

Полимерные монослои и пленки Ленгмюра – Блоджетт. Влияние химической структуры полимера и внешних условий на формирование и свойства организованных планарных ансамблей

В.В.Арсланов

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–7514*

Проведен анализ современного состояния проблемы получения из полимеров планарных одно- и многослойных организованных структур на поверхности жидкости и твердого тела. Рассмотрены строение и физико-химические свойства соответствующих монослоев и пленок Ленгмюра – Блоджетт. Обсуждены особенности упаковки макромолекул на поверхности жидкости, вопросы стабильности их мономолекулярных пленок, совместимости высоко- и низкомолекулярных соединений в монослоях, влияния степени полимеризации, размера и ориентации боковых групп на фазовое состояние монослоев. Значительное внимание уделено способам получения полимерных пленок Ленгмюра – Блоджетт заданной архитектуры, изучению особенностей этих многослойных ансамблей и перспективам их практического использования в молекулярных устройствах.

Библиография — 306 ссылок.

Оглавление

I. Введение	3
II. Истинность монослоев полимеров на поверхности жидкости	5
III. Стабильность монослоев полимеров	6
IV. Влияние молекулярной массы полимера на свойства монослоев	7
V. Фазовые состояния монослоев полимеров	8
VI. Полиакрилаты и полиметакрилаты	9
VII. Поливиниловые эфиры	20
VIII. Поливинилацетаты	22
IX. Полимеры на основе производных малеиновой и фумаровой кислот	23
X. Синтетические полипептиды и полиорганосилоксаны. Монослои из спиральных молекул и тонкие пленки	25
XI. Полисахариды	33
XII. Полиимиды	35
XIII. Заключение	38

I. Введение

Совершенство объектов и процессов живой природы издавна привлекает внимание естествоиспытателей, возбуждая стремление использовать принципы, лежащие в основе функционирования биологических систем, для разработки действующих на молекулярном уровне устройств различного назначения. Очевидно, такой подход применим уже не только к традиционным объектам молекулярной инженерии: функциональной (молекулярной) электронике, ионике, фотонике и т.д., но и к более широкому кругу систем. В частности, представляется весьма привлекательной идея воплощения в молекулярных конструкциях на основе биоподражательной концепции такого важнейшего принципа, как саморегуляция

биосистем. Сейчас, например, для достижения заданных свойств в полимерные покрытия и пластмассы приходится вводить пигменты, ингибиторы, антиоксиданты и пластификаторы в концентрациях настолько больших, что они существенно изменяют (как правило, ухудшают) весь комплекс основных характеристик материалов. Реализация систем, способных на молекулярном уровне распознавать внешние воздействия и адекватно на них реагировать — одна из актуальных задач современной науки. Достижение быстроты, локальности и селективности распознавания и отклика открывает путь к снижению материальных и энергетических затрат для нейтрализации нежелательных воздействий на систему.

В широком смысле эти проблемы составляют предмет исследования бурно развивающейся супрамолекулярной химии, т.е. «конструкционной химии межмолекулярных связей» по определению Нобелевского лауреата в области химии 1987 г. Жан-Мари Лена.¹ Приведенная на рис. 1 схема демонстрирует переход от молекулярной химии к молекулярным и супрамолекулярным устройствам.¹ В рамках настоящего обзора супра- и полимолекулярные химические характеристики организованных ансамблей рас-

В.В.Арсланов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией адгезии полимеров ИФХ РАН. Исследования в области физической химии полимерных систем и поверхностных явлений.

Дата поступления 12 октября 1993 г.

