

УДК 541.64:539.2:547.1'128

САМООРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИСИЛОКСАНОВ В МОНО- И ПОЛИСЛОЕВЫЕ СТРУКТУРЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ¹

© 1999 г. С. И. Белоусов*, А. И. Бузин**, Ю. К. Годовский*

* Государственный научный центр Российской Федерации

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

**Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 08.10.98 г.

Принята в печать 02.02.99 г.

Рассмотрено поведение и свойства монослоев (пленок Ленгмюра) и полислоев на межфазной границе жидкость–воздух представителей различных классов полисилоксанов. Проанализированы условия получения, стабильность, фазовое и конформационное состояние, влияние ММ, температуры, типа жидкой подложки и других факторов на свойства монослоев. Особое внимание удалено коллапсу монослоев, образованию из мезоморфных полисилоксанов полислоевых структур, механизму и физическим причинам, обуславливающим эти явления. Затронуты вопросы поведения пленок из смесей полисилоксанов и сополимеров на их основе.

ВВЕДЕНИЕ

Некоторые полимеры обладают способностью к образованию мономолекулярных слоев (пленок Ленгмюра) на границе раздела фаз. Несмотря на то что первые работы по полимерным слоям были выполнены еще в начале века, исследований в этой области явно недостаточно, особенно в сравнении с обычными органическими соединениями. Это связано, по-видимому, с ограниченным набором полимеров, способных к образованию истинных монослоев. Наряду с необходимостью обладать определенной дифильностью еще одним необходимым условием образования монослоев полимерами на поверхности жидкости (чаще всего используют воду) является формирование плоских конформаций, в которых основная цепь лежит в планарной плоскости, а боковые группы обращены в сторону границы раздела фаз. При этом можно выделить два крайних случая. В первом гидрофильностью обладает основная цепь (например, кислородные мостики в

ПДМС), которая взаимодействует с водой, а боковые гидрофобные группы направлены в сторону воздуха. Во втором случае гидрофильными являются боковые группы, а гидрофобная цепь обращена в сторону газовой фазы. Богатые возможности различных конформационных состояний макромолекул резко отличают свойства полимерных пленок от монослоев из малых органических молекул и определяют их индивидуальные свойства. Особенно это относится к области так называемого коллапса, где молекулярная пленка теряет связь с водой, разрушается и переходит в трехмерное состояние. Однако в полимерах понятие коллапса не так однозначно как в низкомолекулярных амфи菲尔ных соединениях, поскольку полимерная цепь способна к конформационным перестройкам и образованию полислоевых и спиралевидных структур, складок и других структур. Поскольку при этом часть связей с подложкой сохраняется, полимерная пленка может находиться все еще в термодинамически равновесном состоянии, несмотря на то что слой оказывается толще мономолекулярного.

Весьма интересным с этих позиций классом полимеров оказались полиорганосилоксаны. Первым

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-33376, 96-15-97440, 96-03-32497), а также INTAS (грант 97-0485).

объектом исследования из этого класса стал более полувека назад линейный ПДМС, и он является классическим примером полимеров, способных формировать ленгмюровские пленки. В последние годы интерес к полиорганосилоксанам резко возрос в связи с тем, что многие представители данного класса, несмотря на высокую гибкость макромолекул, способны существовать в мезоморфном состоянии даже при отсутствии в их молекулярной структуре мезогенных фрагментов. Кроме линейных полидиалкилсилоксанов, первый представитель которых – ПДМС, появился большой новый класс полиорганосилоксанов – циклические полиорганосилоксаны (ЦПОС), многие представители которого также могут находиться в мезоморфном состоянии. Исследование поведения ленгмюровских пленок на поверхности воды, проведенное в последнее время, позволило обнаружить для ЦПОС принципиально новый механизм коллапса ленгмюровских монослоев путем формирования дискретных полислоев, являющийся прямым следствием их способности существовать в мезоморфном состоянии. Уникальность поведения монослоев полиорганосилоксанов была для нас стимулом для обобщения в виде обзора имеющихся результатов; настоящий обзор основан как на литературных данных, так и, в значительной степени, на оригинальных результатах, к которым авторы имеют непосредственное отношение.

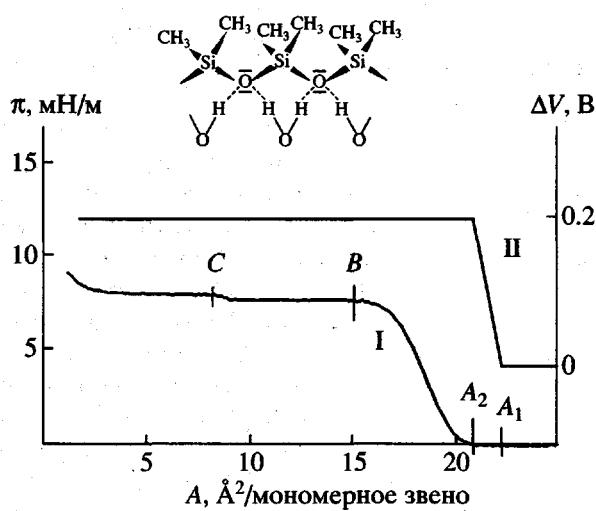


Рис. 1. Изотермы зависимости поверхностного давления π (I) и скачка поверхностного потенциала ΔV (II) от удельной площади A , приходящейся на одно мономерное звено ПДМС [21]. На вставке приведена схема образования водородных связей с ПДМС на поверхности воды [5].

ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНЫ

Полидиметилсилоксан

В первых исследованиях, выполненных Zisman [1–4], а затем Noll на более совершенном оборудовании [5–13], на изотерме поверхностного давления (π - A -изотерма) (рис. 1) обнаружены два перехода: в области 16 (ступень между точками A_2 и B) и 8 Å^2 на мономерное звено (точка C). Считается, что справа от точки B силоксановая цепь лежит плоско на поверхности воды, связь Si–O–Si ориентирована к поверхности воды, а метильные группы обращены в сторону газовой фазы. Ориентация силоксановых цепей обусловлена взаимодействием полимера с молекулами воды вследствие диполь–дипольного взаимодействия и возможного образования водородных связей (схема на рис. 1). В области больших площадей $A \gg A_1$ силоксановые молекулы двигаются по водной поверхности более или менее независимо друг от друга, и при сжатии пленки свободная поверхность между молекулами сокращается. При достижении точки A_1 поверхностную пленку можно интерпретировать как гидратированный силоксан. Молекулы воды расположены между соседними полимерными молекулами.

Дальнейшее сжатие, до точки A_2 , приводит к выдавливанию молекул воды из межцепочечного пространства вплоть до образования контакта между метильными заместителями. В интервале A_2 – B последние молекулы воды удаляются из монослоя, а макромолекулы упаковываются в плотный моносвой (подобно “зубьям в застежке” молнии), в котором все силоксановые связи взаимодействуют с водой и все метильные группы направлены вверх в газовую fazу.

После точки B происходят значительные структурные изменения. Вследствие несжимаемости конденсированной пленки цепи полимера начинают подниматься и терять контакт с водой. Однако данный процесс не беспорядочен, макромолекулы начинают сворачиваться в спиралевидную структуру и это продолжается до точки C . В точке C пленка состоит из плотно упакованных силоксановых спиралей, ось которых лежит параллельно плоскости воды. Один виток спирали соответствует шести мономерным звеньям ПДМС. При этом связь части звеньев цепи с водой сохраняется. Если такую пленку расширить до исходного состояния, то поверхностная изотерма

сохраняет свой вид. Другими словами цикл расширение–сжатие является обратимым и равновесным. Разрушение пленки наступает только при больших степенях сжатия.

Этот механизм, предложенный Noll, разделяют большинство исследователей, неоднократно повторивших такие измерения [14–20]. Однако появившиеся в последнее время новые методы и новые образцы, заставили уточнить некоторые его аспекты.

Полученные в ряде исследований [1, 21–24] данные по поверхностному потенциалу при сжатии монослоя (ΔV -изотермы) показывают, что резкий скачок потенциала происходит до начала подъема поверхностного давления в области первой ступени (рис. 1). Постоянное значение ΔV означает формирование сплошного слоя из гидрофобной части полимера (метильных групп), который не изменяется в процессе сжатия. По мнению авторов [18–20, 23], это соответствует началу спирализации макромолекул при площадях $16\text{--}17 \text{ \AA}^2/\text{мольмерное звено}$ еще до выхода давления на плато. Однако в работе [24] предполагается, что постоянное значение ΔV в области плато свидетельствует только в пользу образования горизонтальных складок (рис. 2а), когда основная цепь и метильные группы сохраняют свою ориентацию относительно поверхности воды, а не спиралей (рис. 2б) или вертикальных складок (рис. 2в), когда поверхностный потенциал должен меняться из-за изменения ориентации основной цепи и боковых групп.

ММ и молекулярно-массовое распределение ПДМС со степенью полимеризации от десятков звеньев до десятков тысяч практически не оказывает влияния на вид поверхностной изотермы [21, 25, 26]. Заметные различия появляются только из-за влияния концевых групп в олигомерах ПДМС, как это видно из рис. 3 [27]. Все олигомеры с $M > 1.5 \times 10^3$ имеют одинаковые изотермы, а изотермы олигомеров с меньшей ММ зависят от вида концевых групп. Большинство образцов в слое имело спиралевидную структуру молекулы, с осью спирали, ориентированной перпендикулярно поверхности воды, с удельной площадью 100 \AA^2 на молекулу. Однако короткие молекулы ПДМС с аминными концевыми группами образовывали вытянутые *цис-транс*-структуры, ориентированные нормально к поверхности, с удельной площадью $50\text{--}60 \text{ \AA}^2$ на молекулу (таблица). Такие олигомеры приближаются по своему поведению к классическим амфильтальным веществам.

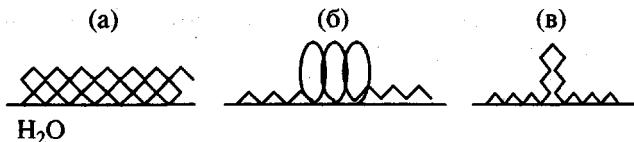


Рис. 2. Схема вероятных механизмов коллапса монослоя ПДМС [24]. Пояснения в тексте.

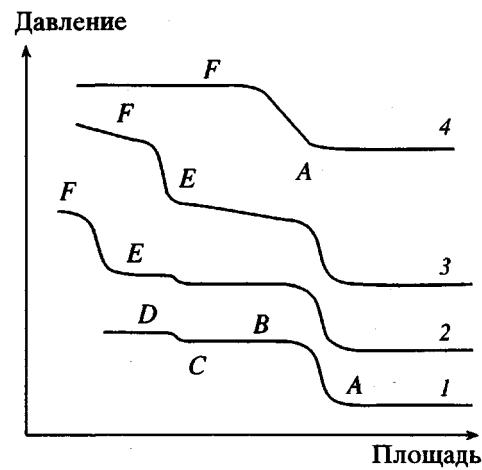


Рис. 3. Четыре основных вида поверхностных изотерм для низкомолекулярного ПДМС с функциональными концевыми группами [27] (см. таблицу).

Характеристические точки удельных площадей на изотермах не зависят от температуры (что свидетельствует о тождественном механизме деформации монослоя при различных температурах), однако величина поверхностного давления значительно зависит от температуры. Величина скачка давления первой ступени уменьшается с ростом температуры с постоянным градиентом -0.12 мН/м , а для второй ступени -0.05 мН/м . При площадях, больших, чем в A_1 , температурный коэффициент невелик и положителен [18, 23]. Изменение энтропии S_s и энталпии h_s растекания от площади монослоя приведено на рис. 4. Изменение знака S_s на положительный уже при 17 \AA^2 на группу Si–O указывает на переход системы в более упорядоченное состояние, обусловленное образованием монослоя из спиральных макромолекул. Этот вывод, однако, не согласуется с моделью Noll [5].

ИК-спектроскопия внешнего отражения и эпифлуоресцентный анализ в области плато поверхностного давления (9 мН/м) и диапазоне поверхностных концентраций $0.75\text{--}1.6 \text{ мг/м}^2$ показывают наличие контакта атомов кислорода полимера с субфазой при низкой концентрации и резкое уменьшение числа этих контактов при высокой

Влияние концевых групп на вид изотерм поверхностного давления для олигомеров ПДМС с различными функциональными концевыми группами [27]

M_n	Концевая группа	Тип изотермы (см. рис. 3)	Отношение площадей			Площадь в точке F, $\text{\AA}^2/\text{молекулу}$	π_B	π_F
			B/A	C/A	D/A		мН/м	
2000	Метильная	1	0.83	0.45	0.40	—	8.7	—
1970	NH ₂	3	0.81	0.48	0.41	147	10.9	42
2020	COOH	2	0.81	0.46	0.43	134	10.2	26
2000	OH	2	0.8	0.46	0.39	80	10.3	25
2000	Эпокси-	3	0.78	—	—	102	10.5	22
1130	NH ₂	3	0.78	(0.5)	(0.3)	51	10.7	42
960	NH ₂	3	0.78	—	—	66	12.2	40
1200	COOH	3	0.76	—	—	112	12.0	36
1000	COOH	4	0.77	—	—	95	13.0	36
1000	OH	4	0.75	—	—	100	13.1	31
1000	Эпокси-	4	—	—	—	124	—	30

[28]. На основании анализа различных моделей авторы предполагают, что в области низкой концентрации наиболее вероятна структура слоя из статистических планарных клубков полимера, а при высокой – спиралевидная структура с осями, параллельными поверхности воды.

