

УДК 539.233; 241.183.022; 541.64

© 1991 г.

# ПОЛИМЕРНЫЕ МОНОСЛОИ И ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА — БЛОДЖЕТТ. ПОЛИРЕАКЦИИ В ОРГАНИЗОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЯХ; СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА

Арсланов В. В.

Обсуждаются способы получения, структура и свойства монослоев на поверхности жидкости и пленок Ленгмюра — Блоджетт из поверхностно-активных мономеров. Рассмотрено влияние химического состава и строения молекул мономеров, условий получения организованных ансамблей и проведения полиреакций на структурно-морфологические превращения в монослоях и пленках Ленгмюра—Блоджетт.

Библиография — 128 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1155
II. Получение монослоев на поверхности жидкости и пленок Ленгмюра—Блоджетт . . . . .	1157
III. Полиреакции в монослоях . . . . .	1157
IV. Полиреакции в пленках Ленгмюра—Блоджетт . . . . .	1174
V. Перспективы применения полимерных пленок Ленгмюра—Блоджетт . . . . .	1184

## I. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные монослои и пленки Ленгмюра — Блоджетт (ПЛБ) в ближайшие годы должны занять то положение в проблеме многослойных 2D-структур, которое обусловлено их научным и прикладным значениями. Это относится как к уникальным возможностям сборки и изучения двумерных полимерных систем с контролируемой ориентацией и расстояниями между цепями и их элементами, так и к перспективе применения ЛБ-ансамблей в современной технике. Изучение специфических особенностей поведения организованных ансамблей макромолекул на поверхностях раздела двух флюидов или твердое тело/флюид позволит не только на практике реализовать уже осознанные преимущества полимерных ПЛБ — термическую и механическую стабильность, устойчивость к действию агрессивных сред, но и с учетом цепного строения полимеров осуществить конструирование суперструктур нового поколения.

Получение полимерных ПЛБ в настоящее время осуществляется тремя способами, предусматривающими: 1) формирование монослоев полимеров на поверхности жидкости (чаще всего, воды) и их перенесение на твердую подложку; 2) формирование монослоев из мономеров, их полимеризацию и перенесение на твердую подложку и 3) формирование монослоев из мономеров, перенесение их на твердую подложку и полимеризацию в ПЛБ.

Важно подчеркнуть, что для соединений одного химического состава в зависимости от способа формирования могут быть получены ПЛБ, отличающиеся структурной организацией. Это связано, например, с различными условиями реакций полимеризации, осуществляемых на жидкой и твердой поверхностях, с переворотами молекул мономеров в процессе

получения ПЛБ и др. Поэтому современный, во многом начальный, этап развития исследований в области полимерных ПЛБ должен прежде всего включать сравнительный анализ трех указанных способов их формирования. В первом случае основное внимание следует сосредоточить на изучении термодинамических, структурно-морфологических и молекулярно-кинетических особенностей поведения монослоев полимеров на поверхности жидкости, отличающих их от низкомолекулярных аналогов. Характерным примером существования таких различий является возможность получения стабильных монослоев из водорастворимых полимеров.

Управление структурой и свойствами ПЛБ при их получении вторым способом главным образом сводится к выбору известных или конструированию новых дифильных молекул мономера с определенным расположением гидрофильных и гидрофобных фрагментов и их полимеризации, которая осуществляется преимущественно с помощью УФ-облучения. При этом еще мало внимания уделяется использованию возможностей жидкой подложки, изменение состава которой позволяет влиять как на структуру монослоя, так и на процесс полимеризации.

Третий способ формирования ПЛБ получил наибольшую известность в связи с широким использованием диацетиленовых производных. Фотополимеризацию проводят двумя путями: либо каждого перенесенного монослоя, либо многослойной ПЛБ, как целого. Первый путь ведет к нарушению корреляции между соседними слоями ПЛБ, а второй — к сохранению трехмерной кристаллической решетки мономера. Основная проблема, возникающая при этом способе получения ПЛБ, связана с усадкой полимера, приводящей к формированию дефектов (трещин, пустот и складок).

Наряду с отмеченным выше повышением термической и механической стабильности полимерных ПЛБ, с их помощью могут быть реализованы и другие, до сих пор не использованные, возможности молекулярного зодчества: контролируемое фазовое разделение в смешанном монослое с иммобилизацией низкомолекулярного соединения, несущего определенную функцию; фиксация добавок, вводимых в подложку; формирование устойчивых полислоев полимеров на жидкой поверхности и их перенесение на твердую подложку и др.

Сегодня полимерные ПЛБ находят применение в микроэлектронике в качестве резистов и изолирующих слоев с высокими удельными характеристиками. Полярные и альтернативные нецентросимметричные ПЛБ имеют значительные перспективы применения в нелинейной оптике. Проводящие полимеры (например, полиалкилтиофены) не уступают по своим параметрам известным ПЛБ из комплексов с переносом заряда. Фотохромные превращения (обратимые *цис*—*транс*-изомеризация и агрегация) могут быть использованы в процессах записи и отображения информации. Молекулярная электроника, различные виды сенсоров, многослойные селективные мембраны и многие другие очевидные и лишь прогнозируемые области применения полимерных ПЛБ требуют существенно более интенсивного изучения этих уникальных объектов.

Блестящие работы Ленгмюра по химии поверхности, за которые в 1932 г. ему была присуждена Нобелевская премия, явились основой современного всплеска исследований монослоев (Мс) и полислоевых пленок, получаемых методом, предложенным также Ленгмюром (1920 г.) и развитым его коллегой Блоджетт (1935 г.). Исторический обзор исследований этих уникальных объектов дан Тредголдом [1]. Современный интерес физиков к пленкам Ленгмюра — Блоджетт инициирован изящными работами Куна и его школы по молекулярной архитектуре [2]. Благодаря обзорам Блинова [3, 4] советский читатель смог познакомиться с последними достижениями в области физики ПЛБ. Вопросы физической химии

и механики монослоев низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полимеров нашли отражение в работах Трапезникова [5] и его учеников. Методические вопросы получения монослоев и ПЛБ освещены в обзорах [1—4], в монографиях Адама [6], Гаркинса [7], Измайловой, Ямпольской, Сумма [8] и Гайнса [9], а также в работах [10—12].

Вызывает удивление тот факт, что несмотря на широкие исследования монослоев и ПЛБ мономеров и полимеров, обзоры, посвященные современному состоянию этой проблемы, до сих пор отсутствуют. Исключение составляет работа Тике [13], в которой обсуждаются свойства пленок бутадиинов и бутадиинов на поверхности воды и твердых тел.

В связи с упомянутыми выше различиями в поведении монослоев полимеров и мономеров, а также обилием материала по этой проблеме настоящий обзор посвящен только анализу процессов полимеризации мономеров на поверхности жидкости и в ПЛБ и обусловленным ими фазовым и структурно-морфологическим превращениям в этих системах. Кроме того из-за наличия достаточного числа работ, описывающих методические стороны обсуждаемой проблемы, эти вопросы исключены из настоящего обзора наряду с исследованиями в области организованных структур белковой природы, которые требуют самостоятельного анализа.

## II. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОСЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ И ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ

Монослой на поверхности жидкости (воды, глицерина, диоксана, ртути, галлия) представляют собой пленки, чаще всего, дифильных соединений толщиной в одну молекулу. Монослой формируется при растекании разбавленного раствора ПАВ в летучем растворителе. В ряде случаев такие пленки могут быть образованы растеканием из объема вещества. Регистрация фазового состояния  $M_s$  проводится с помощью изотерм сжатия: зависимости поверхностного давления ( $\pi$ ) от площади на молекулу или мономерный остаток ( $A$ ). В общем случае при уменьшении площади реализуются газообразное, жидкое и твердое состояния монослоя. Каждое состояние  $M_s$  характеризуется определенной ориентацией (толщиной) молекул, зависящей от предоставленной площади, когезионных и адгезионных свойств системы.

При медленном перемещении твердой подложки через поверхность жидкости с монослоем осуществляется его осаждение на подложку. Последовательные движения подложки вверх-вниз приводят к формированию центросимметричной ПЛБ У-типа. С помощью специальных приемов получают полярные ПЛБ Х- и Z-типа. В слоях Х-типа гидрофобные части молекул обращены к подложке, а Z-типа — в противоположную сторону. Альтернативные ПЛБ состоят из чередующихся в заданной последовательности слоев двух и более соединений. Для их получения используют несколько ленгмюровских ванн. Обычно ПЛБ формируют из жидкого состояния монослоя, твердые монослои переносят методом Шефера, приводя в контакт поверхности твердой подложки и монослоя (горизонтальный перенос). В процессе осаждения монослоя поддерживается заданная величина поверхностного давления.

## III. ПОЛИРЕАКЦИИ В МОНОСЛОЯХ

Одной из причин широкого интереса к ПБЛ является возможность воспроизведения структуры монослоя при его перенесении с поверхности жидкости на твердую подложку. Конструирование монослоя с желаемой структурой на поверхности жидкости является более простой задачей, чем на поверхности твердого тела. Действительно, незначительное изменение химического состава или структуры молекул (удлинение цепи,

введение кратных связей, переход от одно- к многоцепочечным липидам, от спирта к кислоте или эфиру и т. д.) мгновенно отражается на изотермах сжатия. Структура монослоя также весьма чувствительна к изменению рН и температуры подложки, введению в нее электролитов или других специальных добавок, наличию в Мс незначительных примесей ПАВ. Поскольку влияние этих факторов на структуру и свойства монослоев низкомолекулярных соединений, к которым относятся и мономеры, изучено достаточно подробно, мы имеем возможность больше внимания уделить особенностям поведения этих систем, связанным с полиреакциями в монослоях.

## 1. Полимеризация дифильных мономеров, содержащих кратные связи в полярной части

Систематические исследования влияния химического состава и строения молекул мономеров на свойства монослоев и реакции полимеризации проведены в последнее время Рингсдорфом с коллегами [14—18].

Полимеризация мономерных липидов, моделей биомембран, в организованных системах (монослоях, бислойных липидных мембранах, везикулах) имеет целью повышение их стабильности. Однако часто полимеризация приводит к такому росту жесткости системы, который исключает реализацию жидких фаз. Для того, чтобы этого не происходило и

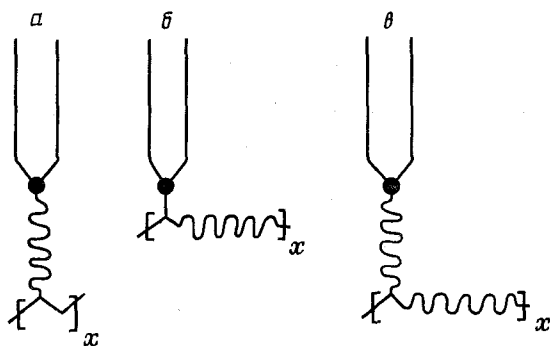


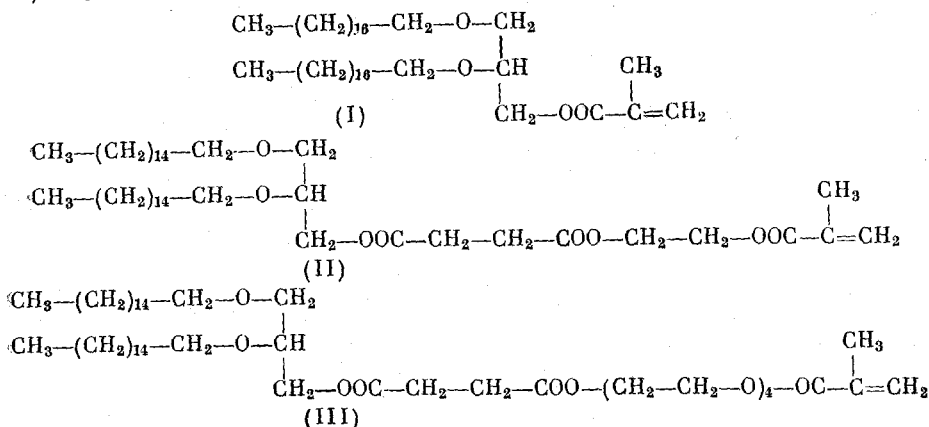
Рис. 1. Три типа полимеров, содержащих гидрофильный спейсер в боковой (а), основной (б), боковой и основной (в) цепях [20]

основные цепи не препятствовали самоорганизации боковых групп, в молекулы мономеров вводят гибкие гидрофильные развязки (спейсеры). Это приводит к получению полимеров трех типов, содержащих спейсер в боковой цепи (рис. 1, а), основной цепи (рис. 1, б) и в обеих цепях (рис. 1, в) [19, 20]. Такая архитектура позволяет в полимеризованном липиде добиться достаточной степени независимости движений боковых цепей. Необходимо отметить, что гибкая развязка, приводящая как правило, к расширению монослоев, не всегда повышает их стабильность, а следовательно, и возможность перенесения на твердую подложку.

Длина спейсера, вводимого между липидной частью и полимерной цепью (рис. 1, а), влияет на свойства Мс не только мономера, но и полимеризованной системы.

На рис. 2 показаны зависимости  $\pi - A$  для Мс двухцепочечных метакрилатных липидов (I), (II) и (III) с возрастающей длиной спейсера

[19, 20].



Увеличение длины гидрофильного спейсера приводит к расширению монослоев: для соединений (II) и (III) появляются области жидкорасширенного и переходного состояний. Тем не менее монослои всех мономеров

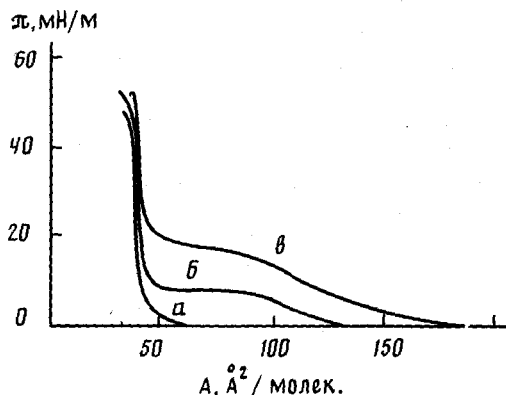
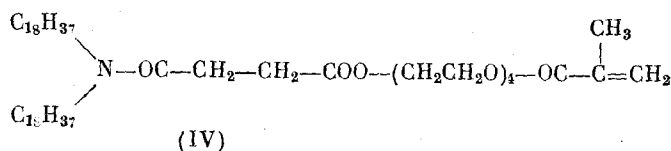


Рис. 2. Изотермы поверхностное давление ( $\pi$ )/площадь ( $A$ ) для мономерных липидов:  $a$  — (I), 20° C;  $б$  — (II), 30° C;  $в$  — (III), 30° C [19, 20]

сохраняют твердое состояние с идентичными предельными площадями и высокими давлениями разрушения.

Изотерма сжатия фотополимеризованного в монослой соединения (I) практически повторяет зависимость  $\pi - A$  для мономера [20], т. е. высокоорганизованная структура монослоя при полимеризации сохраняется (рис. 3,  $a, б$ ). Однако для полимера, полученного гомополимеризацией липида (I) в растворе и затем нанесенного на поверхность воды, зависимость  $\pi - A$  (рис. 3,  $в$ ) имеет иной вид: отсутствует твердое состояние, монослой разрушается при низких поверхностных давлениях. Это свидетельствует о низкой способности полимера, не содержащего развязки к самоорганизации. При наличии даже короткого спейсера (мономер (II) картина меняется (рис. 3,  $г$ ). Изотерма  $\pi - A$  для гомополимера, полученного в растворе из липида (II), характеризуется наличием только твердого состояния, что свидетельствует о большей способности макромолекул к самоорганизации в монослой. Очевидно при полимеризации липид (II) в монослой зависимость  $\pi - A$  будет иметь аналогичный вид. Наконец при полимеризации мономера, содержащего достаточно протяженный

спейсер (липиды (III) и (IV)), конденсация монослоя выражена значительно слабее (рис. 4): изотермы для полимеров, полученных полимеризацией в Мс (рис. 4, б) и растворе (рис. 4, в) имеют область расширенного состояния [19].



