

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:536.4

ПОВЕДЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНКАХ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ

© 2019 г. А. А. Ежова^{a,*}, И. А. Грицкова^a, А. Е. Чалых^b, С. М. Левачев^c,
Д. И. Шрагин^d, С. Н. Чвалун^{a,e}, Ю. Н. Малахова^{a,e}, А. М. Музафаров^f

^a МИРЭА – Российский технологический университет
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

^b Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

^c Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

^d Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70, Россия

^e Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. ак. Курчатова, 1, Россия

^f Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117393 Москва, Россия

*e-mail: ezhova.anna.a@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.09.2018 г.

После доработки 20.10.2018 г.

Принята к публикации 13.11.2018 г.

Изучено поведение кремнийорганических ПАВ различного строения в модельных системах — ленгмюровских пленках на границе раздела вода—воздух. Показаны отличия в конформационных состояниях ПАВ различного строения при сжатии ленгмюровских пленок. Полученные результаты позволяют объяснить причину высокой устойчивости синтезируемых в присутствии кремнийорганических ПАВ полимерных суспензий.

DOI: 10.1134/S2308112019020044

Исследование коллоидно-химических свойств кремнийорганических ПАВ показало, что поверхностная активность и толщина межфазного адсорбционного слоя существенно зависят от строения основной кремнийорганической цепи, в частности от концентрации функциональных групп и их расположения в основной цепи [1].

Особенно ярко это проявляется при сравнении коллоидно-химических свойств димерных и гребнеобразных кремнийорганических ПАВ. Например, поверхностная активность димерных ПАВ, содержащих аминопропильные группы на концах кремнийорганической цепи ПДМС(NH₂), равна 3.7 мН м²/моль, а ПАВ гребнеобразного строения, содержащих аминопропильные группы в основной цепи ПМАДМС₆₀, составляет 14.2 мН м²/моль, толщина слоя 13.1 и 33.5 нм соответственно. Заметно отличается концентрация ПАВ, при которых достигаются минимальные

значения межфазного натяжения: 2.5–3.0 мас. % для ПДМС(NH₂) и 0.05–0.10 мас. % для ПМАДМС₆₀ [2].

Ранее была высказана гипотеза о формировании межфазных слоев на поверхности капель мономера и полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) при использовании нерастворимых в воде ПАВ [3]. Согласно этой гипотезе ПАВ, адсорбированный из мономерной фазы на границу мономерная капля—вода, не обеспечивает высокую устойчивость эмульсии мономера в воде, которая после прекращения перемешивания расслаивается. Устойчивость эмульсии существенно возрастает, если в мономере растворить полистирол, взятый в количестве 1 мас. % в расчете на мономер. Известно, что полимер несовместим с кремнийорганическими ПАВ, что увеличивает скорость диффузии ПАВ из объема в межфазный адсорбционный слой и способствует формированию частиц

типа “ядро–оболочка” [4]. Таким образом, эмульсия мономера становится устойчивой, если в формировании межфазного слоя участвует кремнийорганический ПАВ и полистирол [5–9].

Аналогичным образом происходит формирование межфазного слоя и на поверхности образующихся при иницировании полимеризации полимерно-мономерных частиц. В этом случае влияние полимера проявляется более ярко, так как его образование происходит в межфазных слоях на границе с водой, которая является осадителем полимера, и он формирует на поверхности ПМЧ своеобразный каркас, повышая прочность межфазного слоя. В объеме ПМЧ, по мере образования полимера, происходит вытеснение ПАВ в межфазный слой [8]. Определение конформационного состояния кремнийорганических ПАВ в модельных системах — лентгмюровских пленках — важно для описания структурообразования кремнийорганических соединений на межфазной границе, а так же механизма формирования межфазных адсорбционных слоев данных соединений на полимерно-мономерных частицах при гетерофазной полимеризации виниловых мономеров.

Цель данной работы состояла в изучении конформационных перестроек кремнийорганических цепей ПАВ при их сжатии в лентгмюровских пленках на границе раздела вода–воздух.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбрали нерастворимые в воде карбокси- и аминокфункциональные кремнийорганические олигомеры димерного и гребнеобразного строения с различным расположением и различной концентрацией карбофункциональных заместителей в силоксановой цепи (таблица 1). Значение средней молекулярной массы кремнийорганических соединений находили методом гель проникающей хроматографии, откалиброванной по полистиролу, плотность веществ определяли пикнометрически (ГОСТ Р 53654.1-2009).

