

УДК 541(24+64):547.1'128

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА РАВНОВЕСНУЮ ВЕЛИЧИНУ ПОВЕРХНОСТНОГО ДАВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МОНО- И ПОЛИСЛОЕВ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ¹

© 2002 г. С. И. Белоусов*, Д. И. Корочкин*, Н. Н. Макарова**, Ю. К. Годовский*

*Федеральное государственное унитарное предприятие

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”

103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

**Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 19.07.2001 г.

Принята в печать 13.09.2001 г.

Методом измерения релаксации поверхностного давления исследовано влияние ММ на значение поверхностного давления формирования мономолекулярных и полислоевых пленок из гексациклических полислоев циклополисилоксанов, образованных на поверхности воды. Обнаружено существенное влияние ММ на процесс формирования полислоев. Так, термодинамическое равновесное давление сжатия двойного слоя не зависит от ММ. В то же время термодинамическое равновесное давление сжатия тройного слоя в значительной степени зависит от ММ. Выделено три диапазона ММ, в границах которых механизмы коллапса имеют характерные особенности. Найдены верхнее и нижнее значения ММ, не влияющих на равновесную величину поверхностного давления.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство представителей циклолинейных полисилоксанов (ЦЛПОС) при определенных условиях способны образовывать мезофазу. Эти полимеры обладают необычными свойствами в мономолекулярных слоях, формирующихся на границе раздела вода – воздух. При сжатии монослоя они формируют дискретные полислоевые структуры, и коллапс протекает через последовательное формирование бислоя, трислоя, тетраслоя и т.д. вплоть до семи слоев. Механизм такого коллапса отличен от двуступенчатого коллапса ПДМС [1], где вторая ступень на π -A-изотерме, согласно наиболее распространенной точке зрения, связана с переходом из вытянутой в спирале-

видную конформацию, в которой оси спиралей расположены параллельно поверхности воды [2].

Для описания формирования полислоев в ЦЛПОС предложена модель [3], исходя из которой, данное явление – прямое следствие способности ЦЛПОС формировать термодинамически стабильную мезофазу. Поскольку мезоморфное состояние ЦЛПОС обладает значительной чувствительностью к изменению ММ полимера [4], можно предположить, что ММ должна оказывать существенное влияние на образование полислоев ЦЛПОС.

В работе [5] были исследованы образцы гексациклических полисилоксанов различной ММ, однако изотермы были получены в динамическом режиме и лишь при одной скорости сжатия. Такой режим эксперимента не позволяет определить равновесное термодинамическое значение поверхностного давления, так как общее

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32173 и 99-03-33351) и INTAS (грант 97-485).

E-mail: belousov@cc.nifhi.ac.ru (Белоусов Сергей Иванович).

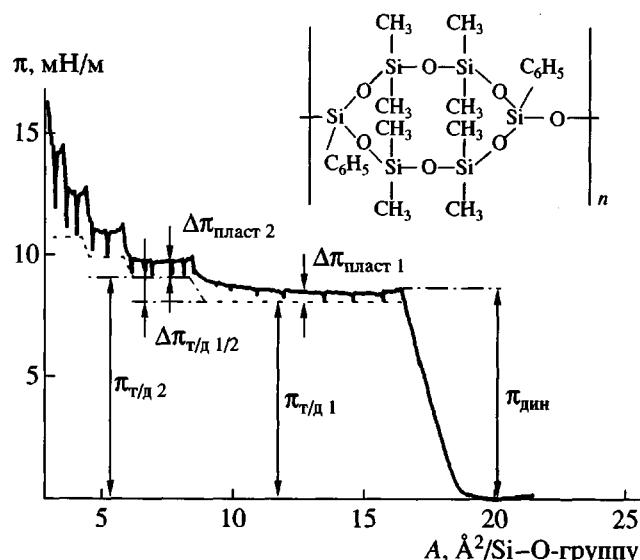


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на одно мономерное звено ПМФЦС-6-6. Пояснения в тексте.

