

УДК 541.64:547.1'128

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА ИЗ ПОЛИДИАЛКИЛСИЛОКСАНОВ НА ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ СУБФАЗАХ¹

© 2002 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 16.01.2001г.
Принята в печать 28.02.2001г.

Методом измерения зависимости поверхностного давления от удельной площади, приходящейся на одномономерное звено полимера, исследовано поведение мономолекулярных и тонких пленок из полидиметилсилоксана и полидиэтилсилоксана, образованных на субфазе этиленгликоля и его смесей с водой. Обнаружено, что полидиметилсилоксан формирует монослой на чистом этиленгликоле толщиной, равной удвоенной толщине молекулы, находящейся в плоской конформации. На изотерме поверхностного давления наблюдается вторая ступень, соответствующая образованию слоя, четырехкратного толщине монослоя. На смесевых подложках этиленгликоля с водой пленки имеют промежуточные характеристики между пленками на чистой воде и чистом этиленгликоле. Полидиэтилсилоксан образует устойчивые монослои на этиленгликоле. Предложен механизм формирования слоев, образованных на спиртовой субфазе.

ВВЕДЕНИЕ

¹Подходы к получению пленок Ленгмюра из низкомолекулярных веществ, например жирных кислот, хорошо и давно известны [1]. В случае полимеров круг объектов, способных к формированию монослоев, сильно ограничен. Это обусловлено тем, что для получения пленок молекула вещества должна обладать дифильностью. При таком условии происходит взаимодействие амфифильных групп с поверхностью жидкости с уменьшением свободной энергии системы. При использовании воды в качестве жидкой среды молекулы вещества должны обладать гидрофильной и гидрофобной частями. Получить такую структуру для длинной полимерной цепочки, в которой мономерное звено обладает дифильными свойствами, весьма сложно. Кроме этого, макромолекула должна обладать достаточной конформационной подвижностью, чтобы гидрофильные и гидрофобные группы могли развернуться к поверхности воды и воздуха соответственно.

Одним из наиболее известных полимеров, формирующих на воде монослой, является ПДМС [2–6]. Это связано с тем, что кислородный мостик, расположенный между кремниевыми атомами, способен к специфическому (водородная связь) и неспецифическому (ван-дер-ваальсовы силы) взаимодействию с водой, а группы CH_3 при этом развернуты по направлению к воздуху. Линейные полисилоксаны с более длинной боковой алкильной цепью, чем метильная, из-за конформационной заторможенности не способны к формированию монослоев на воде [7]. Сжатие ПДМС-монослоя сопровождается конформационным переходом плоских двухмерных клубков в спиралевидную структуру, расположенную в плоскости поверхности воды. Этот процесс полностью обратим, хотя принято считать, что увеличение толщины слоя сверх мономолекулярного является коллапсом системы и переходом ее в трехмерное измерение.

Недавно было обнаружено, что сжатие ленгмюровского монослоя из мезофазных циклолинейных полиорганосилоксанов на воде сопровождается их самоорганизацией в полислои [8–10]. Этот переход характеризуется дискретным характером и в зависимости от приложенного давления формируются структуры толщиной, кратной толщине монослоя. Процесс образования полислоев в цикле растяжения–сжатия является обратимым. Показано, что не-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32173) и фонда INTAS (грант 98-03-33376).

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

обходимое условие самоорганизации – нахождение полимера в мезофазном состоянии, причем температура его изотропизации должна превышать температуру эксперимента на $\sim 100^\circ\text{C}$. Предложена модель организации в полислои, которая связана с перестроением гексагональной упаковки колончатой мезофазы макромолекул полисилоксанов от слоя к слою. Роль мезофазы заключается в стабилизации доменной структуры с параллельной упаковкой сегментов макромолекул. Мезоморфная фаза способна к упорядоченному вязкопластичному течению. Силовое поле субфазы (воды) и межцепное взаимодействие фиксируют полислоевую структуру и определяют равновесное термодинамическое состояние системы. Абсолютное значение скачка давления при образовании нового слоя складывается из термодинамической и динамической составляющих, т.е. зависит от скорости деформации (течения) монослоя.

