

УДК 541(64+18): 547.1'128

САМООРГАНИЗАЦИЯ ДИСКРЕТНЫХ МУЛЬТИСЛОЕВ ИЗ ГЕКСАЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ С МЕТИЛЬНЫМИ БОКОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ¹

© 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. Воронцовское поле, 10

** Universität Ulm

Albert-Einstein Allee 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 пленок ряда образцов мезоморфных гексациклических полисилоксанов с метильными боковыми заместителями. Изучено влияние молекулярной массы, температуры, различных скоростных режимов деформирования пленок, гибкости цепи на вид изотерм поверхностного давления. Показано, что все исследованные полимеры способны образовывать мономолекулярные пленки. Главной отличительной чертой пленок из циклических силоксанов от пленок из полидиметилсилоксана является многоступенчатый характер изотерм поверхностного давления. Каждая ступень соответствует формированию самоорганизованного нового дискретного дополнительного мономолекулярного слоя, лежащего на предыдущем. Получено до семи слоев, расположенных друг на друге. Обсуждается механизм обнаруженного явления.

ВВЕДЕНИЕ

Существует большая группа способных к мезофазному упорядочению гибкоцепных циклических полисилоксанов с различными боковыми заместителями, размерами циклов, длиной и количеством линейных связей между ними [1, 2]. Если сравнить молекулярные цепи ряда членов этого класса, таких как гексациклические полисилоксаны с метильными боковыми заместителями (ПГЦЛМС), с ПДМС, то видно, что молекулы обоих соединений подобны и различаются только наличием циклов в ПГЦЛМС. Как и ПДМС, ПГЦЛМС образует мономолекулярные пленки на поверхности воды. Ранее был обнаружен эффект самоорганизации мономолекулярных пленок из циклических полисилоксанов в дискретные мультислои под действием поверхностного давления и отсутствие его в ПДМС [3]. Однако причины, приводящие к этому явлению до конца не ясны.

Цель настоящей работы – исследование механизма самоорганизации дискретных мультислоев из ПГЦЛМС в процессе сжатия мономолекулярных ленгмюровских пленок, поведение этих сло-

ев при деформации, их строение и влияние таких факторов, как мезофазное состояние, ММ, гибкость цепи, температура, скоростные режимы деформации.

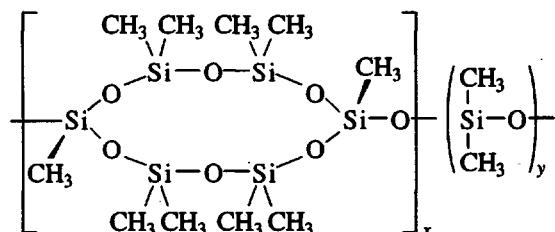
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ряд ПГЦЛМС с различным соотношением шестичленных диметилсилоксановых циклов и линейной диметилсилоксановой связью между ними. Это позволяло регулировать гибкость макромолекул и изучить ее влияние на поведение при деформации мономолекулярных слоев. Для выяснения влияния ММ было исследовано два образца олигомерных гексациклических метилсилоксанов (ОГЦЛМС) с различными концевыми группами. Характеристика и структурная формула объектов исследования приведена в таблице. Методика синтеза полимеров дана в работах [1, 2, 4].

Температура фазовых переходов получена методом оптической микроскопии по зависимости светопропускания пленок в поляризованном свете от температуры стандартным методом. Нагревание осуществляли в токе азота для предотвращения термоокислительной деструкции. Скорость нагревания 2 град/мин. Методика получения изотерм поверхностного давления и скачка

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

Характеристика образцов гексациклических полисилоксанов общей формулы*



Образец, №	x	y	Фазовое состояние при комнатной температуре	Температура изотропизации, °C
1	1	0	Мезофазное	249
2	5	1	»	227
3	3	1	»	183
4**	1	1	»	104
5***	5	0	Изотропный расплав	—
6****	5	1	То же	—

* Образцы синтезированы в ИНЭОС РАН.