Mann с сотр. [29–31] выполнил цикл работ по исследованию поверхностных свойств ПДМС методами нейтронного отражения и эллипсометрии. По данным эллипсометрии (рис. 5а), ниже точки A₁ наблюдается или чистая вода ($d = 0$) или темные домены ($d = 4.5 \text{ \AA}$). Эти результаты предпо-

лагают, что поверхность воды частично покрыта доменами полимера с поперечным размером порядка миллиметра. От B до C толщина пленки остается постоянной и равной 6.5 \AA . В точке C толщина слоя резко увеличивается до 14 \AA и остается постоянной до момента, пока поверхностная концентрация ПДМС утроится, после чего толщина слоя становится неоднородной и флюкутирует в разных точках слоя. По данным нейтронного отражения (рис. 5б), при низкой концентрации, в отличие от данных эллипсометрии толщина слоя однородна. Это, по-видимому, связано с усреднением большей площади поверхности в методе нейтронного отражения. Существенно, что общая закономерность изменения толщины слоя при сжатии в обоих методах подобна. Главное отличие заключается в большей толщине слоя (на $\sim 2.5 \text{ \AA}$) по данным нейтронного отражения. Плотность слоя в области концентраций 0.75 и 1.6 $\text{мг}/\text{м}^2$ меньше плотности полимера в массе и имеет толщину 8 \AA . Слой, полученный между 1.6 и 3 $\text{мг}/\text{м}^2$, более плотный, чем монослой, но менее плотный, чем в блоке, причем его толщина меньше удвоенной толщины монослоя. Приведенные результаты показывают, что структура слоя отлична от структуры, которую предполагает механизм спирализации плоских клубков. Это, возможно, оз-

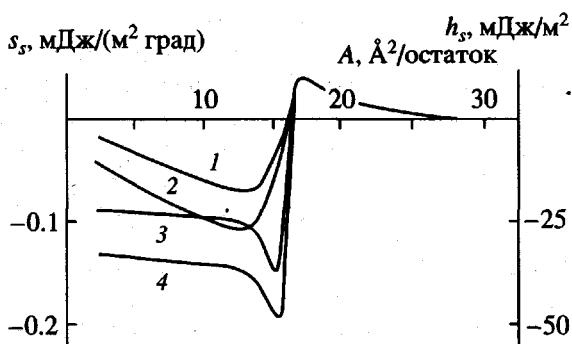


Рис. 4. Зависимость энтропии (1, 3) и энталпии растекания (2, 4) от площади монослоя ПДМС на поверхности воды при 45 (1, 2) и 15°C (3, 4) [18].

начает образование в области плато бислоевых пленок, состоящих из мономолекулярных слоев с плоской конфигурацией цепей, лежащих друг на друге.

Одним из аргументов в пользу гипотезы формирования бислоевых структур из плоских клубков, видимо, следует считать результаты работы [20], в которой на основании теоретического анализа экспериментальных результатов с применением уравнений, обсуждавшихся в работах [32–35], сделан вывод о резком уменьшении гибкости цепи ПДМС из-за потери одной степени свободы. Это приводит к заторможенности или полному отсутствию внутреннего вращения, что делает цепь конформационно жесткой. Можно предположить, что таким жестким плоским клубкам, вероятно, более выгодно при сжатии в результате наплзания друг на друга образовать бислой, чем свернуться в спиральную конформацию.

Дополнительные сведения о механизме сжатия пленки ПДМС получены методом Брюстровской микроскопии [36, 37]. Обнаружено, что при низкой концентрации и в области плато наблюдаются разные по поверхностной плотности образования. Форма доменов различна и включает в себя полосы и пеноподобную морфологию. Изолированные домены со временем релаксируют в круглые плоские капли. Процесс релаксации – экспоненциальный и отражает баланс вязких сил и сил поверхностного натяжения. Наблюдается линейная зависимость между радиусом доменов и поверхностной вязкостью сдвига. ММ незначительно влияет на времена релаксации. В случае монослоев измеренное время релаксации с учетом низкой сдвиговой вязкости приводит к низким значениям линейного натяжения 10^{-13} Н. Еще одним фактором, влияющим на время релаксации, является размер домена. Это означает, что преобладающее влияние на морфологию оказывают линейные силы натяжения на границе доменов, а не поверхностная вязкость. Наблюдаемая неоднородная морфология в области плато, противоречит, по мнению авторов, гипотезе о непрерывном механизме коллапса, поскольку толщина дискретных пленок различна в одном и том же слое. Однако неясно, почему деформация пленки должна носить гомогенный характер. Действительно, формирование фазы из спиральных молекул происходит не мгновенно, и одновременно должны существовать молекулы как в спиральной конформации, так и в плоской.

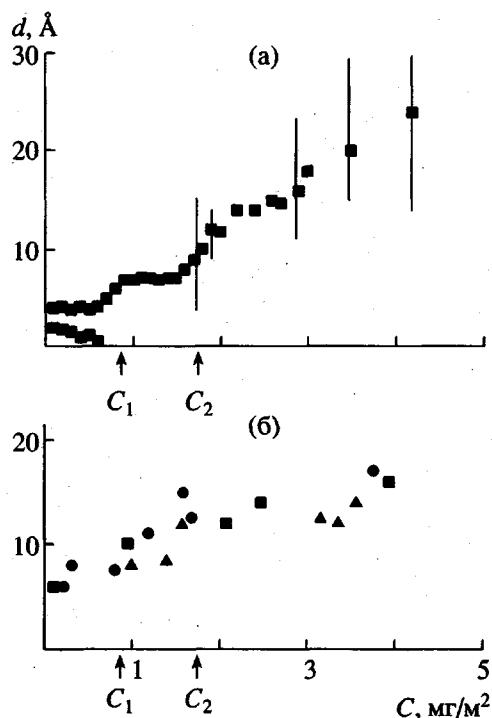


Рис. 5. Зависимость толщины пленки от поверхностной концентрации ПДМС, определенной с помощью эллипсометрии (а) и нейтронного отражения (б) [29–31].

Granick с коллегами [25, 26] сравнили поверхностные изотермы для циклических (размер варьировали от 10 до 196 диметилсилоxановых звеньев) и линейных ПДМС (молекулярная масса ПДМС была сравнима с ММ циклических силоксанов) в области плато. Существенно, что для циклических силоксанов, как и для линейных ПДМС, наблюдаются два перехода. Однако если все линейные полимеры имели одинаковую изотерму, то в циклических с уменьшением размера цикла увеличивалось значение поверхностного давления в области плато. Отрицательный температурный коэффициент поверхностного давления, свидетельствующий о росте поверхностной энтропии с уменьшением поверхности [38], был одинаковым для всех образцов; это хорошо согласуется с результатами работы [18]. Стабильные пленки образовывали циклические силоксаны с размерами циклов больше двадцати звеньев. Хотя авторы предположили, что маленькие циклические кольца должны иметь другой механизм коллапса, чем коллапс линейных ПДМС, однако подобие π - A -изотерм для циклических и линейных ПДМС свидетельствует скорее об их схожести. Более того, наши исследования [39, 40] показывают, что циклонейные ПДМС с размерами

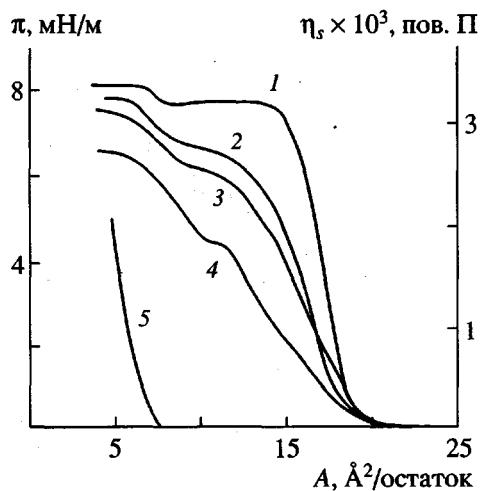


Рис. 6. Зависимость поверхностного давления (1–4) и поверхностной вязкости (5) от площади монослоя ПДМС на поверхности воды (1) и раствора диоксана в воде (2–5) при 20°C. Концентрация диоксана 5 (2), 15 (3), 50 об. % (4, 5) [19].

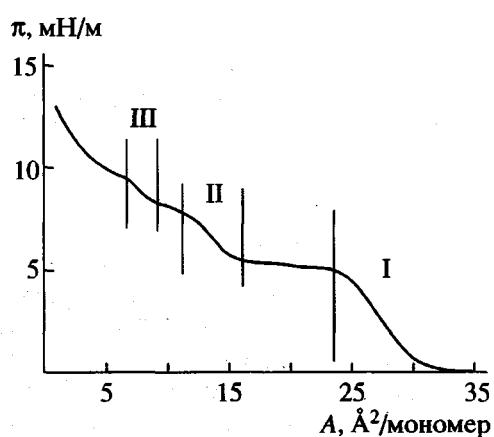


Рис. 7. Зависимость поверхностного давления от площади монослоя ПДМС на поверхности глицерина. $T = 40^\circ\text{C}$ [43]. Пояснения в тексте.

циков из семи и более звеньев также имеют похожие изотермы. Это указывает на возможность частичной спирализации данных полимеров при сжатии из-за высокой внутренней гибкости циклов, причем совершенно не обязательно, чтобы реализовался полный шаг спирали из шести звеньев. Молекулярное моделирование, проведенное для ЦЛПОС, подтверждает такой вывод [39].

С целью выяснения влияния поверхностной энергии на свойства слоев ПДМС было изучено поведение монослоев на различных субфазах. Так, в работах [18, 19] в качестве подложки использовали растворы 1,4-диоксана в воде. При

этом поверхностное натяжение субстрата изменялось в интервале от 72.5 мН/м для чистой воды до 32.5 мН/м для диоксана. С уменьшением поверхностного натяжения изотерма изменяет свой вид: понижается поверхностное давление, исчезает плата, уменьшается угол наклона первой ступени (рис. 6). На основании расчета изменения энтропии и энталпии растекания ПДМС на поверхности раствора диоксана сделан вывод о преимущественном образовании спиральных конформаций макромолекул по сравнению с планарными, однако на чистом диоксане реализуются только спиральные конформации. Было отмечено, что скорость растекания увеличивается с повышением концентрации диоксана, что связано скорее всего с исключением дополнительных затрат энергии на спирализацию плоских клубков. Поверхностная вязкость монослоя (рис. 6, кривая 5), как и в случае использования воды в качестве жидкой субфазы, достигает ощутимых значений только для формирования плотноупакованного слоя из спирализованных макромолекул.

Подобные результаты получены и в том случае, когда поверхностную энергию водной субфазы изменяли добавками ПАВ типа натриевой соли бис-(этилгексил)сульфосукцината [31]. Поведение ПДМС на поверхности этих водных растворов сильно зависело от концентрации ПАВ. В области критической концентрации мицелообразования ПДМС растекался по поверхности монослоя из ПАВ. Толщина слоя была больше (7.5 Å для концентрации 0.75 мг/м²), чем на чистой воде. Это соответствует образованию непрерывного слоя ПДМС со свойствами материала в блоке. Полностью отсутствовали какие-либо переходы, характерные для монослоя на воде. При меньших концентрациях ПАВ равновесная конформация ПДМС достигается очень медленно. Такие различия в образовании пленок обусловлены различиями в характере растекания на гидрофильной и гидрофобной поверхностях (например, как на твердой подложке [41, 42]). Когда ПДМС растекается по гидрофильной субфазе, макромолекулы должны изменить конформацию, характерную для блока, таким образом, чтобы группы Si–O могли образовать связь с поверхностью. Этот процесс занимает время и, возможно, приводит к образованию полислоев. Напротив, на гидрофобной поверхности цепи имеют конформацию, близкую к блочной, и поэтому растекаются намного легче.

Необычные данные получены при исследовании монослоев ПДМС на глицерине и его водных растворах [43] (рис. 7): на изотерме присутствуют три скачка давления при удельных площадях на

группу Si—O: 25.1, 11.5, 5.9 Å² и давлениях 5, 8.4, 10.4 мН/м соответственно, что свидетельствует об ином механизме. Можно предположить, что цепи ПДМС связаны с поверхностью глицерина не только через группы Si—O, как в случае воды, но что определенный вклад дают взаимодействия метильных групп ПДМС с углеводородной частью молекул глицерина. Поэтому молекулы ПДМС на глицериновой подложке принимают такие же конформации, как и в блоке. Определенным доказательством сказанного является площадь первой ступени, значение которой больше, чем в пленках ПДМС на воде. Следующие две ступени, возможно, обусловлены образованием бимолекулярной пленки (в вершине второй ступени) и четырехмолекулярной (в вершине третьей ступени). Эти соображения следуют из расчета толщины пленки.

Поверхностную энергию можно регулировать также изменения рН воды [11]. Оказалось, что в интервале рН 3–9 его значение не влияет на изотерму поверхностного давления. Увеличение кислотности воды до 1.4 приводит сначала к исчезновению второй ступени, а затем (при повышении кислотности до 0.3) – к полному изменению вида кривой, что, по мнению авторов, обусловлено увеличением степени гидратации макромолекул ПДМС, исключающему их спирализацию. Однако при этом нельзя исключить и химическую реакцию образования силанольных групп.

Таким образом, сравнительный анализ экспериментальных данных по сжатию монослоев ПДМС показывает, что в настоящее время отсутствует единое мнение о механизме сжатия. Наибольшие разногласия возникают в интерпретации деталей механизма коллапса монослоя, и особенно в вопросе о конформационном переходе плоский клубок–спираль. Появившиеся новые экспериментальные методы исследования, несомненно, позволят выявить реальный механизм в ближайшем будущем.

Высшие гомологи линейных полисилоксанов

Особый интерес при исследовании планарных пленок на границе раздела фаз из высших гомологов линейных полидиалкилсилоксанов (ПДАС) вызывает их способность образовывать мезофазу [44–47]. Если ПДМС существует только (в зависимости от температуры) в кристаллическом или аморфном состоянии, то высшие гомологи способны формировать колончатую мезофазу [45–47]. Такая мезофаза характеризуется двумерной упорядоченной структурой в плоскости, перпендикулярной длинным осям макромолекул и от-

сутствием дальнего порядка вдоль направления цепей, т.е. цепи в такой структуре полностью лишены конформационного порядка. Любопытно, что силоксановая цепь является наиболее гибкой среди полимеров. Энергетический барьер вращения группы Si—O составляет величину порядка RT . Хотя наличие боковых алкильных групп делает цепь немного более жесткой, тем не менее все ПДАС являются гибкоцепными макромолекулами. Действительно, величины $C = \langle r \rangle^2 / \langle r_0^2 \rangle$ и T_g изменяются следующим образом: 1.6 и –123°C для ПДМС, 1.75 и –139°C для полидиэтилсилоксана (ПДЭС), 2.0 и –109°C для полидипропилсилоксана (ПДПС). Несмотря на высокую гибкость, ПДАС образуют термодинамические стабильные колончатые мезофазы с теплотой изотропизации около 0.3 кДж/моль. Температура изотропизации и температурный интервал существования мезофазы значительно зависят от длины алкильных групп и ММ полимера [44].