Таким образом, для полимеров, в отличие от низкомолекулярных веществ, для которых наиболее характерен неорганизованный коллапс, можно выделить еще два механизма перехода в трехмерное состояние. Первый – организационно-конформационный, характеризующийся конформационным переходом плоский клубок–спираль с образованием плотно упакованного слоя из спиральных макромолекул (толщиной, кратной удвоенной толщине монослоя); он присущ для аморфных гибкоцепных полимеров. Второй механизм – самоорганизованный, который характеризуется образованием упорядоченных полимолекулярных слоев; его часто рассматривают как обратимый равновесный фазовый переход, и он характерен для полимеров с мезофазой колончатого типа.

Изложенное выше справедливо для пленок, образованных на поверхности воды. Замена воды в качестве субфазы на многоатомные спирты (глицерин, этиленгликоль), в которых содержатся кроме гидроксильных групп неполярные алкильные группы, приводит к изменению баланса сил, способствующих образованию монослоев из полисилоксанов. Использование спиртов и их смесей с водой в качестве субфазы, может позволить определить роль специфических (водородных) и неспецифических (ван-дер-ваальсовых) сил в механизме формирования моно- и полислоев из полиорганосилоксанов. Появление на поверхности субфазы алкильных групп от спиртов позволяет предположить, что линейные полидиалкилсилоксаны, содержащие более длинный радикал, чем метильный, смогут также сформировать монослои. Это даст возможность исследовать поведение мезофазных

линейных полисилоксанов в ленгмюровских слоях, что невозможно сделать на поверхности воды.

Цель настоящей работы – исследование формирования мономолекулярных слоев из линейных полисилоксанов ПДМС и полидиэтилсилоксана (ПДЭС) на субфазе из многоатомных спиртов и их смесей с водой, изучение строения, механизма деформации и коллапса слоев при сжатии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах двух линейных полисилоксанов: ПДМС с $M = 3 \times 10^4$ и ПДЭС с $M = 1.5 \times 10^5$. Для получения мономолекулярных пленок использовали растворы полимеров в хлороформе (фирма “Merck” № 13355, чистота 99%) с концентрацией 1 мг/мл.

Изотермы поверхностного давления (π -А-изотерма) получали на установке для исследования монослоев и ЛБ-пленок MDT-LB5 (НТ-МДТ, Зеленоград). Поверхностное давление измеряли методом Вильгельми на фильтровальной бумаге. В качестве жидкой субфазы применяли этиленгликоль и его смеси с бидистиллированной водой, дополнительно очищенной на установке “Milliroge”. Контрольные опыты показали, что имеющиеся в хлороформе, этиленгликоле и в воде примеси 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 . В большинстве экспериментов использовали скорость сжатия и расширения, равную $5 \times 10^{-4} \text{ м/с}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [7], что мономолекулярные пленки на поверхности воды способны образовывать лишь ПДМС (независимо от ММ), в то время как ПДЭС такой способностью не обладает, и на поверхности воды формируются толстые пленки. В настоящей работе впервые было экспериментально установлено, что на поверхности многоатомных спиртов оба исследованных полисилоксана способны к формированию ленгмюровских пленок. Типичная π -А-изотерма для ПДМС на этиленгликоле (ЭГ) приведена на рис. 1. Кривая сжатия пленки характеризуется двумя плавными ступенями изменения поверхностного давления. Первое повышение давления (точка А) происходит при удельной площади,

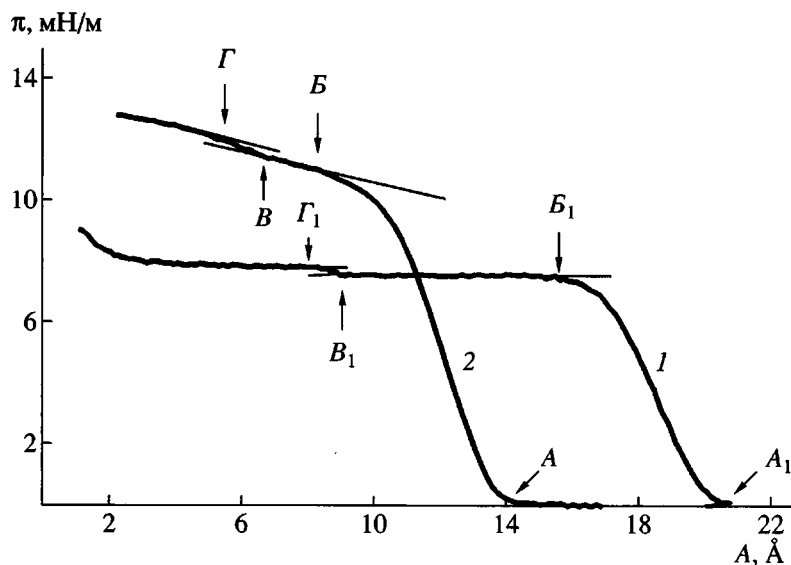


Рис. 1. Изотермы зависимости поверхностного давления π от удельной площади A , приходящейся на одно мономерное звено ПДМС. Субфазы: 1 – этиленгликоль, 2 – вода. $T = 20^\circ\text{C}$. Пояснение в тексте.

