

УДК 541.64.539.2:547.1'128

ОРГАНИЗАЦИЯ КОЛЛАПСА МОНОСЛОЕВ ПДМС, БЛОК- И СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ, СМЕСЕЙ ИЗ ПДМС И ПДЭС НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА–ВОЗДУХ¹

© 2000 г. С. И. Белоусов, Ю. К. Годовский

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

Поступила в редакцию 24.03.99 г.

Принята в печать 15.06.99 г.

Приведены результаты исследования механизма коллапса пленок Ленгмюра из статистических блок-сополимеров и смесей на основе ПДМС и ПДЭС, проведенного с целью получения доказательств реализации механизма коллапса плоский клубок–спираль или плоский клубок–бислой линейного ПДМС. Получены данные, позволяющие заключить, что наиболее вероятен конформационный механизм коллапса плоский клубок–спираль.

ВВЕДЕНИЕ

Мономолекулярные слои вещества на границе раздела фаз вода–воздух (пленки Ленгмюра) являются удобными объектами для исследования фазовых переходов в системах с двумерным порядком. Монослои обладают способностью к образованию газовой, жидкой, жидкокристаллической и твердой двумерных фаз. При увеличении двумерного давления выше некоторой величины монослои переходят в трехмерное состояние. Образование трехмерных систем называют коллапсом монослоя, который рассматривают как необратимый переход, при котором хорошо упорядоченная двумерная система превращается в неупорядоченную трехмерную. Однако в последнее время появились экспериментальные данные, показывающие возможность перехода вещества в трехмерное состояние, как упорядоченный процесс, характеризующийся полной равновесной термодинамической обратимостью. При расширении такая система вновь самостоятельно образует мономолекулярный слой.

Одним из механизмов коллапса, в котором реализуется упорядоченный переход в трехмерное состояние, является переход плоский клубок – спираль, который характерен для линейного ПДМС. Впервые такой вид коллапса был описан Fox и Noll с соавторами еще в 50–60 годы [1–4]. С тех пор во многих лабораториях эксперименты Noll были повторены и механизм перехода клубок – спираль был изучен различными методами [5–8].

Суть предложенного Noll механизма деформации мономолекулярной пленки из ПДМС на поверхности воды заключается в следующем. На изотерме поверхностного давления (π -A-изотерма) (рис. 1) обнаружено два перехода: в области 16 (ступень между точками A₁ и B) и 8 Å² (точка C) на связь Si–O. 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 (больших, чем A), силоксановые молекулы двигаются по водной поверхности более или менее независимо друг от друга, и при сжатии пленки свободная поверхность между молекула-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33376) и фонда INTAS (грант 97-0485).