В работе [24] исследовано образование планарных пленок в ПДЭС (температурный интервал существования мезофазы 10–50°C) на поверхности воды. После нанесения раствора полимера на поверхность воды ПДЭС формировал относительно толстые островоподобные структуры, которые интегрировались при сжатии в сплошную пленку. С повышением температуры от 3.5 до 20°C толщина пленки сначала слегка увеличивалась, а затем уменьшалась. При 42°C (область изотропизации) ПДЭС не образовывал плоские пленки. Толщина пленок ПДЭС значительно зависела от концентрации рабочего раствора и типа растворителя: с уменьшением концентрации и повышением температуры кипения растворителя толщина пленки уменьшалась. Возможно несколько конкурирующих процессов, ответственные за формирование слоя. Как и в случае ПДМС, сначала ПДЭС растекается по поверхности, взаимодействуя с субфазой. Однако после испарения растворителя ПДЭС в отличие от ПДМС собирается в островоподобные капли, обладающие мезоморфной структурой. Таким образом, двумя конкурирующими процессами являются образование монослоев и формирование толстых мезофазных островов. Уменьшение концентрации и увеличение температуры кипения растворителя изменяет кинетику формирования планарных структур. Проведенный анализ ИК-спектров, перенесенных на золотую подложку пленок, показал значительное отличие их строения от блочного. Таким образом, такие ПДЭС-пленки не являются равно-

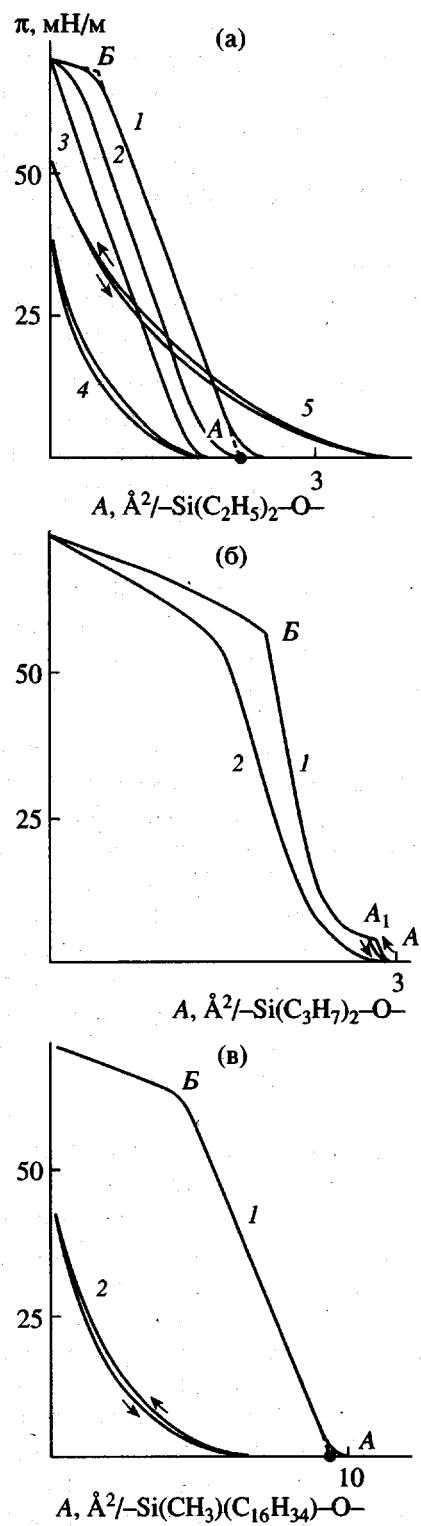


Рис. 8. Зависимость давления π , создаваемого плоской пленкой на подвижный барьер, от площади A , приходящейся на одно мономерное звено ПДЭС (а), ПДПС (б) и ПМАС (в). а: $T = 15$ (1), 20 (2, 5), 25 (3), 30°C (4). $M_n = 1.2 \times 10^5$ (1–4) и 10^4 (5); б: $T = 3$ (1) и 20°C (2); в: $T = 20$ (1) и 40°C (2) [21].

весными ленгмюровскими мономолекулярными слоями.

Подобные результаты получены и в работах [11, 20, 21] (рис. 8а). Расчет толщины пленки показывает, что ПДЭС при сжатии образует из множества бесформенных капель тонкие пленки, толщиной порядка нанометров. В отличие от ПДМС кислородные методики в группах Si–O не способны к достаточно сильному взаимодействию с водой, чтобы образовать монослои. Вероятно, это связано с невозможностью цепи ПДЭС из-за стерических факторов принять такую конформацию, при которой был бы обеспечен доступ молекул воды к атомам кислорода. Этильные группы не могут развернуться по направлению к воздуху, и кислородные атомы полимера оказываются экранированными от воды этими гидрофобными группами. Моделирование на шариковой модели Стюарта показывает, что невозможно найти такую конформацию цепи, при которой этильные группы были бы полностью выпрямлены. Во всех доступных конформациях алкильная цепь оказывается завернутой вокруг оси макромолекулы, что придает полимеру гидрофобные свойства. Фазовое состояние (мезоморфное или аморфное) определяет реологические свойства слоя. Мезоморфный полимер при сжатии обладает упругой составляющей, а сжатие аморфного полимера сопровождается только вязким течением.

Поведение ПДПС имеет схожий характер с мезоморфным ПДЭС, несмотря на то что ПДПС в области комнатных температур находится в кристаллическом состоянии (рис. 8б). 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 сжатия необратим, и при расширении 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. Толщина слоя в точке A_1 равна 58 Å, и при расширении от A_1 до A деформация носит обратимый характер. Причина появления ступени при низких температурах пока неясна. Однако нельзя исключить вероятность образования или полислоевых структур или складчатых, с расположением складок перпендикулярно поверхности воды. Возможно, что рост степени дифильности макромолекул с увеличением длины алкильной группы повышает вероятность фор-

мирования истинных монослоев. В пользу этой гипотезы могут свидетельствовать результаты исследования пленок из циклических полидизиэтилтетрасилоксана (ПДЭТС) и полидипропилтетрасилоксана (ПДДПТС) [39, 40]. Если ПДЭТС не образует монослои, то ПДДПТС уже способен к формированию мономолекулярных пленок. Подробно результаты этих исследований обсуждаются ниже.

Замена подложки с воды на глицерин и его водные растворы изменяет способность ПДАС формировать монослои. В работах [40, 43, 48, 49] приведены результаты исследований поведения монослоев из ПДМС, ПДЭС, ПДПС, полидибутилсилоксана (ПДБС), полидипентилсилоксана (ПДПеС), полидигексилсилоксана (ПДГС) на поверхности водных растворов глицерина (рис. 9). Все линейные полисилоксаны образовывали истинные монослои. С увеличением длины алкильного заместителя возрастала площадь на группу Si—O для наиболее плотно упакованного монослоя. После первой ступени для ПДБС, ПДПеС, ПДГС наблюдается многоступенчатый характер кривой, свидетельствующий о реализации в этих полимерах особого механизма коллапса, при котором появление каждой ступени связано с образованием нового мономолекулярного слоя, расположенного на поверхности предыдущего, в результате чего образуются полислоевые структуры. Например, для ПДПеС обнаружено до пятнадцати таких слоев. Приведенный механизм коллапса характерен для мезофазных веществ. Впервые этот эффект наблюдался в ЦЛПОС. Подробно механизм образования полислоевых структур обсуждается ниже.

Несимметричные линейные полисилоксаны

Большой цикл работ по изучению свойств несимметричных линейных полисилоксанов был выполнен Noll с сотр. [5–13]. Авторы исследовали около ста пятидесяти образцов полиметил-R-силоксанов. В качестве R использованы $-H$, $-CH=CH_2$, $-CH_2-CH_2-CF_3$, $-C_2H_5$, $-C_4H_9$, $-C_6H_{13}$, $-CH_2Cl$, $-C_6H_5$ и некоторые другие заместители.

$\pi-A$ -Изотермы метил-Н-силоксанов аналогичны изотермам для ПДМС. Основным различием ПДМС и полиметил-Н-силоксана является высокая способность связи Si—H реагировать с водой. По этой причине надежные результаты могут быть получены лишь при измерениях в очень короткий начальный промежуток времени. Полиметил-Н-силоксаны могут существовать в трех различных конформациях: α_s – синдиотактическая, протоны расположены в плоскости воды, а метильные группы над поверхностью силоксано-

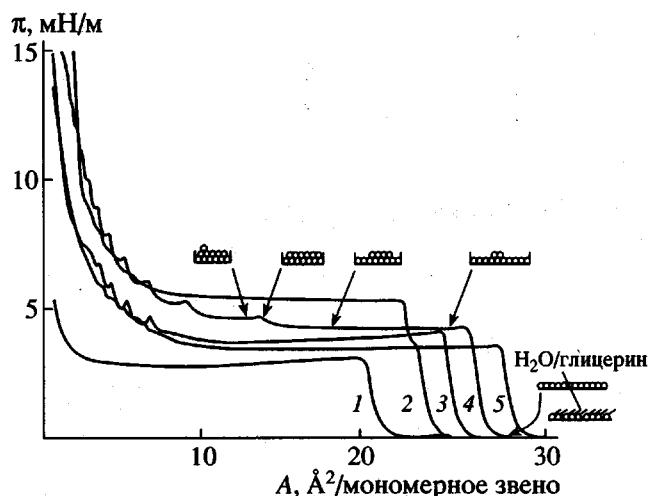


Рис. 9. Зависимость поверхностного давления от площади монослоя ПДЭС (1), ПДПС (2), ПДБС (3), ПДПеС (4), ПДГС (5) на поверхности смеси глицерина с водой 1 : 1 [48, 49].

вой цепи; β_s – синдиотактическая, с противоположным расположением заместителей; γ_s – изотактическая, все водородные атомы расположены с одной стороны, все метильные группы – с противоположной. Считается, что в мономолекулярном слое полимер находится в γ_s -конформации.

Остальные исследованные полиметил-R-силоксаны также способны к формированию ленгмюровских пленок. Формы и количественные характеристики их $\pi-A$ -изотерм различны и в значительной степени зависят от вида бокового заместителя. Общее для этих полимеров – наличие первой ступени и отсутствие второй. Это означает, что нарушение симметрии цепи макромолекулы приводит к потере возможности перехода в спиральную конформацию, характерную для ПДМС, и является одним из фактов, подтверждающих механизм коллапса, предложенный Noll. Увеличение длины или размера R ухудшает способность полиметил-R-силоксанов к образованию монослоев (рис. 8в). Это обусловлено экранированием большиими гидрофобными группами кислорода силоксановых цепей от контакта с водой. При очень больших заместителях (например, R = $-C_{16}H_{34}$ [21]) пленки не образуются вообще.

Сополимеры и смеси линейных полисилоксанов

При нанесении раствора смеси ПДЭС с ПДМС на поверхность воды происходит образование самоорганизованной бислоевой пленки [43]. ПДМС образует монослой на воде, а ПДЭС растекается по монослою ПДМС. На $\pi-A$ -изотерме присутствует

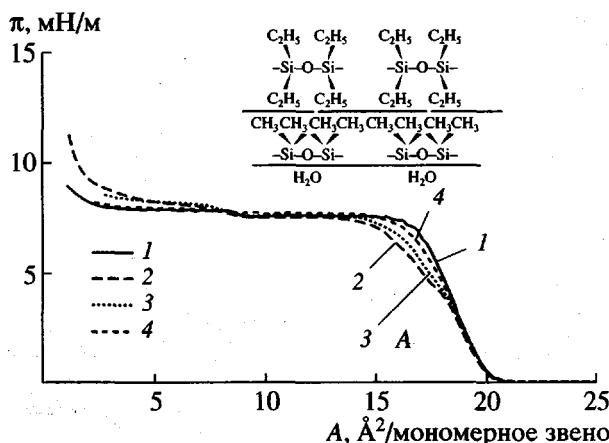


Рис. 10. Изотермы поверхностного давления для смеси ПДМС и ПДЭС. Мольное соотношение ПДЭС : ПДМС = 0 : 1 (1), 1 : 1 (2), 4 : 1 (3) и 10 : 1 (4). $T = 20^\circ\text{C}$. На вставке приведена схема формирования бислоя.

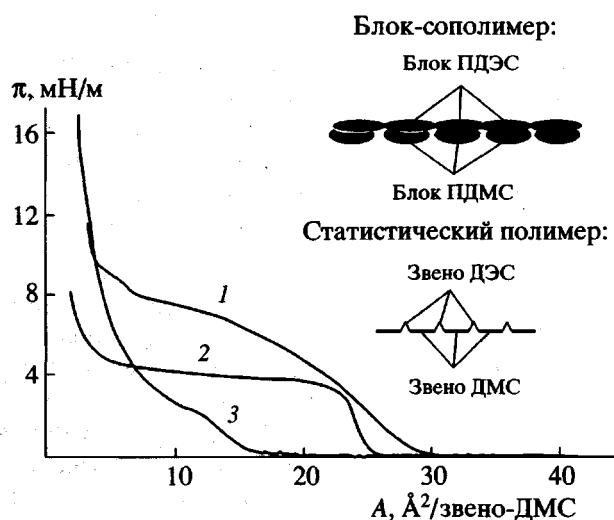


Рис. 11. Изотермы поверхностного давления для блок- $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_{80}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{60}$ (1), $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_{60}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{60}$ (3) и статистического $\text{OH}[\text{Me}_2\text{SiO}]_7(\text{Et}_2\text{SiO})_3]_n\text{H}$ (2) сополимеров ПДЭС и ПДМС.