Исследование свойств лентгмюровских пленок проводили на ванне Ленгмюра “Minitrough Extended” (“KSV”, Финляндия) при сжатии и расширении между подвижными барьерами со скоростью изменения площади поверхности $15 \text{ см}^2/\text{мин}^{-1}$. Поверхностное давление измеряли с точностью $0.1 \text{ мН}/\text{м}^{-1}$ по методу Вильгельми при помощи шероховатой платиновой пластинки. Точность оценки площади, приходящейся на одну молекулу, составляла 3%. Поверхностный потенциал оценивали по методу вибрирующего электрода с точностью 1 мВ при помощи датчика

SPOT (“KSV”, Финляндия). Морфологию лентгмюровских пленок непосредственно на поверхности воды визуализировали при помощи брестерского микроскопа ВМ-300 (“KSV”, Финляндия). Микрофотографии, представленные в данной работе, геометрически скорректировали с учетом наблюдения под углом Брюстера 53.1° , они соответствовали участку межфазной поверхности $200 \times 200 \text{ мкм}$. Лентгмюровскую ванну с датчиками и брестерский микроскоп установили под защитным колпаком на основании с поддержкой активной виброзащиты (“Accurion”, Германия) для защиты от внешних воздействий, приводящих к колебанию поверхности субфазы. В качестве субфазы использовали деминерализованную воду, очищенную с помощью “Milli-Q Integral Water Purification System” (“Millipore”, США). Субфазу термостатировали при 20°C . В качестве растворителя кремнийорганических ПАВ использовали толуол квалификации ч.д.а. (“Химмед”, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурообразование кремнийорганических ПАВ димерного и гребнеобразного строения на межфазных границах оценивается высокой конформационной подвижностью силоксановой цепи и природой функциональных групп. Определение их конформационного состояния в лентгмюровских пленках важно для описания механизма формирования межфазных адсорбционных слоев данных соединений на полимерно-мономерных частицах при гетерофазной полимеризации виниловых мономеров.

Для того чтобы оценить конформационные изменения кремнийорганической цепи при вытеснении ПАВ в межфазный адсорбционный слой образующимся во время полимеризации полимером, было изучено поведение кремнийорганических ПАВ при их сжатии на поверхности воды в лентгмюровских монослоях.

В работах [10–12] была предложена модель поведения кремнийорганических ПАВ в лентгмюровском слое при сжатии, в частности по изменению поверхностного давления (рис. 1).

Согласно предложенным моделям, на начальном участке, кремнийорганическая цепь является плоской с ориентированными в воздушную фазу метильными группами (рис. 1, этап А). При дальнейшем сжатии, на изотерме наблюдается рост поверхностного давления, обусловленный сближением полимерных цепей, упорядочением метильных групп и вытеснением атома кремния в воздушную фазу (этап В). При дальнейшем сжа-

Таблица 1. Характеристики исходных кремнийорганических веществ

Название	Структура	M_w , г/моль	D	ρ , г/см ³
2-(карбоксиэтил)- ω -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана; (ПДС), $n = 8$	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$	812	1.40	1.0
α, ω -бис-(10-карбоксидецил)олигодиметилсилоксан; ПДМС(СООН), $n = 30$	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	2750	1.88	0.97
α, ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксан; ПДМС(NH ₂), $n = 30$ ("Aldrich")	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	2480	1.85	0.99
α, ω -бис-(триметилсилокси-олигодиметилметил-(10-карбоксидецил)силоксан; ПДММКДС, $m = 14$, $n = 32$	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_m-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ COOH	4750	1.75	0.98
α, ω -бис-(триметилсилокси-олигодиметилметил(3-аминопропил)силоксан: I – ПМАДМС ₆₀ ($n = 300$, $m = 60$)	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_m-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ NH_2	I = 29400	I = 1.80	I = 1.01
II – ПМАДМС ₅₀ ($n = 50$, $m = 50$)		II = 9596	II = 1.83	II = 1.01
III – ПМАДМС ₁₂ ($n = 50$, $m = 12$)		III = 5230	III = 1.85	III = 0.98
IV – ПМАДМС ₁ ($n = 82$, $m = 1$)		IV = 6199	IV = 1.87	IV = 0.96