приходящейся на одну связь Si–O при 12.7 \AA^2 , и плавно переходит в плато при 8.2 \AA^2 (точка B). Толщина пленки, вычисленная из предположения, что плотность полимера в слое составляет 1 г/см^3 , равна 9.7 (точка A) и 21.0 \AA (точка B). Вторая ступень начинается при 5.8 \AA^2 и переходит в плато при 4.9 \AA^2 . Толщина пленки в точках B и Γ соответственно равна 21.03 и 25.06 \AA . Величина скачка давления первой ступени при 20°C составляет 10.8 мН/м и второй ступени – 0.3 мН/м . Расширение сжатой пленки в область больших значений площади сопровождается полной обратимостью π -A-изотермы независимо от степени сжатия. Оба перехода при этом воспроизводятся с небольшим гистерезисом. Для сравнения на рис. 1 (кривая 2) приведена полученная при одинаковых условиях на воде изотерма ПДМС. Площадь пленки (\AA^2) и толщина (\AA) составляют для подобных переходов следующие значения: $20, 26$ и 6.06 ; 16.84 и 7.3 ; 9.13 и 13.45 ; 8.6 и 14.03 соответственно для точек A_1, B_1, Γ_1 . Из этих данных видно, что структура монослоя ПДМС на ЭГ и механизм деформации пленки отличается от слоя на воде. На ЭГ формируется более толстый слой. Действительно, в точке A, соответствующей началу подъема поверхностного давления, толщина пленки на ЭГ больше в ~ 1.5 раза, чем на воде, в то время как в точке B, в которой на воде формируется наиболее плотно упакованный монослой [2–6], пленка на ЭГ толще пленки на воде в 2 раза. Этот факт позволяет предположить, что на поверхности ЭГ либо формируется пленка, состоящая из двух монослоев ПДМС, или, что более вероятно, такой

монослой представляет собой слой плотно упакованных макромолекул, находящихся в спиральной конформации. Следует отметить, что слой такой толщины образуется на воде в результате второго перехода (точка Γ_1) и по общепринятому мнению состоит из спирализованных макромолекул [2–6]. Его толщина достаточно хорошо согласуется с толщиной слоя в точке B на ЭГ.

В связи с этим весьма неожиданным выглядит наличие на изотерме для ЭГ второй ступени. Если на водной субфазе появление второго перехода обычно объясняют спирализацией макромолекул ПДМС при сжатии, то для ЭГ, с учетом того, что толщина слоя (точка Γ) равна 25.0 \AA (это соответствует четырехкратной толщине монослоя), обычной спирализацией макромолекул данный факт объяснить сложно. В связи с этим представляется целесообразным, исходя из представления о коэффициенте растекания, оценить энергию взаимодействия ПДМС с ЭГ при образовании плотного монослоя в области плато. Скачок давления на плато определяется выражением

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

Поверхностное натяжение ЭГ равно 46 мН/м , ПДМС – 19.8 мН/м [11], воды – 72 мН/м . С учетом измеренного поверхностного давления ЭГ в области плато 10.8 мН/м , межфазное взаимодействие ЭГ с ПДМС составляет 15.4 мН/м , в то время как для системы ПДМС–вода эта величина равна 44.6 мН/м . Соответствующие оценки энергии взаимодействия ПДМС с ЭГ приводят к 0.75 кДж/моль , а ПДМС с ЭГ водой – к 4.6 кДж/моль . Так как