вуют две ступени с удельными площадями, как в чистом ПДМС (рис. 10). В то же время форма ступеней зависит от содержания ПДЭС. На первом подъеме ясно виден перегиб, который увеличивается с ростом содержания ПДЭС. Давление в точке А перегиба не зависит от концентрации ПДЭС. Однако температурный коэффициент давления изменяется с минимумом в области эквимольного соотношения компонентов. По-видимому, ПДЭС частично проникает через монослой ПДМС. Од-

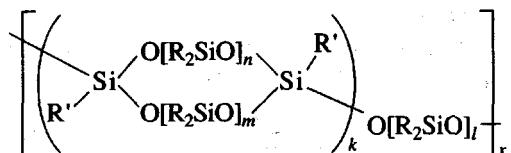
нако невозможно получить монослои ПДЭС на поверхности пленки ПДМС, если наносить раствор чистого ПДЭС на предварительно сформированный монослои ПДМС. Капля раствора пробивает моносилоксаническую пленку ПДМС, и ПДЭС образует толстые острова.

Блок-сополимеры ДМС и ДЭС формируют монослои [43]. π - A -Изотермы внешне похожи на изотермы для смесевых пленок (рис. 10), хотя количественные характеристики изотерм, естественно, различаются и значительно зависят от состава. Можно предположить, что, как и в случае смесей, блоки ПДМС формируют подложку, а блоки из ПДЭС растекаются по его поверхности.

На π - A -изотерме статистических сополимеров ДМС и ДЭС присутствует только одна первая ступень, которая в пересчете на одно звено ДМС имеет несколько большее значение удельной площади, чем в ПДМС (рис. 11). В то же время давление коллапса (плато) первой ступени зависит от содержания звеньев ДЭС и ниже, чем у ПДМС. Это означает, что только звенья ДМС связаны с водой. Отсутствие второй ступени является хорошим аргументом, подтверждающим гипотезу о наличии перехода двумерный клубок-спираль в ПДМС. В статистическом сополимере звенья ДЭС подавляют возможность макромолекулы образовывать спиральную конформацию. Если бы вторая ступень была связана с образованием бислойных пленок или горизонтальных складок, то она должна была бы присутствовать и в статистическом сополимере, чего не наблюдается.

ЦИКЛОЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ

Новым классом полисилоксанов, синтезированных в группе Макаровой (ИНЭОС РАН) (см., например, работу [50]), являются ЦЛПОС, которые состоят из линейных цепей повторяющихся силоксановых циклов, соединенных атомами кислорода, либо силоксановыми гибкими развязками различной длины. Общая химическая формула для данного класса полимеров такова:



где R и R' – алкильные или арильные группы, причем R = R' или R ≠ R'; m = 1, 2, 3; n = 1, 2, 3; l ≥ 0. Число повторяющихся циклов может варьироваться от нескольких штук до нескольких сотен. За-

местители R' у силсесвиоксановых атомов кремния могут быть по-разному упорядочены в пространстве. Это приводит к существованию полимеров с различной стереотактичностью, а именно, *цистранс*- и атактических полимеров. Все ЦЛПОС с алкильными заместителями (а также и с небольшим числом арильных) являются типичными гибкоцепными полимерами, поскольку в данном случае циклы не являются жесткими мезогенными фрагментами. Несмотря на отсутствие классических мезогенных групп в макромолекуле, ЦЛПОС тем не менее способны формировать термотропные мезофазы. Мезоморфное состояние в ЦЛПОС было подробно охарактеризовано в работах [44, 50–52].

Общая характеристика изотерм поверхностного давления ЦЛПОС

ЦЛПОС способны растекаться на поверхности воды с образованием мономолекулярных пленок Ленгмюра [39, 40, 53]. Типичная π -A-изотерма наиболее характерного представителя класса ЦЛПОС – гексациклического полисилоксана с метильными боковыми заместителями (**ПМЦС-6**) (рис. 12) позволяет предположить [39, 40], что полимерные молекулы лежат на поверхности воды таким образом, что силоксановые фрагменты примыкают к поверхности воды, а углеводородные боковые группы направлены в сторону воздушной фазы. При этом после растекания на поверхности полимер образует конденсированный монослой (так называемую твердую островоподобную фазу), а не плоские клубки, как в случае ПДМС. Острова состоят из макромолекул с осьми, расположенными параллельно друг другу. Тенденция к параллелизации макромолекул возникает вследствие мезоморфной природы данных полимеров. Например, ориентированные пучки шириной в 500 Å, соответствующие агрегатам полимерных цепей, наблюдали в работе [54] посредством сканирующей микроскопии атомных сил на монослоях ПМЦС-6, перенесенных на твердые подложки. Острова разделены между собой областями чистой поверхности воды или поверхности воды с низкой концентрацией полимера на ней.

Предполагается, что на начальном этапе сжатия при уменьшении площади поверхности воды, на которой находится полимер, происходит взаимное сближение полимерных доменов между собой и вытеснение воды из промежутков между ними. Этот процесс происходит при сохранении постоянной величины поверхностного давления и продолжается вплоть до точки A (90 Å² на моно-

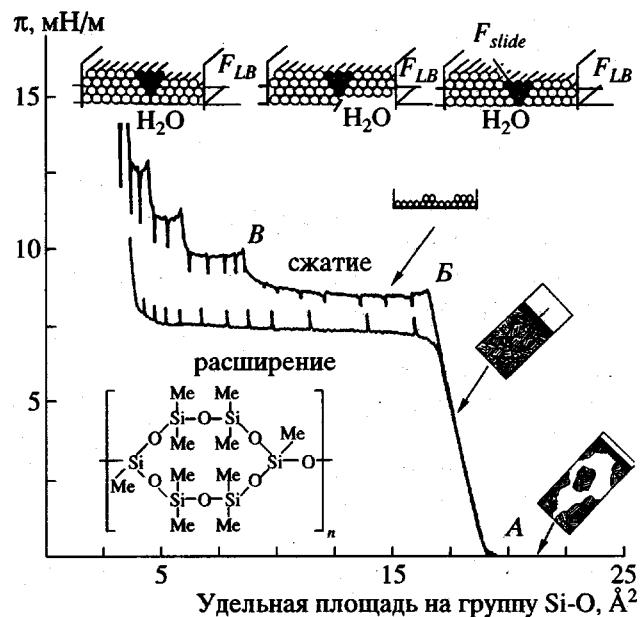


Рис. 12. Зависимость поверхностного давления π ПМЦС-6 от площади, приходящейся на мономерное звено, на воде при 20°C. Сжатие и расширение осуществлялось с периодическими остановками (10 мин). На вставке приведена модель построения полислоев в ЦЛПОС. Предполагается, что вытянутые полисилоксановые цепочки лежат плоско на поверхности воды. Шесть полимерных цепочек были отмечены в сечении черным цветом, чтобы проиллюстрировать процесс скольжения [53].

мерное звено). В этой точке вся поверхность воды покрыта плотным монослоем полимера. Молекулярное моделирование, проведенное при помощи шариковых моделей Стюарта для плотноупакованного монослоя, в котором мономерные кольца лежат плоско таким образом, что все атомы кислорода находятся на поверхности воды, а неполярные алкильные группы ориентированы в сторону воздушной фазы, подтверждает данную величину [39]. Толщина монослоя, определенная с помощью метода сканирующей микроскопии атомных сил, составляет 7.5 Å, что также соответствует толщине лежащего плоскомономерного кольца. Замена двух метильных групп у силсесвиоксановых атомов кремния на фенильные (**ПМФЦС-6**) не изменяет форму изотермы. Однако толщина монослоя увеличивается до 12 Å [55, 56].

При сжатии монослоя после точки A твердообразная пленка деформируется упруго, что выражается в линейном подъеме поверхностного давления в области AB. Как и у ПДМС, непосредст-

венно перед началом подъема поверхностного давления на π - A -изотерме ЦЛПОС происходит скачок поверхностного потенциала [39, 40].

При дальнейшем сжатии монослоя ПМЦС-6, на π - A -изотерме наблюдается ряд последовательных плато при площадях на мономерное звено составляющих 0,50, 0,33, 0,25, 0,20, 0,16, 0,14 от площади плотно упакованного монослоя. Регионы плато представляют собой области сосуществования n и $(n+1)$ -слоя ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$). После заполнения очередного слоя полимерная пленка гомогенно сжимается до тех пор, пока слой данной толщины не станет нестабильным и не начнется формирование следующего слоя. В начале плато может наблюдаться несколько повышенное значение поверхностного давления. Это может быть связано либо с необходимостью преодоления энергетического барьера в начале построения нового слоя, либо с тем что возникновение нового слоя может поначалу происходить лишь в ограниченном количестве мест (процесс контролируется зародышеобразованием). Высота ступени поверхностного давления (за исключением первой главной ступени, а также второй, соответствующей началу формирования тройного слоя и имеющей обычно меньшую величину) имеет приблизительно постоянное значение.

При расширении поверхностного слоя ступени на изотерме не наблюдаются, поверхностное давление падает до величины давления первой ступени (рис. 12). Расширение сформированного полислоя ЦЛПОС сопровождается его разрывом на острова, разделенные монослоем. Этот процесс удалось визуализировать при помощи сканирующей микроскопии атомных сил на полислоях, перенесенных на твердые подложки, и брюстеровской микроскопии непосредственно на поверхности воды [54]. Данное поведение принципиально отличается от наблюдавшегося у некоторых низкомолекулярных смектических жидкокристаллов [57, 58], где формирование полислоев происходит обратимо без гистерезиса как при сжатии, так и при растяжении.

Поверхностное давление падает при остановках в процессе сжатия (см. рис. 12); при остановках в процессе расширения – возрастает, причем в обоих случаях поверхностное давление стремится к величине равновесного поверхностного давления. У ПМЦС-6 [39, 40] на линии, проведенной по величинам поверхностного давления после релаксации в течение определенного промежутка времени, сохраняется ступенчатый профиль, как это характерно и для полислоев низкомолекулярных

ферроэлектрических жидких кристаллов [59]. Необходимо отметить, что у другого представителя ЦЛПОС (ПМФЦС-6) [56, 60] поверхностное давление после релаксации стремится к постоянной равновесной величине поверхностного давления, не зависящей от количества слоев.

Наблюдаемые целочисленные соотношения между площадями ступеней не могут быть объяснены конформационными изменениями, как в случае ПДМС. Модельный механизм, объясняющий явление формирования полислоев в ЦЛПОС, был предложен в работах [39, 40, 49, 53]. Согласно данной модели, молекулы ЦЛПОС для простоты рассматривают как параллельные цилиндры. Параллелизация макромолекул стабилизируется за счет присутствия термодинамически стабильной мезофазы. Давление, вызываемое барьером (F_{LB}), заставляет полимерные цепочки скользить в направлении, перпендикулярном оси макромолекул вдоль плоскостей скольжения, расположенных под углом 60° к поверхности воды (рис. 12). Уменьшение площади, занимаемой полимером, происходит за счет вытеснения молекул из слоя n в слой $n+1$ при сохранении постоянного поверхностного давления.

Поверхностное давление в системе может быть записано следующим образом:

$$\pi = \Delta\sigma_1 + n\Delta\pi_{step},$$

где $\Delta\sigma_1$ – термодинамическая составляющая поверхностного давления, а именно давление, затрачиваемое на удаление полимерных молекул с поверхности воды

$$\Delta\sigma_1 = \sigma_{вода/воздух} - \sigma_{вода/полимер} - \sigma_{полимер/воздух}.$$

Прирост поверхностного давления $\Delta\pi_{step}$ при формировании остальных ступеней поверхностного давления кроме первой может быть выражен через напряжение скольжения σ_{slide} необратимой пластической деформации:

$$n\Delta\pi_{step} = \frac{2F_{slide}}{l} = n4r\sigma_{slide}.$$

Здесь F_{slide} – сила трения скольжения полимерной цепочки длиной l и средним диаметром $2r$. F_{slide} является функцией числа слоев. Ее увеличение с

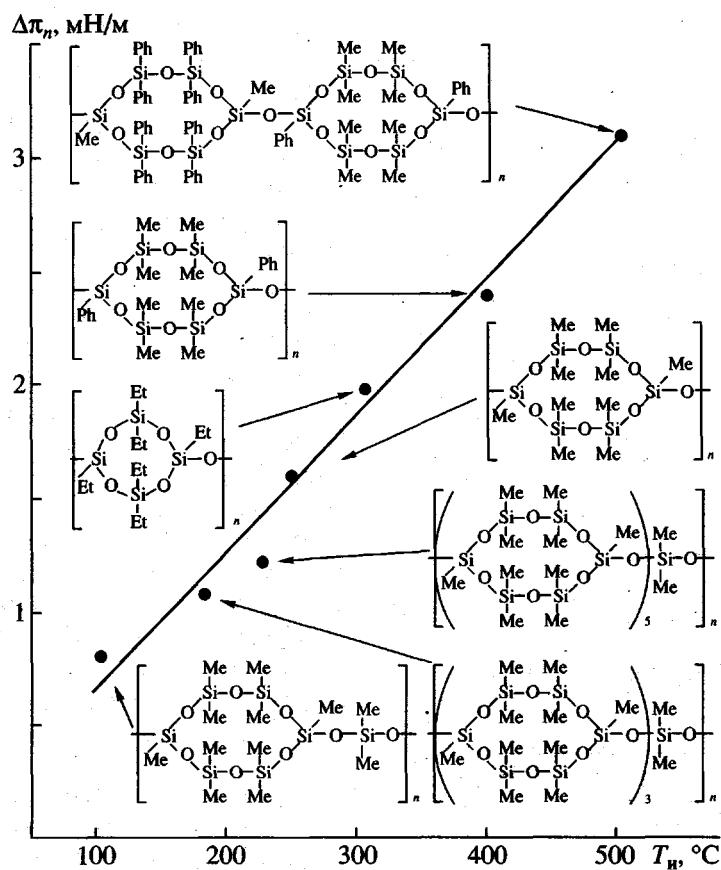


Рис. 13. Зависимость средней высоты второй ступени поверхностного давления от температуры изотропизации для различных ЦЛПОС [39, 40, 53]. Приведены точки для семи полимеров. Однако исследовано более тридцати различных ЦЛПОС, которые подчиняются приведенной зависимости.