Встраивание гибкой развязки в основную цепь (рис. 1, б, в) осуществляется, как правило, путем реакции сополимеризации соответствующих мономеров в растворе. Например, для этой цели использовали мономер (II) и 2-гидроксиэтилакрилат [20].

Таким образом, введение гибкой развязки определенной длины между основной цепью и липидной группой усиливает склонность полимеров к самоорганизации в монослой и предоставляет возможность выбора:

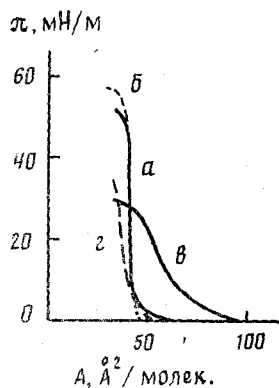


Рис. 3

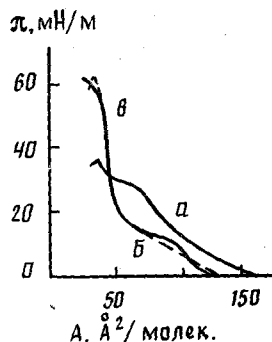


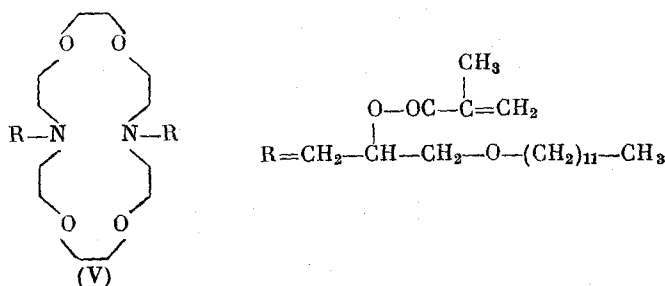
Рис. 4

Рис. 3. Изотермы поверхностное давление / площадь для мономерного (а) и полимерных (б—в) липидов: а — (I); б — (I), полимеризованный в монослой, в — (I), полимеризованный в растворе, г — (II), полимеризованный в растворе [20]

Рис. 4. Изотермы поверхностное давление / площадь для мономерного (а) и полимерных (б, в) липидов. а — (IV), б — (IV), полимеризованный в монослой, в — (IV), полимеризованный в растворе [19]

формировать монослой из мономера с его последующей полимеризацией или из гомополимера.

Первые шаги сделаны в изучении процессов полимеризации в монослоях таких важных соединений, какими являются краун-эфиры [21]. На рис. 5, а показана изотерма сжатия для Мс 1,10-бис-(3-додецилокси-2-метакрилоилоксипропил)-1,10-диаза-18-краун-6 (V).



Изотерма, типичная для жидкого состояния, характеризуется невысокими давлениями разрушения. Фотополимеризация краун-эфира (V) в атмосфере азота приводит к усадке монослоя (рис. 5, а, б) и более крутой зависимости  $\pi - A$ .

Получение стабильных монослоев и ПЛБ из полимеризованных краун-эфиров открывает перспективы более эффективного использования этих соединений в качестве селективных мембран, а также моделей биомембран. Успех в развитии последнего направления гарантируется тем,

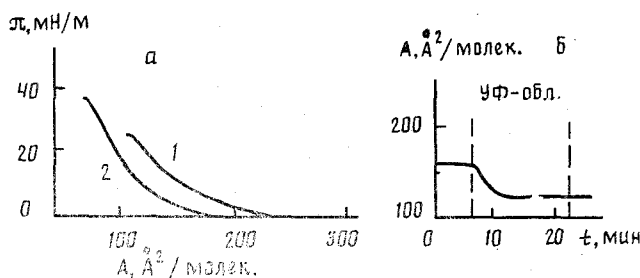
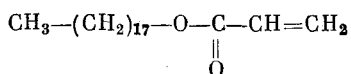


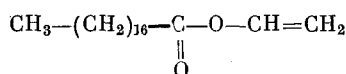
Рис. 5. Изотермы поверхностное давление / площадь (а) для мономерного (1) и полимерного (2) краун-эфира (V); зависимость площади монослоя (V) от времени УФ-облучения (б) [21]

что краун-эфиры (например, мономер (V)) образуют бислойные липидные мембраны и устойчивые везикулярные растворы [21].

Вообще говоря, уменьшение площади  $M_c$  при полимеризации не является обязательным. В результате полимеризации таких классических объектов, как октадецилакрилат (VI) и винилстеарат (VII) площадь монослоя увеличивается, причем степень расширения зависит от величины той площади, при которой осуществляется полимеризация.



(VI)



(VII)

На рис. 6 показаны зависимости  $\pi - A$  для монослоя октадецилакрилата на поверхности раздела вода / азот до его облучения электронами и после воздействия электронного луча (30 с, конверсия — 70%). Можно видеть, что увеличение площади, при которой проводили полимеризацию, приводит к росту предельной площади  $A_0$  [22]. Интересны также два факта: вырождение точки перегиба, соответствующей переходу из жидкого состояния монослоя в твердое, и возможность полимеризации при больших площадях (42 Å²/молек.,  $\pi = 0$ ). Первый результат отражает структурные изменения в монослое, связанные с тем, что полимеризация головных групп препятствует плотной упаковке углеводородных цепей, а второй свидетельствует о доменной структуре монослоя при больших площадях. Сопоставление данных, полученных для поверхности раздела вода / воздух и вода / азот позволяет сделать заключение об иницировании полиреакции продуктами, образующимися в водной фазе при облучении системы [22]: реакция не идет ( $\pi$  остается неизменным в ходе облучения) в первом случае из-за наличия кислорода воздуха, подавляющего активность гидратированного электрона, а во втором, — когда в водную подложку вводится соединение (N,N'-диметил-пара-нитрозоанилин), связывающее эти продукты. Поскольку нитрозоанилин реагирует с обоими продуктами радиолитической воды — гидратированным электроном и OH-радикалом, — то пока неясно, какой из них является инициатором полимеризации [22].

Расширение монослоя наблюдается при фотополимеризации винилстеарата [23]. На воздухе полиреакция не идет из-за образования озона, переводящего винилстеарат в стеариновую кислоту. Однако в циркулирующем воздухе, уменьшающем время контакта озона с монослоем, удается достичь 50 %-ной конверсии (в среде азота конверсия составляет 80 %). Константа скорости реакции полимеризации винилстеарата в монослое ( $N_2$ ) при больших площадях ( $40 \text{ \AA}^2/\text{молек.}$ ) в 3 раза превышает константу скорости полимеризации монослоя, имеющего площадь  $22 \text{ \AA}^2/\text{молек.}$

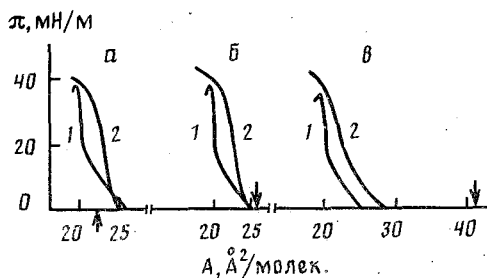
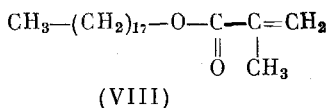


Рис. 6. Изотермы поверхностное давление / площадь для монослоя октадецилакрилата (VII) на поверхности раздела вода/азот до (1) и после (2) 30 с УФ-облучения; площадь, при которой проводили полимеризацию (указана стрелками) — 22 (а), 26 (б) и 42  $\text{\AA}^2/\text{молек.}$  (в) [22]

Это по-видимому, связано с более высокой самоорганизацией молекул мономера в доменах [24] на поверхности воды по сравнению с плотноупакованным монослоем, испытывающим влияние принудительного сжатия. Однако в любом случае полимеризация винилстеарата на поверхности воды приводит к более регулярному строению полимера и менее дефектному монослою, чем для полимера, полученного в растворе.

К аналогичному выводу приходят авторы [25], исследовавшие полимеризацию октадецилметакрилата (VIII) в монослое на поверхности воды.



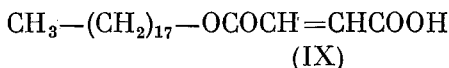
Интересно, что фотополимеризация, осуществляемая на поверхности раздела с аргонном и воздухом, может сопровождаться как усадкой (аргон), так и расширением (воздух) монослоя (рис. 7). На рис. 8 показаны изотермы сжатия для октадецилметакрилата и его полимеров, полученных в различных условиях. Можно видеть, что в отличие от изотермы сжатия монослоя октадецилакрилата (рис. 6), зависимость  $\pi - A$  для Мс октадецилметакрилата не имеет точки излома, соответствующей переходу в твердое состояние. Более того, уменьшение наклона изотермы после  $A = 25 \text{ \AA}^2/\text{молек.}$  свидетельствует о начале разрушения истинного монослоя [26] в этой области площадей. Такое поведение связано не только со стерическими препятствиями, затрудняющими образование плотноупакованного Мс [25], но и с его невысокой стабильностью. Объемная или двумерная полимеризация мономера резко изменяет свойства монослоя. Расширение монослоя мономера при полиреакции на воздухе объясняется образованием полимерного пероксида (сополимеризация с кислородом). Скорость этой реакции в 3 раза выше, чем скорость полимеризации мономера в монослое на поверхности раздела вода/аргон.

Таким образом, незначительные изменения в строении и составе мономеров (положение кислородного мостика в полярной части молекул мономеров (VI) и (VII), переход от акрилового мономера к метакриловому) приводят к существенному изменению структурной организации монослоев мономеров и индуцируют различия в их отклике на условия полимеризации.

Концентрированное выражение высокой восприимчивости метода



монослоев к структуре молекул представляют результаты изучения монослоев двух изомерных монооктадециловых эфиров фумаровой (ОДФ) и малеиновой (ОДМ) кислот. Изотермы кадмиевых солей ОДФ и ОДМ, показанные на рис. 9, четко различимы [27, 28]. Большие площади *цис*-изомера (ОДМ), чем *транс*-соединения (ОДФ), отражают тот факт, что головная группа молекулы ОДМ занимает большую площадь. Инициированная УФ-облучением полимеризация на поверхности воды приводит к увеличению площади монослоя для ОДФ и уменьшению для ОДМ, причем изотермы сжатия для обоих полимеров идентичны (рис. 9).



При варьировании соотношения компонентов в смешанных монослоях можно добиться определенного изменения или постоянства (при 25 %-ном содержании ОДФ) площади при полимеризации, что вселяет надежду на получение свободных от трещин ПЛБ. Отметим, что если структуры

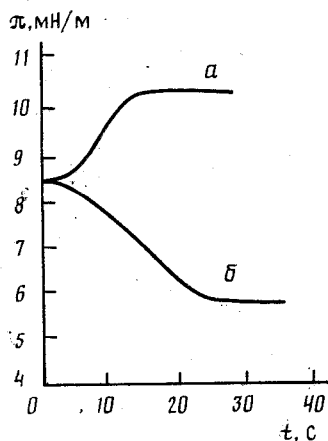


Рис. 7

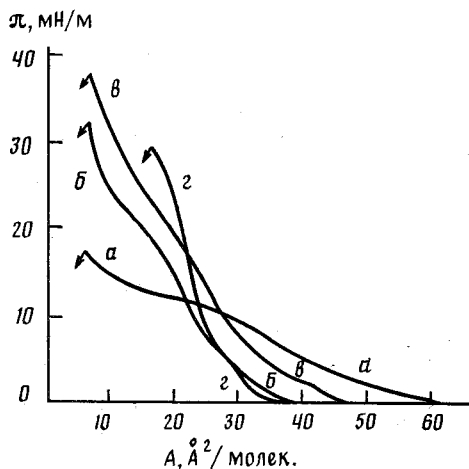
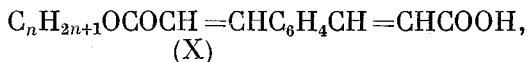


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость поверхностного давления от времени УФ-облучения монослоя октадецилметакрилата на поверхности раздела вода/воздух (а) и вода/аргон (б) [25]

Рис. 8. Изотермы поверхностное давление/площадь для октадецилметакрилата (а) и полиоктадецилметакрилата (б—г), полученного полимеризацией мономера в монослой на поверхности раздела вода/аргон (б), вода/воздух (в) и в растворе (г) [25]

пленок мономерных ОДФ и ОДМ различаются как на поверхности воды, так и в ПЛБ, то полимерные монослои и ПЛБ (УФ- и термически полимеризованные) имеют идентичную организацию и более высокую термическую стабильность. Авторы [27, 28] не обнаружили димеризации ОДМ и ОДФ с образованием циклобутановых колец. Тем не менее, процесс циклизации, приводящий к получению весьма своеобразной структуры полимера, реализуется в монослоях из соединений, аналогичных (IX), но содержащих более сложную центральную группировку: алифатических моноэфиров фенилендиакриловой кислоты:



$$n = 7, 10, 12, 14 \text{ и } 18.$$

Особенность поведения этих соединений на поверхности воды состоит в том, что увеличение длины углеводородного радикала приводит не к

конденсации, а к расширению монослоя [29]. Так, предельная площадь монослоя ( $X$ ) с  $n = 14$  составляет  $27 \text{ \AA}^2/\text{молек.}$ , что соответствует величинам  $A_0$  для непредельных жирных кислот, для  $n = 12$   $A_0 = 24$ , а для  $n = 18$   $A_0 = 34 \text{ \AA}^2/\text{молек.}$  При фотополимеризации в монослой ( $\pi = 20 \text{ мН/м}$ ) его площадь ( $n = 12$ ) увеличивается на 20%, а поверхностное давление при  $A = \text{const}$  возрастает с 20 до 50 мН/м. Такие значительные изменения параметров монослоя обусловлены изменением его структуры при полимеризации, приводящей к нарушению параллельной ориентации бензольных ядер и формированию цепочек циклобутановых колец с зеркальной симметрией (рис. 10).

Аналогичная структура образуется и при полимеризации этих моноэфиров в ПЛБ (Z-тип, 20 слоев). Методом УФ-спектроскопии показано [29],

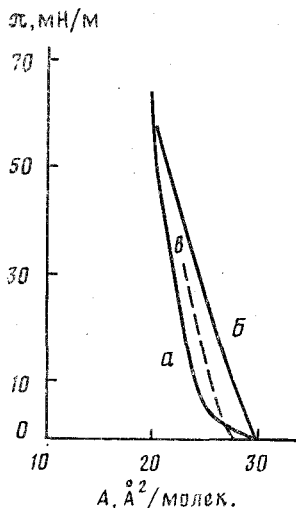


Рис. 9

Рис. 9. Изотермы поверхностное давление/площадь кадмиевых солей октадецилфумарата (а), октадецилмалеата (б) и полимера (в), полученного их полимеризацией в монослой [27]

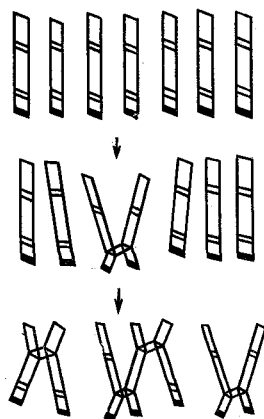
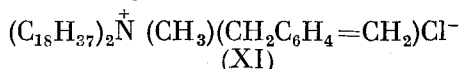


Рис. 10

Рис. 10. Изменение структуры монослоя при фотополимеризации алифатического моноэфира фенилендиакриловой кислоты ( $X$ ) [29]

что организации молекул в ПЛБ и в объемном кристалле существенно различаются: в объеме упаковка молекул напоминает ПЛБ У-типа. Эти различия приводят к тому, что моноэфиры ( $X$ ) с  $n = 14$  и 18, являясь фотостабильными в кристаллическом состоянии, легко полимеризуются в Мс под действием УФ-облучения. Последний факт демонстрирует замечательные возможности Мс и ПЛБ как объектов молекулярной инженерии.

