

УДК 541(64+18):547.1'128

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА ИЗ ПОЛИСИЛОКСАНОВ. ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНЫ¹

© 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 Alee 11, D-89069, Ulm, Douschland

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

Поступила в редакцию 14.08.95 г.

Методом измерения зависимости поверхностного давления от удельной площади, приходящейся на одно мономерное звено полимера, исследовано поведение мономолекулярных и тонких пленок образцов различных линейных полисилоксанов – полидиметил-, полидизтил-, полидипропил, полиалкилметилсилоксанов. Изучено влияние молекулярной массы, температуры, pH воды на возможность получения тонких и истинных мономолекулярных пленок Ленгмюра. Полисилоксаны с алкильными заместителями длиной более чем одна группа CH_3 не способны формировать мономолекулярные слои и образуют тонкие пленки.

ВВЕДЕНИЕ

Подходы к получению пленок Ленгмюра из низкомолекулярных веществ, например жирных кислот, хорошо и давно известны [1]. В случае полимеров круг объектов, способных к формированию монослоев, сильно ограничен. Это обусловлено тем, что для получения пленок молекула вещества должна обладать дифильностью. При таком условии происходит взаимодействие амфи菲尔ных групп с поверхностью жидкости с уменьшением свободной энергии системы. При использовании воды в качестве жидкой среды молекулы вещества должны обладать гидрофильной и гидрофобной частями. Получить такую структуру для длинной полимерной цепочки, в которой мономерное звено обладает дифильными свойствами, весьма сложно. Кроме этого, макромолекула должна обладать достаточной конформационной подвижностью, чтобы гидрофильные и гидрофобные группы могли развернуться соответственно к поверхности воды и воздуха.

Одним из наиболее известных полимеров, формирующих на воде монослои, является ПДМС [2–6]. Это связано с тем, что кислородный мостик, расположенный между кремниевыми атомами, способен к специальному (водородная связь) и неспециальному (ван-дер-ваальсовы силы) взаимодействию с водой, а группы CH_3 , при этом развернуты по направлению к воздуху.

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

Линейные полисилоксаны с более длинной боковой алкильной цепью, чем метильная, в этом плане практически не исследованы. Для полидизтилсилоксана (ПДЭС) приводятся данные в работе [5]. Однако из результатов, опубликованных в этой статье, не ясно, какие пленки образует полимер – мономолекулярные или тонкие. Полидипропилсилоксан (ПДПС) и ПДЭС являются классическими представителями гибкоцепных полимеров, способных формировать мезофазу без мезогенных групп [7]. Этот факт вызывает особый интерес при изучении слоев из высших полисилоксанов.

В качестве модели переходного соединения от ПДМС к ПДЭС и ПДПС служит несимметричный линейный полисилоксан с метильной и длинной алкильной группами (ПМАС). Изучение процессов формирования пленок из такого соединения может позволить лучше понять разницу в свойствах слоев из ПДМС, ПДЭС и ПДПС.

Цель настоящей работы – исследование формирования мономолекулярных слоев из линейных полисилоксанов в гомологическом ряду ПДМС, ПДЭС, ПДПС и несимметричных ПМАС, их строения и механизма деформации при сжатии. Особое внимание удалено роли мезоморфного состояния ПДЭС в процессе образования этих пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы линейных полисилоксанов, характеристики которых приведены

Характеристика исходных линейных полисилоксанов

Образец, №	Полимер	Марка, производитель	M_n
1	ПДМС	АК-2000, Ваккер Силикон, Германия	21790
2	ПДМС	АК-1000000	165000
3	ПДМС	№ 8081, Полимер стандарт сервис, Германия	325000
4	ПДЭС	Ульмский университет, Германия	10000
5	ПДЭС	ИНЭОС, Москва	150000
6	ПДПС	ИНЭОС, Москва	80000
7	ПМАС (алкильный заместитель $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$)	ИНЭОС, Москва	60000

