

УДК 541(64+24):547.1'128

# ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ДИСКРЕТНЫХ ЛЕНГМЮРОВСКИХ МУЛЬТИСЛОЕВ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ<sup>1</sup>

© 1998 г. А. И. Бузин\*, 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, Abteilung angewandte Physik  
Albert Einstein Allee 11, 89069 Ulm, Deutschland

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

Поступила в редакцию 24.11.97 г.  
Принята в печать 17.12.97 г.

Исследованы  $\pi$ -A-изотермы для серии гексациклических полиорганосилоксанов, различающихся по ММ. Все исследованные полимеры способны образовывать мономолекулярный слой на поверхности воды, причем его коллапс при сжатии протекает через формирование дискретных мультислоев. Такое поведение тесно связано со способностью этих полимеров формировать стабильную мезофазу, несмотря на отсутствие мезогенных групп в макромолекуле. Было обнаружено, что ММ, с одной стороны, не влияет на процесс отрыва макромолекул полимера от поверхности воды, с другой – оказывает существенное влияние на формирование упорядоченных мультислоев.

## ВВЕДЕНИЕ

Существующие в литературе данные о влиянии ММ на поведение монослоев полимеров противоречивы. Во многих исследованиях, результаты которых суммированы в обзоре [1], сделан вывод, что изотермы поверхностного давления не зависят от ММ в области ( $\pi > 0.5$  мН/м). Кроме того, в ряде случаев наблюдали некоторую зависимость  $\pi$ -A-изотерм от степени полимеризации. Например, в монослоях ПММА было обнаружено увеличение предельной площади на мономерное звено в 1.5 раза с увеличением ММ полимера от  $2.5 \times 10^4$  до  $10^6$  [2]. У ПЭО наблюдали падение равновесного давления растекания для случая фракций с  $M_w < 10^5$  [3]. Для фракций циклического ПДМС [4] выявлено существенное влияние ММ на поверхностное давление в области плато, а также на величину скачка  $\Delta\pi$ , отвечающего второй ступени. Обе эти величины уменьшаются с ростом ММ. Для линейного ПДМС влияние ММ на изотермы в области плато не обнаружено. Не-

противоречивое объяснение все этих факторов отсутствует.

Известно, что ПДМС растекается на поверхности воды с формированием монослоя, образованного молекулами в конформациях, при которых все полярные группы находятся на поверхности воды [5]. Коллапс монослоя ПДМС при сжатии двухступенчатый. Наиболее распространенная точка зрения заключается в том, что вторая ступень на  $\pi$ -A-изотерме ПДМС связана с переходом из вытянутой в спиралевидную конформацию с осьми спиралей, расположенными параллельно поверхности воды [6]. Однако для циклического ПДМС наблюдался тот же профиль  $\pi$ -A-изотермы с двумя скачкообразными возрастаниями поверхностного давления, который характерен и для линейного ПДМС [4]. Это свидетельствует в пользу наличия аналогичного механизма коллапса в линейных и циклических структурах, хотя формирование спиралей в случае достаточно малых циклов маловероятно.

Новый механизм коллапса монослоев обнаружен недавно у циклических полиорганосилоксанов (ЦЛПОС) [7]. Было найдено, что многие представители данного класса полимеров способны формировать стабильный моносвой на поверхности воды, коллапс которого протекает через последовательное формирование бислоя, трислоя,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Sonderforschungsbereich 239 университета г. Ульм, Германия, а также Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32497).

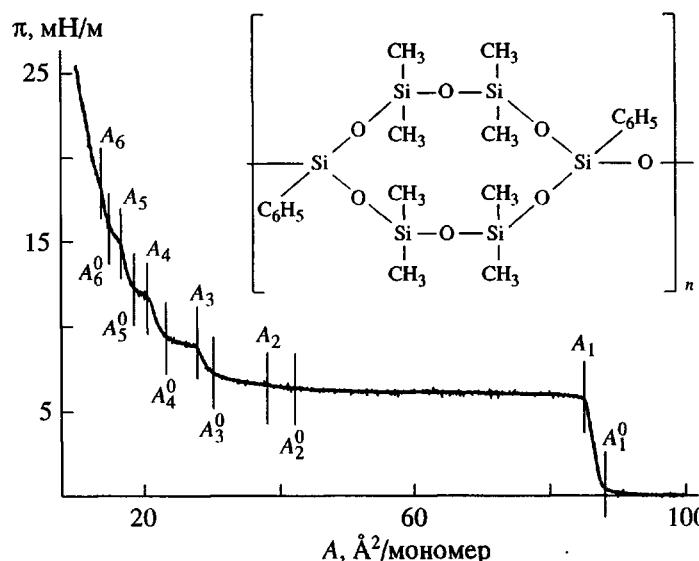


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления ПМФЦС-6 от площади, приходящейся на мономерное звено, на воде при 23°C. Структура мономерного звена показана на вставке.