** $T_{пл} = 10^{\circ}\text{C}$.

*** Олигомер с концевыми OH-группами.

**** Олигомер с концевой группой OH, другая $-(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_4\text{H}_9$.

поверхностного потенциала аналогична использованной в работе [5]. Поскольку полимеры отличаются мономерным звеном, для сравнения изотерм между собой при вычислении специфической площади использовали значения ММ силиксанового звена, вычисленного делением ММ мономерного звена на количество атомов кремния в нем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После нанесения капли раствора на поверхность воды и испарения растворителя все исследованные полимеры образуют мономолекулярные пленки Ленгмюра. На рис. 1 для образца 1 приведены зависимости изотерм поверхностного давления (кривая 1) и поверхностного потенциала (кривая 2) от площади, приходящейся на одно силиксановое звено. Видно, что кривая сжатия характеризуется одной большой ступенью в области площадей между $18-16 \text{ \AA}^2$ и давлении 9 мН/м. Обращает на себя внимание, что рост давления носит линейный характер с двумя изломами – в начале подъема и при переходе в область плато. Скачок давлений в ПДМС при этих же площадях и давлении имеет плавный S-образный вид [5]. При дальнейшем сжатии на изотерме для образца 1 в отличие от ПДМС наблюдается ряд дополнительных резких переходов. Вычисление толщины пленки из предположения плотности полимера в слое, равной 1 г/см³, показывает, что после каждого перехода она увеличивается ровно на один моносвой. В точке B формируется моно-

слой, в точке – B бислой, в точке – Γ трислой и т.д., вплоть до семи слоев. Эта закономерность носит регулярный характер и присуща всему исследованному ряду полимеров. В то же время на изотерме поверхностного потенциала (кривая 2) видна только одна резкая прямолинейная ступень в 200 мВ при $20-19 \text{ \AA}^2$, как и для ПДМС.

Одной из отличительных черт ленгмюровских слоев от тонких неравновесных пленок, сформи-

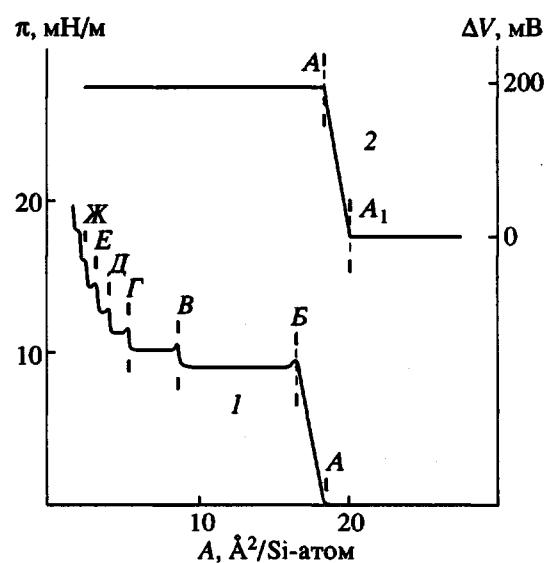


Рис. 1. Зависимости поверхностного давления π (1), поверхностного потенциала ΔV (2) от площади слоя образца 1 при 20°C , скорость сжатия 0.5 мм/с. Пояснения в тексте.

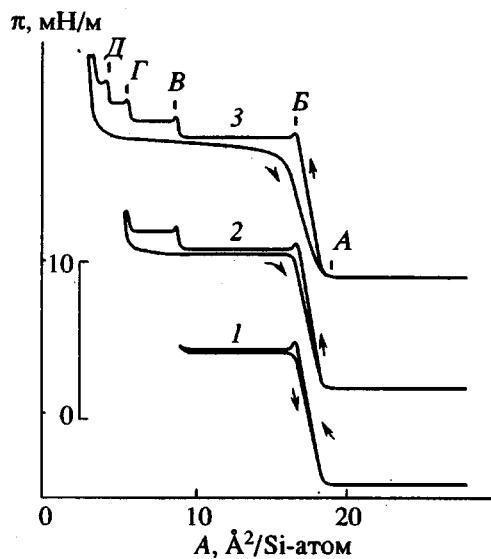


Рис. 2. Обратимость циклов 1, 2, 3 сжатие–растяжение для изотермы поверхности давления π от площади слоя для образца 1. $T = 20^\circ\text{C}$, скорость 0.5 мм/с. Пояснения в тексте.