ны в таблице. Изотермы поверхностного давления (π/A -изотермы) получали с использованием весов Ленгмюра на установке "Lauda" (Германия). Размер тефлоновой рабочей ванны между подвижным и неподвижным барьераами составлял 720 см². Возможная ошибка при измерении поверхностного давления 10⁻⁴ Н/м. Температуру изменяли в интервале 3–60°C. Скорость сжатия и растяжения в основной массе экспериментов равна 0.5 мм/с. При измерении кинетики деформации пленок, скорость варьировали от 0.1 до 10 мм/с. Также использовали режимы с периодической остановкой барьера через равные промежутки времени. В качестве рабочей подложки использовали бидистиллированную воду с дополнительной очисткой на установке "Millipore". Растворителем полимеров служил хлороформ № 13355 фирмы "Merck" 99%-ной чистоты. До проведения эксперимента делали контрольную проверку влияния примесей в хлороформе и воде на π/A -изотерму, которая показала их незначительное влияние на результаты измерения. Рабочие концентрации полимеров в хлороформе составляли 1 мг/мл. Нанесение раствора на поверхность воды осуществляли при помощи микрошприца объемом 50 мкл. До начала измерения поверхность с монослоем полимера выдерживали в течение 10 мин для испарения растворителя.

Одновременно с получением π/A -изотермы проводили измерение поверхностного потенциала в зависимости от степени сжатия пленки (V/A -изотерма). Изменение поверхностного потенциала при образовании монослоев измеряли методом виброконденсатора. Плоский электрод помещали над поверхностью воды на расстоянии 2 мм, второй платиновый электрод был погружен в воду. Конденсатор располагался в центре ванны между двумя подвижными барьераами. В зависимости от степени сжатия или растяжения фиксировали скачок потенциала с одновременной регистрацией поверхностного давления. С скачком потенциала в монослое зависит от дипольного момента мономеров в полимерной цепи и их ори-

ентации относительно поверхности воды и определяется уравнением Гельмгольца

$$\Delta V = \frac{1}{\epsilon_0} n \mu,$$

где n – число диполей, μ – эффективная нормальная составляющая дипольного момента мономерных звеньев в полимерной цепи [8]. Таким образом, измерение ΔV позволяет судить об изменении конформации цепи в зависимости от степени сжатия пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полидиметилсилоксан

Типичная изотерма Ленгмюра (π/A -изотерма) для ПДМС приведена на рис. 1 (кривая I). Кривая сжатия пленки характеризуется двумя плавными ступенями изменения поверхностного давления. Первое повышение давления (точка А) начинается при удельной площади, приходящейся на одну связь Si–O при 20 Å² и плавно переходит в плато при 16.1 Å² (точка Б). Толщина пленки, вычисленная из предположения, что плотность полимера в слое составляет 1 г/см³, равна 6 Å (точка А) и 8.5 Å (точка Б). Вторая ступень начинается при 8.8 Å² и переходит в плато при 8.2 Å². Толщина пленки в точках В и Г, соответственно, равна 13.7 и 14.3 Å. Величина скачка давления первой ступени линейно зависит от температуры: при 20°C она составляет 9 мН/м и затем уменьшается с ростом температуры с постоянным градиентом 0.12 мН/м град. С скачком второй ступени очень незначительно зависит от температуры и равен 0.5 мН/м. При высоких степенях сжатия происходит разрушение (коллапс) пленки.

Растяжение сжатой пленки приводит к полной обратимости π/A -изотермы от степеней сжатия, соответствующих образованию второй ступени. При этом воспроизводятся обе ступени, хотя следует указать на небольшой гистерезис в области переходов. ММ и ММР полимера практически не влияют на поведение монослоев ПДМС при де-

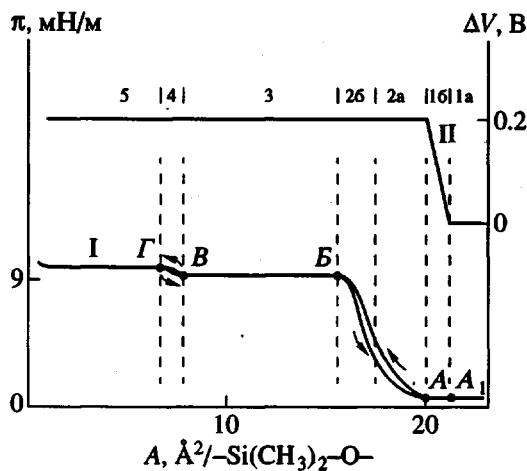


Рис. 1. Изотермы зависимости поверхностного давления π (I) и поверхностного потенциала V (II) от удельной площади A , приходящейся на одно мономерное звено ПДМС. $T = 20^\circ\text{C}$. Пояснение в тексте.

формации. Сравнение трех образцов ПДМС с варьированием ММ, изменяющейся от 2×10^4 до 3.4×10^5 , дает одинаковые результаты.