тетраслоя и т.д. вплоть до семи слоев. Было исследовано влияние наличия или отсутствия гибкой развязки между органосилоксановыми циклами, размера цикла, природы заместителей [8, 9]. Процесс роста мультислоев был визуализирован посредством метода сканирующей силовой микроскопии [10]. Для описания формирования мультислоев в ЦЛПОС была предложена модель [7], согласно которой данное явление – прямое следствие способности ЦЛПОС формировать термодинамически стабильную мезофазу. Поскольку мезоморфное состояние в ЦЛПОС обладает значительной чувствительностью к изменению ММ полимера [11], можно предположить, что ММ полимера должна оказывать существенное влияние на образование мультислоев в ЦЛПОС. Цель настоящей работы – выявление данного влияния.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Образцы

Серию гексациклических полиоргансилоксанов (ПМФЦС-6) с различной ММ синтезировали по методикам, подробно описанным в работе [12]. Их общая структурная формула приведена на вставке к рис. 1. Характеристическая вязкость  $[\eta]$ ,  $M_w$ , средневесовая степень полимеризации  $\bar{x}_w$ , температуры плавления  $T_{\text{пп}}$  и изотропизации  $T_i$  рассматриваемого ряда полимеров представлены в таблице.

Температуру фазовых переходов измеряли по температурной зависимости светопропускания поляризованного света через предварительно за-

каленный образец. Нагревание осуществляли в атмосфере азота для предотвращения термоокислительной деструкции. Скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Во всех исследованных образцах наблюдается формирование высокотемпературной мезофазы, причем в данных полимерах (в отличие от линейных полидиэтилсилоксана и полидипропилсилоксана) мезоморфное состояние присутствует при низких значениях степени полимеризации. Приведенные в таблице значения температур изотропизации для фракционированных образцов показывают существенное расширение температурной области существования мезофазы с ростом ММ. Температура плавления фракционированных образцов практически не зависит от ММ.

### Характеристики исследуемых циклических полиграносилоксанов\*

Фракция	$[\eta]$ , дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$\bar{x}_w$	$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$	$T_i, ^\circ\text{C}$
I	0.14	19.2	35	47	408
II	0.20	28.5	52	45	410
III	0.23	33.0	60	43	413
IV	0.33	49.0	90	42	421
V	0.55	85.0	154	41	432

\* Все полимеры являются в основном атактическими при наличии до 40% транс-последовательностей.

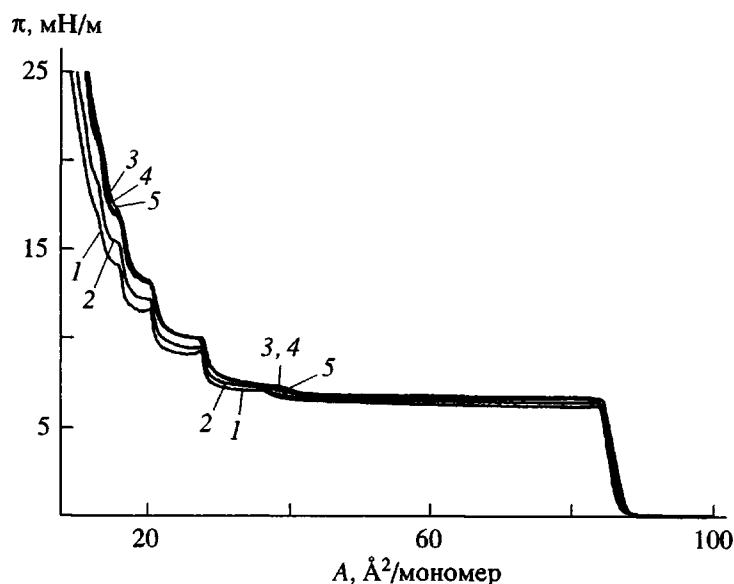


Рис. 2.  $\pi$ - $A$ -изотермы фракций ПМФС-6 на воде при 23°C. Цифры соответствуют номерам фракций в таблице.

