

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2004, том 46, № 9, с. 1461–1470

СИНТЕЗ,
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.2:547.1'128

СИНТЕЗ И ОРГАНИЗАЦИЯ МОНОСЛОЕВ ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМАКРОМОНЕРОВ¹

© 2004 г. А. И. Бузин*, Н. Г. Василенко*, Е. А. Черникова*,
А. Mourgan**, М. Moeller**, А. М. Музафаров*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Universität Ulm, Organische Chemie III
89069 Ulm, Germany

Поступила в редакцию 29.12.2003 г.
Принята в печать 14.04.2004 г.

Гидролитической поликонденсацией винилдихлорсилильных концевых групп полидиметилсилоксановых макромономеров синтезированы молекулярные щетки или полимакромономеры, обладающие латентной функциональной группой у каждого звена основной цепи. Показано, что проведением ряда полимераналогичных превращений по таким группам возможно получение амфи菲尔ных диметилсилоксановых полимакромономеров с гидрофилизованной основной цепью. Синтезированные гидроксилфункциональные полимакромономеры формируют устойчивые монослои на поверхности раздела вода– воздух, которые демонстрируют способность к последовательным переходам в состояния с различным уровнем организации. Диметилсилоксановая молекулярная щетка с гидрофилизованной основной цепью использована для эффективной модификации поверхности оксида кремния с формированием мономолекулярного несмыываемого гидрообного покрытия.

Полимакромономеры или молекулярные щетки являются одним из новых объектов химии высокомолекулярных соединений. В отличие от привитых полимеров строение таких соединений характеризуется наличием бокового ответвления у каждого звена основной цепи, что определяет плотность их структуры [1–5]. Высокая концентрация мономерных единиц в объеме полимера подобного строения приводит к тому, что полимакромономеры обладают свойствами макромолекул-частицы, т.е. имеют в растворе определенный геометрический размер и форму [6, 7]. Так как эти

параметры определяются величиной общей ММ и соотношением длины основной и боковых цепей молекулярной щетки, регулируемых в ходе синтеза, возможно целенаправленное формирование частиц различной формы, от сферических до стержнеобразных. Такие структуры являются перспективными моделями для изучения свойств сильноразветвленных полимеров.

В последние годы подобные объекты вызывают растущий интерес с точки зрения возможности создания самоорганизующихся надмолекулярных структур на их основе. Для эффективной самоорганизации помимо определенных геометрических параметров макромолекул-частиц важно наличие амфи菲尔ных свойств. Такие свойства создаются введением в структуру полимакромономера регулярно расположенных групп или блоков различной химической природы. Поведе-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32223 и 03-03-32665), комиссии РАН по работе с молодежью, а также программы НАТО (грант PST.CLG 975353).

E-mail: vasil@ispmt.ru (Василенко Наталия Георгиевна).

ние амфифильных молекулярных щеток отличается от линейных аналогов возможностью образования стабильных мономолекулярных мицелл в сравнении с мультимолекулярными в случае линейных амфифильных систем. Форма мономолекулярной мицеллы может быть различна (от обычной сферической до цилиндрической) при синтезе полимакромономера на основе амфи菲尔ного дублочного макромономера [8]. О свойствах таких систем известно, что амфифильные сильно разветвленные системы, например полиэтиленоксидные молекулярные щетки с по-листирольной основной цепью [9], полистирольные с основной полиэтилениминной цепью [10], более эффективны в качестве поверхностно-активных стабилизаторов дисперсий, чем линейные, благодаря их специфической топологии [11, 12]. Синтез и исследование свойств новых типов амфифильных сильноразветвленных полимеров позволит расширить область их возможного использования как с точки практического применения, так и в качестве модельных соединений.

Линейный ПДМС является хорошо изученным промышленным полимером, однако работы по синтезу и изучению свойств его сильноразветвленных аналогов практически отсутствуют. Ранее нами были синтезированы многолучевые ПДМС-звезды анионной полимеризацией органоцикlosилоксанов с использованием полифункциональных инициаторов [13]. Цель настоящей работы – получение поликонденсационных ПДМС-полимакромономеров с амфифильными свойствами с использованием высокой реакционной способности функциональных групп у атомов кремния и изучение их самоорганизации на поверхности раздела фаз. Такие соединения могут представлять значительный интерес как модификаторы поверхностей и как полимерные ПАВ различного назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Тетрагидрофuran и толуол для анионной полимеризации перегоняли над CaH_2 и переконденсировали на высоковакуумной установке над триалкиалюминием. Гексан, эфир и толуол для гидролитических процессов использовали без дополнительных

осушек. Гексаметилциклотрисилоксан “Aldrich” переконденсировали на высоковакуумной установке над раствором бутиллития.

Методы исследования

Спектры ЯМР ^1H измеряли на ЯМР-спектрометрах “Bruker WR-200” и “Bruker WR-250”, эталон тетраметилсилан.