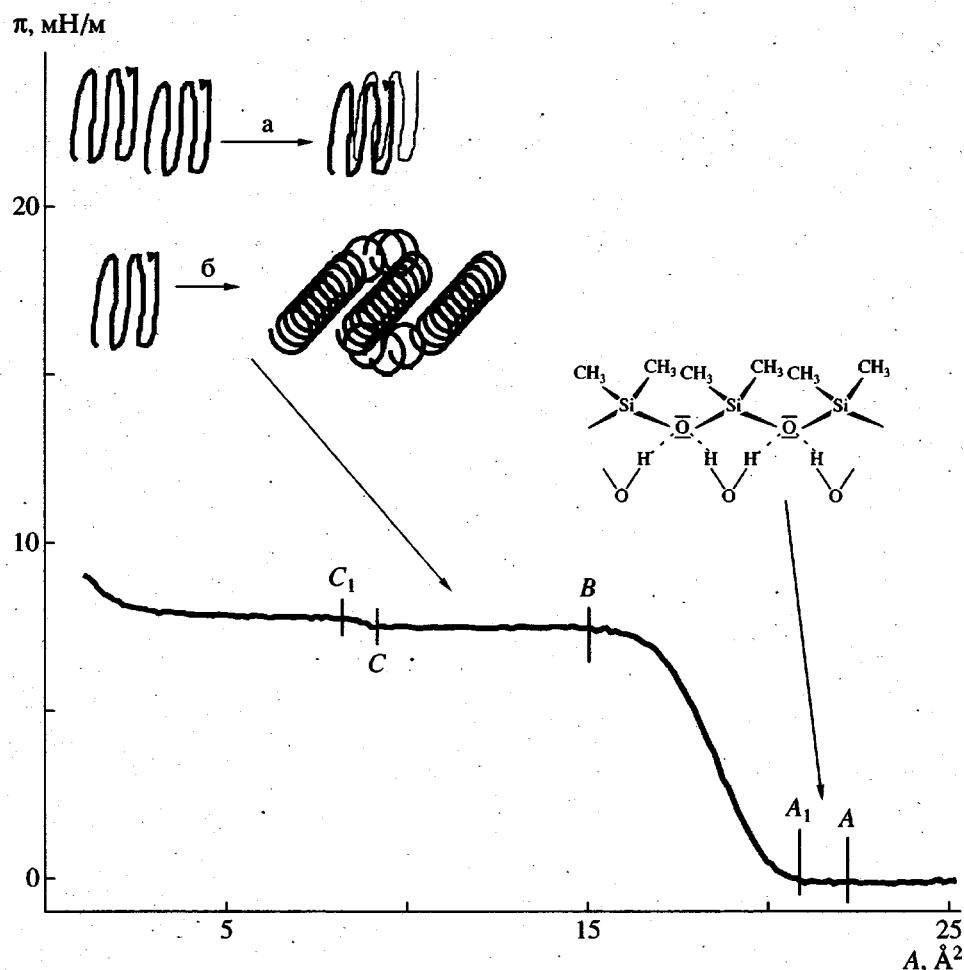


Рис. 1. Изотерма зависимости поверхностного давления π от удельной площади A , приходящейся на одно мономерное звено ПДМС. На вставке приведены схемы коллапсов клубок–бислой (а) и клубок–спираль (б). $T = 20^\circ\text{C}$.

ми сокращается. При достижении точки A поверхность пленку можно интерпретировать как гидратированный силоксан. Молекулы воды расположены между соседними полимерными молекулами.

Дальнейшее сжатие, до точки A_1 , приводит к выдавливанию молекул воды из межцепного пространства вплоть до образования контакта между метиловыми заместителями. В интервале A_1 – B последние молекулы воды удаляются из монослоя, а макромолекулы упаковываются в плотный монослой (подобно “зубьям в застежке” молнии), в котором все силоксановые связи взаимодействуют с водой и все метильные группы направлены вверх в газовую фазу.

После точки B 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 (схема а на рис. 1). В точке C пленка состоит из плотно упакованных силоксановых спиралей, оси которых лежат параллельно плоскости воды. Один шаг 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. Именно тогда и реализуется истинный необратимый коллапс, т.е. необратимый переход от двумерного в трехмерное состояние.

Однако в последние несколько лет с привлечением современных методов исследования, таких как нейтронное рассеяние, флуоресцентная и брюстеровская микроскопия, были поставлены под сомнение выводы о механизме коллапса ПДМС [9–12].

Так, Манн с. сотр. [10, 11] выполнили цикл работ по исследованию поверхностных свойств ПДМС методами нейтронного отражения и эллипсометрии. По данным эллипсометрии ниже точки A (рис. 1) наблюдается или чистая вода, или темные домены. Эти результаты показывают, что поверхность воды частично покрыта доменами полимера с поперечным размером порядка миллиметра. В области B–C толщина пленки остается постоянной и равной 6.5 Å. В интервале от C до C₁ толщина слоя резко увеличивается до 14 Å и остается постоянной до 3 Å² на связь Si–O, после чего толщина слоя становится неоднородной и флюктуирует в разных точках слоя. По данным нейтронного отражения при больших площадях в отличие от данных эллипсометрии толщина слоя однородна. Это, по-видимому, связано с усреднением большей площади поверхности в методе нейтронного отражения. Существенно, что общие закономерности изменения толщины слоя при сжатии в обоих методах подобны. Главное отличие заключается в большей толщине слоя (~2.5 Å) по данным нейтронного отражения. Плотность слоя в области B–C меньше плотности полимера в массе и имеет толщину 8 Å. Слой, полученный после C₁, более плотный, чем монослой, но менее – 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. Авторы предположили, что это, возможно, означает образование в области плато бислоевых пленок, состоящих из мономолекулярных слоев с плоской конфигурацией цепей, лежащих друг на друге (схема б на рис. 1).

