

УДК 541.64:547.1'128:539.2

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА ИЗ ПОЛИДИПРОПИЛСИЛОКСАНА НА ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ СУБФАЗАХ¹

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

Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 06.12.2001 г.

Принята в печать 14.01.2002 г.

Методом измерения зависимости поверхностного давления от удельной площади, приходящейся на одно мономерное звено полимера, исследовано поведение мономолекулярных и тонких пленок из полидипропилсилоксана, образованных на субфазе этиленгликоля и его смесях с водой. Обнаружено, что полидипропилсилоксан формирует устойчивые монослои на этиленгликоле. Предложен механизм формирования слоев на спиртовой субфазе. Проведено сравнение структуры и свойств мономолекулярных пленок в ряду полидиметилсилоксан–полидиэтилсилоксан–полидипропилсилоксан.

ВВЕДЕНИЕ

Исследователями значительное внимание уделяется мономолекулярным пленкам из мезофазных полимеров, образованных на водной подложке (например, работы [1, 2]). Интерес обусловлен как фундаментальными процессами, происходящими на границе раздела при зарождении строго упорядоченной фазы, так и ожиданием того, что такие самоорганизованные системы могут привести к созданию новых технологий и материалов. Наиболее характерными веществами в этом плане являются полиорганосилоксаны (ПОС). Некоторые представители из ПОС формируют устойчивую мезофазу в широком температурном интервале [3]. В то же время они могут образовывать монослои на поверхности воды, которые при сжатии самоорганизуются в упорядоченные полислои. Способность к формированию полислоев характерна для циклических полисилоксанов [4]. Линейные мезофазные ПОС, такие как полидиэтилсилоксан (ПДЭС) и полидипропилсилоксан (ПДПС), из-за стерических трудностей с разворотом боковых цепей в одну сторону не могут образовывать ленгмюровские пленки на поверхности воды. Замена воды на многоатомные спирты гли-

цирин и этиленгликоль, приводит к изменению баланса сил, способствующих образованию монослоев из ПОС. Использование спиртов и их смесей с водой может определить роль специфических (водородных) и не специфических (ван-дерваальсовых) сил в механизме формирования моно- и полислоев из ПОС. Появление на поверхности субфазы алкильных групп содержащихся в молекуле этиленгликоля, как было показано на примере ПДМС и ПДЭС [5], позволяет получить пленки из линейных полидиалкилсилоксанов (ПДАС). Это дает возможность исследовать поведение мезофазных линейных полисилоксанов в ленгмюровских слоях, что невозможно сделать на поверхности воды. Изучение свойств пленок ПДПС на поверхности спиртов расширяет ряд исследованных полимеров в гомологическом ряду линейных ПДАС и позволяет сравнить свойства ПДМС, ПДЭС, ПДПС, выявить качественные и количественные закономерности образования моно- и полислоев.

Цель настоящей работы – исследование формирования мономолекулярных слоев из ПДПС на субфазе из этиленгликоля и его смесей с водой, их строения, механизма деформации, коллапса при сжатии и сравнение свойств с пленками из ПДМС и ПДЭС.

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

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образца использовали ПДПС с $M = 1.5 \times 10^5$. Для получения мономолекулярных пленок применяли растворы полимеров в хлороформе (фирма "Merck", чистота 99%) с концентрацией 1 мг/мл.

Изотермы поверхностного давления (π – А-изотерма) получали на установке для исследования монослоев и ЛБ-пленок МДТ-LB5 (НТ-МДТ, Зеленоград). Поверхностное давление измеряли методом Вильгельми на фильтровальной бумаге. Жидкой субфазой служил дважды перегнанный этиленгликоль и его смеси с бидистиллированной водой. Контрольные опыты показали, что примеси, имеющиеся в хлороформе, этиленгликоле и воде, незначительно влияют на результаты измерений. Раствор на поверхность субфазы наносили при помощи микрошприца объемом $5 \times 10^{-8} \text{ м}^3$. До начала опыта поверхность с монослоем вещества выдерживали в течение 10 мин для полного испарения растворителя и установления равновесия в системе. Размер рабочей ванны между двумя подвижными барьерами $3 \times 10^{-2} \text{ м}^2$. Возможная ошибка измерения поверхностного давления составляла 10^{-4} н/м .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [6, 7], что мономолекулярные пленки на поверхности воды из ряда линейных ПДАС образует лишь ПДМС, в то время как ПДПС такой способностью не обладает и на поверхности воды формируются толстые пленки. В то же время на поверхности этиленгликоля ПДПС формирует ленгмюровские пленки. Типичная π – А-изотерма для ПДПС на этиленгликоле показана на рис. 1а (кривая 3). Кривая сжатия пленки характеризуется одним скачком изменения поверхностного давления. Существует гистерезис между изотермами при расширении и сжатии, но в нескольких циклах изотерма полностью обратима. Это свидетельствует о том, что мономолекулярная пленка стабильна. На рис. 1а приведены для сравнения изотермы сжатия ПДМС, ПДЭС и ПДПС. Внешний вид изотерм ПДПС и ПДЭС похож, что свидетельствует об одинаковых движущих силах, приводящих к образованию монослоев. Так же видно, что поверхностное давление формирования плотного монослоя (в области плато) для ПДПС выше, чем для ПДЭС. Следовательно, пленка ПДПС более устойчивая, чем ПДЭС, и образуется с большим выигрышем поверхностной энергии. В таблице приведены данные о толщине и площади формирования монослоя для пленок ПДМС, ПДЭС, ПДПС в точке Б (рис. 1а). Видно,