ГПХ-измерения выполняли на колонках Waters μ -Styragel (размер пор $10^5, 10^4, 10^3, 10^6 \text{ \AA}$) и Silasorb 600, силицированный гексаметилдисилазаном (размер частиц 7.5 мкм), элюент толуол, детектор дифференциальный рефрактометр “Waters 410” или “RIDK 102”.

Фракционирование полимеров проводили на препаративной хроматографической системе, состоящей из насоса высокого давления Стайер (“Аквилон”, Россия), рефрактометрического детектора RIDK-102 и колонки фирмы “Phenomenex” (USA) $300 \times 21.5 \text{ mm}$ с сорбентом Phenogel 10^4 \AA с размером зерен 10 мкм. Контроль за процессом осуществляли с помощью программы Юнихром (Беларусь).

Синтез ПДМС-макромономеров и полимакромономеров

Синтез ПДМС-макромономеров осуществляли по методикам, описанным в работе [14].

Синтез ПДМС-полимакромономеров проводили гидролитической гетерофункциональной поликонденсацией в гомофазных условиях в присутствии акцептора HCl . Раствор стехиометрического количества воды в ТГФ медленно вводили в раствор макромономера $\text{Bu}-[\text{SiMe}_2\text{O}]_x-\text{SiMeCl}_2$ и двукратного количества пиридина в сухом толуоле. Реакционную смесь перемешивали 40 ч при комнатной температуре, затем продукт растворяли в гексане, фильтровали и высаживали этианолом. Фракционирование полимера проводили этианолом из 5%-ного раствора в гексане.

Синтез хлорсилильных производных ПДМС-полимакромономеров осуществляли силицированием винил-функционального ПДМС-полимакромономера 10-кратным избытком Me_2SiHCl в присутствии 0.001% платинового катализатора PC072 при комнатной температуре в течение

10 дней. Летучие продукты удаляли в вакууме. Все процедуры проводили в инертной атмосфере. Конверсию винильных групп определяли по данным спектроскопии ЯМР ^1H .

Синтез OH-функциональных ПДМС-полимакромономеров осуществляли гидролизом хлорпроизводных полимакромономеров. 3%-ный раствор полимера в гексане прикапывали к смеси гексана со льдом и стехиометрическим количеством амиака при интенсивном перемешивании. В ходе процесса контролировали нейтральную реакцию раствора. По окончании прикапывания смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч, отделяли органический слой и осушали его Na_2SO_4 . Анализ полученного полимерного продукта производили с использованием ГПХ и ИК-спектроскопии.

Исследование монослоев полимеров на поверхности воды

Изотермы поверхностного давления получали с помощью весов Ленгмюра LB-5 (НТ-МДТ, Россия). Поверхностное давление измеряли по методу Вильгельми. Скорость сжатия варьировали от 2.5 до 10 \AA^2 на одно диметилсилоксановое (ДМС) звено в минуту. Влияние скорости сжатия на изотерму поверхностного давления обнаружено не было. В качестве субстрата применяли дистиллированную воду, растворителем служил хлороформ. Раствор наносили на поверхность субфазы при помощи микрошприца. Типичная концентрация раствора составляла 1 мг/мл, типичный наносимый объем 20 мкл. Поверхностное давление определяли с точностью 0.1 мН/м. Изотермы поверхностного давления снимали в течение трех дней после проведения синтеза. Для оценки стабильности синтезированных соединений были также получены изотермы образцов, находившихся в растворе в течение двух месяцев.

Определение площадей, приходящихся на один макромономер в гидроксилсодержащих полимакромономерах при коллапсе, является сложной задачей. Точность величин ограничена точностью измерения M_n боковых лучей, которая составляет 5–10%. Кроме того, на точность измерения ММ влияет полидисперсность (хотя и не-

значительная) исследуемых макромономеров. В связи с этим приведенные величины надо рассматривать как полукаличественные.

Исследование слоев полимеров на кремнийоксидной поверхности. Приготовление образцов

Толстый слой винилфункционального полимакромономера на кремниевой поверхности получали нанесением раствора полимера на врачающуюся подложку. Толщину слоя регулировали концентрацией наносимого раствора и скоростью вращения. Во всех случаях образцы после нанесения прогревали при 120°C в вакууме в течение 30 мин для удаления следов растворителей.

Определение контактного угла

Поверхностную активность полученных образцов определяли измерением контактного угла капли воды, используя метод лежащей капли на системе G40 (Kruss GmbH). Каждый эксперимент повторяли трижды. Приведенные величины контактных углов являются усредненными из десяти измерений.