рованных на поверхности жидкости, является их термодинамическая обратимость в цикле растяжение–сжатие. Если явление образования мультислоев в линейных полициклических санах связано с коллапсом монослоя, то при растяжении ход изотермы должен быть отличен от сжатия и во втором цикле сжатия изотерма должна отсутствовать. На рис. 2 представлены данные по обратимости изотермы поверхности давления. При растяжении пленки от площадей, больших, чем вторая ступень (до точки B), кривая полностью обратима, как и в случае ПДМС (кривая 1). После растяжения пленок от площадей, меньших, чем вторая (до точки Γ), третья (до точки D) и т.д. до седьмой ступени, давление падает до значения первого плато, и далее кривая повторяет изотерму сжатия (кривые 2 и 3). В следующем цикле сжатие–растяжение результаты эксперимента полностью воспроизводятся. Это означает, что коллапс системы не наступает до высоких степеней сжатия и, несмотря на наблюдаемый гистерезис, образование мультислоев является обратимым процессом.

Явление гистерезиса, вероятно, обусловлено кинетическими причинами. И если это верно, то на обратимость изотермы должен влиять скоростной режим деформирования. На рис. 3 приведена изотерма сжатие–растяжение с периодической остановкой для релаксации давления до термодинамически равновесного значения. После остановки давление при сжатии падает, а при растяжении повышается до равновесной величины. Если провести кривую через указанные значения, то видно, что ступенчатый характер кривой со-

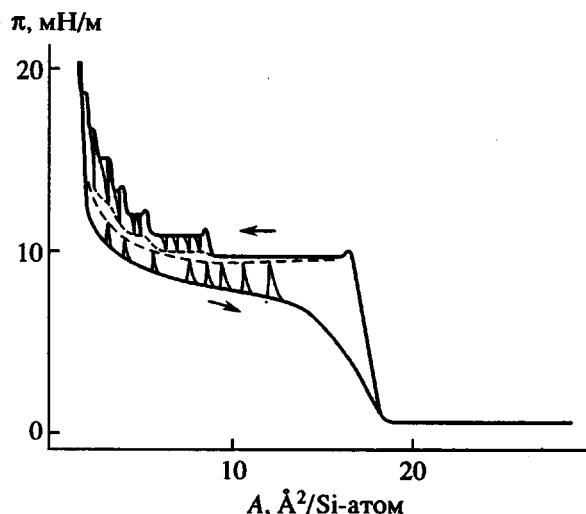


Рис. 3. π/A -изотерма для образца 1 в динамическом режиме (сплошная линия, скорость 0.5 мм/с) и статическом (штриховая линия после периодической остановки режима сжатие–растяжение, время остановки 10 мин), $T = 20^\circ\text{C}$.

храняется с теми же площадями, как и в динамическом режиме. Данный факт свидетельствует о том, что процесс образования мультислоев обусловлен термодинамическими причинами. Однако очевидно, что относительная величина давления зависит от скорости деформации пленки, и эта зависимость в условиях течения связана с реологическими свойствами слоя. На рис. 4 представлена зависимость давления от скорости сжатия пленки. Видно, что величина первой ступени слабо зависит от скорости сжатия и линейно возрастает с ее увеличением, как и для ПДМС. Однако скачок давления (рис. 5) для второй и последующих ступеней существенно связан со скоростью деформации и характеризуется тремя областями. В первой области при нулевой скорости наблюдается равновесное значение давления, которое можно

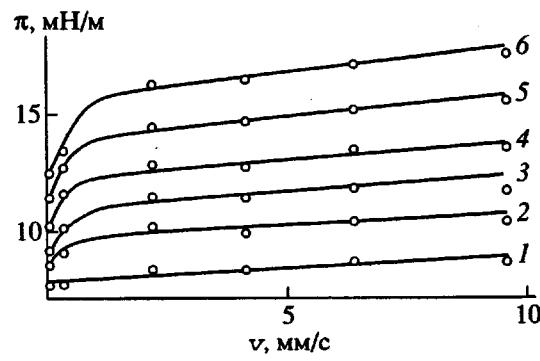


Рис. 4. Зависимость давления π плато ступеней (кривые 1–6 соответственно) от скорости сжатия v для образца 1.