Степень усадки или расширения монослоев в результате полимеризации, являющаяся функцией многих параметров, зависит также от площади Мс, при которой осуществляется процесс. Например, при фотополимеризации двухцепочечного липида, так же как и ( $X$ ), содержащего стирольную группировку (XI), усадка монослоя уменьшается с ростом  $\pi$ , при котором проводится полиреакция, и вовсе исчезает, когда полимеризации подвергается плотноупакованный монослой мономера [30].



Это обстоятельство во многом усложняет и без того непростые и поэтому непопулярные исследования кинетических закономерностей полиреак-

ций в монослоях. Очевидно, наиболее надежные данные по скорости расходования мономера могут быть получены с помощью оптической спектроскопии. При их отсутствии порядок и константу скорости реакции находят по изменению площади монослоя [30] или поверхностного потенциала [23], задаваясь при этом видом функции, описывающей изменение поверхностной концентрации мономера.

## 2. Полимеризация дифильных мономеров, содержащих кратные связи в гидрофобной части. Диацетилены

Среди поверхностно-активных мономеров, изучаемых в монослоях и ПЛБ, производные диацетилена прочно удерживают передовые позиции. Это объясняется как интересом к изучению закономерностей двумерной

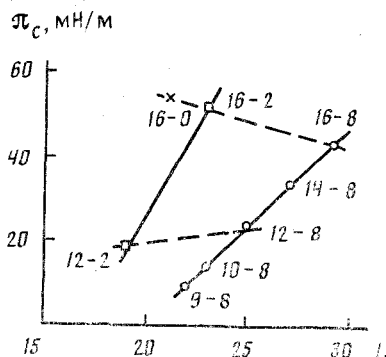


Рис. 11

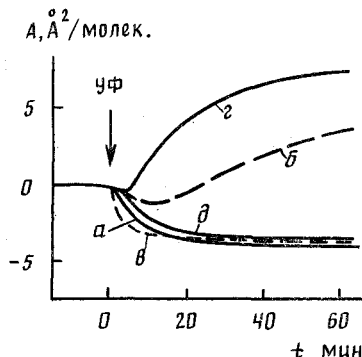


Рис. 12

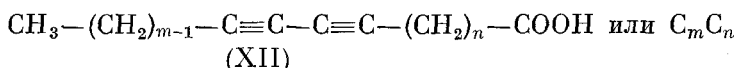
Рис. 11. Зависимость давления разрушения ( $\pi_c$ ) твердых монослоев дииновых кислот  $C_mC_n$  от общей длины цепи ( $L$ ),  $T = 12^\circ \text{C}$  [34]

Рис. 12. Зависимость площади монослоя кислоты  $C_{12}C_8$  от времени УФ-облучения; условия полимеризации:  $\pi = 10$  мН/м,  $T = 0-2^\circ \text{C}$ ; а — вода, pH 6,0,  $N_2$ ; б — вода, pH 6,0, воздух; в —  $M^+$ ,  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH 10,5,  $N_2$ ; г —  $M^{2+}$ ,  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH 10,5,  $N_2$ ; д —  $M^{2+}$ ,  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH 5,5,  $N_2$  [41]

твердофазной фотополимеризации, так и перспективами применения тонких пленок, построенных из макромолекул с длинными цепями сопряженных связей, ориентированных в плоскости монослоя.

Вышедший в 1985 г. обзор Тике [43] по монослоям и ПЛБ диацетиленовых ПАВ подвел итог непродолжительного, но крайне интенсивного периода их изучения. В последние годы существенно расширена география этих исследований, углублены представления о поведении традиционных диацетиленовых мономеров и полимеров, синтезированы новые соединения.

Рассмотренные выше свойства монослоев мономеров характерны и для диацетиленовых ПАВ на поверхности воды. Интерес к этому классу соединений, и особенно к дииновым кислотам (XII), подкрепленный синтезом гомологических рядов последних [31, 32], обусловлен возможностью изучения влияния длины цепи и положения диацетиленовой группировки относительно карбоксильной группы на стабильность [33] и другие свойства монослоев.



На рис. 11 показана зависимость давления разрушения монослоев длинноцепочечных дииновых кислот на поверхности воды от общей длины

цепи  $L = m + n + 5$  [34]. Важную роль в повышении стабильности монослоев играет параметр  $m$ , с ростом которого (или  $L$ ) давление разрушения ( $\pi_c$ ) возрастает линейно. Для небольших  $n$  этот рост более крутой, и влияние  $n$  на изменение стабильности проявляется в меньшей степени, чем влияние  $m$ . При уменьшении величины  $n$ , т. е. при приближении диинвой группировки к головной группе, стабильность значительно повышается как за счет уменьшения возмущения упаковки углеводородных цепей диинвой группировкой [33], так и благодаря активации карбоксильной группы диинвой группой. Стабильность монослоя значительно повышается при введении в водную субфазу  $\text{CdCl}_2$  ( $10^{-3}$  М) [35]. Кислота  $\text{C}_{12}\text{C}_0$  образует конденсированную пленку только на такой подложке. Рост стабильности в этом случае объясняется формированием соли, которое контролируется величиной рН подложки. По данным ИК-спектроскопии переход кислоты в кадмиевую соль завершается при рН = 6,5 [36]. Концентрация ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в подложке влияет на стабильность монослоя двумя путями [33, 37]. Высокие концентрации  $\text{CdCl}_2$  значительно повышают давление разрушения монослоя и уменьшают  $A_0$ , а низкие способствуют понижению стабильности из-за образования в монослое небольших количеств полимера, причем этот эффект усиливается при использовании других двухвалентных ионов ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ). В то же время Коллинз [38], сопоставив стабильность монослоев кислот  $\text{C}_{16}\text{C}_8$  и  $\text{C}_{16}\text{C}_0$  на различных подложках, показал, что первый мономер образует более стабильные монослои на поверхности воды, а второй — на водном растворе  $\text{CdCl}_2$ .

В этой связи следует подчеркнуть, что в современных исследованиях монослоев мономеров и полимеров вопросам стабильности уделяется недостаточное внимание, а само понятие трактуется узко, хотя более 40 лет назад Криспом [39] предложены надежные критерии определения этой важной характеристики монослоя. Отметим результаты исследований Овенса с соавт. [33], изучивших влияние скорости сжатия монослоя кислоты  $\text{C}_{12}\text{C}_8$  на зависимости  $\pi - A$ . При скорости сжатия монослоя  $1,3 \text{ \AA}^2/(\text{молек. мин})$  изотермы практически не отличаются от зависимостей, полученных другими авторами и имеют  $\pi_c$ , достигающее 30 мН/м. При снижении скорости сжатия в 4 раза  $\pi_c$  уменьшается до 1 мН/м. Такое поведение авторы [33] связывают с потерей молекул из монослоя. Причина этого эффекта, наблюдавшегося для диинвых кислот также в [38, 40], пока остается невыясненной. Однако если принять, что молекулы не могут переходить из монослоя в подложку, то единственной причиной столь низких значений поверхностного давления может быть высокая скорость трехмерной кристаллизации. Для выяснения механизма нестабильности  $M_c$  необходимо проведение более детальных исследований: определение равновесного давления растекания и гистерезиса изотерм сжатия в различных температурно-скоростных условиях. Высокая жесткость монослоев диацетиленов порождает и другие проблемы, связанные с измерением поверхностного давления методом Вильгельми. В этом случае, а также для жестких монослоев других мономеров и, особенно полимеров, важная информация может быть получена из данных по вязкоупругому поведению монослоя.

Полимеризация диацетиленовых карбоновых кислот в монослоях<sup>1</sup> на поверхности воды наиболее подробно изучена авторами работ [13, 41]. Архитектура молекулы кислоты влияет на ход реакции фотополимеризации следующим образом. Момеры с  $L$  от 25 до 29 ( $m = 12, 14$  и 16) полимеризуются при 20° С в среде азота; при  $L = 23$  и  $m = 10$  полимеризация идет только при 2° С, а для  $m = 5$  и 8 кислоты в монослое не полимеризуются вовсе [41]. Если полимеризация идет, то она идет при любом поверхностном давлении от 0 до  $\pi_c$ . Следовательно, степень ориентации высока даже при  $\pi = 0$ . В последнем случае на поверхности воды

присутствуют домены, образующиеся при растекании кислоты за счет взаимодействий между углеводородными цепями. Понятно, что несмотря на низкие  $\pi$ , фрагменты монослоя находятся в твердом состоянии, поскольку в жидком состоянии монослоя, так же как в растворе, расплаве и жидкокристаллическом состоянии, полимеризация диновых кислот невозможна [42, 43]. Полимеризация кислоты  $C_{12}S_8$  при  $\pi = 0$  приводит к уменьшению площади на 10 %, а при  $\pi = 10$  мН/м — на 15 %. По степени усадки можно судить о конверсии мономера. Однако проведение кинетических исследований затруднительно из-за отсутствия надежных методов калибровки. Считается [38, 41], что конверсия диновых ПАВ в монослой

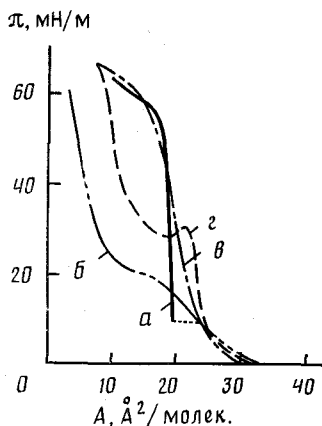


Рис. 13

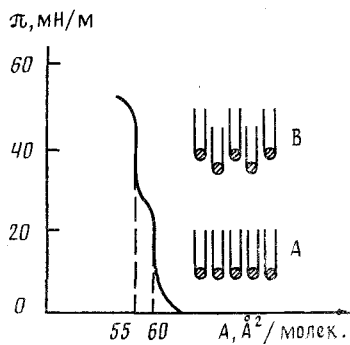


Рис. 14

Рис. 13. Изотермы сжатия для полимера ( $C_{14}S_8$ ) при  $20^\circ C$ ; *a* — полимеризация при  $\pi = 10$  мН/м; *б* — полимер, полученный в блоке; *в* — полимеризация при  $\pi = 0$  и  $A = 60$  Å<sup>2</sup>/молек.; *г* — мономер [41]

Рис. 14. Зависимость поверхностное давление / площадь для монослоя динового липида (XIII) при  $41^\circ C$  и pH 2 [43]

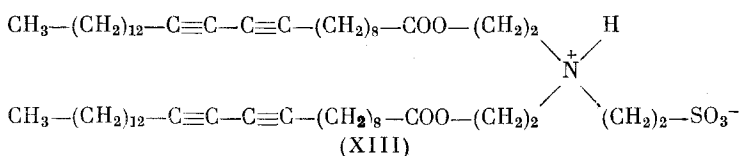
достигает 100%. На рис. 12 показана кинетика усадки монослоя для различных условий полимеризации [41]. Полимеризация в присутствии  $O_2$  сначала приводит к небольшой усадке, а затем наблюдается значительное расширение. Очевидно, вслед за формированием полимера идет озонолиз сопряженных связей с образованием гидрофильных групп, что следует из данных ИК-спектроскопии, фиксирующей возникновение полос при 1255, 1020 и 800  $cm^{-1}$ . Как видно из рис. 12, на полимеризацию оказывает влияние заряд иона и pH субфазы. Соли однозарядных ионов ( $Li^+$ ,  $Na^+$  и  $K^+$ ) полимеризуются при высоких pH с усадкой по аналогии с кислотами на поверхности воды. Напротив, для всех двухвалентных ионов ( $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ ) при высоких pH (10,5) наблюдается возмущение упаковки. В этих условиях возможно протекание побочных реакций, например, образование карбенов с водой. Снижение pH  $< 6$  восстанавливает способность солей к полимеризации с топохимическим контролем.

Следуя [41], сопоставим изотермы сжатия монослоев полимеров, полученных из кислоты  $C_{14}S_8$  при различных условиях. Как видно из рис. 13, полимеризация в монослой при  $\pi = 10$  мН/м приводит к предельно жесткой системе. Менее жесткий монослой формируется в том случае, когда полимеризация осуществляется при  $\pi = 0$  и  $A = 60$  Å<sup>2</sup>/молек. Эти различия понятны, так как при полимеризации первой системы фиксируется плотнейшая упаковка из доменов мономера, а при полимеризации второй домены распределены на большой площади и между ними находятся участки свободной поверхности воды. При сжатии этого монослоя плотнейшая

упаковка не может быть реализована. Монослой образца, полимеризованного в блоке, растворенного и нанесенного на поверхность воды, нестабилен и имеет низкое давление разрушения (рис. 12). Очевидно самоорганизация молекул мономера на поверхности воды более эффективна, чем таких же молекул, связанных между собой в длинную цепь.

Следовательно, высокоорганизованная жесткая 2D-структура полидиациленов может быть получена только полимеризацией мономера на поверхности жидкости.

Топохимический контроль полимеризации в монослое предъявляет достаточно жесткие требования к упаковке молекул мономера [14, 44, 45]. Казалось бы, если дииновые кислоты полимеризуются в монослое и при  $\pi = 0$ , то фотополимеризация монослоя в твердоконденсированном состоянии должна осуществляться беспрепятственно. Однако кислота  $C_{12}S_8$  не проявляет фотореактивности при высоких степенях сжатия ( $A_0 = 23 \text{ \AA}^2/\text{молек.}$ ,  $pH = 6,8$ ) [44], а двухцепочечный диинный липид (XIII) полимеризуется только в одной из двух твердых фаз, а именно, в менее конденсированной фазе А при  $\pi \leq 20 \text{ мН/м}$  (рис. 14) [14, 43].



Причины такого поведения раскрывает схема расположения молекул липида в фазах А и В, показанная на рис. 14. Вертикальное смещение

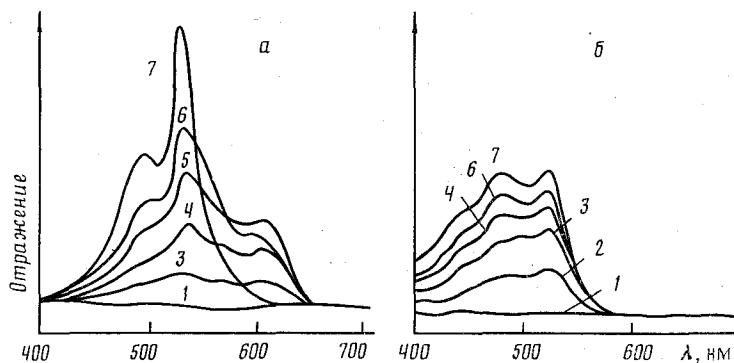


Рис. 15. Спектры отражения монослоев диинвой кислоты  $C_{14}H_3$  на поверхности воды (а) и водного раствора  $CdCl_2$  (б); время УФ-облучения (мин): 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40, 6 — 50, 7 — 100 [47]

молекул относительно друг друга препятствует протеканию топокхимической реакции полимеризации. Изменяя состав подложки и температуру можно влиять на область существования каждой фазы. В согласии с этими представлениями находятся данные Тамуры с соавт. [44], установившими снижение реакционной способности кислоты  $C_{12}C_8$  с уменьшением площади монослоя. Однако в [38], изучая поведение двух кислот с различным положением дииновой группировки ( $C_{16}C_8$  и  $C_{16}C_0$ ), пришли к противоположному выводу, причем кислота, содержащая непредельные связи в середине цепи, отличалась значительно меньшей реакционной способностью в монослое.