Эллипсометрия

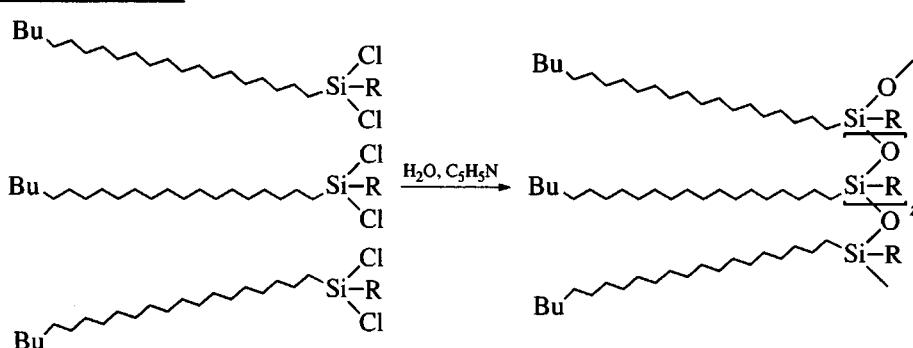
Толщину полученных покрытий измеряли спектральным эллипсометром (OMT GmbH) при азимутальном угле 15° в интервале длины волн 460–900 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что полимакромономеры (молекулярные щетки) получают путем ионной или свободнорадикальной полимеризации монофункционального макромономера [15, 16], или связыванием монофункциональных макромономеров линейной полифункциональной матрицей [17]. Все эти методы обладают как достоинствами, так и недостатками – при полимеризации макромономеров гарантирована регулярность расположения боковых цепей у каждого звена основной цепи, однако проблематично получение высоких ММ. В случае исходной полифункциональной основной цепи ее ММ может быть сколь

угодно большой, а полидисперсность очень низкой, однако плотность прививки боковых цепей может быть недостаточна и плохо контролируема. Нами в предыдущей работе [14] был пред-

ложен способ получения полимакромономеров гидролитической поликонденсацией макромономеров с концевой органодихлорсилильной группой



Было показано, что при соблюдении условий гомофазности и неравновесности процесса возможно образование мономодальных молекулярных щеток с силоксановой основной цепью. Достижение высоких ММ представляет проблему, как и в случае полимеризации макромономеров, поскольку концентрация функциональных групп в реакционной массе крайне низка, однако увеличение времени реакции позволило получить достаточно высокомолекулярные фракции с M до 5×10^5 . Достоинством поликонденсационного подхода помимо простоты синтеза исходных соединений является возможность получения полимакромономеров с функциональными группами у каждого звена основной цепи при использовании макромономеров с терминалной винилдихлорсилильной группой. Последующими полимераналогичными превращениями винильных групп у атомов кремния основной цепи возможна как ее гидрофилизация, так и введение различных блоков и групп несилоксановой природы. Нужно отметить, что такие структуры получены впервые; при достаточно большом многообразии синтезированных молекулярных щеток данных о полимакромономерах с функционализированной основной цепью в литературе нет.

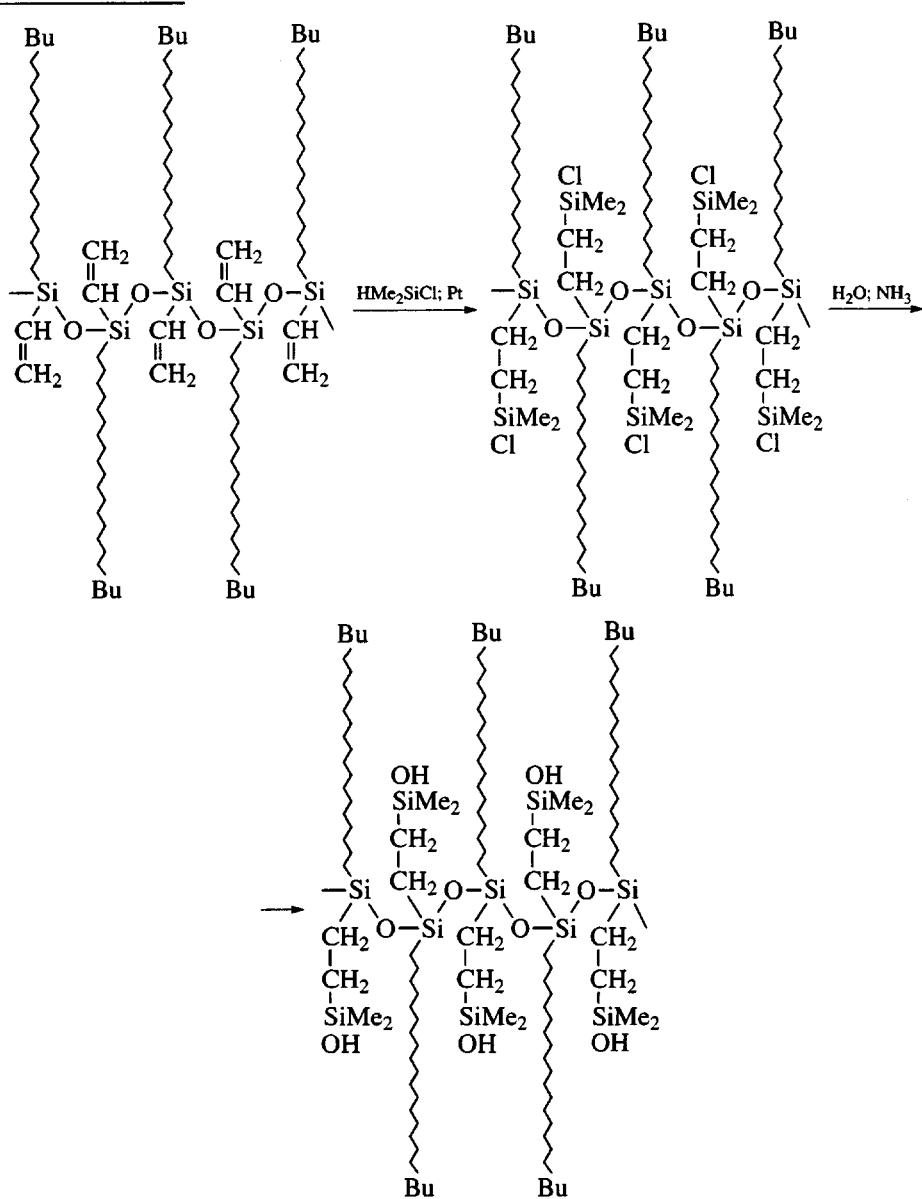
Исходные макромономеры с дихлорсилильной терминалной группой были синтезированы