тии (этап *C*) происходит изменение конформации силоксановой цепи и формирование ею, согласно одним источникам, спиральных структур или бислоя на межфазной границе (рис. 2). На этапе *D* происходит деформация образовавшегося слоя ПАВ, согласно одной гипотезе происходит деформация спиралей, согласно другой – формирование складчатых слоев [10–12].

На рис. 3 представлены изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала для исследуемых кремнийорганических соединений, димерного строения с концевыми карбоксильными и аминогруппами (ПДМС(СООН) и ПДМС(NH₂)). На изотермах поверхностного давления можно выделить участки *A*, *B*, *C*, *D*, аналогично с литературными данными [10].

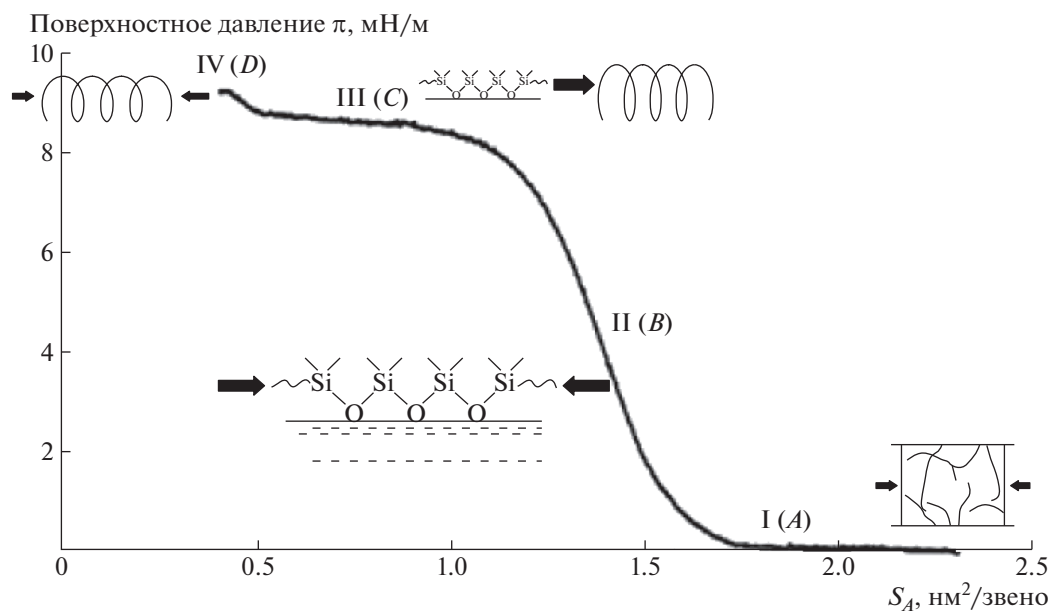


Рис. 1. Модель конформационных изменений ПДМС на границе вода—воздух: *A* — атомы Si и O адсорбированы на границе раздела, случайно вращающиеся цепи; *B* — атом Si вытесняется в воздушную фазу; *C* — плато соответствует переходу от растянутой цепи к образованию спиралей; *D* — плотно упакованный слой спиралей [10].