Не представляющее серьезных технических сложностей совмещение весов Ленгмюра с УФ-спектрометром [46], позволяет *in situ* проследить

за ходом полимеризации в монослое на поверхности воды. В отличие от  $\text{Mc}$  мономеров, полимеризованные монослои диацетиленов сильно поглощают в видимой области. Поэтому наблюдения за изменением оптической плотности с увеличением времени УФ-облучения дают информацию о конверсии мономера. Недавно были установлены различия в спектрах отражения  $\text{Mc}$  кислоты  $\text{C}_{14}\text{C}_8$  на поверхности чистой воды и водного раствора  $\text{CdCl}_2$  [47]. В первом случае (254 нм; 0,4 мВт/см<sup>2</sup>; 15° С; 20 мН/м; 26,5 Å<sup>2</sup>/молек;  $\text{N}_2$ ) (рис. 15, а) с увеличением времени УФ-облучения голубая форма кислоты (610 нм), образующаяся на начальных стадиях полиреакции, переходит в красную форму (529 нм). Аналогичные спектры приведены в [46], где отмечается, что красная форма может быть получена также после продолжительного нагревания голубой формы при температурах, выше фазового перехода мономера. При полимеризации мономера на поверхности

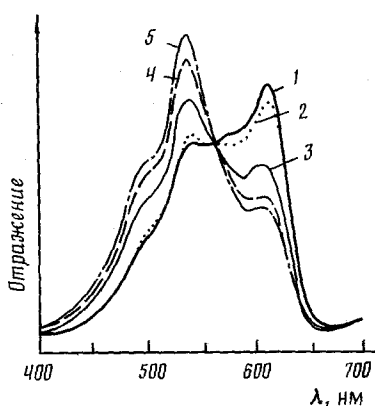


Рис. 16

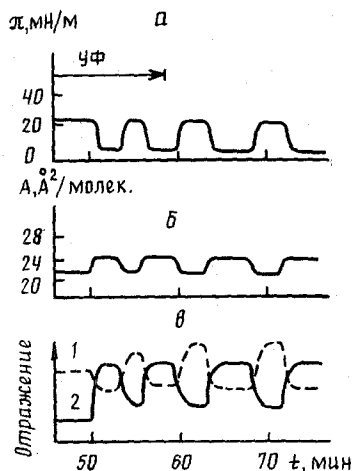


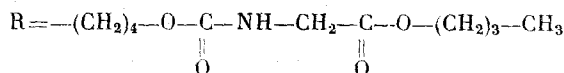
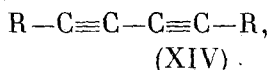
Рис. 17

Рис. 16. Спектры отражения частично полимеризованного монослоя диинвой кислоты  $\text{C}_{14}\text{C}_8$  на поверхности раздела азот/вода для поверхностного давления (мН/м): 1 — 3, 2 — 14, 3 — 20, 4 — 24, 5 — 25 [47]

Рис. 17. Обратимость фотохромизма частично полимеризованного монослоя диинвой кислоты  $\text{C}_{14}\text{C}_8$  на поверхности раздела азот/вода в циклах сжатие — расширение: а — поверхностное давление, б — площадь монослоя, в — отражение в максимуме полос с  $\lambda$  (нм): 535 (1) и 610 (2) [47]

раствора  $\text{CdCl}_2$  ( $4 \cdot 10^{-4}$  М; рН = 6,5; 20 мН/м; 22,3 Å<sup>2</sup>/молек.), на которой он имеет более плотную упаковку, фиксируется только красная форма (рис. 15, б). Этот эффект объясняется различиями в механических напряжениях, возникающих при полимеризации монослоев, имеющих различные предельные площади. Действительно, как видно из рис. 16, увеличение поверхностного давления сопровождается ростом интенсивности полосы, соответствующей красной форме частично полимеризованного монослоя кислоты  $\text{C}_{14}\text{C}_8$  на поверхности воды и уменьшением интенсивности полосы голубой формы [47]. Эти изменения носят обратимый характер и воспроизводятся для большого числа циклов (рис. 17). Обратимость фотохромизма основана на деформации решетки монослоя мономера, т. е. определяется фазовым переходом, индуцируемым изменением поверхностного давления. В [44] отмечается, что обратимый переход между красной и голубой формами кислоты  $\text{C}_{12}\text{C}_8$  в монослое, наблюдаемый при изменении значений рН подложки между 5 и 6, связан не с изомерными изменениями в основной цепи полимера (трансформация диацетиленовых связей в бутатриеновые),

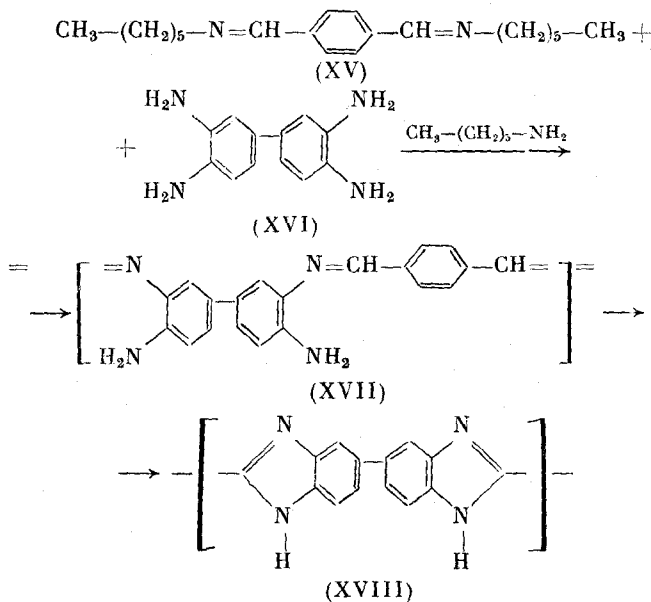
а со структурным разупорядочением боковых цепей. Для монослоя симметричного диацетилен, содержащего уретановые группировки (XIV), обратимого хромизма не наблюдается из-за сильных взаимодействий между боковыми цепями [47].



### 3. Реакции поликонденсации и полимераналогичные превращения

Реакции поликонденсации в монослоях пока не нашли широкого распространения, что связано с более жесткими требованиями к реагирующим соединениям и условиям проведения синтеза: совместимость компонентов в бинарном Мс, растворимость в подложке одного из реагирующих веществ и его адсорбция на монослой другого, десорбция из монослоя низкомолекулярных продуктов реакции и др. Можно с уверенностью говорить о том, что в ближайшем будущем этим реакциям будет уделяться значительно большее внимание, поскольку с их помощью могут быть получены 2D-ансамбли с уникальными свойствами.

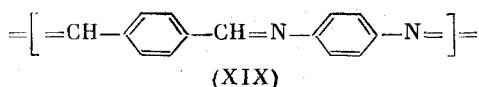
В этом отношении показателен синтез ароматических полибензимидазолов по схеме [48]:



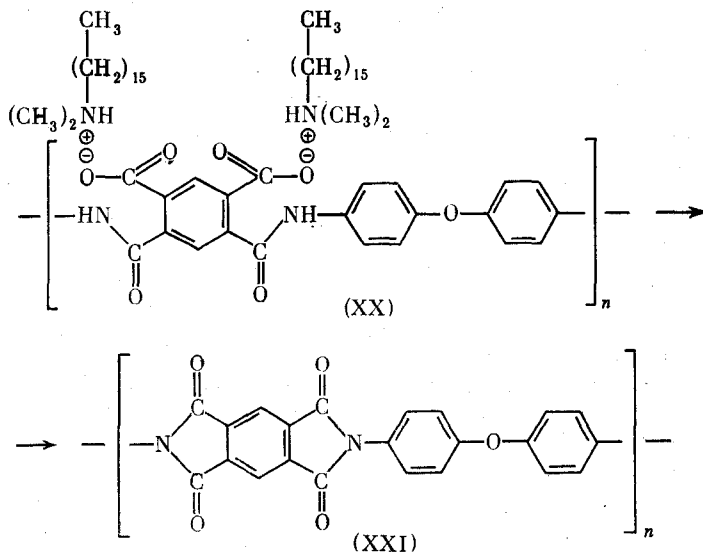
Монослой из диалкилтерефталальдимина (XV), который, как видно из схемы, не содержит длинных алкильных цепей, формируется на подкисленной водной подложке, содержащей тетрамин (XVI). Образующийся полианил (XVII), в результате реакции окислительной циклодегидрогенизации превращается в полибензимидазол (XVIII). Последняя реакция, контролируемая транспортом кислорода и реализуемая в монослое на поверхности воды при комнатной температуре, в ПЛБ (21 слой) не идет даже при температуре 120° С, что легко фиксируется по отсутствию изменения цвета ПЛБ и подтверждается данными оптической спектроскопии. Полная конверсия в ПЛБ достигается при температурах выше 220° С, и такие пленки стабильны на воздухе при 420° С.



Аналогичный подход был использован при синтезе термостойких ароматических оснований Шиффа из диоктадецилтерефталальдимина, образующего монослой, и пара-фенилендиамина, вводимого в подложку [49]. Реакция поликонденсации приводит к существенному расширению Мс, причем с ростом концентрации диамина в подложке этот эффект усиливается, а получаемый полимер (полифенилентерефталальдимин, (XIX)) имеет более высокую молекулярную массу.

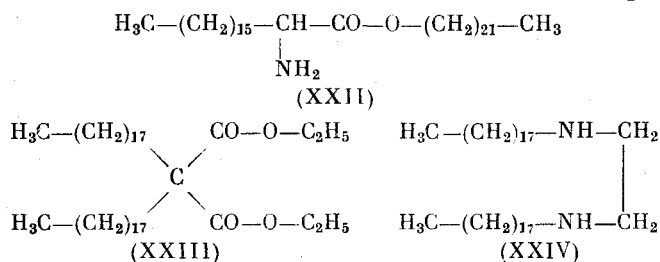


Интересно отметить, что проведение такого синтеза в растворе не представляется возможным из-за быстрой кристаллизации терефталальдимин, а полимер (XIX), будучи синтезированным альтернативным путем из соответствующих альдегида и диамина, не растворяется в растворителях, пригодных для нанесения, и не образует монослоя на поверхности воды. Следовательно, поликонденсация в монослой и последующее формирование ПЛБ (Z-тип, 25 слоев) является единственным способом получения организованных ансамблей из полимерного ароматического азометина (XIX), обладающего высокой термостабильностью. Сказанное относится к ультратонким пленкам полиимидов. До сих пор минимально достижимая толщина таких пленок, полученных на вращающейся подложке из растворов полиамидокислоты с последующей имидизацией (термической при 300° С или химической в смеси уксусного ангидрида и пиридина), составляла 0,1 мкм [50]. С помощью монослоев и ПЛБ могут быть получены пленки толщиной от 1 до 200 слоев. Для этого сначала получают монослой из алкиламинной соли полиамидокислоты (XX) на поверхности воды, и после их перенесения на твердую подложку, проводят химическую имидизацию [50, 51]



В [52] подробно изучены структура, электрические и механические свойства ПЛБ из поли[N,N'-бис-(феноксифенил)пиромеллитимида] (XXI), а в [53] методом сканирующей туннельной микроскопии показано, что структурная организация монослоя на поверхности воды сохраняется и после его перенесения на поверхность высокоориентированного пиролического графита.

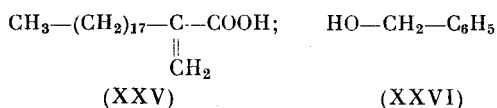
Поликонденсация в монослоях длинноцепочечных  $\alpha$ -аминокислот, диаминов и диэфиров описана в [14, 54]. Естественно, что наряду с головной группой и алкильной цепью, большое влияние на структуру монослоя оказывает рН подложки. Ионизация аминогрупп на кислой субфазе приводит к более расширенному состоянию монослоя с меньшим давлением разрушения, чем на щелочной. При поликонденсации докозанил-2-аминооктадеканоата (XXII) наблюдается расширение  $M_s$ , а монослой полимера, образующегося при взаимодействии диэтил-2,2-диоктадецилмалоната (XXIII) с N,N'-диоктадецилэтилендиамином (XXIV), занимает меньшие площади, чем исходная смесь (1 : 1) совместимых мономеров.



Формируемые таким образом ориентированные пленки полипептидов служат моделями биомембран [54].

Одним из эффективных путей конструирования новых макромолекул и их организованных ансамблей с различными функциями является проведение полимераналогичных реакций в монослоях. Однако за исключением изыскных исследований Фарисса и соавт. [55] работа в этом направлении практически не ведется. Это еще раз подтверждает высказанные выше соображения о слабом использовании возможностей субфазы для осуществления превращений в монослоях.

Цель упомянутой работы состояла в повышении разрешающей способности электронорезиста на основе полиоктадецилакриловой кислоты путем прививки на нее эфирных ароматических групп. Поскольку полимеризация мономерных эфиров в монослое не идет, то сначала на поверхности воды формировали монослой из октадецилакриловой кислоты (XXV) и фотополимеризовали кислоту. Затем в подложку вводили бензиловый спирт (XXVI) и осуществляли полимераналогичную реакцию (этерификация). Конверсия ( $\alpha$ ) поликислоты зависит от степени полимеризации, причем неполимеризованная кислота, по-видимому, не способна к этерификации. В свою очередь, степень превращения мономера (XXV) определяется величиной поверхностного давления, при котором осуществляется его полимеризация в монослое, и при  $\pi = 35$  мН/м достигает 100% (рис. 18). Конверсия кислотных групп полимера сложным образом зависит от рН субфазы и изменяется от 0 до 70% с уменьшением рН (рис. 19), причем конверсия в монослое значительно превышает максимальную конверсию, достижимую в водном растворе. Линейное разрешение полученной методом Шефера 20-ти слойной ПЛБ из полиэфира (электронно-лучевой резист) достигает 80 нм.



Высокая чувствительность организации  $M_s$  к изменению большого числа параметров системы облегчает управление их сборкой и может быть использована для целей молекулярного переключения. Рассмотрим механизм переключения, основанный на фазовом переходе в монослоях силановых липидов, содержащих различное число углеводородных цепей

[56]: [ $\gamma$ -(N-октадецилсукцинилимино)пропил]триэтоксисилан (XXVII), [ $\gamma$ -(N,N-диоктадецилсукцинилимино)пропил]триэтоксисилан (XXVIII) и *трис*-(октадеканоилоксиметокси){[ $\gamma$ -(триэтоксисилил)пропил]сукцинил-амино} метан (XXIX).