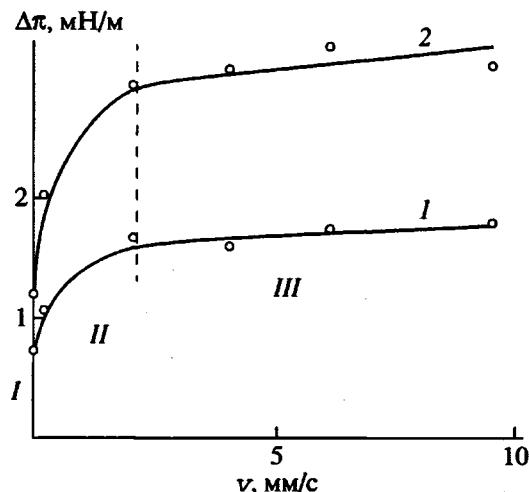


Рис. 5. Зависимость скачка давления $\Delta\pi$ между первой и второй (1), первой и третьей (2) ступенями для образца 1. Пояснения в тексте.

рассматривать как предел текучести полимера. Во второй, переходной области, зависимость носит криволинейный характер, и зависимость давления от скорости сжатия может быть описана степенным законом. Третья область — линейное повышение давления.

Температура незначительно влияет на вид изотермы в интервале 0–60°C. С ее увеличением давление первой ступени падает линейно, как и для ПДМС, с постоянным градиентом 0.16 мН/м град. Давление для второй, третьей и последующих ступеней также уменьшается линейно, но с коэффициентом 0.022 мН/м град. Также изменяется наклон самих переходов: он становится все более пологим, и изотерма приобретает более плавный характер. После 50–60°C сложно различить все ступени, кроме первой, и изотерма становится похожей на изотерму для ПДМС. Величина площадей переходов практически не зависит от температуры.

Сравнение изотерм между собой в исследованном ряде ПГЦЛМС с разной гибкостью цепи проведено на рис. 6. Строение полимерной цепи не влияет на давление и площадь первого перехода. Однако величина скачка давлений следующих ступеней значительно зависит от гибкости цепи. Так, для наиболее гибкой макромолекулы образца 4, в которой на одно гексаметилсилоксановое кольцо приходится одна диметилсилоксановая развязка, практически отсутствует вторая ступень. С увеличением отношения количества колец к гибким развязкам при переходе от образца 4 к образцу 1 этот скачок все более и более возрастает. Такая же закономерность характерна и для последующих ступеней в данном ряду, хотя различие не настолько ярко выражено. Однако, вероятно, можно считать, что это обусловлено

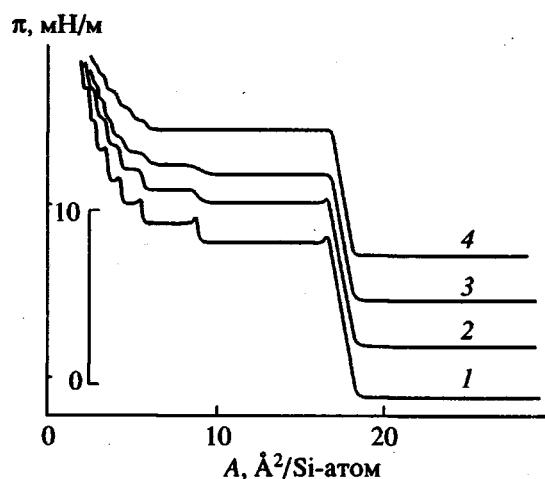


Рис. 6. Влияние гибкости цепи на вид π/A -изотерм в ряду образцов 1–4 (кривые 1–4). $T = 20^\circ\text{C}$, скорость 0.5 мм/с.