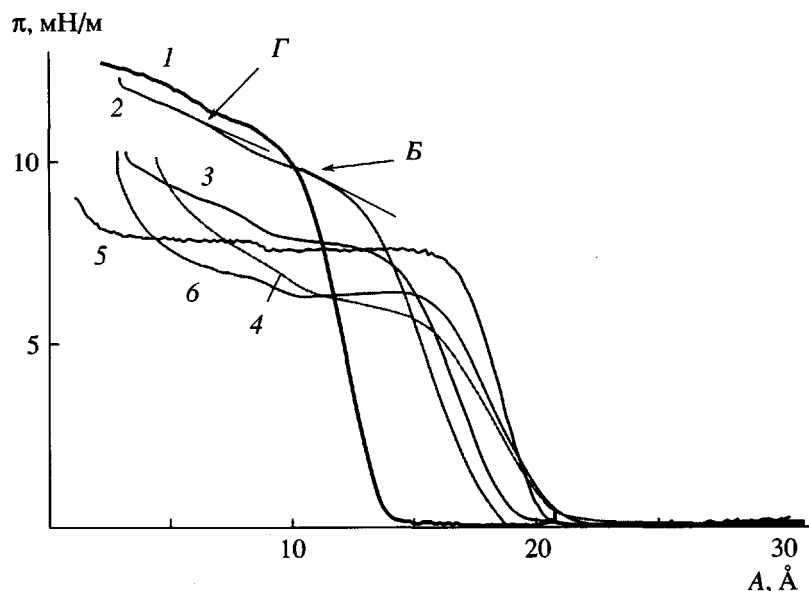


Рис. 2. Изотермы зависимости поверхностного давления π от удельной площади A , приходящейся на одно мономерное звено ПДМС. Содержание воды в смесях с ЭГ 100 (1), 74 (2), 25 (3), 12 (4), 3 (5) и 0 мол. % (6). $T = 20^\circ\text{C}$.

энергия формирования пленок определяется гидрофильно-гидрофобным балансом взаимодействия с поверхностью субфазы, этот факт свидетельствует о том, что, в отличие от воды, где большую роль играют водородные связи, решающую роль во взаимодействии ПДМС с ЭГ играют, по-видимому, ван-дер-ваальсовы силы. Наиболее вероятно, что при этом происходит взаимодействие гидрофобных частей полимера (метильных групп) с гидрофобной частью молекул ЭГ.

Следующий шаг состоял в исследовании изотерм на поверхности смесей ЭГ с водой (рис. 2). Как и на чистых субфазах воды и ЭГ, на смешевых субфазах наблюдаются две ступени, причем их величина и местоположение зависят от состава субфазы. Примечательно, что поверхностное давление не является аддитивной функцией состава подложки (рис. 3). Видно, что зависимости носят экстремальный характер, причем для первой ступени характерен глубокий минимум при содержании ЭГ 30 об. % (12 мол. %, точка А). При этой же концентрации наблюдается максимум давления в вершине второй ступени. В то же время площадь формирования наиболее плотно упакованного слоя вещества в вершине первой ступени линейно зависит от мольного содержания ЭГ в субфазе (рис. 4).

Замена боковых метильных групп на более длинные алкильные заместители в линейных полисилоксанах приводит к увеличению конформационной жесткости цепи и росту межмолекулярного вза-

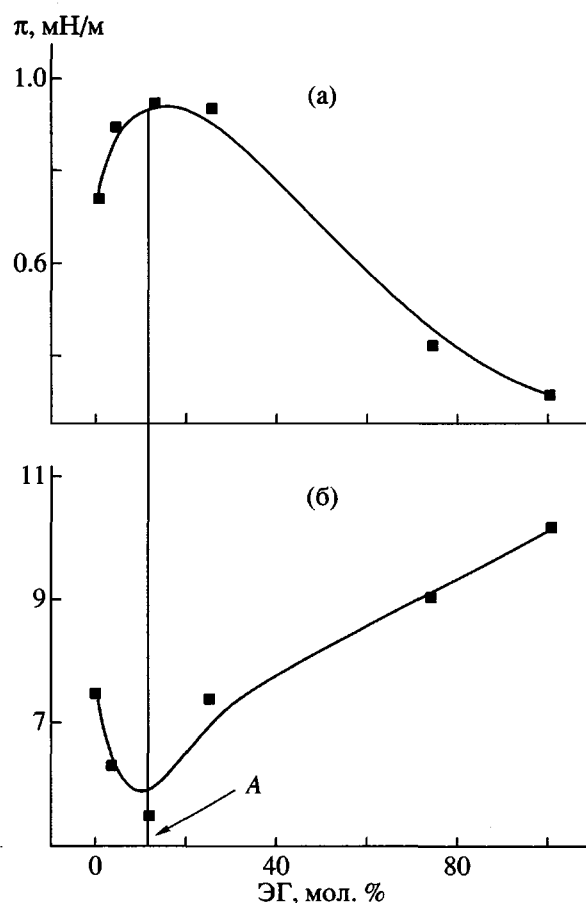


Рис. 3. Зависимость поверхностного давления π в вершине первой (а) и второй (б) ступеней от состава субфазы. $T = 20^\circ\text{C}$.