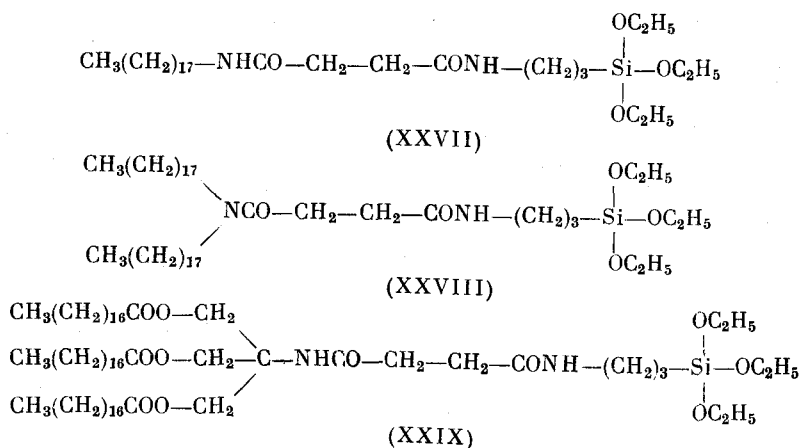


Рис. 20 демонстрирует влияние числа цепей и pH подложки на состояния монослоев силиновых липидов. На кислой подложке (pH = 2) все липиды образуют твердые монослои. При pH = 5,8 монослои соединений (XXVII) и (XXVIII) расширяются, а монослой трехцепочечного липида (XXIX)

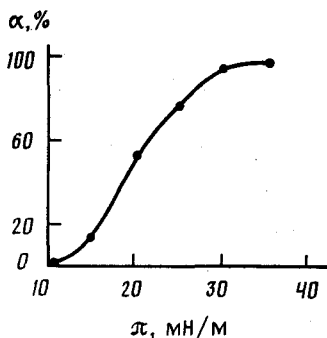


Рис. 18

Рис. 18. Зависимость конверсии ( $\alpha$ ) октадецилакриловой кислоты в монослой на поверхности воды от поверхностного давления [55]

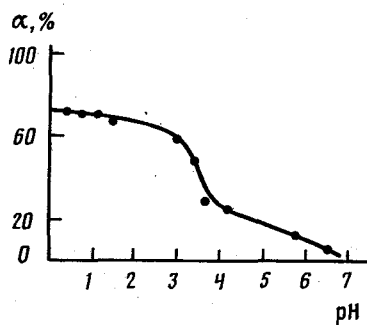


Рис. 19

Рис. 19. Зависимость конверсии кислотных групп в эфирные полиоктадецилакриловой кислоты в монослой на поверхности воды от pH подложки [55]

остается в твердом состоянии. Согласно данным ИК-Фурье-спектроскопии [56], при этих pH монослои мономеров не гидролизуются. Поэтому поликонденсация липидов проводится при pH = 2. Полимеризация на поверхности воды приводит к получению хрупкого монослоя для одноцепочечного силана (XXVII) и эластичного, удобного для перенесения на твердую подложку, Мс двухцепочечного липида (XXVIII). Трехцепочечный липид (XXIX) на поверхности воды не полимеризуется из-за стерических препятствий. Метод монослоев дает возможность прямого определения молекулярной массы полимера в ходе реакции. Молекулярная масса силиновых липидов, рассчитанная по уравнению

$$M_w = RT/(\pi A)_{\pi \rightarrow 0}$$

для  $\pi < 0,2$  мН/м через 60 мин после начала полимеризации составила  $(6-15) \cdot 10^4$ . При нагревании полимеризованного монослоя из (XXVIII) наблюдается фазовый переход из твердого в жидкокристаллическое состояние, температура которого ( $T = 44^\circ \text{C}$ ) совпадает с температурой перехода, найденной методом дифференциальной сканирующей калориметрии для водного раствора этого липида. При этой температуре проницаемость монослоя из полимерного липида (XXVIII), нанесенного

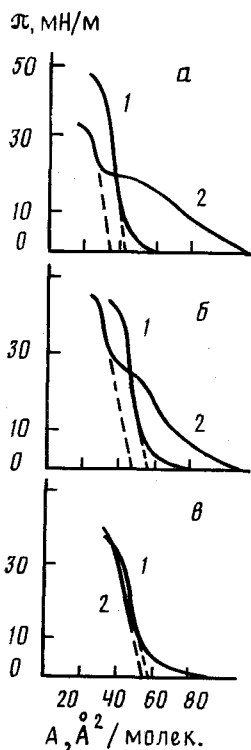


Рис. 20. Изотермы поверхностное давление / площадь для монослоев одно- (а), двух- (б) и трехцепочечных (в) силановых липидов; 1 — рН 2; 2 — рН 5,8 [56]

на поверхность пористого стекла методом Ленгмюра — Блоджетт, по отношению к NaCl и флуоресцентному зонду изменяется на порядок [56]. Очевидно, что возможности молекулярного переключения на базе фазового перехода, который прогнозируется на стадии получения полимерного монослоя, не ограничиваются проницаемостью. Другим важным направлением исследований Мс и ПЛБ силановых соединений является моделирование аппретирующих слоев (из γ-аминопропилтриэтоксисилана и др.) адгезионных систем полимеров [57], механизм действия которых, несмотря на интенсивные исследования, остается до сих пор не выясненным [58].

#### IV. ПОЛИРЕАКЦИИ В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА — БЛОДЖЕТТ

##### 1. Диацетилены

Структура ПЛБ мономеров определяется условиями перенесения, организацией монослоев на поверхности воды и свойствами твердой подложки.

На однородной в геометрическом и энергетическом отношении поверхности воды не удастся создать протяженный монослой диацетиленов с одинаковой ориентацией молекул мономеров. Попытки увеличения площади доменов в Мс, имеющие значительный практический интерес, находятся в центре внимания исследователей. Сообщение о получении областей монослоя с однородной ориентацией площадью в несколько квадратных сантиметров [59] при растекании смеси (1 : 1) диацетиленовой кислоты и гексадекана из раствора в хлороформе проверяли в [40]. В качестве раство-

рителя авторы использовали также бензол, а наряду с гексадеканом для формирования бинарного монослоя применяли октадекан (от 1 до 33 мол. %). Домены наибольших размеров ( $100 \times 500$  мкм) образуются в монослое чистой кислоты  $\text{C}_{12}\text{C}_8$ , нанесенной из бензола, а наименьших (от  $1 \times 1$  до  $1 \times 10$  мкм) — в системе, которая подвергалась проверке. На морфологию монослоя на поверхности воды значительное влияние оказывают: растворитель, примеси и добавки, температура и состав подложки, поверхностное давление [40]. Примеси в хлороформе (этанол) уменьшают размеры доменов [60]. Применение в качестве растворителя вместо хлороформа, гексана, октана, циклогексана или ароматических углеводородов увеличивает размер доменов в 10 раз. Динамический отжиг монослоя кислоты  $\text{C}_{14}\text{C}_8$  приводит к трансформациям структуры Мс и получению доменов размером в несколько квадратных миллиметров [61].

Так же как и в монослое на поверхности воды, полимеризация диацетиленов в ПЛБ имеет топохимический контроль. Этот тип реакции осу-

шествуется без диффузии с минимальными движениями молекул, образующих кристаллическую решетку [62]. Поскольку зона реакции характеризуется определенными размером и формой, зависящими от структуры решетки, то топохимический контроль предполагает минимальные изменения формы и размеров этой зоны (минимальная деформация поверхности зоны) в процессе и по окончании полиреакции [63, 64].

На рис. 21 приведена схема топохимической полиреакции [64]. Превращение из мономерного в полимерный монокристалл сопровождается согласованным поворотом мономерных звеньев. Это превращение можно рассматривать как специальный случай фазового перехода. Бубек [64]

Рис. 21. Схема топохимической полимеризации [64]

Рис. 22. Схема гомогенной (а) и гетерогенной (б) топохимической полимеризации [64]

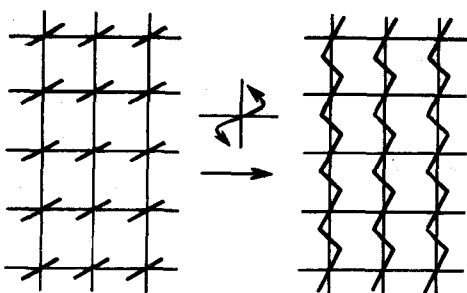


Рис. 21

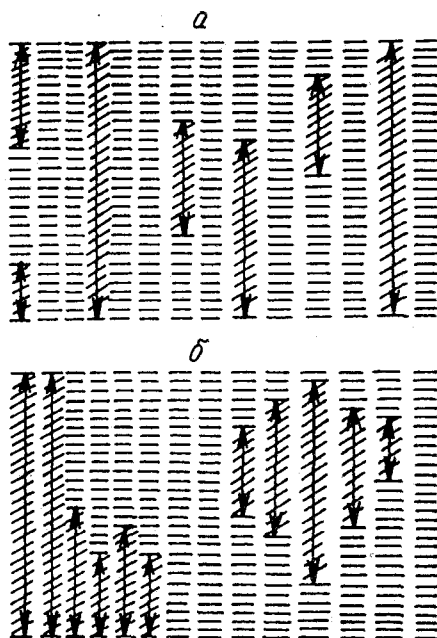


Рис. 22

делит топохимические реакции на два подтипа, гомогенный и гетерогенный. В первом случае (рис. 22, а) продукты образуют твердый раствор со статистическим распределением в решетке исходного материала. Этот случай реализуется при отсутствии причин, увеличивающих реакционную способность мономера (дефекты решетки, ловушки и т. п.). С увеличением степени конверсии при существенном различии параметров решетки мономера и полимера может быть достигнут предел растворимости. Это приведет к образованию новой фазы, которая может индуцировать возмущения структуры исходной решетки и за счет этого остановить дальнейшую полимеризацию.

Гетерогенный подтип реакции (рис. 22, б) предполагает наличие фазовой структуры продуктов реакции в матрице мономера уже на начальных этапах конверсии. Он реализуется в том случае, когда образующийся продукт способен увеличивать реакционную способность мономера. Очевидно нуклеация фазовых областей может также провоцироваться наличием случайных примесей или специальных добавок в решетке мономера.

Высокая прозрачность ПЛБ из диакетиленов и изменение их цвета при полимеризации позволяет визуально контролировать ход полимеризации и проводить количественные исследования фотохимических процессов. Существенных различий в фотохимии полимеризации диинových ПАВ на

поверхности воды и в ПЛБ обычно не наблюдают. Правда, авторы [13, 65] видят различия в поведении этих двух систем в том, что в спектрах поглощения монослоя на поверхности воды, в отличие от ПЛБ, имеется изобестическая точка. Эта точка отражает наличие прямого перехода между электронными структурами голубой и красной форм полимеров без прохождения каких-либо промежуточных состояний. Ее существование в спектрах монослоев могло бы быть связано с большей подвижностью и способностью к реорганизации молекул на поверхности жидкости [13]. Однако последние данные для кислот  $C_{14}C_8$  (рис. 15) [47] и  $C_{12}C_8$  [44] не подтверждают наличия изобестической точки в спектрах монослоев на поверхности воды. О неполной ясности картины фотохромных переходов в Мс и ПЛБ свидетельствует также разнообразие интерпретаций этих переходов. Среди причин, ответственных за фотохромные превращения, обсуждаются влияние изомеризации связей [66], конформационные превращения [67], эффекты агрегации [68], разупорядочение боковых цепей [44], напряжения, возникающие в процессе полимеризации [69]. Вероятно, указанные эффекты могут вносить различные вклады в фотохромные превращения полидиацетиленов в монослоях и ПЛБ. При этом необходимо учитывать тот факт, что в случае ПЛБ кислород практически не влияет на ход полиреакции, а также данные [44] об обратимости фотохромных переходов в монослоях и их необратимости в ПЛБ.

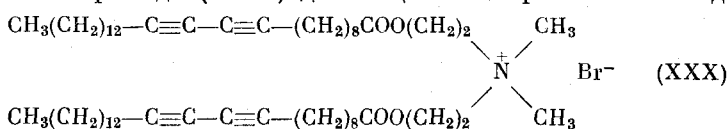
Обычно для полимеризации ПЛБ из диацетиленовых ПАВ используют монохроматический свет с длиной волны  $\lambda = 254$  нм. Именно в этой области спектра лежит полоса поглощения мономера, а следовательно, полиреакция инициируется поглощением фотона дииновой группой, причем величина квантового выхода ( $\Phi \sim 10$ ) свидетельствует о том, что поглощение одного фотона инициирует образование всей полимерной цепи [70]. Если предварительно провести импульсное облучение образца монохроматическим светом с короткой длиной волны, то дальнейшая полимеризация идет при воздействии света с  $\lambda \leq 500$  нм. Так как фотополимеризация в этих условиях идти не должна, полагают [13, 64], что образующийся при УФ-облучении олигомер вызывает самосенсибилизированную полимеризацию. Сенсибилизированная полимеризация в видимой области наблюдается при допировании ПЛБ диацетиленов молекулами красителей. Подробно этот вопрос изучен Бубеком с соавт. [71] на примере донорных и акцепторных красителей. Квантовый выход этого типа полимеризации весьма низок: молекулы красителя должны поглотить тысячу фотонов для того, чтобы в реакцию вступила одна молекула мономера.

Рассмотренные примеры фотореакций относятся к двум подтипам топохимических полиреакций: гомогенному и гетерогенному [64]. При облучении ПЛБ монохроматическим светом с  $\lambda = 254$  нм возбуждение мономеров, а следовательно, инициирование реакции носит статистический характер и приводит к гомогенному росту полимерных цепей в решетке. Для больших длин волн, при которых реализуется сенсибилизированная или самосенсибилизированная полимеризация, в реакцию прежде всего включаются момеры, находящиеся вблизи молекул красителя или олигомера. Это ведет к гетерогенному росту полимерной фазы в матрице мономера и к менее совершенной морфологии пленки.

Отжиг оказывает значительное влияние на структуру, спектральные свойства и полимеризацию дииновых ПАВ в ПЛБ [40, 44, 72]. Нагревание ПЛБ из кислоты  $C_{10}C_8$  при 40–80° С и последующая фотополимеризация приводят к появлению новой интенсивной полосы в спектрах поглощения при  $\lambda = 704$  нм (голубая форма), а также увеличивает упорядоченность в слоях (рентгеновская дифракция). Отжиг при  $T > 90^\circ$  С ведет к нарушению ориентации в ПЛБ и невозможности ее полимеризации [72]. В этих условиях исчезает полоса при 704 нм, что свидетельствует о ее

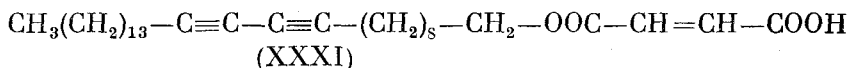
связи с организационной структурой ПЛБ. Напротив, в [40] наблюдали разупорядочение в ПЛБ из  $C_{12}S_8$  и снижение реакционной способности при температуре отжига, превышающей всего  $59^\circ C$ . Если учесть, что температуры плавления этих мономеров отличаются только на  $4^\circ$  [13], то с позиций данного фазового перехода объяснить различия в поведении кислот не представляется возможным.

Конверсия мономера и скорость полиреакций, определяющие их эффективность, остаются малоизученными, нет надежных данных о молекулярных массах полимеров, получаемых в ПЛБ. Например,  $M_w$  диинновых ПАВ, полученная из данных по вязкости [73], составила 200 000, а по мнению Гёбеля и соавт. [45], основанному на дифракционных исследованиях, при полимеризации диметил-*бис*-(2-гексакоза-10,12-диинил-оксаэтил)аммоний бромида (XXX) длина цепи не превышает 50 единиц.