Еще одним из аргументов в пользу гипотезы формирования бислоевых структур из плоских клубков, видимо, следует считать результаты работы [12], в которой на основании теоретического анализа экспериментальных результатов сделан вывод о резком уменьшении гибкости цепи ПДМС из-за потери одной степени свободы. Это приводит к заторможенности или полному отсутст-

вию внутреннего вращения, что делает цепь конформационно жесткой. Можно предположить, что таким жестким плоским клубкам, вероятно, более выгодно при сжатии в результате наползания друг на друга образовать бислой, чем свернуться в спиральную конформацию.

Таким образом, общий анализ экспериментальных результатов показывает, что в настоящее время отсутствует единое мнение о механизме сжатия монослоев из ПДМС и заставляет более внимательно отнестись к выводам, сделанным в ранних работах. Наибольшие разногласия возникают в интерпретации механизма коллапса пленки, и особенно в вопросе о конформационном переходе плоский клубок–спираль.

Один из способов, который может помочь понять механизм коллапса монослоя ПДМС, является изучение механизма деформации монослоев из сополимеров и смесей на основе ПДМС и ПДЭС. Введение в ПДМС цепь диэтилсиликсановых звеньев будет препятствовать образованию спиральной конформации полимерной цепи, и тогда наличие второй ступени (интервал C–C₁) будет свидетельствовать в пользу гипотезы формирования бислоевых пленок, а ее отсутствие – в пользу гипотезы Fox и Noll.

Цель настоящей работы – изучение деформации пленок Ленгмюра из блок-, статистических сополимеров ПДМС и ПДЭС и смесей на основе ПДМС и ПДЭС, результаты которого позволят прояснить механизм коллапса монослоя ПДМС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПДМС с $M = 400, 1.5 \times 10^6, 3 \times 10^4$ и ПДЭС с $M = 10^4, 1.5 \times 10^5$, статистический сополимер с массовым соотношением звеньев ДМС : ДЭС = 7 : 3 и $M = 2.1 \times 10^5$ (образец 1), блок-сополимер с размерами блоков ПДМС и ПДМС в 60 звеньев каждый и $M = 1.3 \times 10^5$ (образец 2). Для получения мономолекулярных пленок использовали растворы полимеров в хлороформе с концентрацией 1 мг/мл.

Для измерения изотерм поверхностного давления (π -A-изотерм) в работе использовали ЛБ-установку MDT-LB5 для молекулярного наслаждения веществ. В качестве подложки применяли бидистиллированную воду дополнительного очищенной на установке "Millipore". Растворителем полимеров служил хлороформ фирмы "Merck" № 13355 99%-ной чистоты. Контрольная проверка показала, что примеси в хлороформе и в воде незначительно влияют на результаты измерения