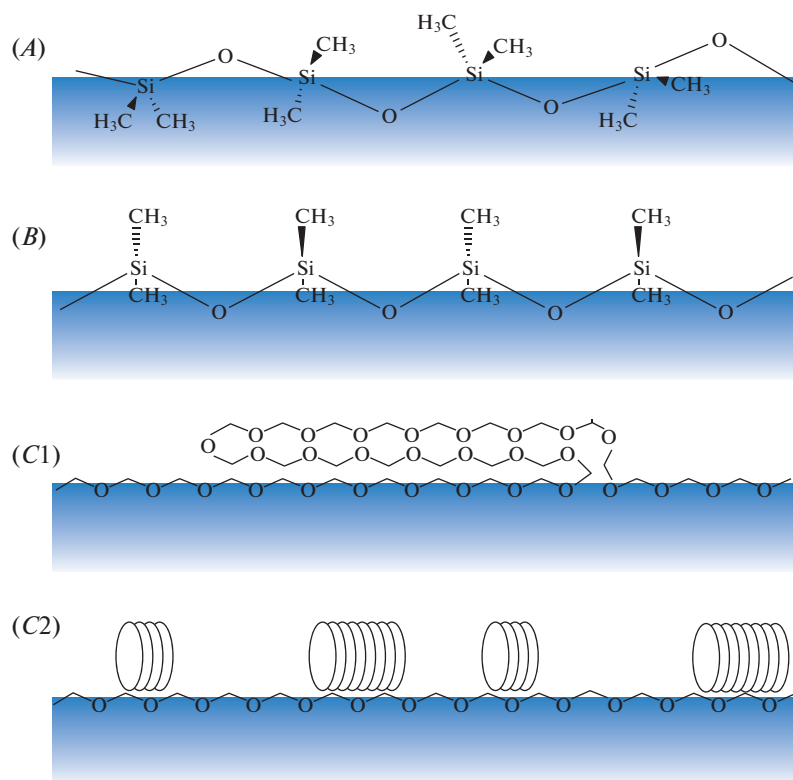


Рис. 2. Модель конформационных изменений цепи ПДМС на границе вода—воздух: *A* — свободно вращающиеся цепи; *B* — монослой с упорядоченно ориентированными метильными группами; *C1* — складчатые слои ПДМС; *C2* — вертикальные слои спиралей ПДМС [11].