На рис. 1 (кривая II) также представлена зависимость изменения поверхностного потенциала (V/A -изотерма) при сжатии монослоя. Поверхностный потенциал характеризуется резким скачком при сжатии пленки в области специфической площади от 21 до 20 Å (точки A_1 и A соответственно) на мономерное звено и составляет величину 200 мВ. После точки A поверхностный потенциал не зависит от степени сжатия пленки и не изменяется вплоть до коллапса слоя. В области второй ступени на π/A -изотерме, изменения потенциала не происходит. При растяжении V/A -изотерма, как и π/A -изотерма, полностью обратима. Скачок ΔV не зависит от ММ и ММР полимера. Обращает на себя внимание тот факт, что ΔV выходит на плато при $20 \text{ } \text{\AA}^2$, в то время как при этом же значении площади на π/A -изотерме только начинается подъем.

Можно предложить следующую модель деформации пленки из ПДМС (рис. 2). После растяжения цепи ПДМС представляют собой плоские двумерные клубки на поверхности воды в конформации, когда кислородные мостики направлены вниз и образуют с водой специфические и неспецифические связи, а метильные группы разупорядочены и расположены преимущественно в плоскости, параллельной к поверхности воды. Вероятно, что при больших площадях полимерные клубки находятся в термодинамически равновесном состоянии и не взаимодействуют друг с другом, представляя собой двумерный газ (рис. 2, фрагмент 1а). При сжатии до точки A_1 клубки сближаются, но еще они расположены далеко и

не реагируют на соседние макромолекулы. После точки A_1 наблюдается скачок поверхностного потенциала, что свидетельствует об образовании однородного дипольного поля и о подъеме вверх групп CH_3 . В данный момент давление еще не повышается, и это указывает на то, что клубки еще не возмущены и действуют друг на друга, вероятно, только через гидратную воду (рис. 2, фрагмент 1б).

После точки A начинается подъем давления, и до перегиба на кривой зависимость подчиняется законам сжатия газа. Последующее отклонение от газовых законов связано с деформацией непосредственно клубков, которые теряют гидратную воду и переходят, вероятно, в сложенную конформацию. В точке B , как следует из расчета по шариковой модели Стюарта и данным других исследователей [2–6], макромолекулы упакованы наиболее плотно, как “зубья в застежке молнии”, атомы кислорода взаимодействуют с водой, а метильные группы направлены вверх (рис. 2, фрагмент 2). После точки B в области плато происходит конформационный переход плоский клубок-спираль. Однако при этом полимер все еще не теряет связь с водой и, как видно на V/A -изотерме, однородное дипольное поле сохраняется. Это свидетельствует о том, что метильные группы не изменяют свою ориентацию по направлению к воздуху (рис. 2, фрагмент 3). После точки B давление увеличивается, что связано, вероятно, с уменьшением свободной поверхности в результате упаковки макромолекул в точке Γ в наиболее возможном плотном слое в спиральной конформации (рис. 2, фрагмент 4). Как следует из результатов в опытах по растяжению, изотерма до точки Γ полностью обратима; это означает, что до указанных площадей пленка остается еще термодинамически равновесным мономолекулярным слоем Ленгмиора. И только при дальнейшем сжатии полимер теряет связь с водой с наступлением частичного коллапса, и его свойства приобретают свойства материала в массе. Подтверждение того, что в точке Γ макромолекулы находятся в спиральной конформации, следует из разности толщины слоя между точками Γ и B , равной 5 Å, и обратимости изотермы. Как следует из шариковой модели Стюарта, разность в 5 Å соответствует разности в толщине плоского клубка и спирали. Предложенная модель согласуется с результатами работ [2–6].

Полидиэтилсиликсан

ПДЭС является одним из первых, исследованных гибкоцепных полимеров, способных образовывать мезофазу [7]. Область существования мезофазы зависит от ММ. В настоящем исследовании изучали два образца ПДЭС с низкой и высокой ММ (таблица): образец 4 не способен об-

разовывать мезофазу, а образец 5 формирует мезофазу в области комнатных температур, и его температура изотропизации равна 30–40°C. ПДЭС после нанесения капли раствора на поверхность воды и испарения растворителя образует конденсированные островоподобные плоские капли. При сжатии "острова" сближаются друг с другом, что не сопровождается увеличением давления до точки А (рис. 3а). Затем давление возрастает. В случае полимера, содержащего мезофазу (ПДЭС-5 до $T = 30$ –40°C) давление линейно увеличивается до точки Б, где наблюдается изменение хода кривой. При расширении пленки из области А–Б давление падает до нуля, при втором сжатии площадь в точке А уменьшается, но качественно вид π/A -изотермы сохраняется. После точки Б наступает полный коллапс, и при растяжении пленка разрушается до нитеподобных образований. Повышение температуры приводит к уменьшению площади начала подъема на π/A -изотерме и увеличению толщины пленки (кривые 1–3). При $T \geq 30$ °C (кривая 4) для ПДЭС-5 характер зависимости при сжатии–растяжении меняется: кривая приобретает параболический характер и становится обратимой. Для ПДЭС-4 наблюдается только параболический вид кривой растяжение–сжатие.