каждым последующим слоем должно быть величиной постоянной.

Влияние различных факторов на построение полислоев в ЦЛПОС

Молекулярная структура. Способность формировать поверхностные полислои была обнаружена у обширной группы ЦЛПОС, различающихся размером цикла, наличием гибкой развязки между циклами, наличием различных алкильных и арильных заместителей, ММ, тактичностью. Было обнаружено, что необходимым условием для образования полислоев в ЦЛПОС является существование термодинамически стабильной мезофазы с температурой изотропизации выше 100°C [53]. При этом высота ступеней поверхностного давления увеличивается пропорционально росту температуры изотропизации мезофазы (рис. 13).

Варьированием соотношения между количеством циклов и гибких развязок достигается возможность изменения гибкости цепи макромоле-

кул [39, 40, 53]. На рис. 14 содержание гибкой развязки, т.е. линейной группы $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ между циклами, возрастает в ряду образцов 1–4 вплоть до 1 : 1. Площадь и высота первой ступени не зависят от количества гибких развязок в цепи. Однако ступени поверхностного давления в этом ряду уменьшаются по высоте, становятся более размытыми. По мере роста гибкости цепи в ряду образцов 1–4 наблюдается понижение температуры изотропизации мезофазы, мезофаза становится менее стабильной, что и является причиной наблюданного ухудшения качества ступеней поверхностного давления.

Метильные ЦЛПОС с размерами циклов от 4 до 7 силоксановых звеньев способны растекаться по поверхности воды с образованием монослоя [55]. Ступенчатый характер π -A-изотермы наблюдается лишь у шестичленника, обладающего стабильной мезофазой с температурой изотропизации 250°C (рис. 15). Пяти- и семичленные циклы вследствие своей асимметричности не обладают мезофазой вообще, что является причиной невозмож-

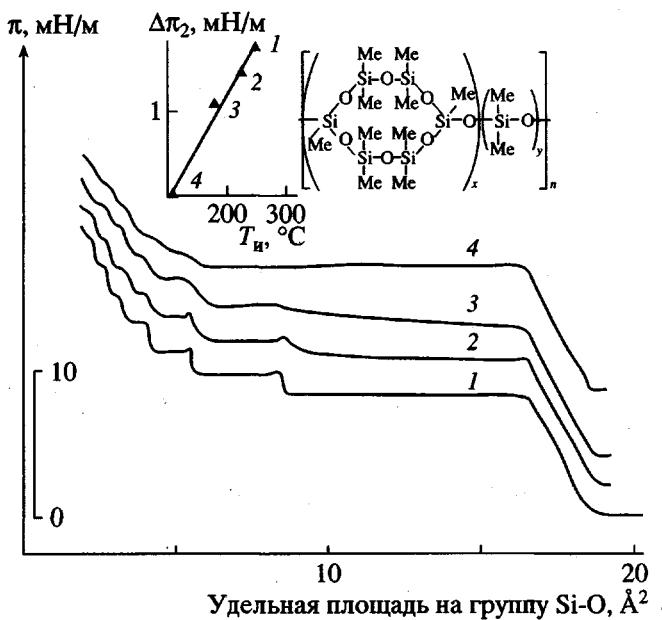


Рис. 14. Зависимости поверхностного давления π от площади, приходящейся на звено Si-O для серии ЦЛПОС с различным содержанием гибкой связки. $T = 20^\circ\text{C}$. На вставке приведена зависимость высоты второй ступени поверхностного давления от температуры изотропизации мезофазы [39, 40, 53]. 1: $x = 1, y = 0$; 2: $x = 5, y = 1$; 3: $x = 3, y = 1$; 4: $x = 1; y = 1$.

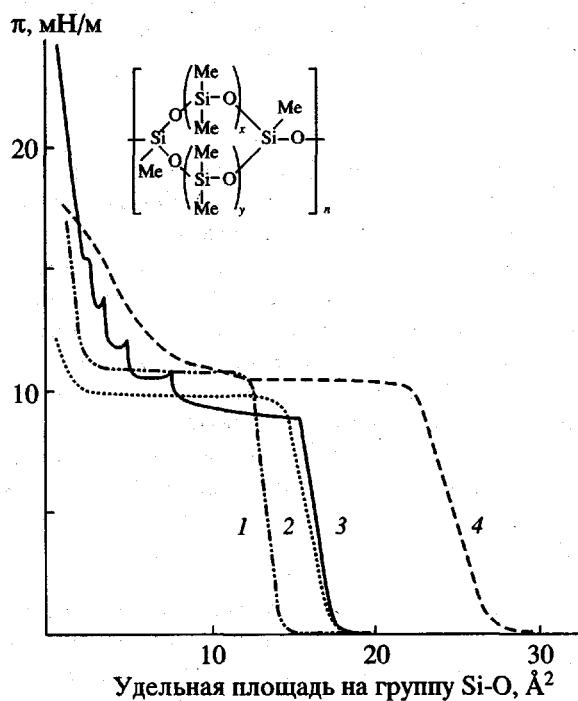


Рис. 15. Зависимости поверхностного давления π от площади, приходящейся на мономерное звено для серии ЦЛПОС с различным размером силоксанового цикла. $T = 20^\circ\text{C}$ [55]. 1: $x = 1, y = 1$; 2: $x = 1, y = 2$; 3: $x = 2, y = 2$; 4: $x = 2, y = 3$.

ности построения полислоев в этих полимерах. Полимер с четырехчленным циклом имеет мезофазу с температурой изотропизации равной 93°C , причина отсутствия ступеней поверхностного давления в данном случае не очевидна. Можно предположить, что путем варьирования условий эксперимента (в частности, изменением рабочей подложки, понижением температуры и т.д.) можно подобрать условия, при которых будет наблюдаться формирование полислоев. π - A -Изотерма у семичленника обладает вторым небольшим подъемом поверхностного давления, аналогично наблюдаемому у линейных и циклических образцов ПДМС [26]. Таким образом, при размере кольца свыше шести возрастает конформационная подвижность макромолекулы, и ее свойства приближаются к свойствам линейного полимера. Удельная площадь, приходящаяся на одну группу Si-O, в поверхностном слое увеличивается с ростом размера кольца, поскольку силоксановое кольцо большего размера, лежащее плоско, оставляет значительную долю поверхности воды внутри кольца свободной.

На рис. 16 приведены изотермы поверхностного давления для полимеров, содержащих циклические тетрасилоксановые фрагменты и имеющих метильные, этильные и пропильные заместители [55]. Линейные ПДЭС и ПДПС не растекаются по поверхности воды. Появление у ЦЛПОС способности к растеканию связано с наличием двух силсе-

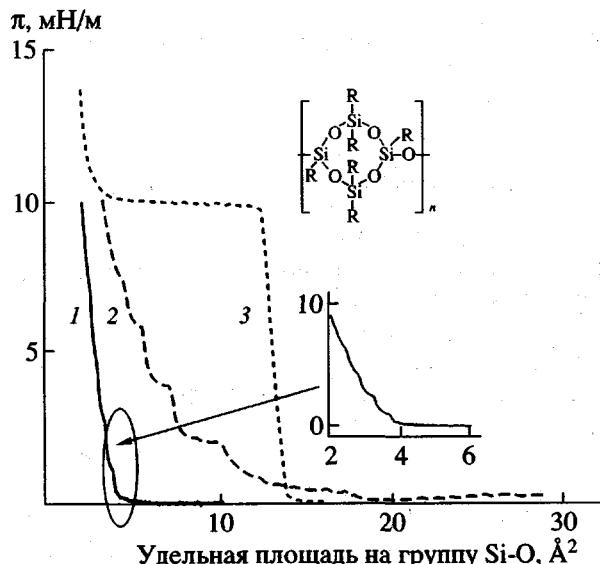


Рис. 16. Зависимости поверхностного давления π от площади, приходящейся на мономерное звено для серии ЦЛПОС, содержащих различные боковые группы. $T = 20^\circ\text{C}$ [55]. $R = -\text{Et}$ (1), $n = \text{Pr}$ (2) и Me (3).

сквиоксановых атомов кремния, имеющих только одну алкильную группу. В сочетании с высокой гибкостью четырехчленного цикла это приводит к возможности плоской конформации, в которой кислороды, связанные с третичными атомами кремния, будут закреплены на поверхности воды. Если в четырехчленном цикле заменить все метильные группы на фенильные, то полимер при комнатной температуре будет являться кристаллическим ($T_{\text{пл}} = 230^{\circ}\text{C}$). При нанесении на поверхность воды он не растекается в виде монослоя, поскольку объемные фенильные группы не позволяют ему принять необходимую конформацию. Вместо этого он формирует кристаллический слой, состоящий приблизительно из четырех молекулярных слоев, сжатие которого сопровождается резким подъемом поверхностного давления, т.е. сжимаемость слоя чрезвычайно низкая [49].

Интересные свойства проявляет этильный четырехчленник. На его π - A -изотерме отсутствует первая главная ступень поверхностного давления, которая характерна для всех силоксанов, способных формировать мономолекулярные слои. Вместо этого на изотерме появляется несколько ступеней поверхностного давления при малых площадях. Если предположить механизм деформации, аналогичный остальным ЦЛПОС, формирующем дискретные полислои, то первая видимая ступень должна отвечать началу формирования тетраслоя. В работе [55] предполагается, что отсутствие первой ступени может быть вызвано тем, что коэффициент растекания данного полимера близок к нулю, и скачок поверхностного давления неразличим вследствие его малой величины. Иная трактовка этого факта предполагает, что данный полимер не растекается на поверхности в виде монослоя, а растекается сразу в виде слоя тройной толщины [49]. При использовании в качестве жидкого субстрата смеси глицерина с водой, несмотря на то что поверхностное натяжение данной смеси ниже, чем чистой воды, происходит смещение π - A -изотермы в область более высоких поверхностных давлений. В результате на этильном четырехчленнике может быть записана полная изотерма поверхностного давления, включающая и первую, и вторую ступени.

Молекулярная масса. Изотермы поверхностного давления для большинства полимеров не зависят от ММ в области $\pi > 0.5 \text{ mH/m}$ [23]. Однако ЦЛПОС являются исключением из данного правила.

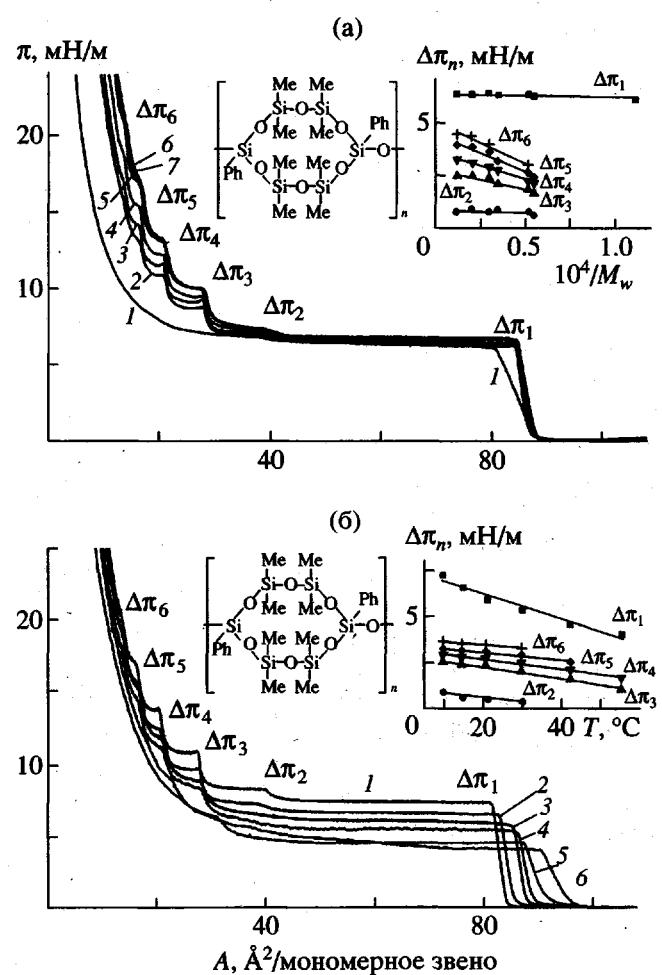


Рис. 17. π - A -Изотермы на воде фракций ЦЛПОС с различной ММ (а) и при различной температуре (б). а: $M_w \times 10^{-3} = 8.9$ (1), 18.1 (2), 19.2 (3), 28.5 (4), 33.0 (5), 49.0 (6) и 85.0 (7). $T = 23^{\circ}\text{C}$. На вставке к рис. 17а приведена зависимость высоты ступеней поверхностного давления $\Delta\pi_n$ от $1/M_w$. б: $T = 10$ (1), 15 (2), 23 (3), 30 (4), 42 (5) и 55°C (6). $M_w = 75 \times 10^3$. На вставке к рис. 17б приведена зависимость высоты ступеней поверхностного давления $\Delta\pi_n$ от температуры [56, 60].

Площадь и поверхностное давление первой ступени не зависят от ММ полимера (рис. 17а) [56, 60]. Основной вклад в давление первой ступени вносит термодинамическая составляющая, определяющая взаимодействие монослоя полимера с поверхностью воды. Таким образом, она не является функцией молекулярных характеристик полимера. Продолжение сжатия сильно изменяет ситуацию. Площади на мономерное звено, при которых начинается формирование последующих слоев, остаются неизменными, в то время как величина скачка поверхностного давления

при переходе от формирования слоя n к формированию слоя $n + 1$ увеличивается в 1.4–1.5 раз при возрастании степени полимеризации вдвое (с 35 до 60). При высоких значениях ММ величина $\Delta\pi$ ступени запределяется. Такая зависимость скачка поверхностного давления от степени полимеризации противоположна наблюдавшейся в работе [26], где для циклического ПДМС было отмечено возрастание величины плато и скачка давления второй ступени поверхностного давления с уменьшением молекулярных размеров. На π - A -изотерме наиболее низкомолекулярной фракции ПМФЦС-6 ($M_w = 8100$) ступени неразличимы, вероятно, вследствие своей низкой величины.