классической анионной полимеризацией гексаметилциклотрисилоксана бутиллитием с обрывом цепи винилтрихлорсиланом. Изменение соотношения мономер : инициатор позволяло регулировать длину макромономера и в свою очередь геометрические параметры полимакромономеров, полученных на их основе – от звездообразных (при короткой основной цепи и длинных боковых), до червеобразных (при обратном соотношении длины основной и боковых цепей). Представленные в работе [11] результаты изучения поведения синтезированных полимакромономеров в растворе в сравнении с линейными аналогами подтверждают наличие достаточно плотной структуры и определенной геометрической формы таких макромолекул-частиц.

Наличие латентных функциональных групп у каждого звена основной цепи полимакромономера является наиболее интересным свойством данной системы. Реакцией гидросилирирования винильных групп у атомов кремния диметилхлорсиланом были получены хлорсилильные производные ПДМС-щеток. Во всех случаях реакцию проводили до достижения 100%-ной конверсии винильных групп, контролируя процесс с использованием спектроскопии ЯМР ^1H . Высокая реакционноспособность связи Si–Cl и ее чувствительность к следам влаги, с одной стороны, затрудняет исследование и использование таких соединений и, с

другой стороны, делает их чрезвычайно перспективными для дальнейших преобразований. Гидролиз хлорсилильных производных в условиях, препятствующих конденсационному процессу,

т.е. при пониженной температуре и в нейтральной среде, позволил получить гидроксилфункциональные производные ПДМС-полимакромономеров:



Такой процесс приводил к образованию достаточно стабильных в среде органических растворителей структур, сочетающих гидрофобные силоксановые лучи и гидрофилизованную основную цепь. Суммарная концентрация гидроксильных групп в структуре полимера невелика, от 0.17 до 0.80% при ММ боковой цепи от 10000 до 2000, однако, как показывают результаты исследования свойств полученных полимеров, гидроксильные

группы оказывают определяющее влияние на поведение полимакромономеров на границах раздела фаз.

Поверхностные свойства ПДМС-полимакромономеров с функциональными группами на поверхности раздела фаз вода–воздух изучали на образцах с различной длиной боковых лучей и одинаковой длиной основной цепи (таблица), т.е.

Параметры функциональных ПДМС-полимакромономеров

Образец	$M_n \times 10^3$	M_w/M_n	x^*	R	$M_n \times 10^3$	z^*
	исходный макромономер				полимакромономер	
ПДМС-Vi-2000	2	1.15	27	$\text{CH}=\text{CH}_2$	~10	~5
ПДМС-OH-2000	2	1.15	27	$(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	~10	~5
ПДМС-OH-10000	10	1.11	135	$(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	~50	~5

* Степень полимеризации исходного макромономера (x) и полимакромономера (z).

с различным гидрофильно-гидрофобным балансом, так как на одинаковую длину основной цепи приходится одинаковое количество полярных гидроксильных групп, а различная длина боковых лучей определяет величину гидрофобной части амфи菲尔ной макромолекулы.

Рассматриваемые полимеры представляют собой уникальный материал для исследования

монослоев на поверхности воды, поскольку как ДМС-звенья макромономеров, так и гидроксильные группы основной цепи могут взаимодействовать с водной субфазой. Это приводит к проявлению особенностей изотерм поверхностного давления, характерных для монослоев низкомолекулярных веществ и для полимерных монослоев. Для низкомолекулярных веществ характерно образование монослоев, толщина которых пропорциональна размеру молекулы. Монослои полимеров обычно образованы макромолекулами, у которых мономерное звено обладает амфи菲尔ной природой, и толщина монослоев пропорциональна поперечному сечению цепи. Таким образом, у рассматриваемых полимеров форма изотермы, структура и свойства монослоев будут определяться балансом между взаимодействиями гидроксильных групп на основной цепи и ДМС-звеньев боковых лучей с водной субфазой и будут зависеть от таких параметров, как длина бокового луча (исходного макромономера) и количество групп OH на основной цепи.