только кинетическими причинами, а равновесное термодинамическое давление ступеней в указанном ряду эквивалентно.

На рис. 7 представлены три изотермы поверхностного давления для олигомеров с различными концевыми группами и образца 1. Полимер и олигомеры имеют одинаковые мономерные звенья. Видно значительное влияние ММ на вид изотерм. Если значения давления и площадей первого скачка практически эквивалентны и различаются только видом ступеней (прямолинейным для полимера и плавным S-образным для олигомеров), то последующий многоступенчатый характер изотермы для олигомеров отсутствует.

Таким образом, можно предложить следующую интерпретацию полученных результатов. После растекания по поверхности воды ПГЦЛМС образуют мономолекулярные пленки Ленгмюра. Гексаметилсилоксановые кольца при этом расположены плоско относительно поверхности воды в конформации, когда все атомы кислорода направлены вниз и взаимодействуют с водой через образование водородных связей или в результате сильного диполь-дипольного взаимодействия. Метильные группы разупорядочены и, видимо, преимущественно лежат в плоскости поверхности раздела фаз (рис. 8, схема 1). После достижения точки A_1 при сжатии пленки, как видно из рис. 1 и 2, возникает скачок потенциала, что свидетельствует об образовании однородного дипольного поля, обусловленного подъемом вверх к воздуху всех метильных групп. Поскольку при этом давление не повышается, фазовое состояние системы не изменяется. После точки A давление линейно возрастает до точки B .

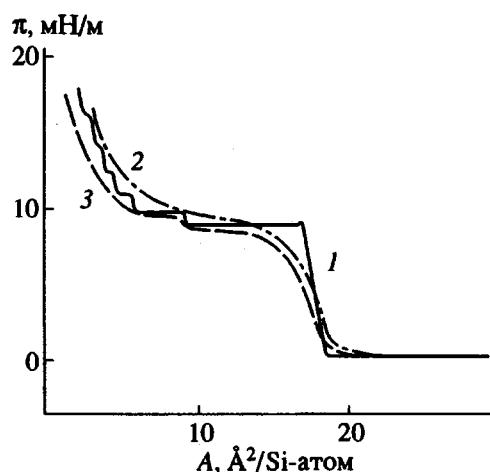


Рис. 7. Влияние ММ на π/A -изотерму для образцов 2 (1), 5 (2), 6 (3). $T = 20^\circ\text{C}$, скорость 0.5 мм/с.