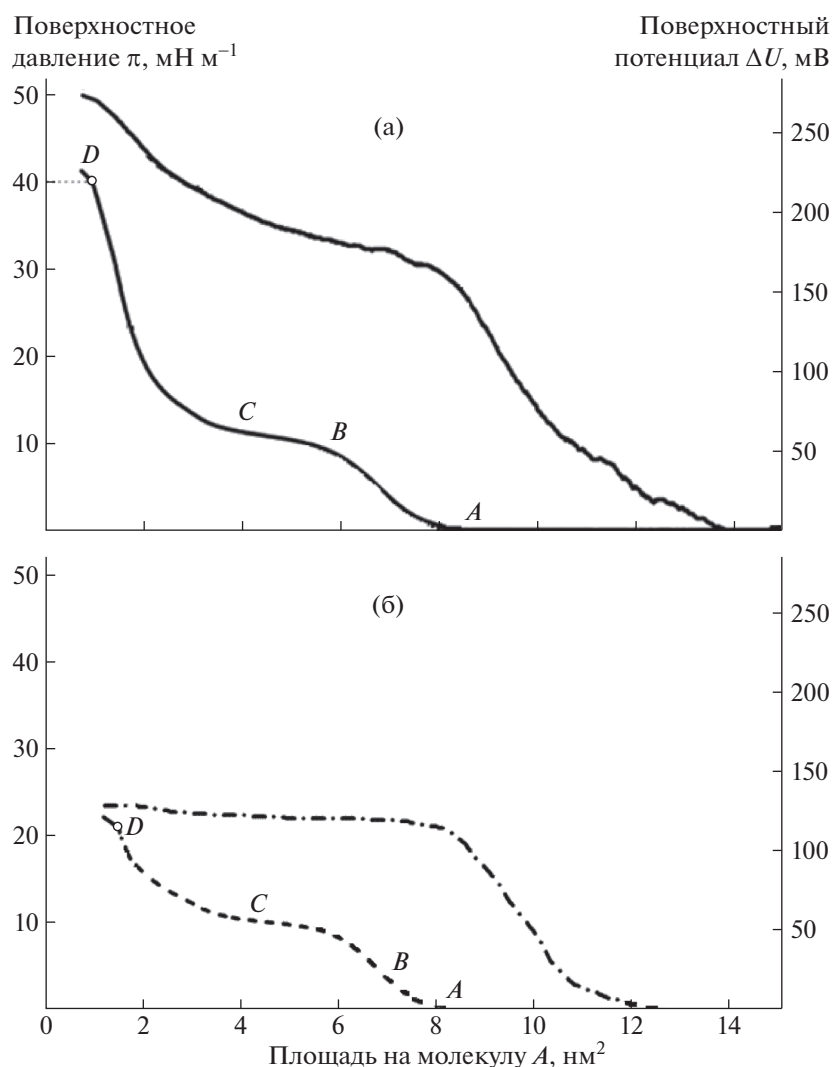


Рис. 3. Изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала при сжатии ленгмюровского слоя: а – ПДМС(NH₂), б – ПДМС(COOH) на поверхности воды; $T = 20^\circ\text{C}$. Пояснения в тексте.

На начальном участке изотермы кремнийорганическая цепь является плоской, площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ и составляет 8 nm². Можно предположить, что в этом состоянии плотность монослоя ПДМС $\rho_a = 1.0 \text{ г/см}^3$ [13]. При дальнейшем сжатии на изотерме наблюдается рост поверхностного давления, кремнийорганические цепи меняют свое конформационное состояние, площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ, сокращается до 6 nm² (рис. 3, этап B). Далее на этапе C, как и в случае полидиметилсилоксана без функциональных групп, изотерма которого описана в литературе [10], видно плато, на котором при постоянном давлении

уменьшается площадь приходящаяся на молекулу ПАВ. На данном участке изотермы происходит формирование спиральных структур или бислоя кремнийорганической цепи. Способность кремнийорганической цепи образовывать спиральные структуры, была подтверждена Von G. Daqnaschun методом рентгеноструктурного анализа [14, 15].

Дальнейшее сжатие приводит к увеличению давления и коллапсу монослоя при поверхностном давлении 40 мН/м и 22 мН/м, для ПДМС(NH₂) и ПДМС(COOH) соответственно. Таким образом, наличие боковых функциональных групп не отражается на конформационных переходах кремнийорганической цепи.