Очевидно, что на эти параметры влияют те же факторы, которые определяют фотохимию полиреакций, о которой говорилось выше, и морфологию ПЛБ, о которой речь впереди. При фотополимеризации и топохимическом контроле полная конверсия в ПЛБ не достигается, а приближение к максимальной конверсии носит асимптотический характер [16]. Это связано с тем, что либо упаковка только части молекул в слоях соответствует топохимическому контролю, либо структурная организация в слоях нарушается в ходе реакции, либо реализуются оба фактора. Полная конверсия достигается при облучении диацетиленов рентгеновскими или  $\gamma$ -лучами [74], при этом квантовый выход составляет  $10^{12}$ .

Полимеризация диinov, содержащих вторую функцию (например, (XXXI)) интересна тем, что ее можно проводить в две стадии, облучая ПЛБ светом с различной длиной волны, характерной для каждого типа реакционноспособной группы [16]. Чередую облучение, можно по желанию менять архитектуру цепей в ПЛБ.



Структурно-морфологические исследования ПЛБ проводятся методами рентгеноструктурного анализа (малоугловое рассеяние, тонкий структурный анализ вблизи края рентгеновского поглощения), электронографии, оптической спектроскопии в различных вариантах, электронной и поляризационно-оптической микроскопии, растровой туннельной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, поверхностного плазмонного резонанса и др.

Пленки Ленгмюра — Блоджетт из диацетиленов имеют, как правило, Y-структуру с углеводородными цепями, наклоненными относительно нормали к подложке на 30—50° [16, 65, 75]. Для получения полярных ПЛБ диацетиленов (X- и Z-типы) требуются специальные приемы [76]. Подобно полислоям жирных кислот диацетиленовые ПЛБ могут спонтанно кристаллизоваться с образованием пространственной решетки [13]. Эта тенденция усиливается с уменьшением общей длины цепи кислоты [77]. Кристаллическая структура мономерной и полимерной ПЛБ из диинových кислоты и спирта (C<sub>10</sub>C<sub>2</sub>) идентична структуре этих образцов в объемных кристаллах [78].

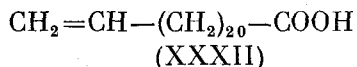
Полимеризация диеновых ПАВ приводит к увеличению периода повторяемости и уменьшению угла наклона цепей к нормали. Величины прироста периода повторяемости зависят от структуры ПАВ и достигают 30 %.

для кислоты  $C_{16}C_0$  [65]. Однако в [79] при сопоставлении структуры ПЛБ и напыленной пленки из кислоты  $C_{10}C_8$  пришли к неожиданному выводу о меньшей упорядоченности молекул в ПЛБ, причем при полимеризации угол наклона к нормали увеличивается для ПЛБ и уменьшается для напыленных пленок. Причиной этих различий может являться нестабильность полимеризованной ПЛБ при воздействии рентгеновских лучей: при измерении структуры пленок методом тонкого структурного анализа вблизи края рентгеновского поглощения голубая форма ПЛБ переходит в красную, тогда как напыленная пленка остается неизменной в видимой области спектра. Полимеризация осуществляется в каждом слое (за исключением  $\omega$ -производных) и цепь макромолекулы располагается параллельно подложке. Катионы, распределенные между головными группами соседних монослоев, не образуют собственной решетки. В результате полимеризации фиксируется исходная доменная текстура мономерной ПЛБ. В доменах цепи макромолекул упакованы параллельно друг другу, но ориентация цепей в различных доменах отличается. Сопровождающая полимеризацию ПЛБ усадка, вызывает возникновение и рост трещин и пустот. Резкое различие в значениях изменения объема ячейки при полимеризации, найденное [78] для кислоты  $C_{10}C_2$  и спирта  $C_{10}C_2$  ( $388, \text{\AA}^3$  и  $217 \text{\AA}^3$  соответственно), отражается на текстуре ПЛБ: в отличие от поликислоты диинový полиспирт образует существенно менее дефектные полимерные структуры. Толщина ПЛБ (число слоев) и изменение периода повторяемости также влияет на степень дефектности полимерных ПЛБ [76]. Механические свойства ПЛБ определяют на основании их способности перекрывать без разрушения поры твердых подложек [16].

В заключение следует подчеркнуть, что в настоящее время достаточно подробный анализ поведения монослоев и ПЛБ дифильных мономеров может быть выполнен только для ПАВ диацетиленового ряда, поскольку ни один из других классов мономеров не подвергался столь интенсивным и всесторонним исследованиям в организованных системах.

## 2. Полимеризация дифильных мономеров, содержащих кратные связи в $\omega$ -положении

Направленность исследований полимеризации мономерных ПАВ в ПЛБ во многом обусловлена их применением в качестве резистов. В полной мере это относится к  $\omega$ -трикозеновой кислоте (XXXII) и ее солям.



Полимеризация  $\omega$ -трикозеновой кислоты в ПЛБ Y-типа (электронный луч) осуществляется по ионному механизму, о чем свидетельствуют низкие значения энергии активации, нечувствительность к наличию свободных радикалов и кислорода, первый порядок реакции [80]. Угол наклона алифатических цепей к нормали для мономерной ПЛБ зависит от поверхностного давления, при котором монослой кислоты переносят на твердую подложку ( $\pi_{tr}$ ). По данным рентгеноструктурного анализа [81] этот угол составляет  $33, 30$  и  $27^\circ$  для  $\pi_{tr}$   $20, 25$  и  $30 \text{ мН/м}$ . При полимеризации угол наклона увеличивается на  $4^\circ$ , а сама пленка становится менее упорядоченной [80]. Существует тесная связь между структурой ПЛБ из полимеризованной кислоты (XXXII) и характеристиками ее полислоистых ансамблей, используемых в качестве электронных резистов в микролитографии. Высокие контраст и чувствительность негативных резистов на основе кислоты обусловлены монодисперсностью полимера и когерентностью ПЛБ. Первый факт объясняется возникновением механических напряжений при твердофазной полимеризации мономера, ограничивающей рост цепей,



а второй — большой плотностью упаковки углеводородных цепей [82, 83]. Интересно сопоставить свойства полислоев  $\omega$ -трикозеновой кислоты, полученных методом Ленгмюра — Блоджетт и вакуумным напылением. Большой период повторяемости для ПЛБ (56,3 Å при  $\pi_{tr} = 30$  мН/м по сравнению с 49,6 Å) и меньший угол наклона цепей (соответственно 27 и 38°) указывают на более организованную структуру кислоты в ПЛБ [81]. Петерсон и Рассел [84] не исключают возможности эпитаксиального роста полислоев при нанесении  $\omega$ -трикозеновой кислоты на твердую подложку.

Высокая межслоевая адгезия в ПЛБ  $\omega$ -трикозеновой кислоты свидетельствует о том, что полимеризация возможна не только в плоскости слоев, но и между ними. Известно, [85], что твердофазная полимеризация инициируется дефектами кристаллитов, вблизи которых атомы легко меняют ориентацию. Поверхность раздела между слоями ПЛБ можно рассматривать как контролируемый дефект [86]. Поэтому именно в этой области низкой структурной организации наиболее вероятно инициирование и рост цепей. Кроме того, межслойная полимеризация в ПЛБ Y-типа из  $\omega$ -соединений может облегчаться за счет проникновения концов цепей в соседние слои. Эта особенность, по-видимому, характерна для всех  $\omega$ -мономеров, образующих ПЛБ Y-типа, причем в зависимости от назначения ПЛБ высокая межслоевая адгезия может играть как положительную, так и отрицательную роль. Для исключения полимеризации между слоями целесообразно формировать полярные X- или Z-структуры, что, правда, далеко не всегда удается, или получать альтернативные ПЛБ, разделяя монослои мономеров инертными (например, жирнокислотными) промежуточными слоями [80, 86]. С целью предотвращения межслойной полимеризации диинвой  $\omega$ -кислоты  $C_{30}$  в ПЛБ (Y-тип, 135 монослоев) в [87] получали альтернативные полиструктуры с арахиновой кислотой.

### 3. Полимеризация мономеров, содержащих кратные связи в полярной части

Изучение монослоев и ПЛБ винилстеарата и октадецилакрилата имеет долгую историю [88]. Тем не менее и сейчас эти классические объекты остаются в поле зрения исследователей.

При радиационной полимеризации ( $^{60}\text{Co}$ ) винилстеарата не существует проблемы межслоевой полимеризации, поскольку независимо от способа получения ПЛБ — Y- или X-перенос — образуются полислои только X-типа. Облучение проводится при низких температурах ( $T \leq 0^\circ \text{C}$ ), при которых степень конверсии невысока, а затем, после удаления источника излучения, осуществляется постполимеризация и исследуется ее кинетика [89]. Реакция идет по свободнорадикальному механизму, кислород, так же как и при полимеризации в монослое, ингибирует процесс. При низких  $\pi_{tr}$  (10—12 мН/м) конверсия невысока, что объясняется низкой плотностью упаковки молекул. Повышение  $\pi_{tr}$  до 17—19 мН/м позволяет добиться 100%-ной конверсии мономера, которая, в свою очередь, зависит от температуры, времени и дозы облучения, температуры и времени реакции постполимеризации. В результате полиреакции орторомбическая структура мономера в ПЛБ превращается в гексагональную структуру поливинилстеарата [90]. Смешанные монослои винил- и этилстеарата представляют собой твердые растворы при любом соотношении компонентов [88, 90]. Эти системы могут использоваться для конструирования достаточно толстых (1000 слоев) полярных (X-типа) скелетизированных ПЛБ.

Незначительные различия в химической структуре молекул винилстеарата (VII) и октадецилакрилата (VI) существенно влияют на поведение этих мономеров в ПЛБ. На рис. 23 показана зависимость конверсии от

времени постполимеризации при 20° С (облучение  $^{60}\text{Co}$  при —196° С) для ПЛБ октадецилакрилата X- и Y-типов, а также блочного мономера в гексагональной и триклинной кристаллических формах. Видно, что скорость и предельная конверсия зависят от типа ПЛБ, причем эти параметры занимают промежуточное положение между значениями для объемных кристаллов двух модификаций [91]. Менее плотная упаковка ПЛБ X-типа, полученных при низких  $\mu_{tr}$ , способствует более высоким скорости полимеризации и конверсии по сравнению с ПЛБ Y-типа. На основании взаимного расположения кривых на рис. 23 в [91] сделан вывод о том, что X-типу ПЛБ соответствует гексагональная упаковка, а Y-типу — триклинная. Сопоставляя эти результаты с приведенными выше данными для винилстеарата, можно видеть, что у акрилового мономера конверсия значительно ниже при том же X-типе ПЛБ и, в отличие от винилстеарата, меньшим значениям  $\mu_{tr}$ , дающим ПЛБ с менее плотной упаковкой, соответствуют большие скорость и степень конверсии. Однако при фотополимеризации октадецилакрилата, винилстеарата и сополимеризации их смесей

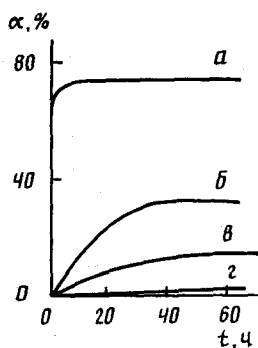


Рис. 23

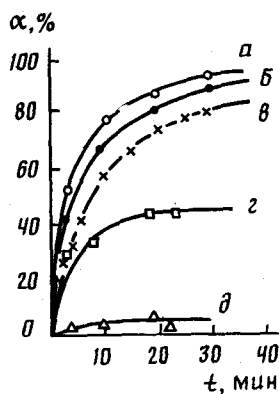


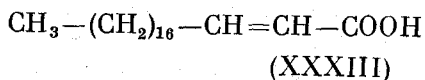
Рис. 24

Рис. 23. Зависимость конверсии от времени радиационной постполимеризации октадецилакрилата в блоке (а, в) и в ПЛБ (б, в); а — гексагональная решетка, в — триклинная решетка, б — ПЛБ X-типа; в — ПЛБ Y-типа;  $T = 20^\circ \text{C}$  [91]

Рис. 24. Зависимость конверсии от времени фотополимеризации октадецилакрилата (а), винилстеарата (г) и их смесей (б — в) в ПЛБ X-типа; б — 8 : 2, в — 1 : 1, в — 2 : 8;  $T = 10^\circ \text{C}$ ,  $\text{N}_2$  [92]

картина резко меняется (рис. 24). Скорость полимеризации и конверсия винилстеарата в ПЛБ X-типа имеют много меньшие значения, чем для октадецилакрилата и тех же ПЛБ винилстеарата, подвергнутых радиационной полимеризации [92]. С ростом содержания октадецилакрилата в смеси с винилстеаратом конверсия возрастает и для ПЛБ из акрилового мономера достигает 95% (рис. 24). Различия в поведении этих мономеров объясняются [92] различиями их структуры, обеспечивающей в случае октадецилакрилата сопряжение связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$ , увеличивающее реакционную способность мономера.

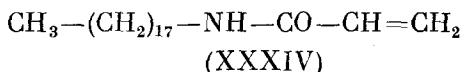
Исключительно большое — 30%-ное, увеличение периода повторемости наблюдали [93] при фотополимеризации 2-эйкозеновой кислоты (XXXIII) в ПЛБ (Y-тип, до 30 слоев)



Рост этого параметра в ходе полиреакции сопровождается фазовым переходом между матрицами мономера и полимера. Поскольку на заключительной стадии полиреакции фазовое разделение осуществляется посредством миграции молекул мономера и образования их кластеров в матрице полимера, предполагается [93], что молекулы в слоях обладают значительно более высокой подвижностью, чем это считалось до сих пор. В этой связи требует выяснения вопрос о возможности участия молекул соседних слоев ПЛБ в фазовом разделении.

Важным отличием фотополимеризации 2-эйкозеновой кислоты от виниловых мономеров, рассмотренных выше, является отсутствие влияния кислорода воздуха на полиреакцию, которое объясняется плотной упаковкой углеводородных цепей, препятствующих диффузии кислорода [93]. Хотя этот вывод, по нашему мнению, находится в противоречии с утверждениями авторов о высокой подвижности молекул мономеров, сам факт представляет несомненный практический интерес.

При радиационной [94] или фотополимеризации [95, 96] октадецилакриламида (XXXIV) формируются ПЛБ Y-типа высокого качества, которые могут быть использованы как негативные резисты.

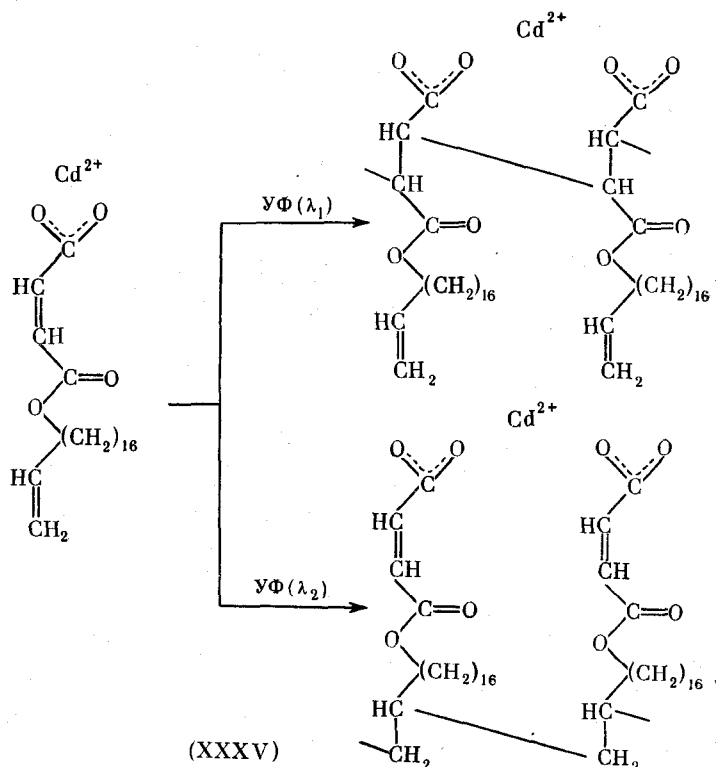


По данным рентгеноструктурного анализа, электронографии и ИК-спектроскопии [94] в процессе полимеризации не наблюдается фазовых переходов, и боковые цепи сохраняют свою ориентацию.