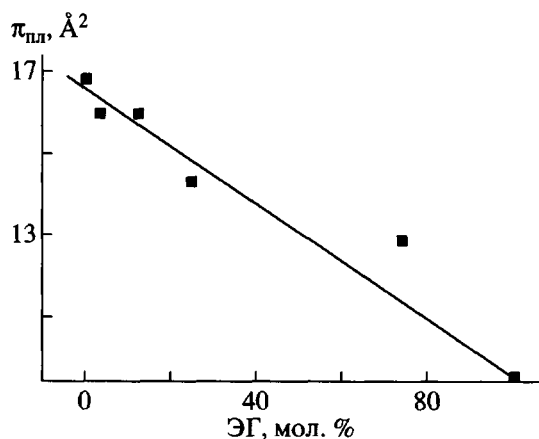


Рис. 4. Зависимость площади формирования плотного монослоя $\pi_{пл}$ (соответствует точке *Б* на рис. 2) ПДЭС от мольного содержания ЭГ в субфазе.

имодействия, что, скорее всего, является причиной неспособности высших поли-ди-*n*-алкилсилоксанов к формированию стабильных монослоев на поверхности воды [7]. Предполагается, что длинные алкильные заместители экранируют кислородные атомы главных цепей линейных полиорганосилоксанов от взаимодействия с молекулами воды, препятствуя образованию водородных связей. Однако можно предположить, что неполярные алкильные заместители способны к ван-дер-ваальсову взаимо-

действию с неполярной частью молекул многоатомных спиртов, и этой энергии будет достаточно для формирования монослоев из следующего гомолога—ПДЭС. Приведенные соображения побудили нас исследовать свойства пленок из ПДЭС на этиленгликоле и его смесях с водой.

На рис. 5 показаны изотермы поверхностного давления ПДЭС на поверхности чистого ЭГ и его смесях с водой. Видно, что ПДЭС на поверхности ЭГ образует стабильные во времени мономолекулярные пленки. Обратимость π -*A*-изотермы в цикле сжатие—расширение—сжатие позволяет считать монослой ПДЭС на ЭГ равновесными образованиями, аналогичными монослоям ПДМС. Начало подъема давления монослоя ПДЭС на чистом ЭГ соответствует толщине монослоя в 8.4 Å, а завершение формирования наиболее плотно упакованного монослоя (точка *Б*) соответствует толщине 9.2 Å. Эти значения действительно соответствуют формированию монослоя ПДЭС на ЭГ. Интересно отметить, что при дальнейшем сжатии монослоя поверхностное давление остается постоянным в широком интервале изменения площади на повторяющееся звено, причем отсутствует как вторая ступень, характерная для изотермы ПДМС, так и мультиплетные ступени, соответствующие образованию полислоев, относящихся к мезофазным циклолинейным полисилоксанам [8–10]. Коллапс мо-