### Методики

Изотермы поверхностного давления измеряли при помощи классических весов Ленгмюра (FW1, Lauda). Определение поверхностного давления проводили по методу Ленгмюра. Растворителями служили толуол и хлороформ. Полученные изотермы не зависели от вида растворителя. В качестве субстрата применяли деминерализованную воду. Точность измерения поверхностного давления составляла 0.1 мН/м. Скорость сжатия  $5 \text{ Å}^2/(\text{монарм мин})$ . Более детально методика получения изотерм описана в работе [7].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Раствор полимера, нанесенного на поверхность воды, после испарения растворителя образует мономолекулярную ленгмюровскую пленку. На рис. 1 представлена зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на одно мономерное звено, при 23°C для одного из исследованных образцов. На начальном этапе сжатия уменьшение площади не сопровождается изменением поверхностного давления, что продолжается вплоть до точки  $A_1^0$  ( $88 \text{ Å}^2$  на мономерное звено), отвечающей существованию плотноупакованного монослоя. Дальнейшее сжатие монослоя сопровождается линейным повышением поверхностного давления. По достижении поверхностным давлением величины 6 мН/м (точка  $A_1$ ,  $85 \text{ Å}^2$  на мономерное звено) начинается коллапс монослоя, во время которого поверхностное давление перестает возрастать и выходит на плато. Необходимо

отметить, что линейное увеличение поверхностного давления при сжатии монослоя с двумя изломами в начале и в конце, типичное и для других представителей ряда ЦЛПОС [8], принципиально отличается от плавного бесступенчатого повышения поверхностного давления, характеризуемого точкой перегиба, в случае ПДМС. При последующем сжатии проявляется ряд ярко выраженных скачкообразных увеличений поверхностного давления при площадях на мономерное звено, относящихся к площади первой ступени как 1 : 0.45 : 0.33 : 0.25 : 0.2 : 0.16. Как и в случае монослоя, начало возрастания поверхностного давления в начале каждой ступеньки (точки  $A_n^0$ , где  $n = 2, 3, 4, 5, 6$ ) отвечает полностью заполненному  $n$ -ому слою, при дальнейшем сжатии происходит деформация слоя толщиной  $n$ , что сопровождается линейным увеличением поверхностного давления вплоть до точки перегиба (точки  $A_n$ ). Каждая из точек  $A_n$  соответствует началу формирования  $n + 1$ -слоя. Таким образом, регионы  $A_n A_{n+1}^0$  отвечают существованию  $n$ - и  $n + 1$ -слоя, а регионы  $A_n^0 A_n$  – существованию и деформации плотноупакованного  $n$ -ого слоя. Величина скачка поверхностного давления, наблюдаемого при формировании каждого последующего слоя (между точками  $A_n$  и  $A_{n+1}$ ), увеличивается с каждым слоем.

Поверхностный слой сохраняет способность после расширения возвращаться в исходное состояние, причем эта способность сохраняется вплоть до образования шестикратного слоя. При

этом в процессе расширения поверхностное давление падает до величины несколько меньшей, чем давление первого плато. При повторном сжатии изотерма полностью воспроизводится. Если полимерный слой сжать до формирования более чем шестикратного слоя, то в процессе расширения поверхностное давление падает до нуля, исчезает воспроизводимость при повторном сжатии.

Поверхностное давление первого плато практически не зависит от скорости сжатия; для последующих скачков поверхностного давления наблюдается незначительное возрастание  $\Delta\pi$  с увеличением скорости сжатия, при этом форма  $\pi$ - $A$ -изотермы изменяется, ступени становятся менее четкими. Однако площади на мономерное звено, при которых происходят скачки поверхностного давления, остаются неизменными.

На рис. 2 представлены  $\pi$ - $A$ -изотермы для исследованного ряда фракций при 23°C. Качественная форма  $\pi$ - $A$ -изотермы одинакова для всех фракций. Площадь и поверхностное давление первой ступени, при которых начинается коллапс монослоя, не зависят от ММ полимера. Таким образом, взаимодействие с поверхностью воды монослоя полимера не является функцией молекулярных характеристик полимера.