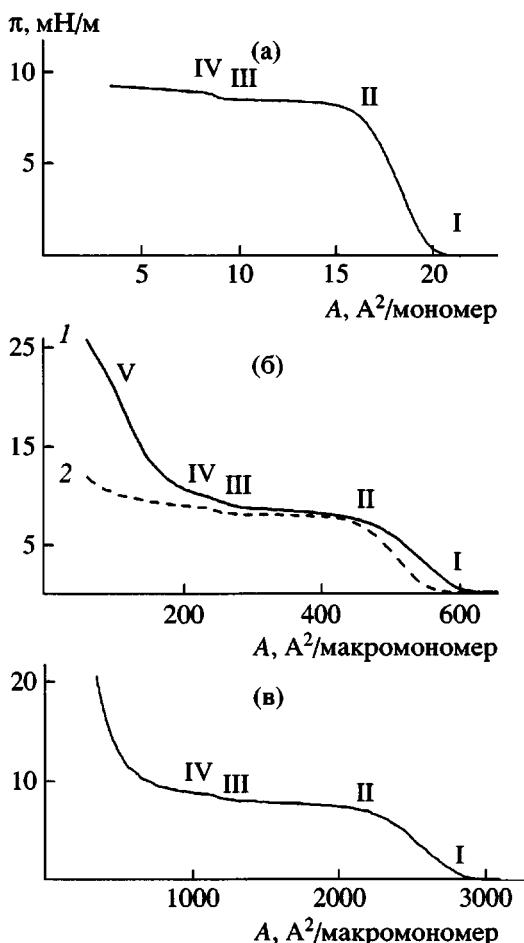


Рис. 1. Изотермы поверхностного давления линейного ПДМС (а), образцов ПДМС-OH-2000 (1), ПДМС-Vi-2000 (2) (б) и ПДМС-OH-10000 (3). $T = 16^\circ\text{C}$.

На рис. 1б приведены изотермы поверхностного давления образцов ПДМС-Vi-2000 и ПДМС-OH-2000. Начало первого подъема поверхностного давления (точка I) наблюдается у обоих образцов в области $550-600 \text{ Å}^2$ на макромономерное звено. Макромономер состоит из 27 ДМС-звеньев плюс соответствующая часть основной цепи с группой Si-OH. Однако определить площадь, занимаемую на поверхности воды частью макромономера, составляющей основную цепь, отдельно от ДМС-луча не представляется возможным, поэтому приближенно можно полагать, что винильный макромономер состоит из 28 ДМС-звеньев, а гидроксильный – из 29. В любом случае ошибка в оценке площадей, привносимая данным допущением, не должна превышать 5%. Таким образом, в боковом луче площадь на ДМС-звено составляет $\sim 20 \text{ Å}^2$, что является типичным значением для

площади на мономерное звено в монослое линейного ПДМС (рис. 1а). Это свидетельствует о том, что в монослое исследуемых полимеров независимо от наличия гидроксильных групп в основной цепи боковые лучи лежат на поверхности воды точно таким же образом, как и в линейном ПДМС, а именно, атомы кислорода боковых лучей находятся в контакте с водой, а метильные группы ориентированы в сторону воздушной фазы. У образца OH-10000 (рис. 1в) первый подъем давления наблюдается при площади 2800 \AA^2 на макромономер. Аналогичным образом, полагая, что его макромономер состоит из 137 ДМС-звеньев, мы получаем такую же площадь на одно ДМС-звено в монослое (20 \AA^2), что и в случае остальных образцов.

Монослой линейного ПДМС состоит из двухмерных клубков на поверхности воды. Клубки упакованы неплотно, и при их деформации происходит уплотнение слоя за счет заполнения свободного пространства, что сопровождается характерным S-образным характером подъема давления на изотерме. Изотермы всех исследованных образцов имеют аналогичную форму первой ступени поверхностного давления. Однако наличие основной цепи понижает плотность упаковки боковых лучей, что приводит к увеличению сжимаемости монослоя по сравнению с линейным ПДМС. Это выражается в расширении области I-II.