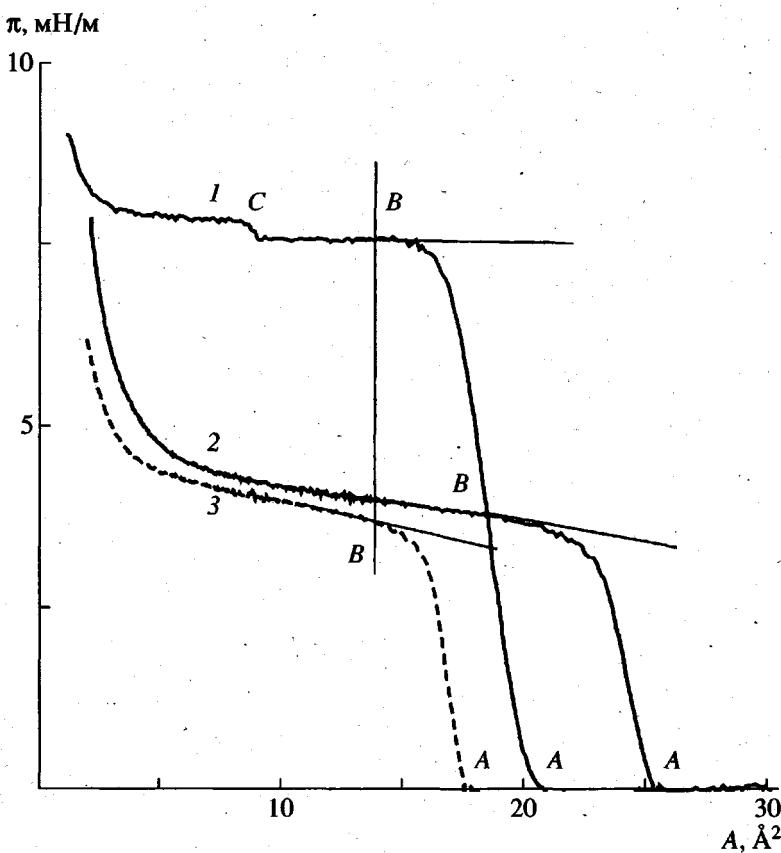


Рис. 2. Поверхностные изотермы для ПДМС (1), статистического сополимера ДМС : ДЭС с соотношением звеньев 7 : 3 (образец 1) (2, 3). $T = 20^\circ\text{C}$. Пояснение в тексте.

π - A -изотерм. Рабочая концентрация растворов смесей полимеров в хлороформе составляла 1 мг/мл. Раствор наносили на поверхность воды при помощи микроширица объемом 50 мкл. До начала измерения поверхность с монослоем вещества выдерживали в течение 10 мин для испарения растворителя и установления равновесия в системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены π - A -изотермы для чистого ПДМС и статистического сополимера с соотношением звеньев диметилсилоксана (ДМС) и диэтилсилоксана (ДЭС), как 7 : 3 (образец 1). Изотерма 2 построена с учетом того, что все группы Si-O группы взаимодействуют с водой, а изотерма 3 – исходя из предположения, что только звенья ДМС способны образовывать связь с водой. Видно, что значение удельной площади, приходящейся на одну связь Si-O при образовании наиболее плотно упакованного монослоя (точка B) для кривой 2 явно завышена по сравнению с ПДМС.

В то же время площадь для точек B кривых 3 и 1 очень близки по значению. Однако начало подъема на первую ступень (точка A) различно для всех изотерм. Поверхностное давление образования монослоя (точка B) ПДМС и сополимера различается в ~2 раза (7.51 для ПДМС и 3.59 мН/м для сополимера). Эти результаты свидетельствуют о том, что только звенья ДМС связаны с водой, а звенья ДЭС вследствие своей гидрофобности выталкиваются с ее поверхности. Действительно, известно, что линейные полисилоксаны с алкильными группами длиной больше, чем метильная, не способны к образованию пленок Ленгмюра [8]. Если учесть, что приблизительно на одно звено ДЭС приходится два звена ДМС, то становится ясна причина падения давления образования монослоя в сополимере в 2 раза. Между ДЭС-звеном и водой возникают силы отталкивания, которые компенсируются притяжением одного звена ДМС (приблизительно), и общий выигрыш в уменьшении поверхностной энергии при