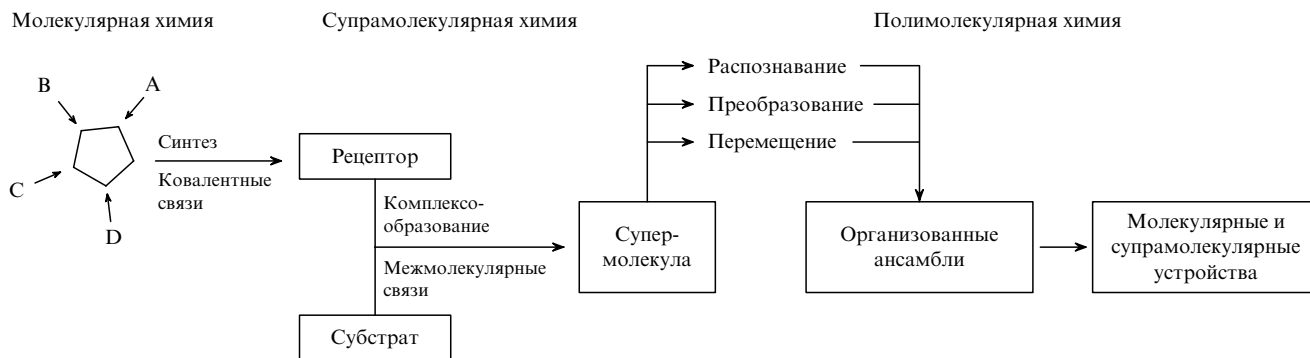


Рис. 1. От молекулярной к супрамолекулярной химии¹

смотрены параллельно (а не последовательно), поскольку процессы распознавания, преобразования, перемещения и т.п., отнесенные на рис. 1 к области супрамолекулярной химии, обсуждаются применительно к организованным планарным структурам.

Исходя из изложенного выше создание молекулярных (супрамолекулярных) устройств должно включать в себя по крайней мере три основных этапа.

1. Конструирование или синтез органических молекул, несущих определенную функцию. Это задача молекулярной химии, изучающей вопросы организации отдельных атомов, связывания их между собой и расположения их определенным образом друг относительно друга с целью придания молекуле желаемой пространственной структуры.

2. Создание организованных многомолекулярных ансамблей. Очевидно, что известные технологические способы ориентации материалов, например вытяжка, кристаллизация, ориентация в потоке, эпитаксиальный рост, непригодны для получения ансамблей молекулярных размеров. Эта задача решается другими способами, прежде всего — самосборкой и принудительной организацией. Спонтанное формирование двойной спирали нуклеиновых кислот, включающее в себя распознавание и селективное спаривание оснований, — классический пример самосборки. Вторым, более свежим примером является самоорганизация монослоев алкилсилоксанов, жирных кислот, диалкилсульфидов, диалкилдисульфидов и тиолов на поверхностях алюминия, серебра, золота, оксида кремния и др.^{2–11} Более высокий уровень этого эффекта демонстрирует рис. 2. На мозаичной поверхности, состоящей из участков золота и оксида алюминия, происходит избирательная адсорбция и организация дифильных тиола и кислоты. Здесь также легко идентифицируются два процесса: распознавание «своей» подложки (тиол — Au, кислота — Al_2O_3) и самоорганизация на ней.

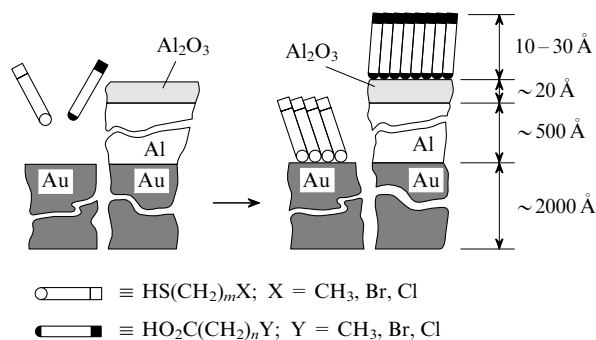


Рис. 2. Образование самоорганизованных монослоев дифильных молекул алкантиола и карбоновой кислоты при адсорбции из раствора на текстурированной оксидом алюминия поверхности золота¹²

Метод Ленгмюра–Блоджетт следует отнести к принудительной организации, поскольку формирование монослоя с заданной организацией на поверхности воды и его перенесение на твердую подложку требуют энергетических затрат. Только методом Ленгмюра–Блоджетт могут быть получены сверхрешетки, т.е. нанометровые слои органических молекул, имеющие заданный порядок чередования по толщине. При этом, как показано в работе¹³, данные сверхрешетки обладают порядком и в плоскости монослоев.