Можно предложить следующее объяснение полученным результатам. ПДЭС не обладает способностью к формированию истинных монослоев Ленгмюра и, как видно из расчета толщины, образует при сжатии из множества бесформенных капель тонкие пленки. Это означает, что коэффициент растекания S , вычисленный из хорошо известного уравнения Дюпре [1], в ПДЭС больше нуля. Свободная энергия в системе увеличивается. В отличие от ПДМС кислородные мостики между атомами кремния в ПДЭС не способны к достаточно сильному взаимодействию с водой, чтобы образовать моносвой. Вероятно, это связано с невозможностью из-за стерических факторов принять такую конформацию цепи, чтобы открыть доступ молекулам воды к атомам кислорода цепей макромолекул. Этильные группы не могут развернуться по направлению к воздуху и по такой причине кислородные атомы полимера экранированы от воды гидрофобными углеводородными группами. В тонкой пленке ПДЭС обладает свойствами материала в массе. Это хорошо видно из зависимости давления от фазового состояния ПДЭС. Так, для мезофазного ПДЭС-5 "острова" при сближении друг с другом деформируются и давление фиксирует суммарное усилие, которое требуется для превращения бесформенных мезоморфных капель в однородную пленку. После точки Б слой начинает складываться, разрушаться и "осколки" наползают друг на друга, что проявляется в изменении хода кривой. Процесс необратим, что видно при растя-