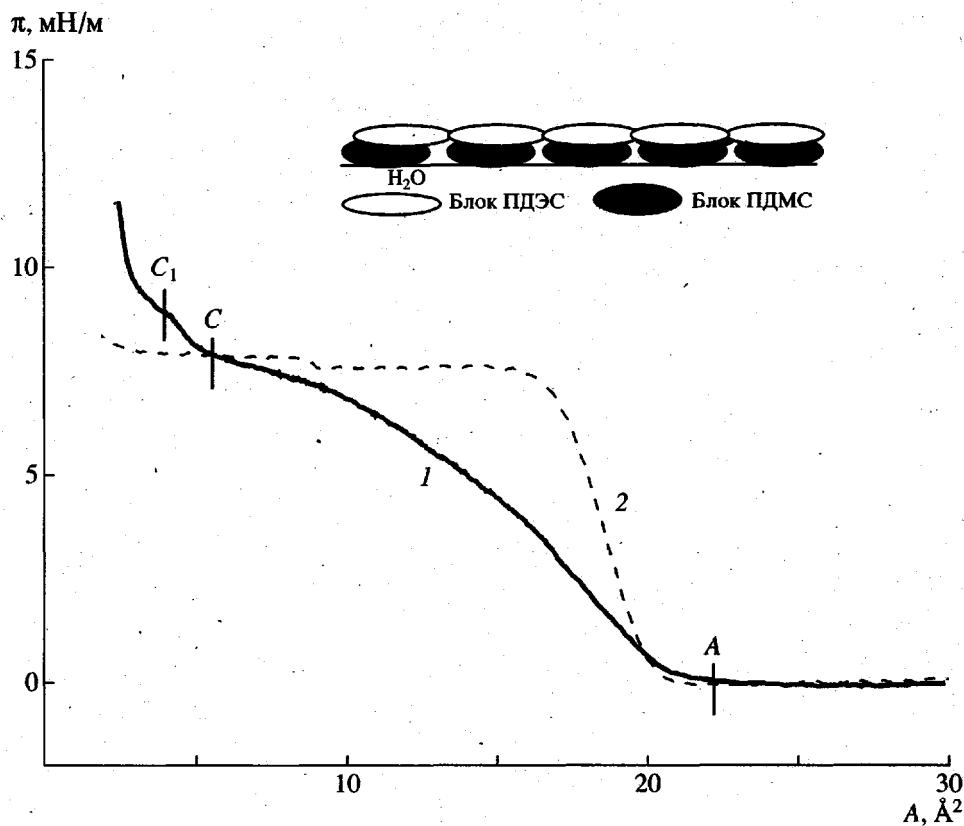


Рис. 3. Поверхностная изотерма блок-сополимера ПДМС с ПДЭС с длиной блоков 60 звеньев (образец 2) (1) и ПДМС (для сравнения) (2). На вставке приведена схема формирования бислоя (блоки ПДМС – черные, блоки ПДЭС – светлые). $T = 20^\circ\text{C}$. Пояснение в тексте.

образовании монослоя в сополимере меньше в 2 раза, чем в ПДМС.

В то же время значительное различие в значениях площадей в точке А для кривых 1, 2 и 3 означает, что ДЭС-звенья занимают некоторую поверхность на воде, а не вытолкнуты полностью вверх. Другими словами, отнесение площади только к ДМС-звеньям в начале подъема не совсем верно. Однако при достижении точки В все ДЭС выталкиваются с поверхности монослоя вверх, а ДМС-звенья упакованы подобно ПДМС. Все же меньшее значение площади для сополимера, видимо, свидетельствует, что ДЭС-звенья занимают некоторую поверхность в монослое.

Однако наибольшие различия в изотермах возникают при дальнейшем сжатии. Если на изотерме ПДМС присутствует вторая ступень (точка С), то в сополимере она отсутствует. Тогда с учетом гипотезы о существовании перехода плоский клубок–спираль, эти данные являются хорошими аргументами в его пользу. Действительно, введение одного ДЭС-звена на два звена ДМС по-

давляет возможность макромолекулы образовать спираль с шагом в шесть звеньев, характерную для ПДМС. Это вывод проверен при помощи моделей Стюарта. Если учесть, что второй переход связывают с образованием спиральной конформации ПДМС, то становится ясным отсутствие второй ступени в сополимере. В то же время, если бы была верна гипотеза образования бислойевых пленок [9–11], то и в сополимере, видимо, должна была присутствовать вторая ступень. Не видно причин, которые препятствовали бы наплыванию плоских клубков друг на друга, как предполагает механизм образования бислойевых пленок из ПДМС.

На рис. 3 приведены π - A -изотермы для чистого ПДМС (для сравнения) и блок-сополимера ПДМС и ПДЭС с размерами блоков в 60 звеньев (образец 2). Изотерма 2 построена с учетом того, что только группы Si–O блока ПДМС взаимодействуют с водой. Несмотря на то, что значительную часть в блок-сополимере занимает ПДЭС, не способный формировать мономолекулярные слои, образец образует пленки Ленгмюра. Значение