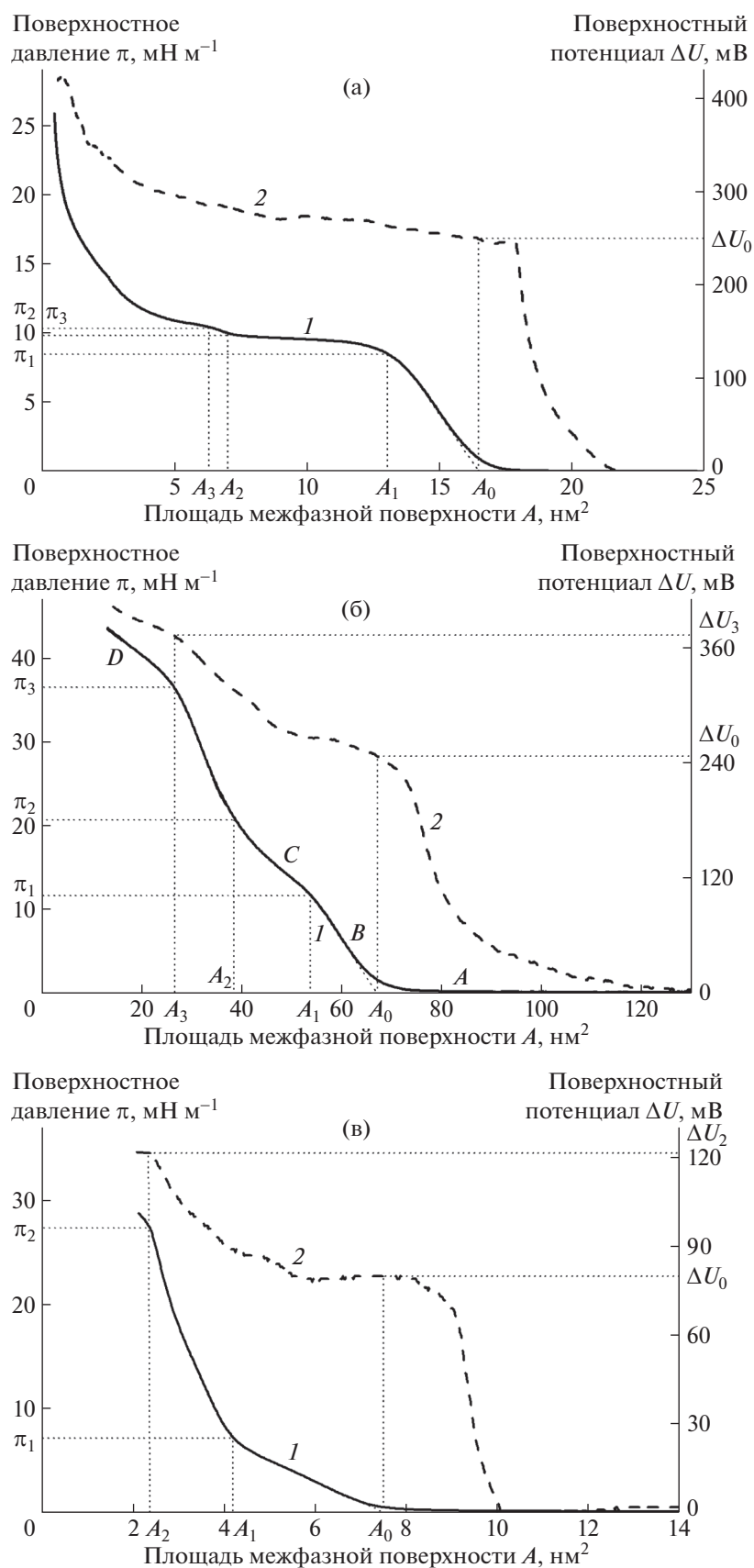


Рис. 4. Изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала при сжатии ленгмюровского слоя: а – ПМАДМС₁, б – ПМАДМС₆₀, в – ПДММКДС на поверхности воды; $T = 20^\circ\text{C}$. Пояснения в тексте.

Поведение кремнийорганических ПАВ гребнеобразного строения отличается от представленных выше димерных ПАВ. На рис. 4 представлены изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала сжатия ленгмюровского слоя ПАВ. На изотермах поверхностного давления и поверхностного потенциала для гребнеобразных кремнийорганических ПАВ можно выделить два участка с различным коэффициентом сжимаемости монослоя, границы которых определяются значениями площадей A_0 , A_1 , A_2 . Конформационные изменения кремнийорганической цепи оценивают по изменению значений поверхностного давления и поверхностного потенциала, поскольку поверхностное давление является характеристикой монослоя, в частности отражает разность между поверхностным натяжением чистой подложки и подложки с монослоем, а поверхностный потенциал связан с величиной дипольного момента индивидуальной полярной группы молекулы ПАВ, их концентрация на поверхности субфазы и ориентации относительно границы раздела фаз.

Первая точка A_0 определяется экстраполяцией линейного участка кривой поверхностного потенциала 2 (рис. 4) и составляет 16, 68 и 7.5 нм² для ПМАДМС₁, ПМАДМС₆₀ и ПДММКДС соответственно (этап *A*). При постоянном значении поверхностного потенциала 250, 250 и 80 мВ для ПМАДМС₁, ПМАДМС₆₀ и ПДММКДС наблюдается рост поверхностного давления, который заканчивается выходом на плато при значении площадей A_1 (этап *B*), равной 13, 53 и 4 нм² для ПМАДМС₁, ПМАДМС₆₀ и ПДММКДС соответственно (этап *C*). Точка A_2 соответствует коллапсу монослоя и составляет 26 и 2.3 нм² для ПМАДМС₆₀ и ПДММКДС (этап *D*). Для ПМАДМС₁ прослеживается наличие третьей ступени на изотерме сжатия, которая начинается после стационарного участка на изотерме поверхностного давления (точка A_2 7 нм²) и заканчивается перегибом при A_3 6.3 нм², вероятно, данный участок связан с наличием функциональных аминок групп [16].