динамическое поверхностное давление состоит из двух составляющих

$$\pi_{\text{дин}} = \pi_{t/d} + \Delta\pi_{\text{пласт}}, \quad (1)$$

где для пленки толщиной n монослоев $\pi_{t/d}$ – равновесное термодинамическое давление образования полислоя и $\Delta\pi_{\text{пласт}}$ – дополнительное давление, обусловленное вязкопластическим течением полимера. Второе слагаемое в значительной степени зависит от скорости сжатия и вязкости пленки. Очевидно, что вязкость связана с ММ образцов. Поэтому выявленное влияние ММ на поверхностное давление, проведенное по результатам лишь динамических измерений, не является однозначным. Предполагалось, что скольжение происходит в направлении, перпендикулярном осям макромолекул, и сопротивление такому скольжению определяется ММ полимера. Следовательно, чем больше ММ, т.е. длиннее полимерная цепочка, тем большую силу сопротивления приходится преодолевать макромолекулам при скольжении. Этим обусловлено увеличение высоты ступеньки поверхностного давления при переходе к формированию каждого следующего слоя. Такое утверждение, по-видимому неверно, поскольку поверхностное давление – величина удельная. Авторами также был сделан вывод о том, что ММ не влияет на равновесное давление отрыва макромолекул ЦЛПОС от поверхности воды, но оказывает существенное влияние на формирование упорядоченных полислоев.

Настоящая работа направлена на разделение вклада термодинамической и реологической составляющих при формировании полислоев. Согласно модели [3], давление, прилагаемое барьера, заставляет полимерные цепочки или их сегменты скользить относительно друг друга вдоль плоскостей скольжения. Это приводит к появлению реологической составляющей в выражении (1). Если в процессе сжатия сделать остановку, то поверхностное давление понизится на величину, равную данному слагаемому, что позволит определить первый член уравнения. Таким образом, целью настоящей работы является выяснение роли ММ в образовании полислоев и ее влияние на термодинамическую составляющую поверхностного давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образцов гексациклических полиметилфенилоргансилоксанов (ПМФЦС-6) с различной ММ приведена в работе [6].

В настоящей работе использовали установку Ленгмюра – Блодже для молекулярного наслаждания веществ MDT-LB5 (NT-MDT, Россия). Поверхностное давление определяли методом Вильгельми (точность измерения 0.05 мН/м) при скорости барьера 10–100 мм/мин. Остановку барьера на заданной координате осуществляли мгновенно, не прерывая регистрацию поверхностного давления.

Образцы растворяли в хлороформе, рабочая концентрация 1 мг/мл. В качестве подложки использовали дистиллированную воду.

Опыты проводили в такой последовательности. Предварительно снимали изотерму поверхностного давления. На ней определяли координаты, соответствующие первому, второму и третьему плато. Затем барьеры возвращали в исходное положение, поверхность субфазы очищали и наносили такой же объем раствора полимера и той же концентрации. Монослой вещества сжимали барьерами с постоянной скоростью и в момент достижения нужной координаты барьеры мгновенно останавливали. Степень релаксации поверхностного давления во время остановки определяли по зависимости поверхностного давления от времени. Опыты проводили при разных скоростях сжатия с остановками на середине первого, второго и третьего плато.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена типичная зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на одно мономерное звено образца

ПМФЦС-6-6. После остановки давление падает до $\pi_{т/д}$, которое не зависит от скорости сжатия. Первый член уравнения (1) можно представить в виде

$$\pi_{т/д} = \sigma_{\text{вода/воздух}} - \sigma_{\text{вода/полимер}} - \sigma_{\text{полимер/воздух}} - \sum_{i=1}^{n-1} \sigma_{\text{полимер}(i)/\text{полимер}(i+1)}. \quad (2)$$

Выражение (2) отличается от определения коэффициента растекания образования мономолекулярных пленок введением четвертого слагаемого. Обнаружено, что данное слагаемое изменяется с увеличением толщины пленки, поскольку зависит от числа слоев (от расстояния между границей полимерных слоев и поверхностью воды). Это следует из того, что образование каждого последующего слоя зависит от общего силового поля воды и силового поля предыдущего слоя полимера. Соответственно с увеличением расстояния связь между слоями ослабевает, что приводит к уменьшению поверхностного натяжения на границе раздела фаз. При некоторой толщине $\pi_{т/д}$ станет больше нуля, что означает истинный коллапс пленки. Для изучаемых полимеров величина этого слоя равна $\sim 50 \text{ \AA}$. Кривая, проведенная через точки, полученные после релаксации поверхностного давления, показывает, что ступенчатый характер кривой и значения характеристических площадей сохраняются. Участки ступенчатой кривой, лежащие под динамической изотермой, горизонтальные. Это означает, что прирост $\pi_{т/д}$ происходит на наклонных участках изотермы, т.е. при сжатии сформированных монослоев. Указанные факты свидетельствует о том, что процесс образования пленок обусловлен в первую очередь термодинамическими причинами.