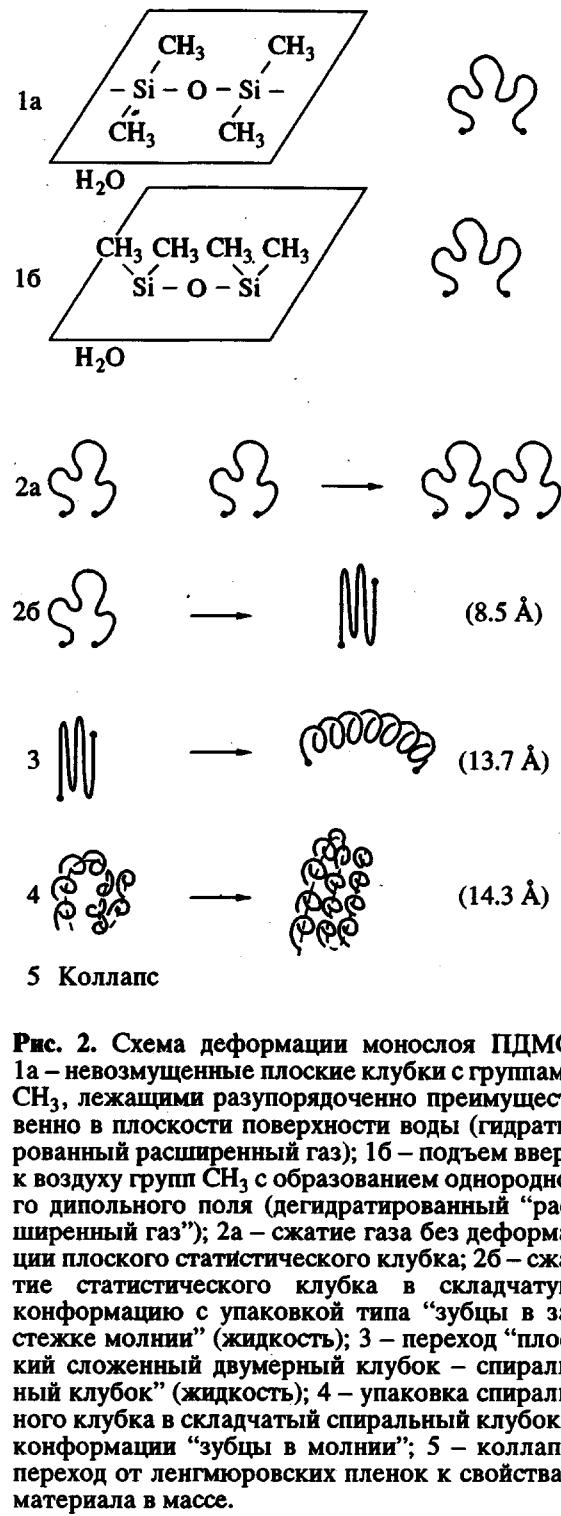


Рис. 2. Схема деформации монослоя ПДМС. 1а – невозмущенные плоские клубки с группами CH_3 , лежащими разупорядоченно преимущественно в плоскости поверхности воды (гидратированный расширенный газ); 1б – подъем вверх к воздуху групп CH_3 с образованием однородного дипольного поля (дегидратированный "расширенный газ"); 2а – сжатие газа без деформации плоского статистического клубка; 2б – сжатие статистического клубка в складчатую конформацию с упаковкой типа "зубцы в застежке молнии" (жидкость); 3 – переход "плоский сложенный двумерный клубок – спиральный клубок" (жидкость); 4 – упаковка спирального клубка в складчатый спиральный клубок в конформации "зубцы в молнии"; 5 – коллапс: переход от ленгмюровских пленок к свойствам материала в массе.

жении слоя. При проведении опытов с полимером в изотропном состоянии, когда температура опыта больше температуры изотропизации для ПДЭС-5 или низкомолекулярного ПДЭС-4, не способного образовывать мезофазу, растекания также не наблюдается. При сжатии капли сливаются в сплошную пленку и далее в отличие от ме-

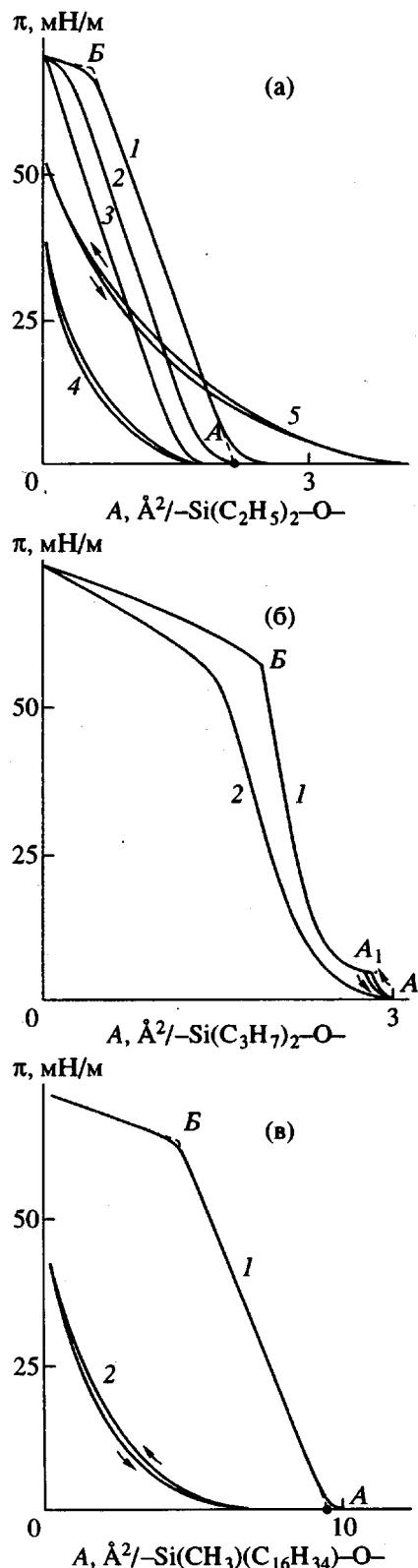


Рис. 3. Зависимость давления π на подвижный барьер, создаваемого плоской пленкой от площади A , приходящейся на одно мономерное звено ПДЭС (а), ПДПС (б) и ПМАС (в). а: $T = 15$ (1), 20 (2, 5), 25 (3), 30°C (4). $M_n = 1.2 \times 10^5$ (1-4) и 10^4 (5); б: $T = 3$ (1) и 20°C (2); в: $T = 20$ (1) и 40°C (2).

зофазного материала происходит чисто вязкое течение, а не деформация полимера, обладающего упругой составляющей. Увеличение температуры уменьшает степень мезофазности полимера и это приводит к увеличению толщины пленки (рис. 3а).