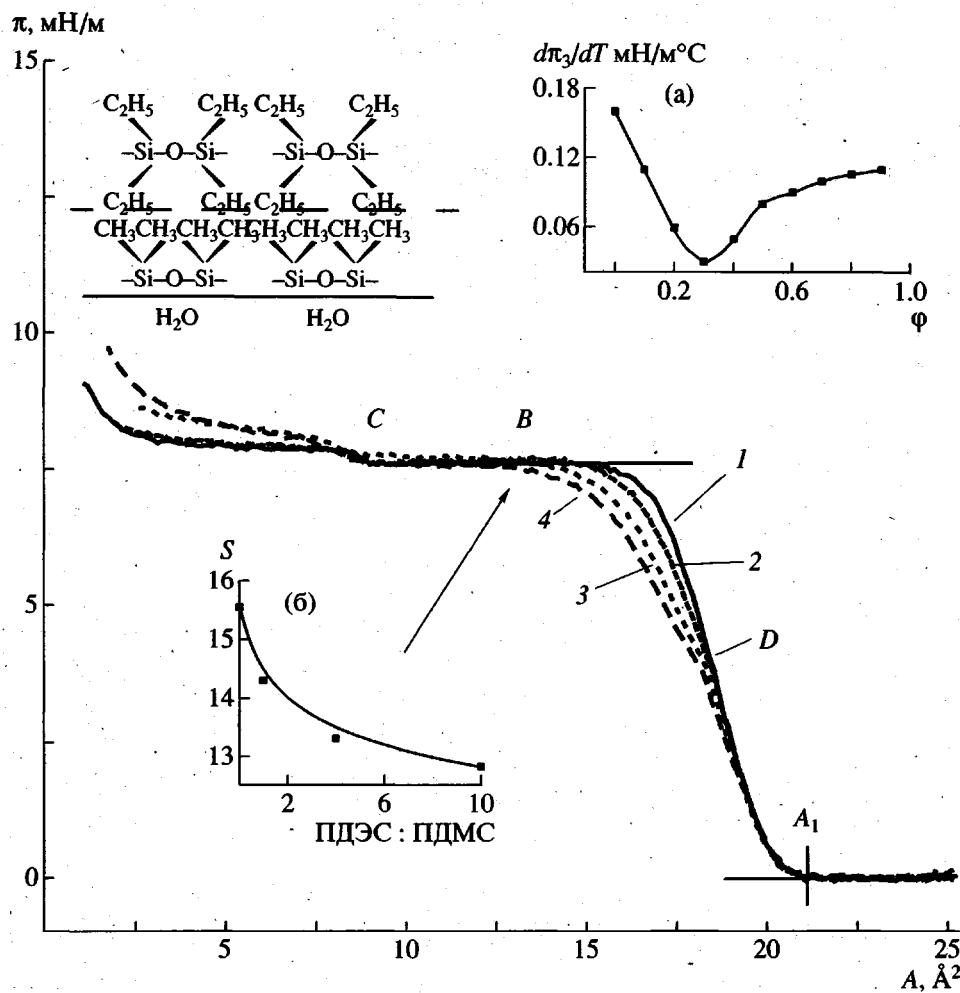


Рис. 4. Изотермы поверхностного давления для смесей ПДМС и ПДЭС при мольном соотношении 1 : 0 (1), 1 : 1 (2), 4 : 1 (3), 10 : 1 (4). $T = 20^\circ\text{C}$. На вставках приведена схема формирования бислоя (ПДМС – подложка, ПДЭС – верхний слой); график зависимости температурного коэффициента давления в точке D от объемной доли ПДЭС ϕ в смеси с ПДМС (а); график зависимости удельной площади в точке B от мольного соотношения компонентов смеси. S – площадь плато на звено ДМС (б).

удельной площади в начале первого скачка давления блок-сополимера (точка А) несколько выше, чем в случае ПДМС. Это легко объясняется тем, что ПДЭС занимает некоторую площадь непосредственно в монослое ПДМС. Хотя совершенно ясно, что гидрофобные блоки ПДЭС должны отталкиваться от поверхности воды. Однако высокие значения поверхностного давления первого плато (хотя оно и сильно размыто) указывают на то, что блоки ПДМС формируют монослой, а блоки ПДЭС расположены сверху ПДМС (схема на рис. 3). Размытость плато, видимо, свидетельствует о том, что в блок-сополимере блоки ПДЭС, связанные химической связью с блоком ПДМС, нарушают организованный коллапс первого плато при переходе клубок–спираль части ПДМС по-

лимера. Однако на изотерме 2 ясно видна вторая ступень, аналогичная ПДМС, что, возможно, указывает на образование спиральной конформации в ПДМС-блоках при высоких степенях сжатия пленки. Совершенно очевидно, что вторую ступень в блок-сополимере невозможно объяснить механизмом формирования бислоевых структур. Если исходить из этого предположения, то химически связанные блоки ПДМС и ПДЭС при наполнении друг на друга должны были бы сформировать или четырехслойные пленки или полностью разупорядоченные. Поэтому наличие второй ступени свидетельствует в пользу гипотезы перехода в спиральную конформацию части ПДМС сополимера.