При дальнейшем сжатии монослоя в области II-IV изотермы всех образцов в пересчете на одно ДМС-звено бокового луча практически полностью повторяют изотерму линейного ПДМС; это позволяет предположить аналогичный механизм сжатия. В области I-II формируется плотный монослой, и начинается отрыв части атомов кислорода в боковых ДМС-лучах от поверхности воды. В области II-III на изотерме наблюдается плато поверхностного давления при $8-8.5 \text{ мН/м}$, что также хорошо соответствует давлению первого плато на изотерме линейного ПДМС (8.5 мН/м). В конце плато в области 8.5 \AA^2 на ДМС-звено у всех образцов наблюдается небольшая вторая ступень поверхностного давления (область III-IV) высотой в $0.5-1 \text{ мН/м}$. Ленгмюровские монослои линейного ПДМС исследовали в большом количестве работ в течение последних 50 лет [18, 19], но до настоящего времени не существует единого мнения о природе второй ступени поверхностного давления. Согласно классической точке зрения

[20, 21], в области первого плато у ПДМС происходит конформационный переход клубок-спираль. Итак, в конце первого плато (точка III) вся поверхность оказывается заполненной макромолекулами ПДМС в спирализованной конформации, и в области второй ступени поверхностного давления начинается отрыв спиралей от поверхности воды. Однако в более поздних исследованиях [22] были получены данные, которые ставят под сомнение возможность осуществления такого механизма и позволяют предположить возможность формирования бислоя ПДМС. Результаты исследования изотерм поверхностного давления щеток с боковыми ДМС-лучами, полученные в настоящей работе, не дают уточнить природу второй ступени поверхностного давления. Но совершенно очевидно, что она связана с реорганизацией боковых лучей щетки и не затрагивает ее основную цепь.

У обоих образцов с гидроксильными группами на основной цепи по сравнению с линейным ПДМС и образцом ПДМС-Vi-2000 в области плато II-III наблюдается некоторый рост давления. Подобное поведение характерно также для ПДМС-олигомеров с гидрофильными концевыми группами [23], причем с уменьшением длины цепи прирост давления в области II-III увеличивался. Это можно рассматривать как подтверждение возможности формирования спиралей в области II-III, так как звенья, расположенные поблизости от гидрофильных групп, сильно связанных с поверхностью воды, могут обладать меньшей подвижностью и требовать приложения более значительного давления чтобы оторваться от воды и стать частью спирали.

При последующем сжатии образца ПДМС-Vi-2000 после точки IV происходит постепенный переход в неупорядоченное состояние, который в отличие от линейного ПДМС сопровождается подъемом поверхностного давления. Это может быть связано с наличием основной цепи, химически связывающей ДМС-лучи и понижающей подвижность системы в целом.

Наиболее интересное поведение в этой области наблюдается у образца ПДМС-OH-2000. При его дальнейшем сжатии после точки IV имеется значительный подъем давления с характерным изломом в точке V при площади 93 \AA^2 на макромономерное звено и давлении 21 мН/м . В интер-

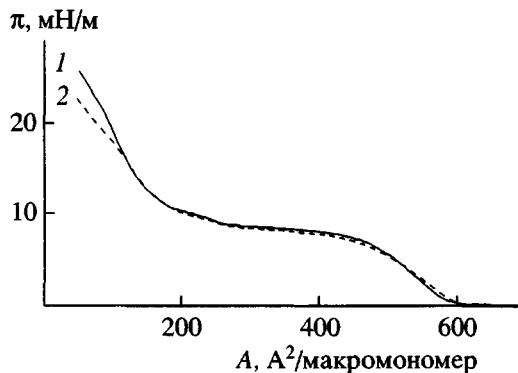


Рис. 2. Изотермы поверхностного давления образца ПДМС-ОН-2000, полученные в течение трех дней после синтеза (1) и после двух месяцев пребывания в растворе (2).

вале IV–V происходит отрыв ДМС-лучей от поверхности воды. В то же время основная цепь остается связанный с водой за счет взаимодействия сильногидрофильных групп OH с поверхностью воды. В точке V начинается отрыв групп OH от поверхности воды и переход поверхностного слоя в неупорядоченное состояние, т.е. происходит коллапс. В случае образца ПДМС-ОН-10000, имеющего боковые лучи существенно большей длины, подъем давления при сжатии после точки IV начинается существенно позже, чем у образца ПДМС-ОН-2000. Несмотря на то, что излом V на изотерме не наблюдается, значительный подъем давления позволяет предположить, что гидроксильные группы на основной цепи также остаются закрепленными на поверхности воды.

В работе [24] в результате анализа данных рентгеноструктурного анализа кристаллического ПДМС была предположена возможность образования спирали 6/1 с шестью атомами основной цепи на ячейку. Для такой спирали расчетная площадь сечения составляет 96 Å^2 . Несколько позже [25] было предположено, что более растянутая спираль с сечением в 72 Å^2 лучше описывает данные, полученные в работе [24].

Наблюдаемые площади на мономерное звено в точке коллапса для образца ПДМС-ОН-2000 (93 Å^2) позволяют предположить возможность организации ДМС-лучей в вертикально расположенные спирали. Некоторые отклонения от идеальной модели могут происходить вследствие структурных нерегулярностей, которые будут существовать в точке коллапса и не допускать вы-

страивание в идеальную спираль. В случае образца ПДМС-ОН-10000 количество нарушений структурной упаковки увеличивается до такой степени, что четкий коллапс не наблюдается.