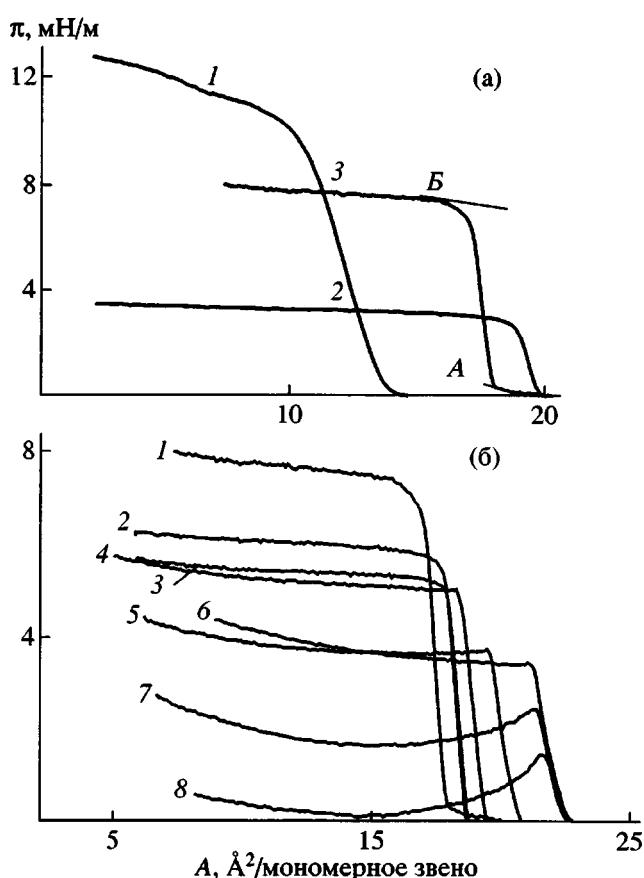


Рис. 1. Изотермы зависимости поверхностного давления π от удельной площади A , приходящейся на одно мономерное звено ПОС. а: субфаза – этиленгликоль; $T = 20^\circ\text{C}$; 1 – ПДМС, 2 – ПДЭС, 3 – ПДПС; б: ПДПС; $T = 20^\circ\text{C}$; субфаза – смесь этиленгликоля с водой, содержание воды 0 (1), 3.1 (2), 5.8 (3), 7.5 (4), 10.0 (5), 12.0 (6), 18.5 (7) и 24.0 мол. долей (8).

что действительно ПДПС, как и ПДЭС, образует монослой на этиленгликоле, вероятно, в вытянутой конформации цепи. ПДМС формирует более толстые пленки, чем мономолекулярные. Возможно, как отмечено в работе [5], молекулы ПДМС находятся в спиральной конформации на этиленгликоле. Разность в толщине пленок ПДМС

Толщина и площадь, занимаемая одним звеном ПДАС в плотном монослое (рис. 1, точка Б) на этиленгликоле

ПДАС	Толщина, Å	Площадь, \AA^2
ПДМС*	7	16.7
ПДМС	14	8.3
ПДЭС	9.2	18.2
ПДПС	13.6	15.9

* На воде.

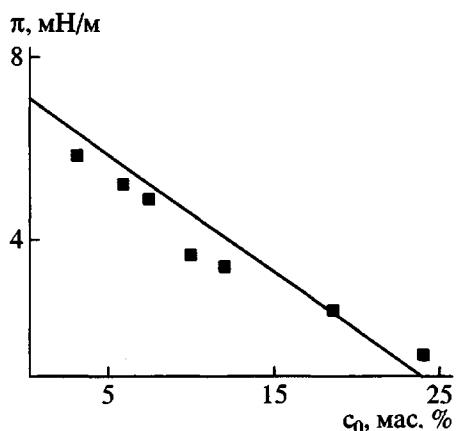


Рис. 2. Зависимость поверхностного давления π в вершине первой ступени от мольного содержания воды c_0 в этиленгликоле. $T = 20^\circ\text{C}$.