Удобным объектом для изучения влияния конфигурации двойной связи на организацию мономеров в ПЛБ и их полимеризацию являются изомеры: октадецилфумарат и октадецилмалеат (IX). Методами ИК-спектроскопии пропускания и отражения при скользящих углах проведен тщательный анализ структуры ПЛБ (У-тип, 9 и 20 слоев), полученных перенесением мономеров ОДФ и ОДМ с поверхности воды на призму KRS-5 и на алюминиевую подложку, а затем полимеризованных, и ПЛБ из полимеров, перенесенных с водной подложки [27]. Установлено, что молекулярная структура ПЛБ не зависит от того, на какой подложке проводилась полимеризация. Молекулы кадмиевой соли ОДФ ориентированы вдоль нормали к поверхности подложки, тогда как молекулы ее аналога имеют значительный угол наклона, что связано с конформационными ограничениями *цис*-конфигурации двойной связи ОДМ. При полимеризации происходит глубокая реорганизация молекул *цис*-изомера в ПЛБ, в результате которой алифатические цепи выстраиваются вдоль нормали к поверхности. Оба мономера дают в конечном итоге полимеры, ИК-спектры которых неразличимы. Две важных особенности отличают ПЛБ этих соединений. Во-первых, возможность термополимеризации (до 145° С), которая хотя и приводит к менее упорядоченной структуре (термически индуцированный беспорядок, сопровождающий полимеризацию) по сравнению с фотополимеризацией, но имеет определенные перспективы. Во-вторых, получение безупрочных ПЛБ при соотношении ОДФ и ОДМ 1 : 3 предотвращает возникновение трещин и напряжений в полислоистой структуре. Для этих систем интересно провести определение молекулярного веса полимера, полученного в ПЛБ. Выше было отмечено, что прекращение роста цепи при полимеризации в 2D-структурах и получение монодисперсных полимеров связано с возникновением напряжений. Если этот механизм справедлив, то молекулярные массы полимеров, полученных в ПЛБ из индивидуальных соединений и из их смеси должны различаться.

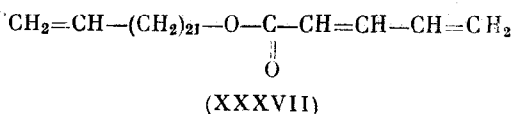
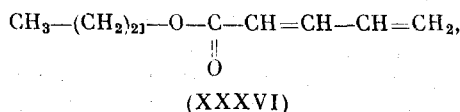
#### 4. Полимеризация некоторых других дифильных мономеров

Введение двойной связи в  $\omega$ -положение октадецилфумарата увеличивает свободу управления структурой и свойствами ПЛБ. Облучение  $\omega$ -октадецилфумарата (XXXV) УФ-светом с различной длиной волны приводит к селективной полимеризации [97]:



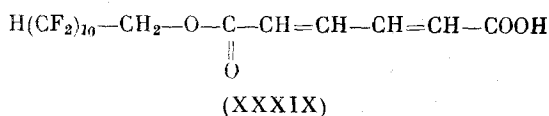
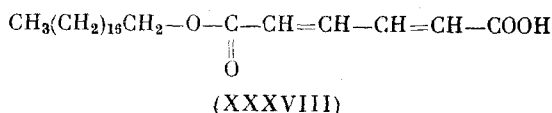
Если вспомнить, что при полимеризации в ПЛБ  $\gamma$ -типа мономеров, содержащих концевые двойные связи ( $\omega$ -трикозеновая кислота) возможна реакция между соседними слоями, то легко предвидеть перспективы таких бифункциональных ПАВ для получения систем с высокой меж- и внутрислойной адгезией. В альтернативных и полярных ПЛБ соединения этого типа способны формировать полимерные сетки.

В две стадии полимеризуются и длинноцепочечные производные диенов [13]. При УФ-облучении ( $\lambda = 250$  нм) ПЛБ из эфира одноосновной диеновой кислоты, 2,4-докозилпентадиеноата (XXXVI), сначала, на первой стадии, быстро, с полной конверсией только с участием связей  $C(3)=C(4)$  идет реакция димеризации. Вторая стадия — полимеризация ( $\lambda = 210$  нм), осуществляется с низкими скоростями и конверсия не превышает 80%.



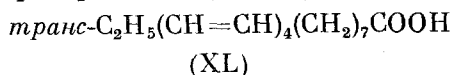
Авторы работы [98] считают, что различия в реакционной способности связей  $C(3)=C(4)$  и  $C(1)=C(2)$  обусловлены различным расположением этих групп относительно межслоевой плоскости. Концевые группы имеют большую свободу изменения конформации по сравнению с группами  $C(1)=C(2)$ , располагающимися более глубоко в решетке. В аналогичном соединении,  $\omega$ -трикозенилпента-2,4-диеноате (XXXVII), содержащем третью двойную связь в  $\omega$ -положении, может быть осуществлена третья стадия полимеризации. Несмотря на то, что виниловые группы в  $\omega$ -положении находятся на поверхности раздела между слоями, полимеризация под действием электронного луча идет трудно [98].

Моноэфиры двухосновных диеновых кислот полимеризуются в ПЛБ со 100%-ной конверсией [16]. Хотя скорость реакции фотополимеризации и конверсия углеводородных (XXXVIII) и фторуглеродных (XXXIX) производных муконовой кислоты идентичны, их УФ-спектры поглощения существенно различаются.



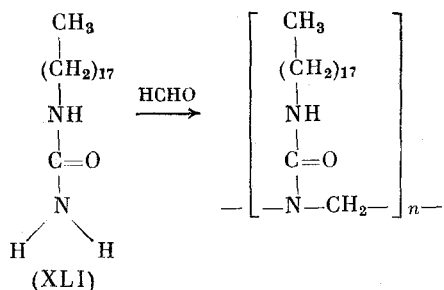
Это свидетельствует о том, что ориентация и окружение идентичных хромоформных групп в ПЛБ этих соединений не совпадают. Очевидно, эти различия задаются на стадии формирования ПЛБ Y-типа: фторсодержащие ПАВ переносятся на твердую подложку при площадях в 1,5 раза больших, чем углеводородные мукобаты. Стабильность ПЛБ этих соединений оценивали по их способности перекрывать поры (0,2 мкм) полипропиленовой мембраны. Мономерные и полимерные ПЛБ (2—6 слоев) из (XXXVIII) закрывают поры без нарушения когерентности пленки. Пленки Ленгмюра — Блоджетт их (XXXIX) в любом виде не способны перекрывать поры. Такое поведение фторуглеродных моноэфиров муконовой кислоты объясняется небольшой длиной цепи и слабыми межцепными взаимодействиями [16]. С другой стороны, углеводородный аналог (XXXIX) — тридецилпентадиеновая кислота — вовсе не образует ПЛБ [99].

В отличие от диацетиленовых производных, поверхностно-активные соединения диенового ряда, содержащие неопредельную группировку на краю или в середине углеводородной цепи, остаются не изученными. По аналогии с диеновыми и этиленовыми ПАВ можно утверждать, что перемещение диеновой группы по цепи в направлении от полярной группы сначала будет понижать стабильность монослоя и качество ПЛБ, а затем — повышать эти характеристики систем. Определенную поддержку этим соображениям дают результаты исследования структуры ПЛБ из смешанных монослоев  $\beta$ -паринаровой (XL) и стеариновой кислот [100].



По данным рентгеновской дифракции ПЛБ из индивидуальной кислоты (XL) аморфны и не имеют слоевой структуры. С ростом концентрации стеариновой кислоты порядок в ПЛБ растет, однако, полимеризация вновь нарушает организационную структуру ПЛБ.

Оригинальным примером полиреакции в ПЛБ, приводящей к образованию сетчатого полимера, является поликонденсация октадецилмочевин (XLI) с формальдегидом, диффундирующим в ПЛБ из паровой фазы



Метиленовые мостики, соединяющие полярные головные группы, не препятствуют плотной упаковке молекул в слоях. При повышении температуры в результате взаимодействия формальдегида с NH-группами формируется сетчатый полимер [102]. Здесь мы вновь сталкиваемся с ситуацией, когда реакция возможна только в организованных ансамблях, но не в объеме.

#### V. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ

Перспективы применения ПЛБ могут удовлетворить приверженцев самых смелых фантазий. В работах [1—4, 12, 103—107] содержится достаточно полная информация о возможных областях использования ПЛБ низкомолекулярных и, отчасти, полимерных ПАВ. Большинство областей приложения ПЛБ малых молекул сохраняется и для полимерных систем. При этом молекулярные группировки, несущие определенную функцию, либо иммобилизуются в полимерной (лучше сетчатой) матрице путем формирования смешанного монослоя с матрицей, либо прививаются через спейсер определенной длины в боковую или основную цепь полимера (полимераналогичные превращения, сополимеризация). Важным преимуществом таких систем является то, что молекулы «гостя» могут и не обладать выраженными поверхностно-активными свойствами и не формировать собственного стабильного монослоя на поверхности жидкости.

В любом случае, основу применения ПЛБ как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях составляет возможность сборки однородных 2D-структур с управляемыми толщиной и ориентацией молекул в слоях. Контролируемая структурная организация мономеров в Мс и ПЛБ (наклон молекул, расстояния между ними, влияние окружения, положения функциональных групп, изомеризация и др.) позволяет не только изучать теоретические вопросы полиреакций в этих системах, но и проводить синтез новых материалов, получение которых невозможно в других условиях (расплаве, растворе, твердой фазе).

Фазовые переходы в индивидуальных и смешанных монослоях мономеров, термодинамика и кинетика реакций полимеризации, сополимеризации, поликонденсации и сшивки, осуществляемых при различных физических воздействиях (УФ-облучение, электронный луч, радиация, температура) или под влиянием инициаторов, сшивающих агентов, вводимых в водную (монослой) или газовую (монослой и ПЛБ) фазу, представляют круг вопросов, требующих сегодня значительно большего внимания исследователей.

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, получаемые при их синтезе в монослоях, механизм ограничения роста цепи, формирования монодисперсных полимеров в ПЛБ, эффекты сенсibilизированной и самосенсибилизированной фотополимеризации ожидают более детальной проработки.

Пленки Ленгмюра — Блоджетт представляют уникальную возможность конструирования моделей граничных слоев комбинированных (с полимерами) материалов, составляющих основу современного материаловедения [57, 108, 109]. Управление внутри- и межслоевой полимеризацией позволяет формировать градиентные граничные структуры с различным уровнем и соотношением адгезионной и когезионной прочности, заданными свободным объемом, сорбционно-диффузионными свойствами, внутренними напряжениями и т. д. Следовательно, механизм адгезионных взаимодействий в системах полимер/металл и полимер/аппрет/металл и связанные с ним принципы защиты металлов от коррозии органическими покрытиями, могут быть не только глубже осознаны, но и использованы для создания нового поколения полимерных защитных покрытий [58, 105, 110]. Рассматривая реакции на поверхности раздела подложка/первый слой ПЛБ, Барро с соавт. [86] выделяют в качестве основной адгезионную проблему. При нанесении кислот на алюминиевую подложку, покрытую оксидом, образуются соли (например, стеарат алюминия), которые обеспечивают высокую адгезию к подложке. Более сложной является задача усиления адгезионных взаимодействий с подложками из благородных металлов, Ge и Si. Работы по конструированию градиентных переходных зон адгезионных соединений полимер/металл проводятся в Институте физической химии АН СССР.

Важным достоинством организованной слоистой структуры мономеров является то, что некоторые полимеры могут быть получены только полимеризацией мономеров в монослой на поверхности жидкости или в ПЛБ, или образование ими ПЛБ возможно только через стадию синтеза полимера в монослой. В первом случае речь идет о мономерах, полимеризующихся в условиях топохимической реакции, а во втором, — о полимерах, из которых, ввиду ничтожной растворимости, не могут быть сформированы монослои на поверхности воды (полиимиды, густосетчатые полимеры).

Широкий набор соединений, полимеризующихся в монослоях и ПЛБ, синтезирован и использован для создания моделей биологических мембран Рингсдорфом с коллегами [14—20]. «Архитекторы» из Майнца (ФРГ) последовательно совершенствовали липидные молекулы, вводя полимеризуемые группы в гидрофобную и/или гидрофильную части молекул, изменяя длину спейсера в боковой и/или основной цепи. В итоге стабилизированные фотополимеризацией биомембранные модели приобрели большое сходство с оригиналом.

Наряду с применением монослоев и ПЛБ полимеров в фундаментальных исследованиях они уже сейчас используются в современной технике и, прежде всего, в качестве калиброванных изолирующих и активных прослоек в системах металл — диэлектрик — металл, и металл — диэлектрик — полупроводник, а также оптических и электронно-лучевых резистов в микролитографии высокого разрешения [1, 76, 81—83, 95, 96, 111].

В последнее время уделяется значительное внимание изучению нелинейных оптических эффектов как в центросимметричных, так и в полярных и альтернативных полимерных ПЛБ [1, 3, 4, 103, 112]. Высокие значения нелинейных восприимчивостей в полидиациленах обусловлены наличием цепочек сопряженных связей. Влияние длины цепи сопряженных связей на величину кубической магнитной восприимчивости изучено в [113] для ПЛБ из смешанных монослоев арилбутадиенов и гексатриина с полиизобутилметакрилатом. Введение гексатриина в ПЛБ позволяет получить более длинную цепь сопряженных связей по сравнению с диеновыми производными и соответственно большую интенсивность сигнала третьей гармоники [113]. Эффекты, связанные с удвоением частоты света (генерация второй оптической гармоники) исследуются с привлечением полярных и альтернативных, а также центросимметричных ПЛБ в элект-

рическом поле, снимающем центр инверсии. Наряду с тонкими (несколько бислоев) пленками, начали использовать ПЛБ, содержащие сотни бислоев [114, 115]. Сочетание нелинейно-оптических свойств ПЛБ с возможностями их использования в качестве световодов [112, 116] открывает перспективы применения этих систем в интегральной оптике, в устройствах записи, хранения и отображения информации.

Допированные иодом ПЛБ диацетиленов имеют достаточно высокую электропроводность. Например, если удельная проводимость ПЛБ диацетиленовых кислот, содержащих дииную группу в середине цепи ( $C_{16}C_8$  [117]) и в  $\omega$ -положении ( $C_6C_{20}$  [87]), не превышает соответственно  $10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , то при допировании иодом они возрастают на 3—4 порядка. Однако с этих позиций в настоящее время больший интерес вызывают ПЛБ из полипифенов, имеющих более высокую электропроводность и стабильность [118, 119].

Пожалуй, до сих пор остаются неиспользованными возможности полимерных ПЛБ как разделительных мембран. Управление толщиной, структурой и составом ПЛБ, нанесенной на пористую подложку, позволяет в широких пределах менять производительность и селективность мембран. Процессы мембранного газоразделения и обратноосмотического разделения растворов исследуются с привлечением ПЛБ из диацетиленов [120], кремнийорганических [56] и других полимеров [121]. В ближайшее время следует ожидать значительного увеличения публикаций в этой области, в которых будут обсуждаться свойства разделительных мембран из ПЛБ, образованных такими интересными соединениями, как производные циклодекстринов [122—125], каликсаренов [126, 127], краун-эфиров [21], макроциклических полиамидов [128].