Можно утверждать, что применение метода Ленгмюра–Блоджетт всегда приводит к созданию молекулярных (супрамолекулярных) конструкций, физические и химические свойства которых, в основном, определяются кооперативным характером поведения образующих их молекул.

3. Создание молекулярных (супрамолекулярных) устройств. Для того, чтобы молекулярная конструкция приобрела статус устройства, она должна быть способна к выполнению определенной функции. Известны решения этой проблемы на более высоком масштабном уровне, например в существующих устройствах хранения и обработки информации, использующих лишь один физический эффект и один вид динамических неоднородностей. Тенденция к миниатюризации электронных приборов вплоть до молекулярных устройств влечет за собой проблему реализации и интеграции в одной конструкции различных физических эффектов. Однако, будучи ограничена лишь «туннельной безопасностью», задающей расстояния между молекулами-ключами в 5–10 нм, такая технология позволила бы упаковать молекулярные электронные элементы с плотностью 10^{18} единиц на 1 см^3 (см.¹⁴).

Таким образом, для создания молекулярных устройств необходим поиск молекулярных компонентов, способных выполнять заданную функцию и пригодных для внедрения в определенным образом организованную систему, формируемую различными типами полимолекулярных ансамблей. Главная особенность таких компонентов и образуемых из них устройств состоит в том, что они выполняют свои функции на основе свойств молекул и супрамолекул.¹ Природа вводимых в систему компонентов или функциональных групп определяет операции, которые могут выполняться молекулярными ансамблями: перенос энергии, электронов и ионов, различные типы химических реакций, запись, передача и хранение информации и т.д.

Для низкомолекулярных соединений дифильной природы в настоящее время активно ведутся работы по всем трем указанным выше этапам. При этом одним из основных способов реализации первого из них (молекулярная химия) является прививка к молекуле, несущей определенную физическую функцию (тетрацианохинодиметан, тетрагидрофульвален, тиофен, пиридин, красители и др.), углеводородной цепи, обеспечивающей организацию мономолекулярной пленки на поверхности воды.

В случае полимерных систем этот способ менее пригоден в связи с ограниченным набором макромолекул, содержащих подходящие функциональные группы. Поэтому для создания функциональных полимеров, образующих монослои, чаще идут другим путем — прививают на основную гидрофобную цепь боковые группы, способные реагировать на внешние воздействия. Используется также полимеризация функционализированных мономеров и сополимеризация таких мономеров с неактивными мономерами, выступающими в качестве спейсерных звеньев полимерной цепи.

Ограниченный выбор объектов, проблема стабильности монослоев, сложность манипуляций при получении пленок Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) являются, по-видимому, основными причинами значительного отставания (особенно в количественном отношении) исследований высокомолекулярных одно- и многослойных структур. В то же время проблема создания молекулярных устройств вряд ли может быть решена без использования ВМС как в пассивных изолирующих слоях, так и в активных преобразующих и передающих двумерных элементах. Однако исследования монослоев и ПЛБ не могут ограничиться подходами, традиционными для низкомолекулярных соединений, которые уже сложились благодаря попыткам практического использования последних в молекулярной электронике, нелинейной оптике и других областях техники. Специфика высокомолекулярной химии ставит иной круг фундаментальных вопросов и сказывается на области применения соответствующих монослоев и ПЛБ.

