше нулевого значения, характерного для ПЦС-4Э. Отсутствие мультиступенчатого характера кривой можно объяснить повышением гибкости макромолекулы с введением диэтилсилоксановой связки. Странное различие в выигрыше энергии при образовании пленок из ПЦС-4Э1 от ПЦС-4Э, вероятно, также обусловлено увеличением гибкости макромолекулы. Как следствие, возникает больший набор разрешенных конформаций, и это облегчает образование связей кислорода с водой. Увеличение длины диэтилсилоксановой связки до двух приближает строение макромолекулы ПЦС-4Э2 к ПДЭС. Невозможность формирования монослоев из ПЦС-4Э2 имеет ту же причину, что и в случае ПДЭС [2].

Шестичленные полиметилфенилциклинейные силоксаны. Влияние соотношения боковых фенильных и метильных групп

В исследованных образцах ПЦС-6МФ варьировали соотношение фенильных и метильных групп, вводились гибкие диметилсилоксановые связки, изменяли тактичность полимера. Все

исследованные образцы способны к образованию монослоев. π/A -изотермы представлены на рис. 4.

Общим для всех полимеров является наличие первой главной ступени, которая, как и в случае ПЦС-6М, характеризуется резким прямолинейным переходом. Это свидетельствует о том, что механизм образования пленок и деформации при сжатии аналогичны ПЦС-6М [2]. Для большинства полимеров кривая носит многоступенчатый характер с образованием мультислоевых пленок, кратных толщине монослоя.

Основное отличие – уменьшение давления первой ступени с увеличением содержания фенильных групп в циклах. Если в ПЦС-6М давление составляет ~ 10 мН/м, то в ПЦС-6МФ5, который содержал наибольшее количество фенильных групп, только 0.69 мН/м. Этот факт свидетельствует о том, что связь с водой могут образовывать только атомы кислорода, соединенные с кремнием, который содержит или метильные заместители или когда заместитель один. Фенильные группы из-за стерических факторов препятствуют взаимодействию атомов кислорода с водой.

На рис. 4 проведено сравнение изотерм сжатия для образцов ПЦС-6МФ1 и ПЦС-6МФ2, отличающихся тактическим строением полимерной цепи (атактический и трансизотактический полисилоксаны соответственно). Атактический полимер имеет мультиступенчатую кривую, в то время как трансизотактический образец характеризуется двумя ступенями. Если величины поверхностного давления и удельной площади первой ступени полностью совпадают, то давление второй ступени в ПЦС-6МФ1 больше в ~ 2 раза давления второй ступени для ПЦС-6МФ2. Эти результаты показывают, что способностью самоорганизовываться в мультислоевые пленки обладают полимеры преимущественно с нерегулярным строением цепи.

Введение гибкой диметилсилоксановой развязки в ПЦС-6МФ и ее длина значительно изменяет вид изотермы сжатия (рис. 4). Так, если ПЦС-6МФ1 без развязки образует многослойевые пленки, то введение одного диметилсилоксанового звена (ПЦС-6МФ3) приводит к потери способности формировать мультислои. На изотерме присутствует только одна первая ступень, которая имеет такие же характеристики, как и первая ступень для ПЦС-МФ1. Уменьшение количества развязок до одной, приходящихся на фрагмент из трех жестко соединенных колец (ПЦС-МФ6), увеличивает поверхностное давление первой ступени и изменяет ее вид. Форма ступени очень необычна и характеризуется переломом в ходе повышения давления при сжатии. Плато выражено незначительно, и дальнейшая деформация опи-

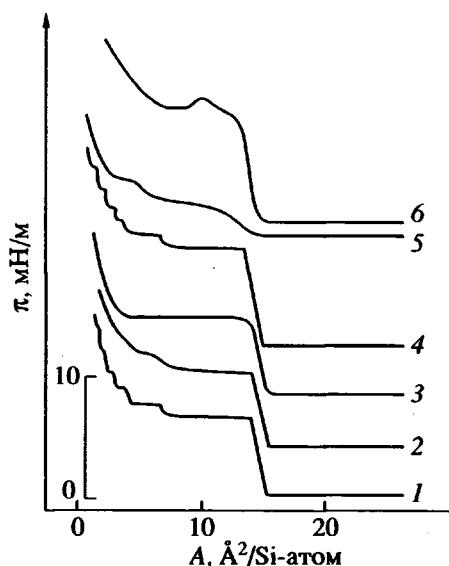


Рис. 4. Изотермы π/A для метилфенильных циклических полисилоксанов ПЦС-6МФ1 (1), ПЦС-6МФ2 (2), ПЦС-6МФ3 (3), ПЦС-6МФ4 (4), ПЦС-6МФ5 (5) и ПЦС-6МФ6 (6).

сывается параболическим законом увеличения давления (рис. 4, кривая 6) без формирования дополнительных ступеней.

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующие заключения. Все ПЦС с метильными заместителями независимо от размера цикла формируют термодинамически обратимые монослои на поверхности воды. Главное отличие шестичленных полицикlosилоксанов от семи-, пяти- и четырехчленных связано с образованием мультислоевых структур. Циклические силоксаны с этильными, пропильными и фенильными заместителями образуют монослои в отличие от их линейных аналогов. Это обусловлено наличием несимметрично замещенных атомов кремния в местах соединения циклов. Величина давления первой ступени зависит от количества связанных с водой атомов кислорода полимера и, как следствие, вида боковых заместителей. Многослойные пленки формируют только полимеры, способные образовывать мезофазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белоусов С.И., Зауттер Э., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Пеххольд В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9.
- Белоусов С.И., Зауттер Э., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Пеххольд В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9.

3. Зауттер Э., Белоусов С.И., Пеххольд В., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 49.
4. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // J. Polym. Sci. C. 1971. V. 34. P. 123.
5. Kalachev A.A., Litvinov V.M., Wegner G. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 46. P. 365.
6. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаерухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
7. Мамаева И.И., Павлова С.А., Твердохлебова И.И., Макарова Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1507.
8. Makarova N.N., Godovsky Yu.K. Progress in Polymer Sci. 1996. (in press).

The Effect of Ring Size and the Nature of Side Groups in Cyclolinear Polysiloxanes on Their Ability to Form Langmuir Films

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

* State Scientific Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry",
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

** Universität Ulm,
Albert Einstein Allee 11, D-89069, Ulm, Douschland

*** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117312 Russia

Abstract—Monomolecular films formed by cyclolinear polysiloxanes were studied by measuring surface pressure as a function of the area per single siloxane group in the main chain of polymer. The effects of ring size (from 4 to 7 siloxane groups in the ring) and side substituents (methyl, ethyl, propyl, phenyl radicals and their combinations) were studied. It was found that most cyclolinear polysiloxanes are able to form monolayers at the water surface regardless of the ring size and the nature of side substituents in spite of the fact that their linear analogs (polydiethyl-, polydipropyl-, and polydiphenylsiloxanes) do not form such films. Like in the case of cyclolinear polydecamethylhexasiloxanes, for most of the polysiloxanes studied here, the compression isotherm is described by a multistep pattern, which is related to their self organization into discrete multilayer structures. However, the magnitude of pressure required to form a new monolayer, the area, and the number of layers are controlled by the ring size and the nature of side substituents.