На изотермах сжатия гребнеобразного ПАВ можно увидеть различия от димерных ПАВ на участке *C*. Значения поверхностного потенциала при площадях A_0 для ПМАДМС₁, ПМАДМС₆₀ равны 250 мВ, что превышает значения для кремнийорганических ПАВ димерного строения (170 мВ, рис. 3а) [17]. На участке *C* изотерма димерного ПАВ имеет плато, которое характерно и для изотермы ПМАДМС₁ в отличие от ПМАДМС₆₀ и ПДММКДС, для которого данное плато на изо-

терме отсутствует. Возможно, это связано с тем, что в случае димерного ПАВ формирование спиральной структуры происходит аналогично образованию спирали в полидиметилсилоксане не обремененном аминок группами: спиральная структура формируется за счет вытягивания части атомов кислорода из-под фазы воды. Что касается ПМАДМС₁, то наличие небольшого количества (~1 мол. %) звеньев метил(3-аминопропил)силоксановых не препятствует формированию спиральной структуры. Можно предположить, что в таком случае сама силоксановая цепь беспрепятственно скручивается в спираль, ограничивается ее способность к спирализации только на участках цепи, содержащих гидратированные аминок группы.

Препятствием в случае ПМАДМС₆₀ являются гидратированные атомы азота. При использовании димерного ПДМС данное взаимодействие не сильно отражается на образовании спиральной структуры, поскольку аминок группы находятся на обоих концах полимерной цепи.

Вероятно, отличия в механизме формирования спиральной структуры в кремнийорганической молекуле ПАВ гребнеобразного от димерного, связано с большой концентрацией аминок групп и наличием СЗ-спейсера между аминок группой и полидиметилсилоксановой цепью. Поскольку полидиметилсилоксановая цепь характеризуется наличием аминопропильной группы на пять повторяющихся звеньев, то можно предположить, что гидрофильные группы ориентированы в водную фазу. Для гребнеобразного кремнийорганического ПАВ на изотерме наблюдается увеличение давления на участке *C*, видимо связанное с особенностями формирования спиральной структуры кремнийорганической полимерной цепи при которой в процессе уменьшения площади, приходящейся на молекулу ПАВ сохраняется монотонное увеличение поверхностной концентрации аминок групп.

Из-за сложности этого процесса, полидиметилсилоксан, содержащий аминок группы, не подвержен идеальному фазовому переходу (участок постоянного давления на изотерме), который наблюдается для полидиметилсилоксана без функциональных групп. Что касается формирования спиральных структур аминок содержащих полидиметилсилоксанов, то силоксановая цепь образует либо спирали, либо полислои, согласно литературным данным [18, 19].

При дальнейшем сжатии (этап *D*) происходит изменение структуры ПАВ: согласно одним источникам — это упорядочивание спиралей в вер-

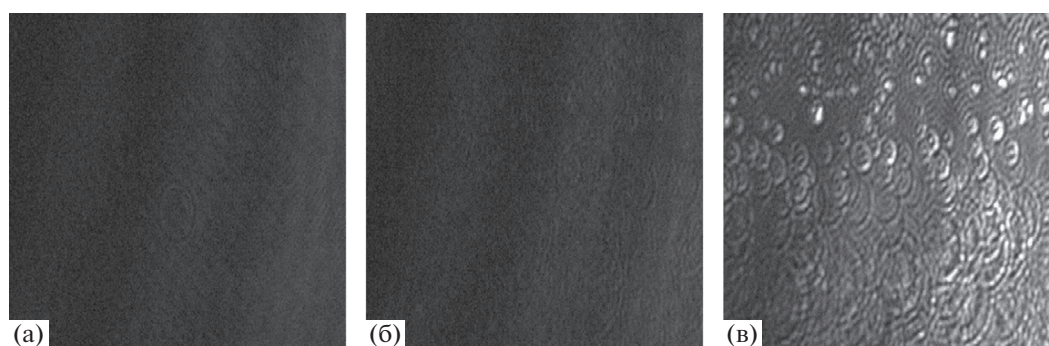


Рис. 5. Оптические микрофотографии под углом Брюстера поверхности ленгмюровского слоя ПМАДМС₁ на поверхности воды при сжатии до $\pi = 7.6$ (а), 10.5 (б) и 15 мН/м (в).

тикальные слои [11], согласно другому мнению, формируются складчатые слои, состоящие из образовавшихся спиралей полимерных цепей [12]. Площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ в сжатом состоянии, достигает своего минимума и составляет 13 и 6.3 нм² для ПМАДМС₆₀ и ПМАДМС₁ соответственно (рис. 4, точка *D*).