Если нанести раствор смеси ПДЭС с ПДМС на поверхность воды, то будет происходить образование ленгмюровских пленок. На рис. 4 приведены изотермы поверхностного давления для смесей ПДМС с ПДЭС различного состава. Так как ПДЭС не может образовывать пленки на поверхности воды, удельные площади были рассчитаны на Si-O-группы ПДМС. Видно, что на π - A -изотерме присутствуют две ступени с удельными площадями, как в чистом ПДМС, независимо от состава смеси. В то же время изотермы смесей полностью обратны, как и изотерма ПДМС. Можно предположить, что ПДЭС образует мономолекулярный слой на поверхности ПДМС, т.е. при нанесении раствора смеси происходит образование самоорганизованной бислоевой пленки, аналогично пленке из блок-сополимера ПДМС с ПДЭС. Необходимо отметить, что в то же время невозможно получить монослои ПДЭС на поверхности ПДМС пленки, если наносить раствор чистого ПДЭС на предварительно сформированный монослои ПДМС. Капля раствора пробивает мономолекулярную пленку ПДМС, и ПДЭС образует толстые острова. Форма первой ступени в смесевой пленке зависит от содержания ПДЭС. На первом подъеме ясно виден перегиб, который увеличивается с повышением содержания ПДЭС. Давление в точке перегиба не зависит от концентрации ПДЭС. Однако температурный коэффициент давления изменяется с минимумом в области эквимольного соотношения компонентов (вставка а на рис. 4). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что только при эквимольном соотношении компонентов возможно формирование сплошного мономолекулярного слоя ПДЭС. При большом содержании ПДЭС в смеси пленка образуется сразу толстая, а при малом монослои ПДЭС формируется только при высокой степени сжатия, когда уже происходит образование спиральных макромолекул ПДМС. Главное отличие смесевых пленок от блок-сополимерных – наличие четкого плато, аналогичного ПДМС, а не размытого, как в блок-сополимере. Это обусловлено отсутствием химических связей в смеси, что позволяет сжиматься пленкам относительно независимо друг от друга. Однако значение удельной площади формирования наиболее плотно упакованного монослоя ПДМС (точка B) существенно зависит от содержания ПДЭС (вставка б на рис. 4). Возможно,

это объясняется частичным проникновением и взаимодействием ПДЭС с поверхностью воды, что препятствует более тесному контакту ПДМС-цепей.

Таким образом, анализ экспериментальных результатов сжатия монослоев из статистических, блок-сополимеров и смесей на основе ПДМС и ПДЭС показывает, что все же наиболее вероятен механизм коллапса монослоев ПДМС плоский клубок-спираль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fox H.W., Taylor P.W., Zisman W.A. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. № 6. P. 1401.
2. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // Colloid. Polym. Sci. 1965. V. 204. № 3. P. 94.
3. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // Colloid Polym. Sci. 1970. V. 236. № 1. P. 1.
4. Hahn T., Hsu S., Stidham H. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 1. P. 87.
5. Steinbach H., Sucker C. // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 14. № 2. P. 43.
6. Kakihara Y., Himmelblau D.M., Schechter R.S. // J. Colloid Interface Sci. 1969. V. 30. № 2. P. 200.
7. Banks W.H. // Nature. 1954. V. 174. № 1. P. 365.
8. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1532.
9. Mann E.K., Langevin D. // Langmuir. 1991. V. 7. № 5. P. 1112.
10. Mann E.K., Hennion S., Langevin D., Meunier J. // J. Phys. II. France. 1992. V. 2. № 8. P. 1683.
11. Mann E.K., Langevin D., Hennion S., Meunier J., Lee L.T. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 4. P. 519.
12. Огарев В.А., Арсланов В.В., Трапезников А.А. // Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. Л.: ЛГУ, 1972. С. 79.

Organization of Collapse in the PDMS Monolayers and PDMS-PDES Block and Statistical Copolymers and Blends at the Water-Air Interface

S. I. Belousov and Yu. K. Godovsky

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

Abstract—The collapse mechanism for the Langmuir films cast from statistical and block copolymers and blends based on PDMS and PDES was studied. This study was aimed at determining whether the collapse involves random coil-helix or random coil-bilayer of linear PDMS transition. The experimental evidence made it possible to conclude that most likely collapse proceeds by the random coil-helix conformational mechanism.