Полидипропилсилоxан

На рис. 3б приведена π/A -изотерма для ПДПС. Как видно, деформация слоя имеет сходный характер с ПДЭС-5. ПДПС в области комнатных температур находится в кристаллическом состоянии. После испарения растворителя ПДПС образует островоподобную фазу, которая при сжатии сливается в сплошной слой, толщина которого в точке A составляет 55 Å. При дальнейшем сжатии давление линейно возрастает до точки B , где происходит перелом хода зависимости давления от степени сжатия пленки. Процесс деформации необратим, и при растяжении давление немедленно падает до нуля и пленка разрушается.

ПДПС образует более тонкие пленки, чем ПДЭС с той же ММ. При 3–10°C на π/A -изотерме в начале подъема видна небольшая ступень (кривая 1, точка A_1). Толщина слоя в точке A_1 равна 58 Å, и при обратном ходе от A_1 до A деформация носит обратимый характер. Причина появления ступени при низких температурах неясна, но это, видимо, не связано с формированием истинных ленгмюровских слоев.

Полиметилалкилсилоxан

π/A -изотерма для ПДМАС приведена на рис. 3в и носит аналогичный характер, как для ПДЭС и ПДПС. Толщина пленки в точке A составляет 48 Å. Деформация слоя необратима, при растяжении пленка разрушается. ПМАС не способен к растеканию и формирует тонкие пленки. Следует отметить, что полимер не образует мезофазу и в области комнатных температур находится в кристаллическом состоянии (температура плавления 40°C).

Таким образом, с увеличением длины алкильного бокового заместителя (более, чем один атом углерода) полисилоxаны теряют способность к формированию монослоев. Это обусловлено экранированием алкильными группами взаимодействия кислорода полимеров с водой. Несимметричный заместитель в случае ПМАС также препятствует взаимодействию силоxана с водой. При переходе от ПДМАС к другим линейным силоxанам последние образуют островоподобную конденсированную структуру; коэффициент растекания S в этих полимерах больше нуля.

Толщина слоев высших силоxанов на воде зависит от ряда факторов, таких как температура, скорость испарения, вид растворителя, pH воды и

носит случайный характер. Мезофаза приводит к стабилизации слоя и обладает упругой составляющей при деформации. После плавления мезофазы упругая деформация переходит в вязкое течение тонкой пленки. Однако упругой деформацией обладает не только мезофазный материал, но и полимеры в которых T_c или $T_{\text{пл}}$ выше температуры эксперимента.

В заключение следует указать, что образование мезофазы не является причиной невозможности получения монослоев из высших полисилоксанов. Однако, вероятно, формирование мезофазы и неспособность организации в ленгмюровские пленки имеют общие корни, которые связаны с повышением жесткости цепи макромолекулы, вследствие взаимного влияния длинных алкильных боковых заместителей. Это приводит к уменьшению набора возможных конформаций цепей полимера и, как следствие, к потере конформации, в которой все алкильные группы были бы расположены по одну сторону макромоле-

кулы и обращены по направлению к воздуху. Все другие возможные положения боковых групп экранируют кислород от воды, и это меняет коэффициент растекания на положительную величину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surface*. New York: Wiley, 1990.
2. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // *J. Polym. Sci. C*. 1971. V. 34. P. 123.
3. Fox H.W., Talor P.W., Zisman W.A. // *Ind. Eng. Chem.* 1947. V. 39. P. 1401.
4. Fox H.W., Solomon E.M., Zisman W.A. // *J. Phys. Chem.* 1950. V. 54. P. 723.
5. Kalachev A.A., Litvinov V.M., Wegner G. // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1991. V. 46. P. 365.
6. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
7. Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // *Adv. Polym. Sci.* 1989. V. 88. P. 129.
8. Vogel V., Mobius D. // *J. Colloid Interface Sci.* 1988. V. 126. P. 408.

Polysiloxane Langmuir Films. Linear Polysiloxanes

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

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

**University of Ulm, Albert Einstein Allee 11, D 89069, Ulm, Germany

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

Abstract—The behavior of monomolecular and thin films of various linear polysiloxanes such as polydimethyl-, polydiethyl-, polydipropyl-, and polyalkylmethyldisiloxanes were investigated using the measurements of the dependence of surface pressure on the reduced area per monomer unit of polymer. The influence of molecular mass, temperature, and pH of water on the formation of thin and monomolecular Langmuir films was studied. Polysiloxanes with alkyl substituents, which are longer than one methyl group, form thin films rather than the monomolecular layers.