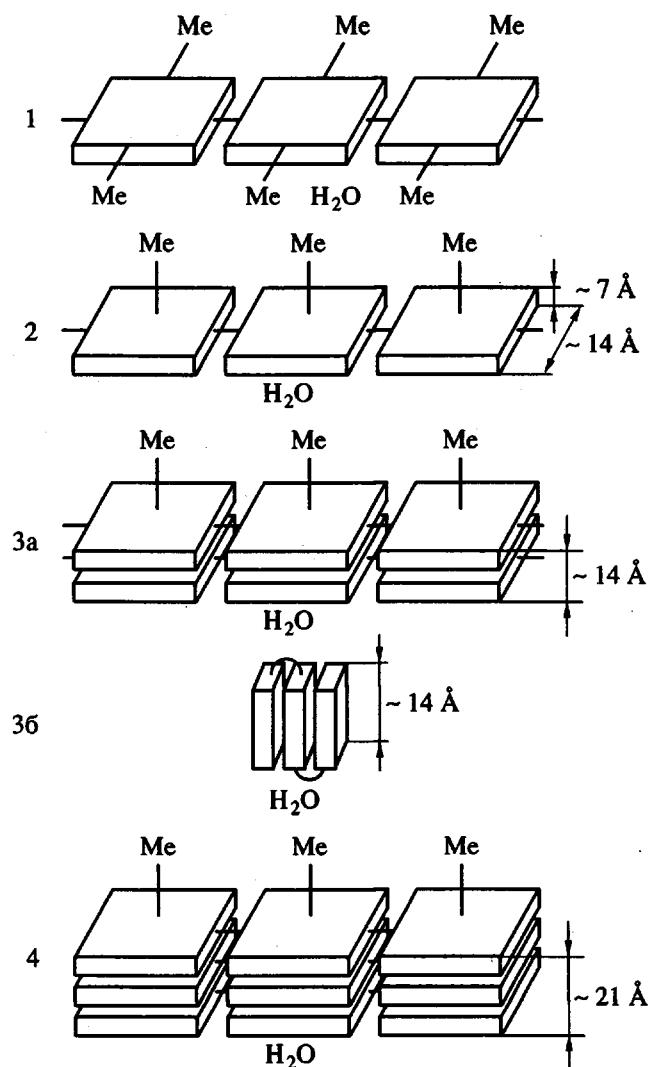


Рис. 8. Схема строения мультислойов в пленке из ПГЦЛМС. Квадрат обозначает гексациклическое кольцо, Ме – метильные группы. Пояснения в тексте.

Следует подчеркнуть принципиальное различие характера роста давления между точками А и Б в циклонейных полисилоксанах и линейном ПДМС. Если в ПГЦЛМС давление увеличивается строго линейно и наблюдаются резкие изломы в точках А и Б (иногда в точке А имеется пик при переходе к плато), то в ПДМС кривая носит плавный S-образный характер с перегибом в интервале А–Б. Такое различие вида скачков первой ступени свидетельствует, по-видимому, о разной физической природе наблюдаемого явления.

В случае ПДМС, как это было рассмотрено в работе [5], до сжатия молекулы полимера представляют двумерные плоские клубки в состоянии газа. При сжатии давление повышается до точки перегиба согласно законам сжатия газа. После перегиба клубки сближены настолько, что они начинают деформироваться, и макромолекулы в точке Б упакованы наиболее плотно в складчатую конформацию. Пленка переходит из газового состояния в жидкое. Поэтому скачок давления носит плавный S-образный характер. В ПГЦЛМС линейное повышение давления, вероятно, связано с тем, что после растекания, полимер образует не плоские клубки, а формирует конденсированные мономолекулярные слои, в которых макромолекулы имеют более или менее выпрямленную конформацию. Эту структуру можно интерпретировать как твердую островоподобную фазу. “Острова” состоят из ряда макромолекул с осями, расположенными параллельно друг другу. Надо отметить, что “острова” имеют мезофазное строение. При сжатии после точки А происходит деформация твердых “островов”, и линейная зависимость описывается законами деформации упругих тел. Наблюдаемый иногда пик в точке Б связан, скорее всего, с переходом от упругой деформации пленок к ее пластическому течению в области плато.

После точки Б ПГЦЛМС образует сплошную твердую мономолекулярную пленку с наиболее возможной плотной упаковкой макромолекул. Кольца лежат в плоскости относительно воды, атомы кислорода направлены вниз, а метильные группы вверх. Оси макромолекул расположены более или менее параллельно друг другу, хотя возможно и образование незначительного числа складок (рис. 8, схема 2).

Дальнейшее сжатие пленки от точки Б до точки B_1 характеризуется переходом мономолекулярной пленки в бимолекулярную, и в точке B_1 бимолекулярный слой упаковывается наиболее плотно. Поскольку размеры кольца составляют $\sim 7 \text{ \AA}$ по толщине и 14 \AA по диаметру (оценено по шариковой модели Стоарта), можно предположить, что бимолекулярный слой состоит или из двух колец, наложенных друг на друга, или кольца располагаются перпендикулярно поверхности

воды (рис. 8 схемы За и 3б). Однако, если второе предположение было бы верно, то полимер должен был бы потерять связь с водой и процесс носил бы необратимый характер. Как видно из результатов экспериментов по обратимости изотермы (рис. 2), этого не происходит. Соответственно не изменяется и величина поверхностного потенциала, что свидетельствует о постоянстве дипольного поля в процессе перехода от моно-к бимолекулярной пленке. Это связано с неизменностью строения поверхностного слоя, состоящего из ориентированных вверх метильных групп. Следует принять, что в бимолекулярном слое кольца расположены друг над другом, а не перпендикулярно поверхности воды. Атомы кислорода направлены вниз, как в первом, так и во втором слое, а метильные группы вверх. Первый и второй слой связаны друг с другом через диполь-дипольное взаимодействие.