на воде, где молекулы выпрямлены, и ПДЭС, ПДПС на этиленгликоле составляет 2.2 \AA между ПДМС и ПДЭС, и 4.4 \AA между ПДЭС и ПДПС. Эти данные хорошо укладываются в существующие представления о формировании монослоев из ПДАС. Если принять, что все метильные группы в монослое ПДМС на воде обращены в сторону воздуха, а в ПДЭС и ПДПС один из алкильных радикалов связан с субфазой из этиленгликоля, а другой обращен в сторону воздуха, то размеру в 2.2 \AA будет соответствовать одна группа CH_3 . При дальнейшем сжатии монослоя поверхностное давление остается постоянным в широком интервале изменения площади на повторяющееся звено, причем отсутствует как вторая ступень, свойственная изотерме ПДМС, так и мультиплетные ступени, соответствующие образованию полислоев, характерные для мезофазных циклонинейных ПОС [4]. Коллапс монослоя ПДПС происходит при весьма больших степенях сжатия пленки.

Представляется целесообразным, исходя из представления о коэффициенте растекания, оценить энергию взаимодействия ПДПС с этиленгликолем при образовании плотного монослоя в области плато и сравнить эти результаты с ПДЭС и ПДМС.

Скачок давления на плато определяется выражением

$$\pi = \sigma_{\text{субфаза/воздух}} - \sigma_{\text{субфаза/полимер}} - \sigma_{\text{полимер/воздух}} \quad (1)$$

Поверхностное натяжение этиленгликоля равно 46 мН/м , величина поверхностного натяжения ПДПС на воздухе $\sim 28 \text{ мН/м}$ [8], воды 72 мН/м . Тогда с учетом измеренного поверхностного давления плато этиленгликоля 7.5 мН/м , межфазное взаимодействие этиленгликоля с ПДПС, оцененное

из выражения (1), составляет 18 мН/м . Это соответствует энергии взаимодействия ПДПС с этиленгликолем в точке B , равной 1.74 кДж/моль . Для ПДЭС энергия взаимодействия с этиленгликолем составляет 1.63 кДж/моль . Видно, что значения сопоставимы друг с другом и, вероятно, это свидетельствует о аналогичных силах действующих в системе при образовании пленок Ленгмюра. В то же время приведенные величины значительно меньше энергии образования водородных связей кислорода цепей ПДПС и ПДЭС с этиленгликолем. Итак, можно предположить, что причиной образования монослоев являются главным образом силы Ван-дер-Ваальса. Такое заключение согласуется с представлением о том, что цепь макромолекулы ПДПС обрамлена боковыми пропильными группами, препятствующими взаимодействию атомов кислорода основной цепи ПДПС с подложкой с образованием водородных связей. Как отмечено выше, именно это является причиной невозможности формирования монослоев ПДПС на поверхности воды.

Толщина пленки ПДПС в начале плато соответствует толщине монослоя, образованного из макромолекул в вытянутой конформации. В то же время отсутствие следующих ступеней, характерных для мезофазных полисилоксанов [4], вероятно, свидетельствует о том, что при данных условиях ПДПС не находится в мезоморфном состоянии. Если учесть, что в массе этот образец полимера мезоморфен, то отсутствие мезофазы в монослое, по-видимому, связано с влиянием подложки. На поверхности этиленгликоля макромолекулы ПДПС взаимодействуют с субфазой более интенсивно, чем между собой. Это приводит к нарушению мезоморфного порядка. Можно предположить, что в данных условиях ПДПС принимает равновесное состояние, близкое к статистическому клубку. Но отсутствие второй ступени, как в случае ПДМС, свидетельствует о том, что переход клубок-спираль для ПДПС невозможен.

Следующий шаг состоял в исследовании изотерм на поверхности смесей этиленгликоля с водой. На рис. 1б показаны изотермы поверхностного давления ПДПС на поверхности чистого этиленгликоля и его смесей с водой. С увеличением содержания воды в смеси с этиленгликолем в подложке уменьшается поверхностное давление формирования монослоя (кривые 1–8), и при некотором предельном значении содержания воды образование монослоев прекращается. Зависимость поверхностного давления от мольного содержания этиленгликоля в подложке (рис. 2) линейна и пересекает ось абсцисс при мольном соотношении компонентов 1 : 2. Это означает, что,

если на одну молекулу этиленгликоля приходится больше, чем две молекулы воды, то образование монослоев становится невозможным. Интересно отметить, что данное соотношение для ПДЭС составляет величину 1 : 1.