Однако, как видно из рис. 2, ММ существенно влияет на процесс формирования мультислоев. Площади на мономерное звено, при которых начинается формирование очередного слоя, остаются без изменения, в то время как величина скачка поверхностного давления при переходе от формирования слоя  $n$  к формированию слоя  $n+1$  возрастает с ММ. На рис. 3 представлены зависимости скачка поверхностного давления от ММ при 23°C. При возрастании степени полимеризации вдвое (с 35 до 60) наблюдается увеличение скачка поверхностного давления в 1.4–1.5 раза. Для фракций, степень полимеризации которых превышает 60, данная величина практически перестает зависеть от ММ. Такая зависимость скачка поверхностного давления от степени полимеризации противоположна наблюдавшейся в работе [4], где для циклического ПДМС было отмечено возрастание величины плато и скачка давления второй ступеньки поверхностного давления с уменьшением молекулярных размеров.

Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. После растекания раствора полимера на поверхности субстрата и испарения растворителя ПМФЦС-6 образует молекулярную пленку. Предполагается, что в этой области макромолекулы полимера лежат на поверхности субстрата так, что силоксановые фрагменты примыкают к поверхности воды, а углеводородные боковые группы направлены в

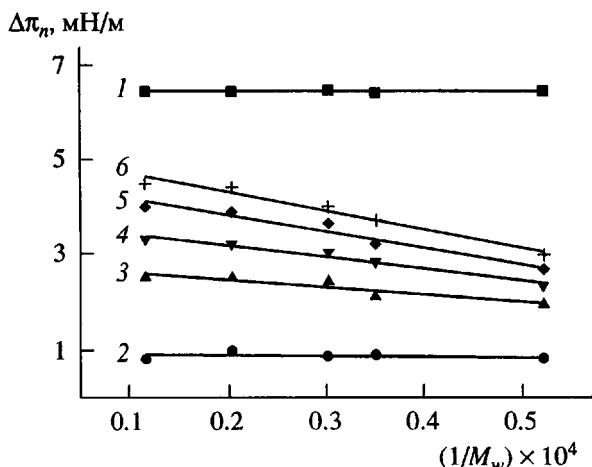


Рис. 3. Зависимость скачка поверхностного давления  $\Delta\pi_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) для фракций ПМФЦС-6 от ММ при 23°C.

сторону воздушной фазы. При этом подобно тому, как было предложено в работе [8], полимер образует конденсированный монослой, состоящий из макромолекул в вытянутой конформации, названный твердой островоподобной фазой. Оси макромолекул, из которых состоит один остров, расположены параллельно друг к другу, однако ориентация макромолекул, составляющих разные острова, различна. В равновесии с участками, покрытыми монослоем полимера, находятся участки свободной поверхности субфазы либо участки с низкой концентрацией макромолекул полимера. Формирование таких островов-доменов является прямым следствием мезофазной природы ЦЛПОС. Можно предположить, что на начальном этапе сжатия происходит сближение изолированных полимерных доменов между собой и вытеснение воды из промежутков между ними. При этом не происходит изменения величины поверхностного давления. Этот процесс продолжается вплоть до точки  $A_1^0$ , отвечающей существованию плотноупакованного монослоя. При дальнейшем сжатии происходит деформация гомогенного твердоподобного слоя, сопровождающаяся линейным увеличением поверхностного давления (участок  $A_1^0 A_1$ ) с двумя резкими изломами. В точке  $A_1$  поверхностное давление перестает возрастать и становится постоянным. При этом начинается отрыв макромолекул полимера от поверхности воды и выталкивание их поверх плотного монослоя.

Для гексациклического полиорганосилоксана, отличающегося от исследуемого полимера наличием двух метильных заместителей вместо двух фенильных у силекскиоксановых атомов кремния [10], было подсчитано значение площади плотноупакованного монослоя, состоящего из органосилоксановых колец, плоско лежащих на поверхности воды. Оно равно  $127 \text{ \AA}^2$  на одно мономерное звено. Предельное поверхностное давление, при котором происходит отрыв полимерных молекул от поверхности субстрата, для этого же полимера составило  $8.9 \text{ mН/m}$ . Можно предположить, что для исследуемого полимера силоксановые кольца в плотноупакованном монослое не лежат плоско на поверхности воды вследствие пространственных затруднений, вызванных наличием объемных фенильных групп. Это приводит к меньшим значениям площади, приходящейся на мономерное звено, и силы, необходимой для отрыва молекул полимера от поверхности воды.

При дальнейшем сжатии поверхностной пленки до величин площадей на мономерное звено меньших, чем  $A_1$ , на  $\pi-A$ -изотерме наблюдается ряд скачкообразных возрастаний поверхностного давления, отвечающих постепенному формированию мультислоевой структуры. Каждая ступень поверхностного давления соответствует увеличению толщины полимерного слоя на единицу. Такое образование мультислоев протекает обратимо вплоть до формирования шести слоев.