Поверхностное давление в точке коллапса пропорционально числу гидроксильных групп, приходящихся на единицу поверхности. Так, изотерма образца ПДМС-ОН-2000, который два месяца хранили в виде раствора, полностью воспроизводит изотерму, полученную непосредственно после синтеза (рис. 2), но давление коллапса снижается с 21 до 16 мН/м. Это соответствует потере ~25% гидроксильных групп за счет самопроизвольной конденсации. Несмотря на это, оставшихся 75% групп OH достаточно для того, чтобы удерживать вертикальные спирали на поверхности воды, хотя вследствие уменьшения концентрации гидроксильных групп коллапс начинается при меньшем давлении, что приводит и к большей площади на макромономер в точке коллапса (120 Å^2 на макромономер).

Полученные нами площадь и давление коллапса образца ПДМС-ОН-2000 находятся в хорошем соответствии с результатами работы [23] для ДМС-олигомеров с сильногидрофильными концевыми группами. В этих системах также было обнаружено образование вертикальных спиралей на поверхности воды в области перед коллапсом. В частности, для линейного олигомера с $M_n = 2 \times 10^3$ коллапс происходил при давлении 25 мН м^{-1} и площади 80 Å^2 на молекулу. Вследствие отсутствия основной цепи в данных линейных олигомерах удается достичь более плотной упаковки спиралей, что приводит к повышению наблюдаемого давления и понижению площади коллапса.

Структурообразующий фактор гидрофилизованной основной цепи ПДМС-полимакромономера ярко проявился в экспериментах по нанесению различных ПДМС-щеток на активированную в плазме поверхность кремниевой пластины, которая на воздухе, как известно, покрыта слоем оксида кремния и является гидрофильной. Гидрофильно-гидрофобные свойства образующейся поверхности определяли по величине контактного угла капли воды на ней, толщину слоя – методом эллипсометрии. Слой неполярного полимакромономера ПДМС-Vi-2000 с винилфункциональной основной цепью, нанесенный из раствора в толуоле, демонстрирует образование

обычной для ПДМС гидрофобной поверхности с контактным углом $\theta_{H_2O} = 98^\circ$ и полностью смыывается с поверхности органическим растворителем. Иными словами, в этом случае, как и следовало ожидать, картина полностью аналогична поведению обычного линейного ПДМС на поверхности ($\theta_{H_2O} = 90^\circ$).

Картина меняется при нанесении на кремниевую поверхность ПДМС-щеток с полярной гидроксифункциональной основной целью. Толстые слои (40 нм) полимеров ПДМС-ОН-2000 и ПДМС-ОН-10000 образуют гидрофильные поверхности с контактными углами $\theta_{H_2O} = 33^\circ$ и 68° . Промывание полученных покрытий органическим растворителем, например горячим гексаном, приводило к растворению толстого слоя полимера. На кремниевой поверхности оставался несмываемый гидрофобный слой с контактными углами $\theta_{H_2O} = 103^\circ$ в случае ПДМС-ОН-2000 и $\theta_{H_2O} = 107^\circ$ в случае ПДМС-ОН-10000. Эти величины очень близки к величине контактного угла для толстого слоя линейного ПДМС. Полученные результаты, а именно, гидрофильная поверхность толстого слоя гидроксилсодержащего полимакромономера и гидрофобная – его же несмываемого мономолекулярного слоя, могут быть объяснены образованием в толстом слое ПДМС-полимакромономера наружного слоя, обогащенного группами Si-OH и соответственно гидрофильного (рис. 3а). После промывания растворителем на поверхности остается слой ПДМС-полимакромономера, в котором основная цепь прочно зафиксирована на гидрофильной подложке посредством гидрофильных групп OH, а боковые ПДМС-лучи образуют гидрофобную поверхность (рис. 3б).

Толщина остаточного слоя, определенная методом эллипсометрии, подтверждает образование мономолекулярной пленки. Она уменьшается с уменьшением длины боковой цепи и составляет 1.13 нм для ПДМС-ОН-2000 и 2.85 нм для ПДМС-ОН-10000. Для сравнения можно привести величины радиусов инерции статистических клубков ПДМС-лучей длиной 2000 и 10000 – $R_g = 1.3$ и 3.0 нм ($R_g = A(N/6)^{1/2}$, где A – длина сегмента Куна и N – число сегментов в цепи; для линейного ПДМС $A = 1.4$ нм, и один сегмент Куна содержит 4.9 мономерных остатков [26]). Эти данные показывают, что толщина полученного



Рис. 3. Модель структуры тонких пленок гидроксилсодержащих ПДМС-щеток на поверхности оксида кремния: а – структура с гидрофильной поверхностью в слое толщиной 40 нм; б – монослой с гидрофобной поверхностью, образовавшийся после смывания избытка полимера растворителем или водой.

слоя сопоставима с невозмущенными размерами полимерного клубка линейной молекулы ПДМС длиной, соответствующей боковому лучу полимакромономера.