В момент коллапса (точка *D*) монослоя кремнийорганического поверхностно-активного вещества ПМАДМС₁ происходит переход в неупорядоченное трехмерное состояние, в данный момент изотермы сжатия были сняты микрофотографии под углом Брюстера, на которых видно формирование ярких доменов трехмерной фазы (рис. 5).

Аналогичные результаты наблюдаются для кремнийорганических ПАВ с концевыми функциональными карбоксильными группами (ПДММКДС). При сжатии монослоя на участке от A_0 до A_1 (рис. 4в, кривая *I*), предположительно, происходит изменение конформации основной силоксановой цепи и взаимного расположения боковых функциональных групп при сохранении их степени гидратации. На изотерме поверхностного потенциала на соответствующем участке наблюдается горизонтальное плато при 80 мВ, возможно, переориентация участков молекулы не приводит к изменению внутримолекулярных диполей. Увеличение поверхностного потенциала до 90 мВ при сжатии до A_1 , возможно, связано с началом процесса переориентирования основной цепи и боковых групп на межфазной границе, сопровождающегося увеличением поляризации молекулы. На данном участке, аналогично с гребнеобразным ПАВ с концевыми аминокеттогруппами (ПМАДМС₆₀), происходит формирование спиральной структуры: карбоксильные группы по-

гружены в водную фазу, силоксановые цепи ориентированы в воздушную фазу.

Подробное исследование изотерм поверхностного давления и поверхностного потенциала кремнийорганических ПАВ линейного и гребнеобразного строения позволило продемонстрировать отличия в механизме формирования спиральных структур кремнийорганических молекул ПАВ. При переходе от димерного к гребнеобразному строению молекулы ПАВ наблюдается изменение в конформационном поведении на границе раздела фаз, в частности прослеживается рост поверхностного потенциала и поверхностного давления при формировании спиральных структур или бислоев кремнийорганических цепей ПАВ. Изменения в поведении кремнийорганических цепей, вероятно, связаны с большим количеством гидратированных функциональных групп, которые препятствуют идеальному фазовому переходу молекул ПАВ. Формированием трехмерных упорядоченных структур при больших значениях площадей молекул ПАВ можно объяснить высокую устойчивость полимерных суспензий, синтезируемых в их присутствии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов мол_а_16-33-60194 и мол_а_18-33-01193\18).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грицкова И.А. // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 2. С. 5.
2. Грицкова И.А. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2019. № 1. С. 132.
3. Грицкова И.А. // Докл. РАН. 1994. Т. 334. № 1. С. 57.

4. *Потеряев А.А.* // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2016. Т. 19. № 1. С. 29.
5. *Shragin D.I.* // Silicon. 2015. V. 7. № 2. P. 217.
6. *Prokopov N.I.* // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 2. P. 167.
7. *Gritskova I.A.* // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 9–10. P. 542.
8. *Gritskova I.A.* // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 2. P. 163.
9. *Solodukhina N.M.* // Appl. Biochem. Microbiol. 2012. V. 48. № 9. P. 740.
10. *Mehta S.C., Somasundaran P., Maldarelli C., Kulkarni R.* // Langmuir. 2006. V. 22. P. 9566.
11. *Арсланов В.В.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
12. *Kim C., Gurau M.C., Cremer P.S., Hyuk Y.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 10155.
13. *Бессонов М.И., Смирнова В.Е.* // Высокомолек. соед. 1971. А. Т. 13. № 5. С. 352.
14. *Von Damaschun G.* // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1962. B. 180. S. 65.
15. *Schilling F.C., Gomez M.A., Tonelli A.E.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 6552.
16. *Lenk T.J., Lee D.H.T., Koberstein J.T.* // Langmuir. 1994. V. 10. P. 1857.
17. *Gritskova I.A.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 6. P. 396.
18. *Esker A.R., Hyuk Y.* // Silicone Surface Science, Advances in Silicon Science 4 / Ed. M.J. Owen, P.R. Dvornic Dordrecht: Springer, 2012. P. 195. Ch. 7.
19. *Малахова Ю.Н.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 4. С. 51.