Согласно описанному выше механизму скольжения, высота ступеней поверхностного давления пропорциональна напряжению скольжения σ_{slide} . Деформация скольжения есть величина постоянная, поскольку скольжение осуществляется в направлении, перпендикулярном осям макромолекул. Таким образом, напряжение скольжения, а следовательно, и прирост поверхностного давления ступени, прямо пропорциональны модулю сдвига полимера [49, 61]

$$\Delta\pi_{step} = 4rG\epsilon_{slide}.$$

Для метильного шестичленника, имеющего одну диметилсиликсановую гибкую развязку между циклами в-мезофазе при 20°C, динамическая механическая сдвиговая податливость равняется 1.34×10^{-7} Па $^{-1}$. Расчетное значение $\Delta\pi_{step}$ для данного полимера составляет 0.78 мН/м; экспериментальное 0.80 ± 0.14 мН/м [49]. В этой же работе приведены данные для большого числа линейных полидиалкилсиликсанов, полидиалкилфосфазенов, фторированных полифосфазенов, способных образовывать полислои по аналогичному механизму, показывающие достаточно хорошую корреляцию между расчетными и экспериментальными значениями высоты ступеней поверхностного давления. Таким образом, наблюдаемое изменение высоты ступеней с увеличением ММ у ПМФЦС-6 должно быть связано с ростом модуля сдвига.

Микротактичность и фазовое состояние. Наличие двух асимметричных силлесквиоксановых атомов кремния в мономерном звене ЦЛПОС приводит к существованию геометрических изомеров, а именно *цис*-, *транс*- и атактических полимеров. Молекулярная структура существенно влияет на поверхностные свойства ЦЛПОС.

Транс-тактический ПМФЦС-6 способен расстекаться на поверхности воды с образованием монослоя. Высота и площадь первой ступени для *транс*-тактического ПМФЦС-6 совпадают с таковыми для атактического [53, 56]. *Транс*-тактический ПМФЦС-6 имеет $T_m = 145^\circ\text{C}$. Однако если кристаллизующийся полимер растекается в виде поверхностного монослоя, то он не способен при этом закристаллизоваться, поскольку кристаллизация означает формирование трехмерного порядка, и она не может произойти в двухмерном слое. Таким образом, *транс*-тактический ПМФЦС-6 при 23°C в виде монослоя существует в мезоморфном состоянии, таком же как и атактический. Однако при дальнейшем сжатии различия нарастают. Отношение площадей не изменяется, но высота второй и третьей ступеней у *транс*-тактика возрастают в 3 раза. После формирования четырехслойной пленки ступени на изотерме более не наблюдаются, поверхностное давление возрастает почти вертикально, система теряет способность возвращаться к исходному состоянию после разведения барьеров. Это вызвано кристаллизацией, происходящей в ПМФЦС-6 по достижении слоем достаточной толщины.

Скорость деформации. Скорость сжатия поверхностной пленки слабо влияет на высоту первой ступени поверхностного давления [39]. Высота последующих ступеней увеличивается с повышением скорости сжатия, причем резкое возрастание при низких скоростях сменяется незначительным линейным приростом при высоких. Данная зависимость напряжения от скорости деформации типична для деформации структурированных (бин-гамовских) псевдопластических тел с пределом текучести.

Температура. Высота ступени поверхностного давления ПМФЦС-6 убывает линейно с ростом температуры (рис. 17б) [39, 40, 55, 56]. Для всех ступеней, кроме первой, $\partial\pi/\partial T$ составляет -0.025 ± 0.007 мН/м К, для первой ($\partial\pi/\partial T$) = $= -0.072$ мН/м К. Отрицательный $\partial\pi/\partial T$ при сжатии монослоя является характерным свойством многих полимеров, например, ПДМС [29], фталоцианинатополисилоксанов [62]. Площадь на мономерное звено в плотноупакованном слое также является функцией температуры. С повышением температуры она существенно увеличивается.

Значения дифференциальных энтропии и энтальпии при сжатии монослоя ПМФЦС-6, рассчитанные по Гаркинсу [41], показывают (рис. 18), что форма данной зависимости подобна таковой для ПДМС [18, 26]. Дифференциальные термодинамические функции положительны при сжатии монослоя в интервале АБ на рис. 12. Это отвечает

уменьшению поверхностной энтропии и энталпии в результате упрочнения монослоя в процессе эластической деформации. Кроме того, может изменяться упорядочение молекул воды, непосредственно примыкающих к полимерному монослою. Изменение знака дифференциальных термодинамических функций в точке *B* отражает появление дополнительной степени свободы поверхности слоя, связанное с началом формирования второго слоя поверх плотного монослоя. Дальнейшее образование бислоя сопровождается линейным возрастанием поверхностных энтропии и энталпии.

Анализируя формирование бислоя как фазовый переход первого рода с помощью уравнения Клаузиуса–Клапейрона, оценили значение изменения поверхностной энергии. Для ПМФЦС-6 при 23°C оно составило 21 мДж/m², что сопоставимо с 24 мДж/m², полученными в работе [58] для низкомолекулярных органосилоксановых смектогенов, но существенно превышает 7.5 мДж/m², необходимые для отрыва молекул ПМФЦС-6 от поверхности воды. Причина этого различия пока неясна.

Природа субстрата. При использовании смеси глицерина с водой в качестве субстрата изменения качественного профиля изотерм поверхностного давления ЦЛПОС по сравнению с водой не происходит. Хотя в ряде случаев, например для ЦЛПОС, содержащих этильные группы, как и для ПДЭС [43, 49], которые не растекаются на воде, удается добиться растекания при использовании смеси глицерина с водой в качестве подложки. Поверхностное давление первой ступени ПМФЦС-6 на смеси глицерина с водой в соотношении 50 : 50 [56], т.е. давление, необходимое для отрыва полимера от поверхности, превышает таковое для чистой воды в 1.6 раза, несмотря на то что поверхностное натяжение у глицерина, а также у смесей глицерина с водой ниже, чем у чистой воды. Вероятно, существует дополнительное специфическое взаимодействие между полимером, включающим как полярные фрагменты Si–O, так и неполярные углеводородные боковые группы, и глицерином, которое приводит к образованию дополнительных физических связей между полимером и подложкой.

Смеси ЦЛПОС и ПДМС

Смеси ЦЛПОС с ПДМС различной ММ исследованы в работе [63]. По данным ДСК, рассмотренный ЦЛПОС совместим с низкомолекулярным ПДМС ($M_w = 400$). Введение даже малых количеств ПДМС в ЦЛПОС подавляет его мезофазу в

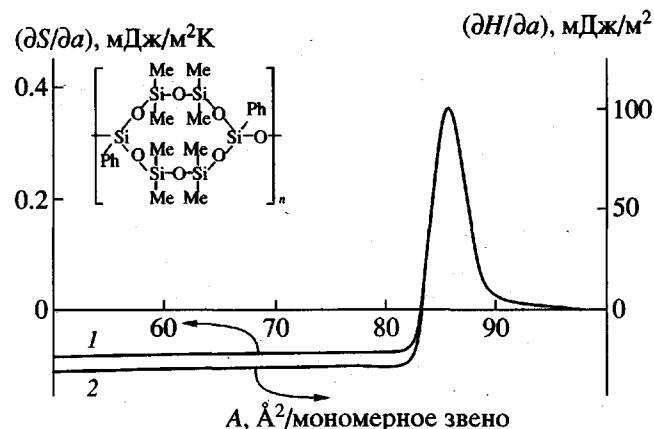


Рис. 18. Зависимости дифференциальной поверхностной энтропии ПМФЦС-6 (1) и энталпии (2) от площади, приходящейся на мономерное звено [56].

массе. При этом подавляется также и способность к формированию упорядоченных полислоевых пленок. На π - A -изотермах данных смесей (рис. 19а) полностью отсутствуют ступени поверхностного давления, кроме первой. Смеси ЦЛПОС с ПДМС высокой ММ ($M_w = 1.5 \times 10^6$) несовместимы, фаза ЦЛПОС в массе при комнатной температуре существует в мезоморфном состоянии. В данном случае ЦЛПОС продолжает образовывать полислои даже при высоком содержании ПДМС. Изотермы поверхностного давления смесей в данном случае (рис. 19б) представляют собой суперпозицию изотерм обоих компонентов. Это служит еще одним подтверждением того факта, что наличие стабильной мезофазы является необходимым условием для формирования дискретных полислоев у ЦЛПОС.

Слои ЦЛПОС, перенесенные на твердые подложки

Knobler и др. [54] исследовали слои ПМЦС-6, перенесенные на твердые подложки (главным образом слюду), методом сканирующей микроскопии атомных сил. Монослой является достаточно однородным по структуре и содержит небольшое количество дефектов. На сканах микроскопии атомных сил наблюдались ориентированные пучки шириной в 500 Å, соответствующие агрегатам полимерных цепей (рис. 20, часть I).

Были обнаружены отличия в механизме формирования второго и последующих слоев. На топографических сканах слоев, перенесенных из области первого плато, имелся профиль поверх-

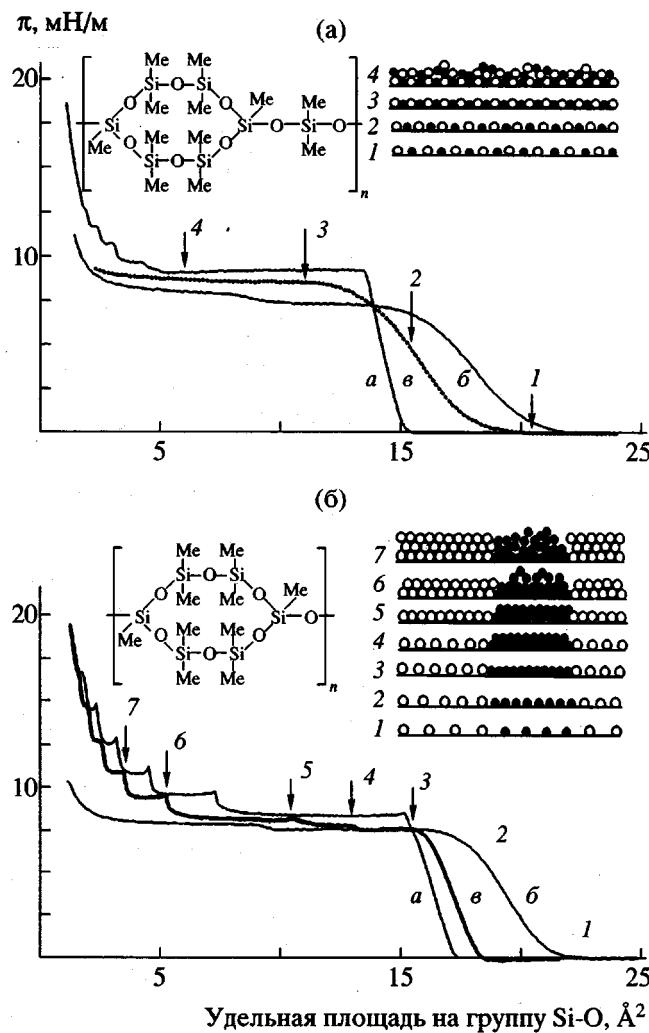


Рис. 19. Модель деформации поверхностной пленки: *А* – для совместимой смеси ПДМС ($M_w = 400$) с ЦЛПОС; *Б* – для несовместимой смеси ПДМС ($M_w = 1.5 \times 10^6$) с ЦЛПОС. *а* – ЦЛПОС; *б* – ПДМС; *в* – смесь компонентов в соотношении 1 : 1. Цифры на вставках обозначают различные стадии деформации и соответствуют цифрам на изотерме. Чёрные точки схематически обозначают звенья ПДМС, светлые – звенья ЦЛПОС [63].

ности, состоящий из лentoобразных образований, разделенных однородными регионами меньшей высоты (рис. 20, часть II). Ленты имели толщину 7.5 Å, из чего можно сделать вывод, что однородные регионы представляют собой монослои, а ленты – второй слой. При уменьшении площади на мономерное звено ширина лент оставалась постоянной и равной 0.5 мкм, однако их поверхностная плотность увеличивалась.

Кроме того, удалось наблюдать, как происходит зарождение нового слоя полимера в процессе

сжатия. На сканах образцов ПМЦС-6, перенесенных из точки коллапса монослоя (точка *Б* на рис. 12) на твердую подложку через различные промежутки времени, наблюдалось формирование островов высотой в 3–4 монослоя, из которых начинают распространяться ленты. Таким образом, зарождение трехмерных островов может происходить в местах структурных дефектов нижнего слоя.

С помощью эллипсометрии был определен контактный угол в бислойе, он оказался равным $81 \pm 2^\circ$. Данное гидрофобное поведение свидетельствует о том, что большинство метильных групп во втором слое направлены вверх, в то время как большинство кислородных атомов должны находиться в контакте с метильной поверхностью первого слоя, т.е. сформирован бислой *Z*-типа.

Итак, анизотропное распространение последующего слоя из точек нуклеации весьма необычно. Оно может отражать, например, влияние имеющегося упорядочения в нижнем слое на направление предпочтительного роста следующего.

В отличие от второго слоя третий слой формируется по механизму зарождения и роста островов, аналогичному тому, который наблюдался при исследовании пленок низкомолекулярных смектических жидкких кристаллов [64].

ПОЛИСЛОИ СИЛОКАНОВ, ОБЛАДАЮЩИХ МЕЗОФАЗОЙ СМЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

Ряд соединений, обладающих смектической мезофазой в массе, способны к образованию монослоя на жидкой поверхности, при сжатии которого происходит ряд последовательных фазовых переходов, вызванных боковым поверхностным давлением. Изотермы поверхностного давления ферроэлектрических смектических жидкких кристаллов, содержащих слабо гидрофильные группы, исследованы в работах [59, 65]. Поверхностная пленка этого вещества при сжатии коллапсирует в упорядоченное состояние. Один полностью заполненный смектический слой трансформируется в двойной слой, двойной трансформируется в тройной и т.д.