Увеличение содержания воды в субфазе приводит к изменению формы изотерм поверхностного давления. На изотермах (рис. 1б, кривые 6–8) появляется пик скачка давления, и форма плато искается. Чем больше содержание воды в субфазе, тем больше пик поверхностного давления. Также увеличивается площадь формирования монослоя и его толщина (рис. 3). Приведенные результаты показывают, что механизм формирования монослоев при повышении содержания воды изменяется. Увеличение площади можно объяснить исходя из представления о том, что только алкильные группы в ПДАС и этиленгликоле образуют связи Ван-дер-Ваальса, а появление воды приводит к отталкиванию от нее гидрофобных групп. Чем больше содержание воды, тем больше отталкивание. При мольном соотношении этиленгликоль : вода = 1 : 2 гидрофильно-гидрофобный баланс равен нулю, и образование монослоев прекращается. Увеличение площади обусловлено тем, что молекулы воды “расталкивают” цепи ПДПС. При этом площадь монослоя изменяется.

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующие заключения. Полидиалкилсилоxаны независимо от длины бокового радикала формируют термодинамические обратимые монослои на поверхности этиленгликоля. Главное отличие ПДМС от ПДЭС и ПДПС заключается в том, что два последних образуют слои толщиной, равной толщине макромолекулы, а ПДМС – равной удвоенной толщине макромолекулы. Это означает, что ПДПС и ПДЭС находятся на поверхности этиленгликоля в виде двумерных плоских клубков, а ПДМС, с большой долей вероятности – в спиральной конформации. Образование монослоев обусловлено ван-дер-ваальсовыми силами, а не водородными, характерными для ПДМС на воде. При добавлении воды в этиленгликоль происходит смещение гидрофобно-гидрофильного баланса и, в конечном итоге, ПДПС и ПДЭС перестают формировать ленгмюровские пленки, а ПДМС дает слои, характерные для чистой воды. Отсутствие мультиплетных ступеней на изотермах поверхностного давления ПДПС и ПДЭС, вероятнее всего, обусловлено большей энергией взаимодействия с подложкой, нежели межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к нарушению мезоморфно-

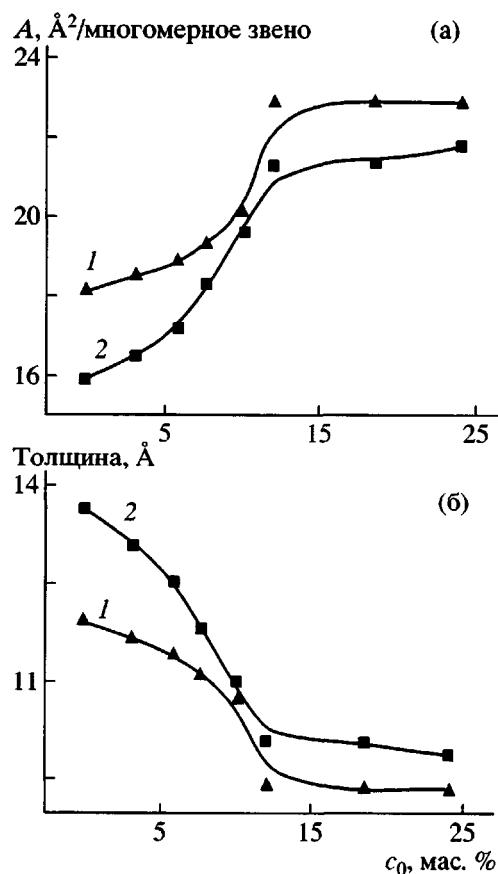


Рис. 3. Зависимость площади монослоя ПДПС (а) и толщины пленки ПДПС (б) мольного содержания воды c_0 в субфазе. 1 – начало, 2 – завершение формирования плотного монослоя.

го порядка в полимерах и образованию обычных статистических клубков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
2. Арсланов В.В. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 10. С. 963.
3. Godovsky Yu.K., Makarova N.N. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1994. V. 348. P. 45.
4. Белоусов С.И., Бузин А.И., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1687.
5. Белоусов С.И., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 54.
6. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // J. Polym. Sci. C. 1971. V. 34. № 3. P. 123.
7. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1532.
8. Алексеев П.Г., Скороходов И.И., Поварнин П.И. Свойства кремнийорганических жидкостей. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1997.

Langmuir Films Cast from Poly(dipropylsiloxane) on Water–Ethylene Glycol Subphases

S. I. Belousov, D. I. Korochkin, and Yu. K. Godovsky

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

Abstract—The behavior of monomolecular and thin films of poly(dipropylsiloxane) spread on the subphases of ethylene glycol and its mixtures with water was studied by measuring surface pressure as a function of specific surface area per repeating monomer unit. It was shown that poly(dipropylsiloxane) forms stable monolayers on ethylene glycol. The mechanism describing the formation of layers on the alcohol subphase was advanced. For a series of polymers, poly(dimethylsiloxane)–poly(diethylsiloxane)–poly(dipropylsiloxane), the structure and properties of monomolecular films were compared.