Для получения точных значений термодинамических параметров изотермы степень релаксации поверхностного давления определяли по зависимости поверхностного давления от времени. После прекращения сжатия давление становится постоянным для каждой из ступеней через 500–600 с. Это время есть время релаксации. На рис. 2 приведены зависимости времен релаксации моно-, би- и трислоя от ММ и для разных скоростей сжатия. Из графика видно, что времена релаксации не значительно зависят от скорости сжатия и толщины пленки, за исключением образца ПМФЦС-6-1. Этот образец при скорости сжатия 10 мм/мин при образовании моно-, би- и трислоя имеет в 2.5 раза большее время релаксации для каждой ступени по сравнению с другими образцами. В то же время при иных скоростях сжатия его времена релаксации не отличаются от образцов, у которых при

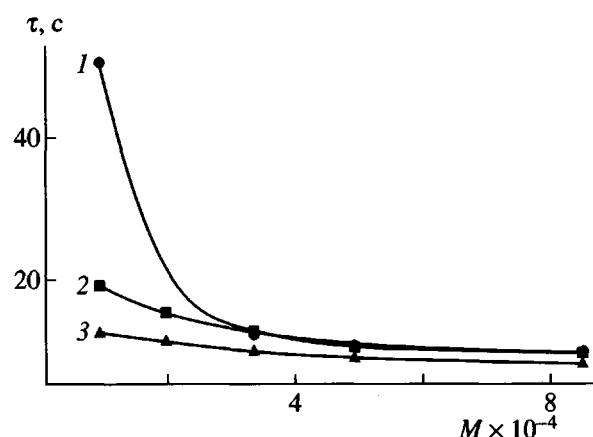


Рис. 2. Зависимость времени релаксации τ поверхности давления первого плато от ММ и скорости сжатия 10 (1), 50 (2) и 100 мм/мин (3).

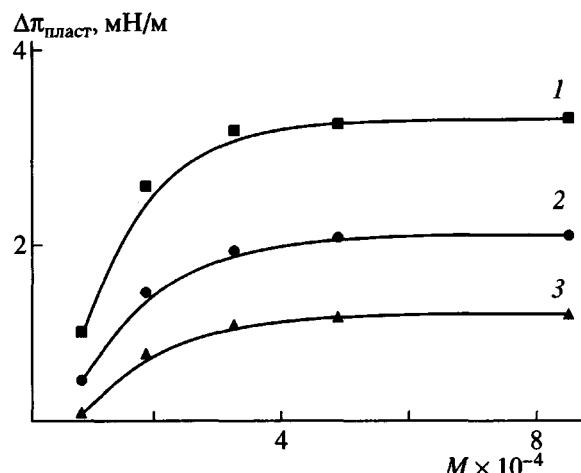


Рис. 3. Зависимость вязкопластичной составляющей давления от ММ для первого (1), второго (2), третьего (3) плато. Скорость сжатия 100 мм/мин.

увеличении ММ с 8.9×10^3 до 8.5×10^4 время релаксации экспоненциально уменьшается в среднем с 15 до 8 с.

На рис. 3 представлены зависимости вязкопластичной составляющей $\Delta\pi_{\text{пласт}}$ давления от ММ и скорости сжатия пленки. Видно, что $\Delta\pi_{\text{пласт}}$ в значительной степени зависит от этих переменных. Увеличение ММ до 3.3×10^4 способствует возрастанию пласт $\Delta\pi_{\text{пласт}}$, после чего наблюдается выход $\Delta\pi_{\text{пласт}}$ на постоянное значение. Для исследованного ряда образцов это значение ММ можно считать верхним критическим значением роста пластической составляющей давления.

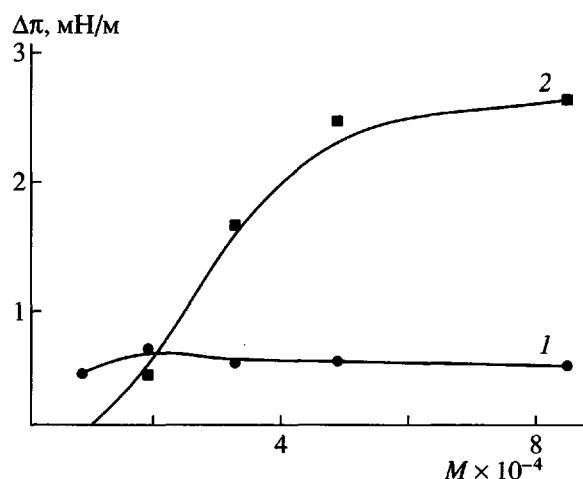


Рис. 4. Зависимость от ММ скачка термодинамической составляющей сжатия бислоя (1) и трислоя (2).