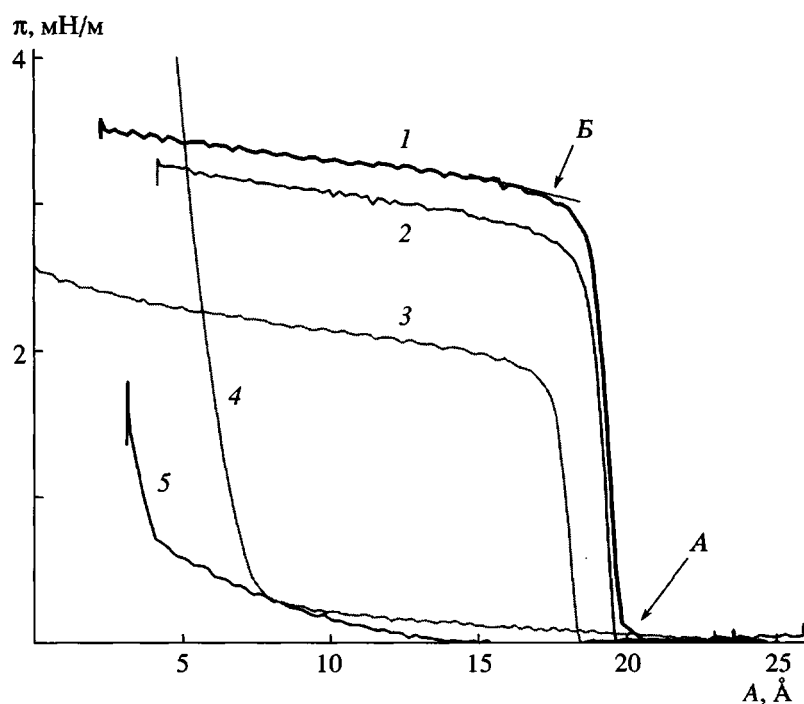


Рис. 5. Изотермы зависимости поверхностного давления π от удельной площади *A*, приходящейся на одномономерное звено ПДЭС. Содержание воды в смесях с ЭГ 74 (1), 62 (2), 49 (3) и 24 мол. % (4). $T = 20^\circ\text{C}$.

нослоя ПДЭС происходит при весьма больших степенях сжатия пленки.

Величина поверхности натяжения ПДЭС на воздухе равна 28 мН/м [11]. Тогда с учетом измеренного поверхностного давления плато ЭГ (3.0 мН/м) межфазное взаимодействие ЭГ с ПДЭС, оцененное из выражения (1), составляет величину 15.0 мН/м. Это соответствует энергии взаимодействия ПДЭС с ЭГ в точке *Б*, равной 1.6 кДж/моль. Данная величина значительно меньше энергии образования водородных связей ПДЭС с ЭГ. Таким образом, можно предположить, что причиной образования монослоев являются главным образом силы Ван-дер-Ваальса. Это заключение согласуется с представлением о том, что цепь макромолекулы ПДЭС обрамлена боковыми этильными группами, препятствующими взаимодействию атомов кислорода основной цепи ПДЭС с подложкой для образования водородных связей. Как отмечено выше, именно это является причиной невозможности формирования монослоев ПДЭС на поверхности воды. В то же время энергия взаимодействия ПДЭС с ЭГ больше в ~3 раза энергии взаимодействия ПДМС с ЭГ.

С увеличением содержания воды в смеси с ЭГ в подложке уменьшается поверхностное давление формирования монослоя (рис. 5, кривые 2 и 3) и при некотором предельном значении содержания воды образование монослоев прекращается. Зависимость поверхностного давления от мольного содержания ЭГ в подложке (рис. 6) линейна и пересекает ось абсцисс при мольном соотношении компонентов один к одному. Это означает, что если на одну молекулу ЭГ приходится больше, чем одна молекула воды, то образование монослоев становится невозможным.

Состав поверхностного слоя субфазы может отличаться от объемной концентрации [12]. Однако объяснить появление минимума и максимума на зависимости поверхностного давления формирования плотного монослоя ПДМС в планарной и спиральной конформациях этим фактом сложно. Видимо, данное явление обусловлено двумя конкурирующими процессами. Первый связан с ван-дер-ваальсовым взаимодействием гидрофобных метильных групп с ЭГ, а второй – с постепенным разворачиванием цепи ПДМС и образованием водородных связей с водой. Отсутствие минимума для ПДЭС хорошо согласуется с этими соображениями. Действительно, этильные группы всегда образуют гидрофобный экран вокруг основной цепи макромолекулы. И появление полярных групп от воды на поверхности подложки способствует отталкиванию полимера, вплоть до невозможности формирования монослоя. Тот факт,

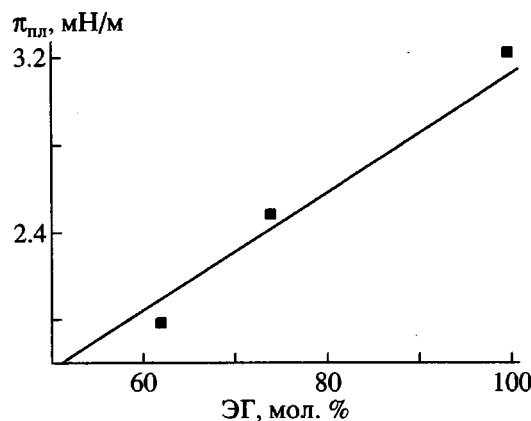


Рис. 6. Зависимость поверхностного давления формирования плотного монослоя $\pi_{пл}$ (соответствует точке *Б* на рис. 5) ПДЭС от мольного содержания ЭГ в субфазе.