Возникает потребность в более детальном обсуждении физикохимии двумерного состояния макромолекул, в установлении связи между структурой полимеров и их поведением в монослое, в получении многослойных, в том числе и чередующихся высокомолекулярных ансамблей и в изучении возможности применения двумерных организованных структур ВМС к традиционным продуктам полимерной химии — органическим покрытиям, клеям и мембранам (например, для получения материалов с заданным градиентом характеристического параметра). Теоретический интерес к фазовому поведению монослоев,¹⁵ в том числе и высокомолекулярных, обусловлен тем, что некоторые подходы к описанию критических явлений не могут быть реализованы для трехмерного случая, но вполне применимы для систем с пониженной размерностью.¹⁶

В первом обзоре, опубликованном в 1991 г.,¹⁷ были рассмотрены два из трех известных способов получения полимерных ПЛБ: 1) формирование монослоев из мономеров на поверхности жидкости (воды), их полимеризация в монослое и перенесение на твердую подложку и 2) формирование монослоев из мономеров, их перенесение на твердую подложку и полимеризация в ПЛБ каждого слоя или в целом многослойной пленки. Третий способ предусматривает формирование монослоев на поверхности воды из уже готовых полимеров с последующим перенесением на твердую подложку. Основное различие между этими способами (обусловливающее различия в подходах к изучению соответствующих систем) состоит в том, что в первых двух случаях исходные монослои формируются из низкомолекулярных соединений (мономеров), а в последнем — из высокомолекулярных. И хотя многие проблемы, связанные с перенесением монослоев полимеров на твердые подложки, близки для первого и третьего способов, однако далеко не все. Так, мономеры, образующие монослои, должны быть дифильными, нерастворимыми в воде и нелетучими, но эти требования необязательны для монослоев макромолекул. Например, полиметилметакрилат, не обладающий выраженной дифильностью, и производные целлюлозы или поливиниловый спирт, растворимые в воде, тем не менее образуют монослои на поверхности воды. Эти особенности высокомолекулярных соединений, с одной стороны, расширяют число объектов исследования и возможности использования орга-

низованных планарных структур, а с другой — создают специфические проблемы при формировании ПЛБ.

Изучение свойств макромолекул на поверхности воды (жидкости) и их влияния на формирование многослойных структур на твердой подложке необходимо для получения качественных ПЛБ с минимальным числом дефектов и с однородностью ориентации, толщены и поверхностной плотности из монослоев полимеров.

Необходимо отметить, что содержавшийся в первом обзоре¹⁷ оптимистический прогноз об ожидаемом в ближайшее время увеличении интенсивности исследований в области полимерных монослоев и ПЛБ пока, к сожалению, не оправдывается. Систематические исследования монослоев полимеров, подобные, например, работам, выполненным по монослоям и ПЛБ диацетиленов, в настоящее время не проводятся. Кроме того, в современных работах недостаточно учитываются результаты более ранних исследований, многие из которых не потеряли своей актуальности.

История изучения макромолекул в монослоях восходит к работам Дево 1903 г.¹⁸ Начиная с этого времени и до Второй мировой войны проводились исследования главным образом природных^{19–21} и синтетических полимеров.^{22–24} Однако наибольшее число работ и систематизация материала по монослоям полимеров приходится на 40–50-е годы.^{25–27} В последующие годы такие исследования проводились достаточно активно и на их уровне отмечались всплески, обусловленные появлением какого-либо нового полимерного объекта или обнаружением интересных свойств у уже известного материала. Это относится, например, к работам по полиорганосилоксанам (60–70-е годы) или к сегодняшнему интересу к проводящим полимерам (полипирролам, полипирролам), а также к фуллеренам и их производным.^{28,29}

В целом в хронологии исследований тонких пленок полимеров можно выделить два этапа. На раннем, более длительном, главным образом исследовались монослои макромолекул на поверхности воды. В последние полтора десятилетия в связи с развитием работ в области молекулярной архитектуры большее внимание уделяется пленкам Ленгмюра–Блоджетт. Поскольку ПЛБ формируются перенесением монослоев с поверхности жидкости и в той или иной степени воспроизводят структуру этих монослоев, то становится очевидной эквивалентность обоих этапов или направлений исследования для реализации задач молекулярного дизайна.