Резкое увеличение давления между точками B_1 и B происходит из-за упругой деформации твердой бимолекулярной пленки. Дальнейшее сжатие приводит к образованию третьего слоя, в котором кольца также лежат друг над другом (рис. 8, схема 4). Далее процесс повторяется, вплоть до образования семи слоев, которые можно обнаружить в эксперименте. Вероятно, следует допустить, что с увеличением толщины слоевая структура пленки приобретает все больший беспорядок в расположении колец и в дальнейшем происходит коллапс ленгмюровской многослойевой пленки из-за потери связи слоев с водой вследствие возрастания расстояния до поверхности воды и уменьшения диполь-дипольного взаимодействия.

Появление ступеней должно быть обусловлено как термодинамическими причинами, так и процессами трения между слоями при их перестроении. Термодинамически равновесное давление – это давление при нулевой скорости, после релаксации при остановке деформации слоя. Поскольку каждый последующий слой расположен в меньшем силовом поле воды из-за увеличения расстояния, при этом изменяется поверхностное натяжение системы, что является причиной увеличения термодинамически равновесного значения давления. Дополнительное давление появляется в результате трения между молекулами. Механизм перестройки слоев предложен в работе [3]. На схеме макромолекулы условно изображены в виде параллельно упакованных цилиндров. При сжатии деформация осуществляется вдоль полос скольжения под углом 45° к плоскости воды. Однако молекула поднимается вверх, а следующая опускается вниз. Следует особо подчеркнуть, что не происходит наползания участков пленки друг на друга, как можно было бы предположить. В случае наползания толщина мультислоев должна быть кратной двум, а не од-

ному. Другими словами толщина слоев была бы равной двум, четырем, восьми. Этого не происходит, и такую схему следует исключить. Предложенный механизм аналогичен механизму пластической деформации металлов. Сила трения между слоями должна зависеть от скорости сжатия, что и наблюдается экспериментально. В общем виде суммарное давление π можно выразить как

$$\pi = \Delta\sigma_{i/i+1(\text{т.д})} + n\sigma_{\text{ступ(дв)}}, \quad (1)$$

где $\Delta\sigma_{i/i+1(\text{т.д})}$ – равновесное термодинамическое давление или изменение поверхностного натяжения при образовании монослоя, би-, три и т.д. слоев и не связано с деформацией пленки; $\sigma_{\text{ступ(дв)}}$ – дополнительное давление ступеней, возникающее в результате трения слоев при перестройки от i к $i+1$ слою, n – число слоев.

$$\Delta\sigma_{i/i+1(\text{т.д})} = \sigma_{\text{вд/вх}} - \sigma_{\text{вд/п}} - \sigma_{\text{п/вх}}, \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{вд/вх}}$, $\sigma_{\text{вд/п}}$, $\sigma_{\text{п/вх}}$ – межфазное поверхностное натяжение вода–воздух, вода–полимер, полимер–воздух. Выражение (2) – хорошо известное [6] определение коэффициента растекания $\Delta\sigma_{1/2}$ образования мономолекулярных пленок и отличается только тем, что $\Delta\sigma_{i/i+1}$ является функцией числа слоев в полицикличесиксановых пленках. Анализ формулы (2) показывает, что с увеличением толщины пленки изменяется только третий член уравнения, и именно поверхностное натяжение на границе полимер–воздух зависит от числа слоев или от расстояния границы раздела фаз полимер–воздух от поверхности воды. Это соображение следует из того, что образование каждого последующего слоя зависит от общего силового поля воды и предыдущего слоя полимера. Соответственно с увеличением расстояния связь между слоями ослабевает, что приводит к уменьшению поверхностного натяжения на границе полимер–воздух. При некоторой толщине $\Delta\sigma_{i/i+1(\text{т.д})}$ станет больше нуля, что означает коллапс пленки. Для исследованного ряда полимеров эта величина равна $\sim 50 \text{ \AA}$.