Формирование полислоев было обнаружено также у молекул, содержащих цианогруппы. Смектические жидккие кристаллы 4'-*n*-октил-4-цианобифенила (8-ЦБ) подробно изучены при помощи различных экспериментальных методов [57, 64, 66–70]. При сжатии поверхности слоя 8-ЦБ наблюдается трансформирование монослоя в термодинамически стабильный, трислой, состоящий из монослоя и взаимопреплетенного бислоя.

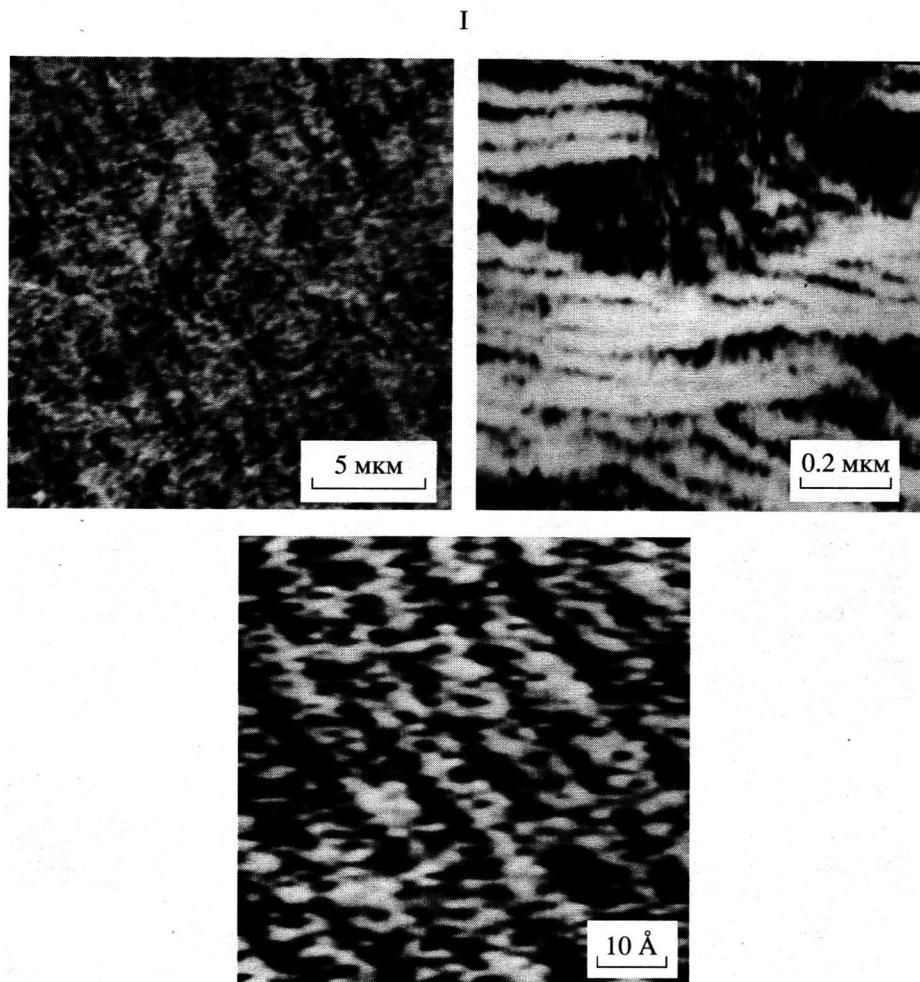


Рис. 20. Изображения поверхности монослоя (I) и бислоя (II) ПМЦС-6, перенесенного на слюду из середины области АБ (I) и из различных точек области БВ (II) (см. рис. 12). Изображения получены методом атомно-силовой микроскопии в контактном режиме [54].

Однако в случае данного вещества термодинамику и обратимость было трудно контролировать, поскольку 8-ЦБ кристаллизуется в массе. Кристаллизация 8-ЦБ происходила также и в поверхностных пленках толщиной более чем в три молекулы. Введение в молекулу силоксанового блока позволяет избежать кристаллизации [58, 71, 72].

На изотерме триблок-органсилоксанового смектогена (5-АБ) [58] (рис. 21а) наблюдаются резкие изломы при молекулярных площадях M_1 , M_2 , M_3 , за которыми следуют горизонтальные плато. У изотермы практически отсутствует гистерезис, т.е. при расширении и при повторном сжатии изотерма повторяет себя. Наличие изломов на изотерме позволяет предположить последовательное формирование полислоев.

Микроскопия угла Брюстера показывает наличие смектического упорядочения С-типа (т.е. однородного наклона молекул) в монослое 5-АБ [58]. Толщина монослоя 5-АБ (12.1 ± 2.0 Å), определенная с помощью рентгеновского анализа непосредственно на поверхности воды, значительно ниже, чем толщина вытянутой молекулы, ориентированной перпендикулярно к поверхности (22.6 Å). Это подтверждает, что молекулы в монослое наклонены. Угол наклона, вычисленный из предположения, что молекулы являются стержнеобразными, составляет $58 \pm 7^\circ$ [71]. Эти данные хорошо коррелируют с толщиной монослоя 14.6 Å [58], полученной для монослоя 5-АБ, перенесенного на твердую подложку.

Первый излом M_1 на изотерме 5-АБ наблюдается в монослое, в котором молекулы имеют наи-

II

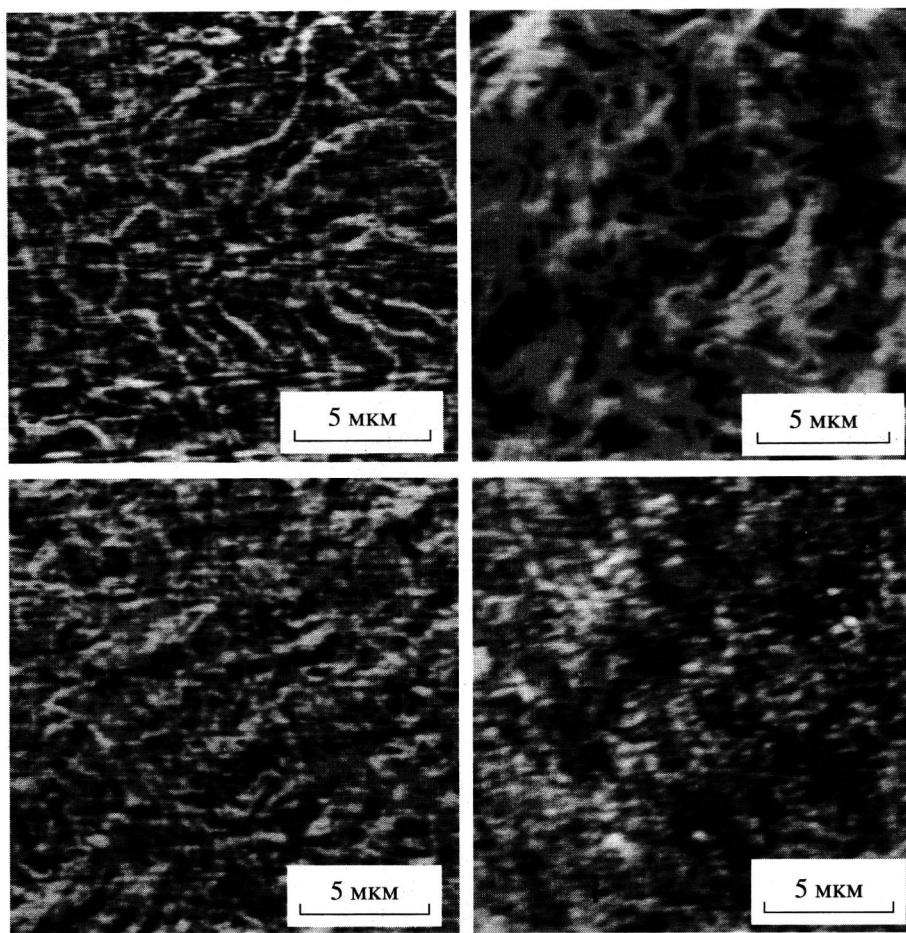


Рис. 20. Окончание.

более плотную упаковку, занимаемую объемной силоксановой частью ($\sim 43 \text{ \AA}^2$ на молекулу). После M_1 на изотерме появляется горизонтальный участок, отвечающий протеканию фазового перехода первого рода. В этой области существуют монослои и трислой, состоящий из монослоя и взаимопереплетенного бислоя, лежащего поверх монослоя (рис. 21б). Данная модель построения полислоев в 5-АБ подобна описанной для другого цианобефенильного соединения 8-ЦБ [57]. Молекулы в бислое расположены цианогруппами по направлению друг к другу. Движущей силой для данного упорядочения является диполь-дипольное взаимодействие молекул через их цианогруппы. В точке M_2 происходит формирование пятикратного слоя, состоящего из монослоя и двух взаимопереплетенных бислоев, в точке M_3 аналогичным образом образуется семикратный слой. Все последовательно формируемые бислои имеют одинаковую толщину. Их толщина (36 Å) в точности совпадает с периодом смектической фа-

зы типа A в массе для данного вещества [73]. Это позволяет предположить, что структура поверхностного бислоя данного вещества такая же, как и в массе.

В работе [74] исследованы поверхностные свойства ленгмюровских слоев силоксановых сopolимеров с мезогенами в боковых цепях, обладающих в массе мезофазой смектического типа. На π - A -изотерме данных полимеров (рис. 22а) имеются два плато поверхностного давления, отвечающие формированию бислоя и трислоя на поверхности. В зависимости от скорости сжатия наблюдается значительный гистерезис поверхностного давления, соответствующего плато, что является следствием вязкоэластических свойств полимеров. Сжатие происходит слишком быстро, и полимерная пленка не успевает релаксировать до равновесного состояния, вследствие чего возникает дополнительная составляющая поверхностного давления. Подобная неравновесность изо-

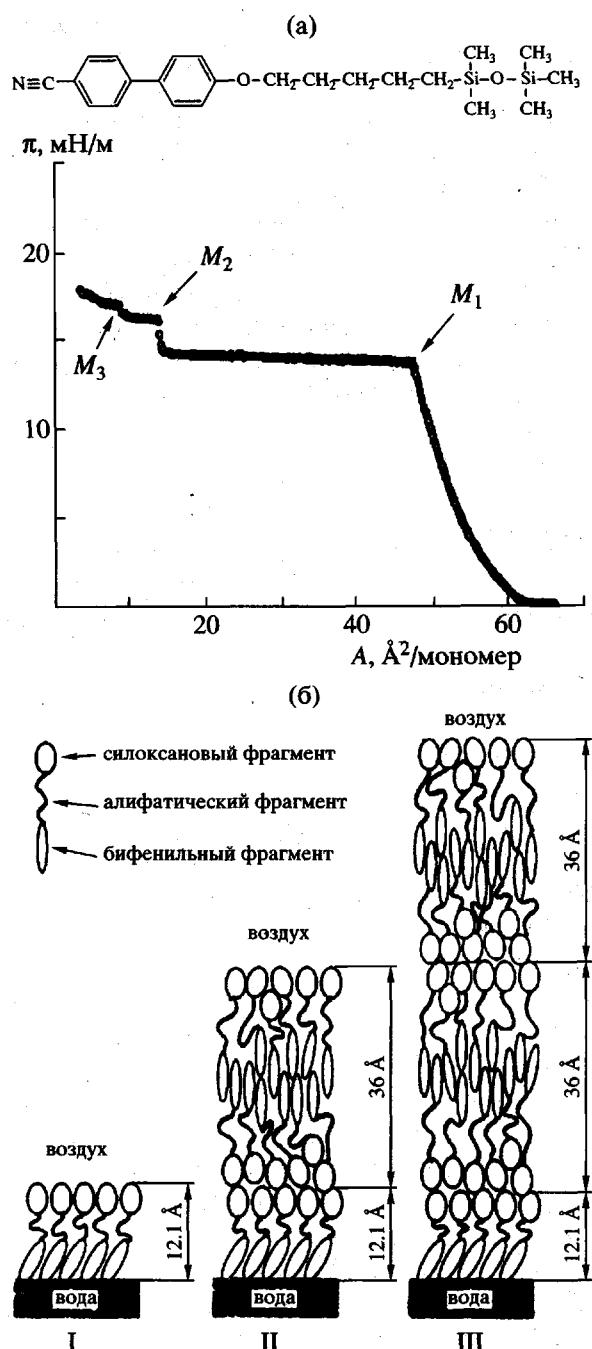


Рис. 21. Зависимость поверхностного давления π соединения 5-АБ от площади, приходящейся на мономерное звено, на воде при 20°C (а) и схематическое представление структурной модели пленки 5-АБ на поверхности воды (б). I – монослой; II – монослой плюс один взаимопереплетенный бислой; III – монослой плюс два взаимопереплетенных бислоя [58, 71].