На рис. 4 показаны зависимости прироста $\pi_{t/d}$ от ММ, при сжатии двойного и тройного слоя. Обнаружено, что скачок образования двойного слоя (0.6 мН/м) не зависит от ММ, а прирост $\pi_{t/d}$ для тройного слоя изменяется от нуля до 2.5 мН/м при увеличении ММ от 8.9×10^3 до 4.9×10^4 . Дальнейшее повышение ММ (до 8.5×10^4) приводит к выходу $\pi_{t/d}$ на постоянное значение. Исходя из этого можно предположить, что сжатие полностью сформированных двойного и тройного слоев проходят по разным механизмам. Следует заметить, что у образца ПМФЦС-6-1 ($M = 8.9 \times 10^3$) скачка на изотерме соответствующего образования третьего слоя не наблюдается. Это позволяет сделать вывод о том, что коллапс монослоя для данного образца происходит иначе, чем у более высокомолекулярных полимеров.

Как было установлено при исследовании методом сканирующей силовой микроскопии [6] структуры полислоев ЦЛПОС, перенесенных с поверхности воды на твердые подложки, образец ПМФЦС-6-1 ($M = 8.9 \times 10^3$) проявляет тенденцию к агрегации лент с образованием двумерных сетчатых структур. В двойных слоях образцов, имеющих среднюю ММ (ПМФЦС-6-3 с $M = 1.92 \times 10^4$ и ПМФЦС-6-4 с $M = 2.85 \times 10^4$), наблюдаются ленты постоянной ширины (200–250 нм) и толщины (10–12 Å). Для высокой ММ (ПМФЦС-6-6 с $M = 4.9 \times 10^4$ и ПМФЦС-6-7 с $M = 8.5 \times 10^4$) ленты не наблюдаются, и поверхность образцов значительно не гомогенна.

На основании приведенных выше экспериментальных результатов и с учетом данных о структуре полислоев ЦЛПОС диапазон ММ от 8.9×10^3 до 8.5×10^4 можно разделить на три участка: до 10^4 , от 10^4 до 5×10^4 и больше 5×10^4 . Есть основания предполагать, что для каждого участка характерен свой специфический механизм коллапса. ММ около 10^4 – по-видимому, низшая критическая ММ начала образования полислоевых структур. ММ около 5×10^4 , вероятно, является верхней критической ММ, до которой происходит рост скачка термодинамического равновесного значения давления образования третьего слоя.

Наблюдаемое явление можно объяснить тем, что прирост термодинамического равновесного значения давления – результат накопления добавочной энергии. Эта энергия может запасаться в изгибах и складках макромолекул. Например, макромолекула имеет изгиб в плоскости слоя или ее части лежат не в одном, а в нескольких поверхностных слоях. С увеличением длины макромолекулы число изгибов и складок растет. При некотором числе их удельное содержание относительно общей длины макромолекулы становится величиной постоянной, и прирост термодинамического равновесного значения давления запределяется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fox H.W., Taylor P.W., Zisman W.A. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. № 11. P. 1401.
2. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // J. Polym. Sci., Polym.Symp. 1971. V. 34. P. 123.
3. Zautter E., Белоусов С.И., Pechhold W., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 49.
4. Белоусов С.И., Zautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1538.
5. Бузин А.И., Zautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 782.
6. Бузин А.И. Дис.... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1999.

Effect of Molecular Mass on Equilibrium Surface Pressure in the Formation of Mono- and Multilayers of Cyclolinear Poly(organosiloxanes)

S. I. Belousov*, D. I. Korochkin*, N. N. Makarova**, and Yu. K. Godovsky*

*Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The effect of molecular mass on surface pressure in the formation of monomolecular and multilayered films of hexacyclolinear poly(organosiloxanes) formed on the surface of water was studied by measuring the surface pressure relaxation. It was shown that molecular mass shows a significant effect on the formation of multilayers. Thus, the thermodynamically equilibrium pressure in compression of a double layer is unaffected by molecular mass. However, during compression of a triple layer, the thermodynamically equilibrium pressure is strongly influenced by molecular mass. Three molecular mass regions in which the mechanisms of collapse show specific features were discriminated. The upper and lower values of molecular masses which do not affect the equilibrium surface pressure were estimated.