Второй член уравнения (1) можно определить как

$$n\sigma_{\text{ступ(дв)}} = nF_{\text{тр}}2/L = 4nr\sigma_{\text{ск}}, \quad (3)$$

где n – число слоев, $F_{\text{тр}}$ – сила трения между молекулами, L – длина элемента трения (сегмент или макромолекула), $2r$ – средний диаметр цепи, $\sigma_{\text{ск}}$ – напряжение скольжения между слоями [3]. Значение $\sigma_{\text{ступ(дв)}}$ не зависит от того, какой слой перестраивается, и является константой для конкретного полимера. Однако, как показано выше, величина скачка связана со скоростью сжатия и может быть описана как

$$\sigma_{\text{ступ(дв)}} = k_1(dl/dt)dl/dt + k_2dl/dt \quad (4)$$

Здесь dl/dt – скорость сжатия пленки; $k_1(dl/dt)$, k_2 – коэффициенты пропорциональности или ко-

эффициенты трения между слоями; k_1 – функция скорости сжатия слоя в переходной области (II) от состояния покоя (I) к участку (III), где зависимость носит линейный характер с коэффициентом трения k_2 (рис. 5). Из этого можно заключить, что течение пленки подчиняется законам деформации структурированных (бингамовских) псевдопластичных тел с пределом текучести.

Растяжение пленки сопровождается гистерезисом относительно изотермы сжатия. Как было показано, давление после растяжения от высших степеней падает до давления первой ступени. Твердая пленка при деформации разрушается и, вероятно, образует монослой, расположенный между осколками мультислоевой пленки. Остановка приводит к возрастанию давления, что свидетельствует о переходе монослоя в деформированном месте к слоям более высокого порядка. Чем больше толщина пленки перед растяжением, тем больше времени требуется для достижения термодинамически равновесного давления. При значительном количестве слоев равновесие в реальном масштабе времени не наступает.

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующие заключения. Все изученные ПГЦЛМС способны к образованию мономолекулярных слоев Ленгмюра, представляющих собой твердые мезофазные островоподобные конден-

сированные пленки. При сжатии таких пленок скачок давления первой ступени описывается законами упругой (гуковской) деформации. При высоких степенях сжатия поверхностная изотерма носит многоступенчатый характер, причем каждая новая ступень возникает из образования нового монослоя, лежащего на предыдущем. Формирование таких мультислоев обусловлено как термодинамическими, так и кинетическими причинами. Наиболее интересным фактом является то, что мультислоевая структура тесно связана с мезофазным строением полисилоксанов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // *Adv. Polym. Sci.* 1989. V. 88. P. 129.
- Годовский Ю.К., Папков В.С. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 124.
- Зауттер Э., Белоусов С.В., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Пеххольд В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 49.
- Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 1.
- Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1532.
- Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surface*. New York: Wiley, 1990.

Self-Organization of Discrete Multilayers from Hexacyclolinear Polysiloxanes with Methyl Side Substituents

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 films of a series of mesomorphic hexacyclolinear polysiloxanes with methyl side substituents was investigated by measuring the dependence of surface pressure on the reduced area per monomer unit of polymer. The effect of molecular mass, temperature, various rate regimes of film deformation, and chain flexibility on the pattern of surface pressure isotherms was studied. All the polymers studied were shown to be capable of forming monomolecular films. Films of cyclolinear siloxanes differ from those of polydimethylsiloxane mainly by the multistep pattern of the surface pressure isotherms. Each step corresponds to the formation of new discrete self-organized monolayer lying on the preceding layer. Up to seven layers stacked onto each other were obtained. The mechanism of the examined phenomenon was discussed.