\* \* \*

В заключение необходимо подчеркнуть, что рассмотренные в настоящей части обзора процессы полимеризации мономеров в монослоях и ПЛБ и связанные с ними изменения структурной организации и свойств этих планарных систем представляют собой одно направление в общей проблеме полимерных пленок Ленгмюра — Блоджетт. Второе направление предусматривает анализ поведения монослоев и ПЛБ из полимеров, синтезированных традиционными способами. Хотя исследования монослоев полимеров, являющиеся частью этого направления, ведутся давно, вопросам получения ПЛБ и связи свойств монослоев и ПЛБ из макромолекул в настоящее время уделяется значительно меньшее внимание, чем монослоям и пленкам Ленгмюра — Блоджетт из мономеров. В то же время монослои из полимеров обладают рядом специфических особенностей. Среди них: возможность получения стабильных мономолекулярных пленок из водорастворимых полимеров и полимеров, не имеющих выраженной дифильности, широкий релаксационный спектр и высокая кинетическая устойчивость монослоев. Указанные особенности монослоев из полимеров, по-видимому, уже в ближайшее время привлекут внимание специалистов, использующих ПЛБ для решения прикладных задач. Анализ этих систем автор планирует посвятить следующий обзор.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tredgold R. H. // Rep. Prog. Phys. 1987. V. 50. P. 1609.
2. Kuhn H., Möbius D., Bücher H. // Techniques of Chemistry / Eds. A. Weissberger, B. W. Rossiter. New York; Toronto: Wiley, 1972. V. 1. Pt IIIB. P. 507.
3. Блинов Л. М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1263.
4. Блинов Л. М. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. С. 443.
5. Трапезников А. А. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1955. 707 с.
6. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. М., Л.: Гостехиздат, 1947.



7. Harkins W. D. The Physical Chemistry of the Surface Films. N. Y.: Reinhold, 1952.
8. Измайлова В. Н., Ямпольская Г. П., Сумм Б. Д. Поверхностные явления в белковых системах. М.: ХИМИЯ, 1988.
9. Gaines G. L. Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces. New York; London; Sydney: Interscience Publ., 1966.
10. Miggins J., Owens N. F. // Thin Solid Films. 1987. V. 152. P. 9.
11. Pethica B. A. // Ibid. 1987. V. 152. P. 3.
12. Львов Ю. М., Фейгин Л. А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 800.
13. Tieke B. // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 71. P. 79.
14. Bader H., Dorn K., Hupfer B., Ringsdorf H. // Ibid. 1985. V. 61. P. 1.
15. Hupfer B., Ringsdorf H. // Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers / Ed. J. Andrade. New York: Plenum Press, 1985. V. 1.
16. Laschewsky A., Ringsdorf H., Schmidt G. // Thin Solid Films. 1985. V. 134. P. 153.
17. Erdelen C., Laschewsky A., Ringsdorf H. et al // Ibid. 1989. V. 180. P. 153.
18. Laschewsky A., Ringsdorf H., Schmidt G. // Polym. Prepr. 1987. V. 28. P. 135.
19. Elbert R., Laschewsky A., Ringsdorf H. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4134.
20. Ringsdorf H., Schmidt G., Schneider J. // Thin Solid Films. 1987. V. 152. P. 207.
21. Winter H.-J., Manecke G. // Makromol. Chem. 1985. V. 186. P. 1979.
22. Hataga M., Nishii M., Hirota K. // J. Coll. Interf. Sci. 1973. V. 45. P. 502.
23. Letts S. A., Fort T., Lando J. B. // Ibid. 1976. V. 56. P. 64.
24. Galletti G. S., Guiseppe-Elie A. // Thin Solid Films. 1985. V. 132. P. 163.
25. Beredjick N., Burlant W. J. // J. Polym. Sci. Pt A-1. 1970. V. 8. P. 2807.
26. Огарев В. А., Арсланов В. В., Трапезников А. А. // Коллоидн. журн. 1972. Т. 34. С. 372.
27. Rabe J. P., Rabolt J. F., Brown C. A., Swalen J. D. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4096.
28. Rabe J. P., Rabolt J. F., Brown C. A., Swalen J. D. // Thin Solid Films. 1985. V. 133. P. 153.
29. Nakanishi F., Okada S., Nakanishi H. // Polymer. 1989. V. 30. P. 1959.
30. Rolandi R., Paradiso R., Fendler J. H. // Colloids and Surfaces. 1989. V. 35. P. 343.
31. Tieke B., Graf H.-J., Wegner G. et al. // Colloid Polym. Sci. 1977. V. 225. P. 521.
32. Tieke B., Wegner G., Naegle D., Ringsdorf H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1976. V. 15. P. 764.
33. Owens N. F., Johnston D. S., Gingell D., Chapman D. // Thin Solid. Films. 1987. V. 155. P. 255.
34. Tieke B., Lieser G. // J. Coll. Interf. Sci. 1982. V. 88. P. 471.
35. Tieke B., Lieser G., Wegner G. // J. Polym. Sci. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 1631.
36. Lieser G., Tieke B., Wegner G. // Thin Solid Films. 1980. V. 68. P. 77.
37. Albrecht O., Laschewsky A., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 937.
38. Collins M. // J. Polym. Sci. Pt B. Polym. Phys. 1988. V. 26. P. 367.
39. Crisp D. J. // J. Coll. Sci. 1946. V. 1. P. 49, 161.
40. Tieke B., Weiss K. // J. Coll. Interf. Sci. 1984. V. 101. P. 129.
41. Day D., Ringsdorf H. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1978. V. 16. P. 205.
42. Hupfer B., Ringsdorf H. // Chem. Phys. Lipids. 1983. V. 43. P. 263.
43. Koch H., Ringsdorf H. // Makromol. Chem. 1981. V. 182. P. 255.
44. Tamura H., Mino N., Ogawa K. // Thin Solid. Films. 1989. V. 179. P. 33.
45. Göbel H. D., Kjaer K., Als-Nielsen J., Möhwald H. // Ibid. 1989. V. 179. P. 41.
46. Day D. R., Ringsdorf H. // Makromol. Chem. 1979. V. 180. P. 1059.
47. Tomioka Y., Tanaka N., Imazeki S. // Thin Solid Films. 1989. V. 179. P. 27.
48. Engel A. K., Yoden T., Sanui K., Ogata N. // Polym. Mater. Sci. and Eng. Proc. ACS Div. Polym. Mater. 1986. V. 54. P. 119.
49. Engel A. K., Yoder T., Sanui K., Ogata N. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 8308.
50. Kakimoto M., Suzuki M., Konishi T. et al. // Chem. Lett. 1986. P. 823.
51. Kakimoto M., Morikawa A., Nashikata Y. et al. // J. Coll. Interf. Sci. 1988. V. 121. P. 599.
52. Судзуки М., Ивамото М., Хино Т. и др. // Дэнки гаккай ромбунси. 1986. Т. 106. С. 435.
53. Sotobayashi H., Schilling T., Tesche B. // Langmuir. 1990. V. 6. P. 1246.
54. Folda T., Gros L., Ringsdorf H. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 167.
55. Fariss G., Lando J. B., Rickert S. E. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 3323.
56. Ariga K., Okahata Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 5618.
57. Арсланов В. В. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1989, 557 с.
58. Selector S. L., Arslanov V. V., Ogarev V. A. // Int. J. Adhesion and Adhesives. 1990. V. 10. P. 102.
59. Steele S. C., Wybourn M. N., Möbius D. // Thin Solid Films. 1983. V. 99. P. 117.
60. Day D. R., Lando J. B. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1478.
61. Miyano K., Mori A. // Thin Solid. Films. 1989. V. 168. P. 141.

62. Schmidt G. M. J. Solid State Photochemistry. Wienheim: Verlag Chemie, 1976.
63. Cohen C. D. // *Angew. Chem.* 1975. B. 87. S. 439.
64. Bubeck C. // *Thin Solid Films.* 1988. V. 160. P. 1.
65. Tieke B., Lieser G., Weiss K. // *Ibid.* 1983. V. 99. P. 95.
66. Iqbal Z., Chance R. R., Baughman R. H. // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. P. 5520.
67. Patel G. N., Miller G. G. // *J. Macromol. Sci. Phys.* 1981. V. B20. P. 111.
68. Pons M., Johnston D. S., Chapman D. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1982. V. 20. P. 513.
69. Tieke B., Bloor D., Young R. J. // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17. P. 1156.
70. Tieke B., Wegner G. // *Makromol. Chem.* 1978. V. 179. P. 1639.
71. Bubeck C., Weiss K., Tieke B. // *Thin Solid Films.* 1983. V. 99. P. 103.
72. Shibata M., Kaneko F., Aketagawa M., Kobayashi S. // *Ibid.* 1989. V. 179. P. 433.
73. Tieke B. // *Makromol. Chem.* 1984. V. 185. P. 1455.
74. Sohn J. E., Garito A. F., Desai K. N. et al. // *Ibid.* 1979. V. 180. P. 2975.
75. Naegele D., Lando J. B., Ringsdorf H. // *Macromolecules.* 1977. V. 10. P. 1339.
76. Larkins G. L., Fung C. D. // *Thin Solid Films.* 1989. V. 179. P. 319.
77. Tieke B., Enkelman V., Kapp H. et al. // *J. Macromol. Sci. Chem.* 1981. V. A15. P. 1045.
78. Sarkar M., Lando J. B. // *Thin Solid Films.* 1983. V. 99. P. 119.
79. Seki K., Morisada I., Tanaka H. et al. // *Ibid.* 1989. V. 179. P. 15.
80. Barraud A., Rosilio C., Ruauudel-Teixier A. // *J. Coll. Interf. Sci.* 1977. V. 62. P. 509.
81. Fujioka H., Sorita T., Nakasuji Y., Nakajima H. // *Thin Solid. Films.* 1989. V. 179. P. 59.
82. Barraud A., Rosilio C., Ruauudel-Teixier A. // *Ibid.* 1980. V. 68. P. 91, 99.
83. Barraud A. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983. V. 96. P. 353.
84. Peterson I. R., Russell G. J. // *Thin Solid Films.* 1985. V. 134. P. 143.
85. Banford C. H., Eastmond G. C., Ward J. C. // *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A.* 1963. V. 271. P. 357.
86. Barraud A., Rosilio C., Ruauudel-Teixier A. // *Thin Solid Films.* 1980. V. 68. P. 7.
87. Ozaki M., Ikeda Y., Nagoya I. // *Synth. Met.* 1989. V. 27. P. C 801.
88. Fort T., Alexander A. E. // *J. Coll. Sci.* 1959. V. 14. P. 190.
89. Cemel A., Fort T., Lando J. B. // *J. Polym. Sci. Pt A-1.* 1972. V. 10. P. 2061.
90. Puterman M., Fort T., Lando J. B. // *J. Coll. Int. Sci.* 1974. V. 47. P. 705.
91. Fukuda K., Shiozawa T. // *Thin Solid Films.* 1980. V. 68. P. 55.
92. Fukuda K., Shibasaki Y., Nakahara H., Endo H. // *Ibid.* 1989. V. 179. P. 103.
93. Laschewsky A., Ringsdorf H., Schmidt G. // *Polymer.* 1988. V. 29. P. 448.
94. Banerjee A., Lando J. B. // *Thin Solid Films.* 1980. V. 68. P. 67.
95. Miyashita T., Yoshida H., Matsuda M. // *Ibid.* 1987. V. 155. P. L11.
96. Miyashita T., Yoshida H., Murakata T., Matsuda M. // *Polymer.* 1987. V. 28. P. 311.
97. Rabolt J. F. // *J. Chim. Phys.* 1988. V. 85. P. 1027.
98. Barraud A., Rosilio C., Ruauudel-Teixier A. // *Polym. Prepr. ACS Div. Polym. Chem.* 1978. V. 19. P. 179.
99. Ringsdorf H., Schupp H. // *J. Macromol. Shi. Chem.* 1981. V. A15. P. 1015.
100. Hirota S., Itoh U., Sugi M. // *Thin Solid Films.* 1985. V. 134. P. 67.
101. Ruauudel-Teixier A., Leloup J., Barraud A. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1986. V. 134. P. 347.
102. Rosilio C., Ruauudel-Teixier A. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1975. V. 13. P. 2459.
103. Roberts G. G. // *Adv. Phys.* 1985. V. 34. P. 475.
104. Вегнер Г. // *Экономика и техника.* 1989. Т. 1. С. 16.
105. Swalen J. D., Allara D. L., Andrade J. D. et al. // *Langmuir.* 1987. V. 3. P. 932.
106. Roberts G. G. // *Thin Solid Films.* 1980. V. 68. P. 223.
107. Richardson T. // *Chem. Brit.* 1989. N 12. P. 1218.
108. Arslanov V. V., Funke W. // *Progr. Org. Coat.* 1988. V. 15. P. 365.
109. Арсланов В. В., Функе В. // *Защита металлов.* 1989. Т. 25. С. 427.
110. Arslanov V. V. // *Dechema-Monographien.* Frankfurt am Main: VCH Verlagsgesellschaft. 1990. B. 119. S. 35.
111. Kuan S. W. J., Frank S. W., Fu C. C. et al. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1988. V. B6. P. 2274.
112. Carpenter M. M., Prasaad P. N., Griffin A. C. // *Thin Solid Films.* 1988. V. 161. P. 315.
113. Okada S., Matsuda H., Nakanishi H. et al. // *Ibid.* 1989. V. 179. P. 423.
114. Stroeve P., Srinivasan M. P., Higgins // *Ibid.* 1987. V. 146. P. 209.
115. Young M. C. J., Tredgold R. H., Hodge P. // *Org. Mater. Non-linear Opt.: Proc. Conf. Appl. Solid. State Chem. London.* 1989. V. 354.
116. Tao F., Xu L., Chen G. et al. // *Thin Solid Films.* 1989. V. 179. P. 381.
117. Day D., Lando J. B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1981. V. 26. P. 1605.
118. Watanabe I., Hong K., Rubner M. F. // *Ibid.* 1989. V. 179. P. 199.
119. Peltonen J. P. K., Rosenholm J. B. // *Ibid.* 1989. V. 179. P. 543.
120. Cackovic H., Schwengers H.-P., Springer J. et al. // *J. Membr. Sci.* 1986. V. 26. P. 63.

121. *Niva M., Matsuyoshi E., Higoshi N.* // *Langmuir*. 1989. V. 5. P. 1256.
122. *Kawabata Y., Matsumoto M., Nakamura T. et al.* // *Thin Solid Films*. 1988. V. 159. P. 353.
123. *Kawabata Y., Matsumoto M., Tanaka M. et al.* // *Chem. Lett.* 1986. V. 11. P. 1933.
124. *Yabe A., Kawabata Y., Nino H. et al.* // *Thin Solid Films*. 1988. V. 160. P. 33.
125. *Nino H., Miyasaka H., Ouchi A. et al.* // *Ibid.* 1989. V. 179. P. 53.
126. *Markowitz M., Bielski R., Regen S. L.* // *Langmuir*. 1989. V. 5. P. 276.
127. *Nakamoto Y., Kallinowski G., Bömer V., Vogt W.* // *Ibid.* 1989. V. 5. P. 1116.
128. *Malthete J., Poupinet D., Vilanove R., Lehn J.-M.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989. P. 1016.

Институт физической химии АН СССР, Москва