При расширении системы, состоящей из менее, чем шестикратного слоя ПМФЦС-6 на поверхности воды, поверхностное давление падает до величины давления первой ступени, при этом происходит разрушение однородного мультислоя с образованием островков исходного мультислоя, промежутки между которыми заполнены монослоем полимера. По мере расширения острова постепенно превращаются в монослои, что приводит к возвращению системы в состояние, идентичное исходному после растекания полимера на поверхности воды. При повторном сжатии изотерма повторяет себя. Однако если сжатие было произведено до формирования слоя, превышающего по толщине шесть монослоев, то при расширении обратимость теряется полностью, величина поверхностного давления падает до нуля, полимер не растекается обратно в виде монослоя. По-видимому, это связано с тем, что в слое значительной толщины молекулы полимера образуют трехмерную фазу, которая сохраняется по крайней мере в течение экспериментально наблюдаемого промежутка времени.

Рассмотрим теперь, как влияет ММ на поверхностные свойства рассматриваемых полимеров. Согласно модели скольжения, предложенной в работе [7] для описания формирования мультислоев в ЦЛПОС, поверхностное давление складывается из двух составляющих: термодинамической, а именно давления, затрачиваемого на удаление полимерных молекул с поверхности воды, и динамической, возникающей за счет скольжения слоев макромолекул относительно друг друга при формировании последующего слоя. При сжатии поверхностного слоя происходит увеличение свободной поверхности воды за счет уменьшения поверхности воды, покрытой слоем полимера, что требует приложения определенной силы. Таким образом, термодинамическая составляющая поверхностного давления определяется разностью свободных поверхностных энергий чистой воды и воды, покрытой слоем полимера, и не зависит от ММ.

Рассматриваемые ЦЛПОС при температуре опыта обладают термодинамически стабильной мезофазой. Это проявляется в высокой степени параллелизации макромолекул. Давление, создаваемое барьером, заставляет полимерные цепочки скользить относительно друг друга вдоль плоскостей скольжения. Это приводит к формированию упорядоченных мультислоев. Скольжение происходит в направлении, перпендикулярном осям макромолекул, и вследствие этого определяется ММ полимера. Чем выше ММ, тем длиннее полимерная цепочка, тем большую силу сопротивления приходится преодолевать макромолекулам при скольжении, тем выше величина ступеньки поверхностного давления при переходе к формированию каждого следующего слоя.

Ю.К. Годовский благодарит фонд Александра фон Гумбольдта за возможность проведения исследований в университете г. Ульм (Германия).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
2. Sutherland J.E., Miller M.L. // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 32. P. 181.
3. Kuzmenko D.J., Granick S. // Macromolecules, 1988. V. 21. № 3. P. 779.
4. Granick S., Clarson S.J., Formoy T.R., Semlyen J.A. // Polymer. 1985. V. 26. P. 925.
5. Fox H.W., Taylor P.W., Zisman W.A. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. № 11. P. 1401.
6. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1971. V. 34. P. 123.
7. Зауттер Э., Белоусов С.И., Пеххольд В., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 49.

8. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1538.
9. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1722.
10. Fang J., Dennin M., Knobler Ch., Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Yokoyama H. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 16. P. 3147.
11. Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. P. 129.
12. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.

## Effect of Molecular Mass on the Formation of Discrete Langmuir Multilayers of Cyclolinear Polyorganosiloxanes

**A. I. Buzin\*, E. Sauwitter\*\*, Yu. K. Godovsky\*, N. N. Makarova\*\*\*, and W. Pechhold\*\***

\* Karpov Research Institute of Physical Chemistry,  
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

\*\* Universität Ulm, Abteilung angewandte Physik,  
Albert Einstein Allee 11, 89069 Ulm, Germany

\*\*\* Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract**— $\pi$ -A isotherms of a series of hexacyclolinear polyorganosiloxanes with varying molecular masses were studied. All the studied polymers are capable of forming a monomolecular layer on the surface of the water, and its collapse upon compression proceeds through the formation of discrete multilayers. Such behavior is closely related to the ability of these polymers to form a stable mesophase, although the polymers contain no mesogenic groups. It was found that, on the one hand, molecular mass does not affect the detachment of polymer macromolecules from the surface of the water and, on the other hand, markedly influences the formation of ordered multilayers.