Подтверждение образования предложенной выше структуры с гидроксильными группами на поверхности в толстом слое ПДМС-ОН-полимакромономеров было получено при промывании образцов водой. Слои гидрофобных ПДМС, не содержащих сильнополярных групп, как линейных, так и щеткообразных ПДМС-Vi-2000 и ПДМС-Vi-10000, не уносятся водой с поверхности. В отличие от них промывание водой толстого слоя ПДМС-ОН-полимакромономеров приводило к удалению покрытия, вплоть до получения гидрофобного привитого слоя. Подобное вымывание силоксанового полимера водой может быть объяснено взаимодействием сильногидрофильной основной цепи с поверхностью воды и унесением полимерного слоя на поверхности водяной капли.

Таким образом, ПДМС-полимакромономеры, содержащие функциональные группы у каждого атома кремния основной цепи молекулярной щетки, можно получить гидролитической поликонденсацией органодихлорсилильных концевых групп соответствующих макромономеров. Функционализация основной цепи ПДМС-полимакромономеров является эффективным методом модификации свойств сложного макромолекулярного образования. Использованные синтетические подходы нуждаются в дальнейшем совершенствовании, тем не менее приведенные результаты свидетельствуют о перспективности предложенного направления молекулярного конструирования

полимакромонеров с функциональной основой цепью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y., Shimada S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 25. P. 5201.
2. Tsukahara Y., Kohjiya S., Tsutsumi K., Okamoto Y. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 10. P. 1662.
3. Wintermantel M., Gerle M., Fischer K., Schmidt M., Wataoka I., Urakawa H., Kajiwara K., Tsukahara Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 978.
4. Ruokolainen J., Torkkeli M., Serimaa R., Vahvaselka S., Saariaho M., ten Brinke G. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 21. P. 6621.
5. Beers K.L., Gaynor S.G., Matyjaszewski K., Sheiko S.S., Möller M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 26. P. 9413.
6. Sheiko S.S., Gerle M., Fischer K., Schmidt M., Möller M. // Langmuir. 1997. V. 13. № 20. P. 5368.
7. Gerle M., Fischer K., Schmidt M., Roos S., Müller A.H.E., Sheiko S.S., Prokhorova S.A., Möller M. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 8. P. 2629.
8. Djalali R., Hugenberg N., Fischer K., Schmidt M. // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 8. P. 444.
9. Ito K., Tomi Y., Kawaguchi S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1534.
10. Rutger D., Sogah Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7050.
11. Guyot A., Tauer K. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 111. P. 43.
12. Heroguez V., Gnanou Y., Fontanille M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 1. P. 17.
13. Vasilenko N.G., Rebrov E.A., Muzaferov A.M., Eßwein B., Striegel B., Moeller M. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 5. P. 889.
14. Черникова Е.А., Василенко Н.Г., Мякушев В.Д., Музаферов А.М. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 682.
15. Ederle Y., Isel F., Grutke S., Lutz P. // J. Macromol. Symp. 1998. V. 132. P. 197.
16. Tsukahara Y., Mizuno K., Segawa A., Yamashita Y. // Macromolecules 1989. V. 22. № 4. P. 1546.
17. Roovers J., Toporowski P., Martin J. // Macromolecules. 1989. P. 22. № 4. P. 1897.
18. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
19. Белоусов С.И., Бузин А.И., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 10. С. 1687.
20. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // J. Polym. Sci. C. 1971. V. 34. P. 123.
21. Fox H.W., Taylor P.W., Zisman W.A. // Ind. Eng Chem. 1947. V. 39. № 11. P. 1401.
22. Granick S., Clarsen S.J., Formoy T.R., Semlyen J.A. // Polymer. 1985. V. 26. № 6. P. 925.
23. Lenk T.J., Lee D.H.T., Koberstein J.T. // Langmuir. 1994. V. 10. № 6. P. 1857.
24. Damaschun V.G. // Kolloid Z. 1962. V. 180. P. 65.
25. Flory P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Wiley, 1969. Ch. V.
26. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.

Synthesis and Monolayer Organization of Dimethylsiloxane Polymacromonomers

A. I. Buzin*, N. G. Vasilenko*, E. A. Chernikova*, A. Mourran,
M. Moeller**, and A. M. Muzaferov***

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

**Universität Ulm, Organische Chemie III,
89069 Ulm, Germany

Abstract—Molecular brushes or polymacromonomers carrying a latent functional group at each backbone repeat unit were synthesized by the hydrolytic polycondensation of vinylidichlorosilyl end groups of polydimethylsiloxane macromonomers. It was shown that a series of polymer-analogous transformations involving these groups allows synthesis of amphiphilic dimethylsiloxane polymacromonomers with a hydrophilized backbone. The resulting hydroxyl-terminated polymacromonomers form stable monolayers at the water–air interface that demonstrate the ability to undergo sequential transitions to states with different organization levels. A dimethylsiloxane molecular brush with the hydrophilized backbone was used for the effective modification of the silica surface and production of a monomolecular indelible hydrophobic coating.