что энергия взаимодействия ПДЭС с ЭГ в 3 раза больше, чем ПДМС, также укладывается в эту концепцию. Более толстый экран этильных групп приводит к большей энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия с гидрофобной частью ЭГ, чем тонкого метильного обрамления, где превалирующую роль играют гидрофильные связи.

Исходя из приведенных выше результатов, большее предпочтение следует отдать схеме, из которой следует, что при формировании монослоя на ЭГ цепи ПДМС уже имеют спиральную конформацию. Монослой состоит из спиральных макромолекул, и его толщина в 2 раза больше толщины монослоя из плоских клубков, образующихся на воде. В то же время сложно объяснить наличие второй ступени изотермы ПДМС, полученной на ЭГ. Если на воде это связано с конформационным переходом клубок–спираль, то в данном случае такой переход сомнителен, хотя и не исключен. При этом возможно формирование спиральных макромолекул более высокого порядка. В пользу такого соображения свидетельствует наличие второго перехода на изотермах, полученных на смешанных подложках.

Толщина пленки ПДЭС в начале плато соответствует толщине монослоя, образованного из макромолекул в вытянутой конформации. В то же время отсутствие следующих ступеней, характерных для мезофазных полисилоксанов [8–10], вероятно, свидетельствует о том, что при данных условиях ПДЭС не находится в мезоморфном состоянии. Если учесть, что в массе этот образец полимера мезоморфен, то отсутствие мезофазы в монослое, по-видимому, связано с влиянием ЭГ-подложки. На поверхности ЭГ макромолекулы ПДЭС взаимодействуют с субфазой более ин-

тенсивно, чем между собой. Это приводит к нарушению мезоморфного порядка. Можно предположить, что в данных условиях ПДЭС принимает равновесное состояние, близкое к статистическому клубку. Но в то же время отсутствие второй ступени, как в случае ПДМС, свидетельствует о невозможности перехода клубок–спираль для ПДЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adamson A.W., Gast A.P. *Physical Chemistry of Surface*. New York: Wiley, 1997.
2. Noll W., Steinbach H., Sucker C. // *J. Polym. Sci. C*. 1971. V. 34. № 3. P. 123.
3. Fox H.W., Talor P.W., Zisman W.A. // *Ind. Eng. Chem.* 1947. V. 39. № 6. P. 1401.
4. Fox H.W., Solomon E.M., Zisman W.A. // *J. Phys. Chem.* 1950. V. 54. № 4. P. 723.
5. Kalachev A.A., Litvinov V.M., Wegner G. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991. V. 46. № 1. P. 365.
6. Арсланов В.В. // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
7. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // *Высокомолек. соед. А*. 1996. Т. 38. № 9. С.1008.
8. Sautter E., Белоусов С.И., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // *Высокомолек. соед. А*. 1996. Т. 38. № 1. С.49.
9. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // *Высокомолек. соед. А*. 1996. Т. 38. № 9. С. 1538.
10. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // *Высокомолек. соед. А*. 1996. Т. 38. № 10. С. 1722.
11. Алексеев П.Г., Скороходов И.И., Поварнин П.И. *Свойства кремнийорганических жидкостей*. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1997.
12. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. *Свойство газов и жидкостей*. Справочное пособие. 3-е изд. Л.: Химия, 1982.

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

S. I. Belousov and Yu. K. Godovsky

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

Abstract—The behavior of monomolecular and thin films of poly(dimethylsiloxane) and poly(diethylsiloxane) 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(dimethylsiloxane) forms monolayers on pure ethylene glycol with a thickness equal to two times the thickness of a molecule occurring in a flat conformation. The surface pressure isotherm shows a second step corresponding to the formation of a layer with a fourfold thickness of the monolayer. Films cast from mixed ethylene glycol–water subphases demonstrate characteristics intermediate between those of films formed on pure water and pure ethylene glycol. Poly(diethylsiloxane) forms stable monolayers on ethylene glycol. The mechanism explaining the formation of layers on the alcohol subphase is advanced.