терм поверхностного давления наблюдалась и у ЦЛПОС [39, 40]. Исследование ползучести данного полимера, а именно, зависимости скорости деформации от площади на мономерное звено

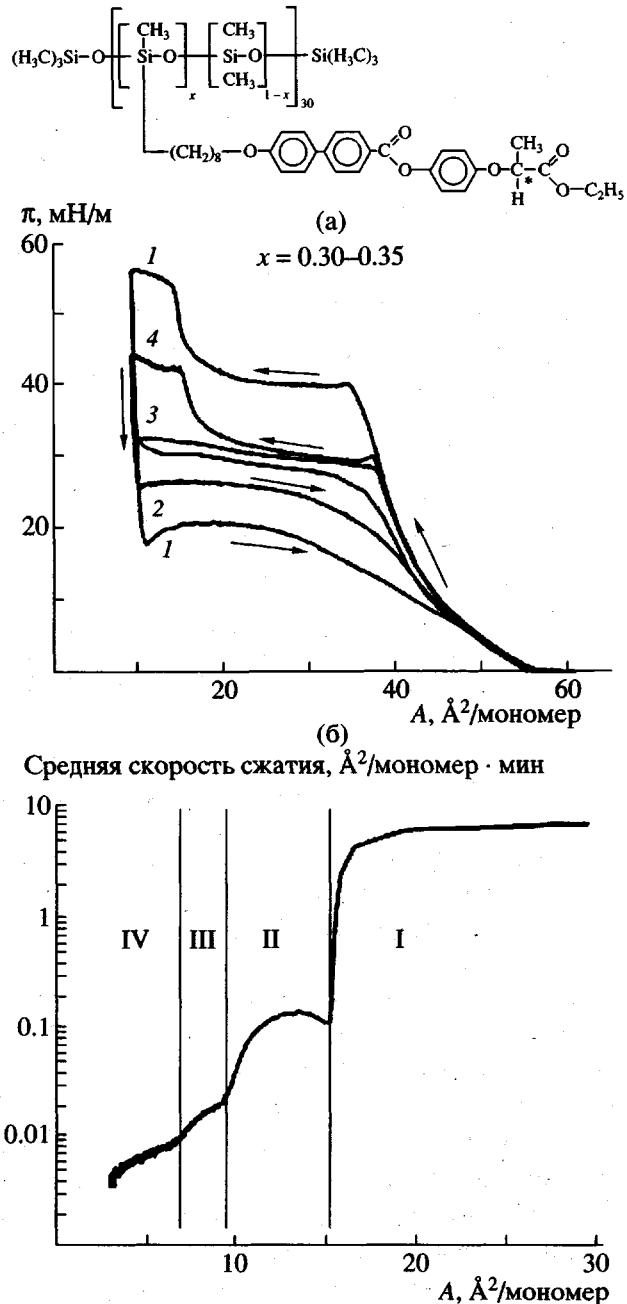


Рис. 22. π - A -Изотерма ЖК-полисилоксана, структура которого приведена на вставке (а). Показана также зависимость скорости деформации от площади, приходящейся на мономерное звено ЖК-полисилоксана, при поддержании постоянной величины поверхностного давления 45 мН/м (б). а: скорость деформации 4.2 (1), 0.34 (2) и 0.1 $\text{\AA}^2/\text{мин}$ (3), $T = 27^\circ\text{C}$; б: области образования полислоя: I – бислой, II – трислой, III – тетраслой, IV – пентаслой [74].

при поддержании постоянной величины поверхностного давления (рис. 22б), позволило определить формирование четырехкратного и пятикратного слоев.

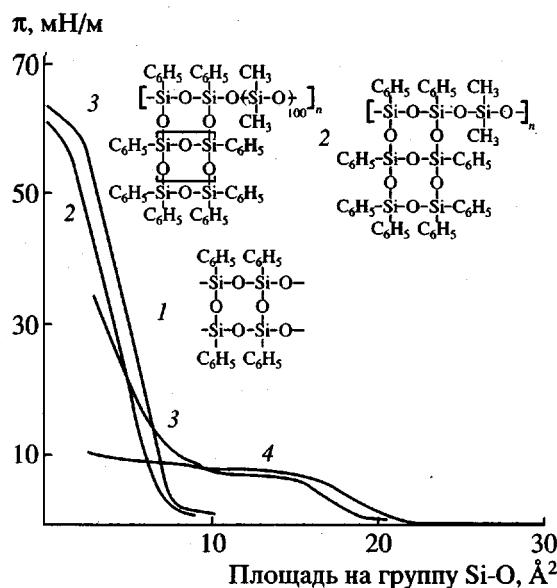


Рис. 23. π - A -Изотермы полифенилсилесквиоксана (1), силоксановых лестничных статистических сополимеров (2), блок-сополимеров (3) и ПДМС (4). $T = 20^\circ\text{C}$.

ЛЕСТНИЧНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНЫ

Лестничные полисилоксаны (ЛПС) в отличие от их линейных аналогов с длинными алкильными и фенильными заместителями формируют устойчивые монослои на поверхности воды [23, 43]. Изотермы характеризуются большим давлением разрушения и вязкостью. Например, для полиэтил- и полифенилсилесквиоксанов (ПЭССО, ПФССО) давление разрушения больше в ~4 раза, чем у ПДМС (рис. 23). Возможность формировать монослои в ЛПС обусловлена наличием третичных атомов кремния, у которых имеется только один боковой алкильный или арильный заместитель. В результате этого открывается доступ молекулам воды к кислородным атомам основной цепи макромолекул, которые образуют специфические (водородные) и неспецифические (ван-дер-ваальсовы) связи с поверхностью воды. Аналогичное явление наблюдается и для ЦЛПОС с этильными и фенильными боковыми группами [39].

Структура макромолекулы в виде лестницы делает ее конформационно жесткой. В результате этого внутримолекулярное вращение становится невозможным, и пленки теряют возможность организованного коллапса, как в ПДМС. В то же время отсутствие мезофазного упорядочения препятствует механизму построения поли-

слоев как в ЦЛПОС. Разрушение монослоя ЛПС происходит беспорядочно и необратимо.

Свойства пленок из блок- и статистических сополимеров на основе ЛПС типа ПФССО и ПДМС определяются соотношением количества звеньев или длины блоков компонентов в макромолекуле. При увеличении длины блока ДМС свойства монослоев приближаются к свойствам ПДМС. Например, в блок-сополимере с содержанием звеньев ДМС, равным ста, наблюдалось плато и второй переход в спиральную конформацию (рис. 23) [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного анализа показано, что полисилоксаны в зависимости от химической структуры формируют различные по строению мономолекулярные слои на межфазной границе жидкость–воздух. При сжатии монослоя из гибкоцепных изотропных и мезоморфных полисилоксанов выявлены три механизма коллапса двумерных мономолекулярных пленок. Первый, классический, механизм соответствует неорганизованному переходу в трехмерное состояние. Второй механизм характерен для изотропных линейных полисилоксанов и связан с конформационными переходами макромолекул на границе раздела фаз. Третий, и наиболее интересный, механизм соответствует переходу в трехмерное состояние через последовательное образование дискретных и строго упорядоченных полислоевых структур, толщина которых кратна толщине мономолекулярной пленки. Этот способ присущ мезоморфным полимерам и наиболее ярко проявляется в полимерах, обладающих стабильной мезофазой. Подобный механизм коллапса обнаружен и для полифосфазенов, имеющих сходное фазовое состояние [49]. Это свидетельствует о том, что ступенчатый коллапс – общее физическое явление для различных по химическому строению полимеров, но обладающих похожими физическими свойствами.

Таким образом, на примере полисилоксанов мы видим, что переход от планарных структур в блочное состояние часто является организованным обратимым термодинамически стабильным процессом. Это расширяет традиционные представления об образовании монослоев и механизмах их коллапса и открывает новый путь к получению упорядоченных нанослоевых структур и супертонких пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fox H.W., Taylor P.W., Zisman W.A. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. № 6. P. 1401.
2. Fox H.W., Solomon E.M., Zisman W.A. // J. Phys. Colloid Chem. 1950. V. 54. № 4. P. 723.
3. Garret W.D., Zisman W.A. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 9. P. 1796.
4. Ellison A.H., Zisman W.A. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 2. P. 416.
5. Noll W. // Pure Appl. Chem. 1966. V. 13. № 1. P. 101.
6. Noll W. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1966. B. 211. № 1. S. 98.
7. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1965. B. 204. № 3. S. 94.
8. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1970. B. 236. № 1. S. 1.
9. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1963. B. 67. № 3. S. 407.
10. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1971. B. 243. № 2. S. 110.
11. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // J. Polym. Sci. C. 1971. V. 34. P. 123.
12. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1963. B. 67. № 3. S. 407.
13. Noll W. // Z. Elektrochem. 1963. B. 67. № 2. S. 295.
14. Steinbach H., Sucker C. // Adv. Colloid. Interface Sci. 1980. V. 14. № 2. P. 43.
15. Kakihara Y., Himmelbalu D.M., Schechter R.S. // J. Colloid. Interface Sci. 1969. V. 30. № 2. P. 200.
16. Banks W.H. // Nature. 1954. V. 174. № 1. P. 365.
17. Арсланов В.В., Огарев В.А. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 5. С. 1105.
18. Огарев В.А., Арсланов В.В., Трапезников А.А. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 2. С. 372.
19. Огарев В.А., Арсланов В.В., Трапезников А.А. Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. Л.: ЛГУ, 1972. С. 79.
20. Арсланов В.В. Дис.... канд. хим. наук. М.: ИФХАН СССР, 1973.
21. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1532.
22. Bennett M.N., Zisman W.A. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 1. P. 47.
23. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
24. Kalachev A.A., Litvinov V.N., Wegner G. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 46. № 1. P. 365.
25. Granick S. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 8. P. 1597.
26. Granick S., Clarson S.J., Formoy T.R., Semlyen J.A. // Polymer. 1985. V. 26. № 6. P. 925.
27. Lenk T.J., Lee D.H.T., Koberstein J.T. // Langmuir. 1994. V. 10. № 6. P. 1857.
28. Hahn T.D., Hsu S.L., Stidhan H.D. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 1. P. 87.
29. Lee L.T., Mann E.K., Langevin D., Farnoux B. // Langmuir. 1991. V. 7. № 9. P. 3076.
30. Lee L.T., Langevin D., Mann E.K., Farnoux B. // Physica B. 1994. V. 198. № 1. P. 83.
31. Mann E.K., Langevin D. // Langmuir. 1991. V. 7. № 5. P. 1112.
32. Singer S.J. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 1. P. 872.
33. Davies J.T., Rideal E.K. Interfacial Phenomena. New York: Acad. Press, 1963.
34. Motomura K., Matuura R. // J. Colloid Interface Sci. 1963. V. 18. № 1. P. 52.
35. Frish H.L., Simha R. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. № 1. P. 702.
36. Mann E.K., Hénon S., Langevin D., Meunier J. // J. Phys. II. France. 1992. V. 2. № 8. P. 1683.
37. Mann E.K., Langevin D., Hénon S., Meunier J., Lee L.T. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. Phys. 1994. V. 98. № 4. P. 519.
38. Crisp D.G. Surface Phenomena in Chemistry and Biology. New York: Pergamon Press, 1958.

39. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. 1996. Т. 38. № 9. С. 1538.
40. Белоусов С.И., Бузин А.И., Годовский Ю.К. // Рес. хим. журн. 1998. Т. 42. № 4. С. 59.
41. Harkins W.D. The Physical Chemistry of the Surface Films. New York: Reinhold, 1952.
42. Dailant J., Benattar J.J., Leger L. // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. № 4. P. 1963.
43. Белоусов С.И., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. (в печати).
44. Godovsky Yu.K., Makarova N.N. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1994. V. 348. P. 45.
45. Wunderlich B., Grebowicz J. // Adv. Polym. Sci. 1970. V. 60/61. № 1. P. 1.
46. Ungar C. // Polymer. 1993. V. 34. № 6. P. 2050.
47. Moeller M., Siffrin S., Koeggerl G., Oelfin D. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 34. № 1. P. 171.
48. Molenberg A., Moeller M., Sautter E. // Prog. Polym. Sci. 1997. V. 22. № 5. P. 1133.
49. Sautter E. Die Phasenumwandlungen in Mesophasenpolymeren und ihre Deutung. Ulm: Habilitationsschrift, 1997.
50. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
51. Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. № 2. P. 129.
52. Makarova N.N., Godovsky Yu.K. // Prog. Polym. Sci. 1997. V. 22. № 5. P. 1001.
53. Sautter E., Белоусов С.И., Pechhold W., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 49.
54. Fang J., Dennin M., Knobler Ch., Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Yokoyama H. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 16. P. 3147.
55. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1722.
56. Buzin A.I., Sautter E., Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Pechhold W. // Coll. Polym. Sci. 1998. V. 276. № 12. P. 1078.
57. Xue J., Jung C.S., Kim M.W. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. № 3. P. 474.
58. Ibn-Elhaj M., Riegler H., Möhwald H. // J. Phys. I France. 1996. V. 6. № 6. P. 969.
59. Rapp B., Gruler H. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. № 4. P. 2215.
60. Бузин А.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 782.
61. Sautter E., Belousov S.I. // in preparation.
62. Kalachev A.A., Sauer T., Vogel V., Plate N.A., Wegner G. // Thin Solid Films. 1990. V. 188. № 1. P. 341.
63. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. 1997. Т. 39. № 6. С. 1026.
64. de Mul M.N.G., Mann J.A. // Langmuir. 1994. V. 10. № 7. P. 2311.
65. Rapp B., Eberhardt M., Gruler H. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 46. № 2. P. 439.
66. Friedenberg M.C., Fuller G.G., Frank C.W., Robertson C.R. // Langmuir. 1994. V. 10. № 4. P. 1251.
67. Läuger J., Robertson C.R., Frank C.W., Fuller G.G. // Langmuir. 1996. V. 12. № 23. P. 5630.
68. Guyot-Sionnest P., Hsiung H., Shen Y.R. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. № 10. P. 2963.
69. Mullin C.S., Guyot-Sionnest P., Shen Y.R. // Phys. Rev. A. 1988. V. 43. № 9. P. 4778.
70. Schmitz P., Gruler H. // Europhys. Lett. 1995. V. 29. № 2. P. 451.
71. Ibn-Elhaj M., Riegler H., Möhwald H., Schwendler M., Helm C.A. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 2. P. 1844.
72. Harke M., Ibn-Elhaj M., Möhwald H., Motschmann H. // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. № 1. P. 1.
73. Ibn-Elhaj M., Coles H.J., Guillon D., Skoulios A.J. // J. Phys. II. France. 1993. V. 3. № 9. P. 1807.
74. Adams J., Buske A., Duran R.S. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2871.

Self-Organization of Polysiloxanes into Mono- and Multilayer Structures at Interphase Boundaries

S. I. Belousov*, A. I. Buzin**, and Yu. K. Godovskii*

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

***Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract—The behavior and properties of monomolecular layers (Langmuir films) and multilayer structures formed by polysiloxanes of various types at the air–liquid interphase boundary. The conditions of preparation, the stability, phase state and conformation of these layers, and the effects of molecular mass, temperature, and type of the liquid substrate, as well as some other factors, on the properties of monolayers are considered. Special attention is paid to the collapse of monolayers, the formation of multilayer structures from mesomorphic polysiloxanes, and the mechanisms and physical factors determining these phenomena. Some problems related to behavior of the films based on polysiloxane blends and related copolymers are outlined.