Эти соображения определяют структуру настоящего обзора, в котором анализируются условия получения и равновесия, стабильность и фазовые состояния монослоев полимеров, влияние на них молекулярного веса полимера, длины боковой цепи, состава и pH подложки, температуры и других факторов. Важное место занимают и вопросы соответствия структурно-морфологических характеристик монослоев ВМС на поверхности жидкости и в ПЛБ. Рассмотрено поведение монослоев в области разрушения, а также специфические особенности использования тонких пленок полимеров для формирования ПЛБ.

II. Истинность монослоев полимеров на поверхности жидкости

Небольшой по объему, но содержательный обзор Гайнеса 1991 г.³⁰ возвращает нас на столетие назад, когда благодаря работам Покельса³¹ возник вопрос об истинности монослоев больших молекул. Гайнес считает, что дилемма «или полимер, или монослой» до сих пор стоит на повестке дня, т.е. вопрос об истинности монослоев полимеров остается актуальным. Проверку истинности монослоя, или истинности растекания, т.е. наличия такого состояния полимерного слоя, в котором каждое мономерное звено находится в контакте с поверхностью субфазы, осуществляют в соответствии с рекомендациями Криппа.²⁶ Согласно им, истинное расте-

вание имеет место в случае, если при изменении концентрации раствора, из которого формируется монослой, или начальной площади растекания, а также при нанесении монослоя из различных растворителей получают воспроизводимые зависимости поверхностное давление (π) — площадь (A). Формально, в том случае, когда монослой формируется спиральными (полидиметилсилоксан на низкоэнергетической жидкой подложке³²) или клубкообразными (полистирол³³) макромолекулами, он не может считаться истинным. Однако если образующие его молекулы имеют несколько стабильных конформаций и на поверхности жидкости возможны структурные превращения (например, спираль — клубок), то исследование и таких, не истинных, монослоев может быть полезным.

В упомянутом обзоре³⁰ автор задается вопросом, возможно ли, чтобы свернутые в объеме раствора макромолекулярные клубки при попадании на поверхность жидкости развернулись и образовали истинный монослой? Принципиальных возражений против положительного ответа на этот вопрос, по-видимому, не имеется. Более того, важным аргументом в поддержку такого ответа является многократно установленное совпадение найденных экспериментально предельных площадей плотноупакованного монослоя (A_0 при $\pi \rightarrow 0$) и аналогичных параметров, полученных с помощью моделей.

Менее однозначны результаты проверки истинности монослоев, выполненные в соответствии с критериями Криспа. Крисп, исследуя монослои поливинилацетата, полиметилметакрилата, полиметилакрилата, нашел, что варьирование условий получения монослоев не вызывает изменений изотерм сжатия. При этом концентрация растворов изменялась от 0.005 до 0.2%, а растворителями служили для поливинилацетата смесь воды с пропиловым спиртом (1 : 1), ацетон и бензол; для остальных двух полимеров — ацетон, бензол и толуол.²⁵ Однако в работе²⁷ для монослоев полиметилметакрилата, напротив, была обнаружена зависимость положения изотерм сжатия от концентрации наносимого на поверхность воды раствора. Так, при изменении концентрации от 0.018 до 0.2% предельная площадь на молекулу (A_0) изменялась от 21 до 18 Å² (у Криспа $A_0 = 14.5$ Å²). Еще более резкое влияние концентрации раствора на величину A_0 было обнаружено авторами работы³³ для полистирола: увеличение концентрации раствора от 0.033 до 0.2% снижало площадь в 2 раза.

Значение таких исследований очевидно, как очевидно и то, что они должны опираться на представления классической теории растворов полимеров и современные взгляды, основанные на методе скейлинга.

Нанесение монослоев из растворов в хороших, плохих и 0-растворителях, в которых макромолекулярные клубки имеют различные размеры и характер взаимодействия с растворителем и друг с другом, может приводить к формированию различных поверхностных структур в монослоях. Концентрация раствора полимера также является фундаментальным параметром, определяющим, например, степень перекрытия клубков. Переход макромолекул из объема на плоскость, реализуемый при растекании раствора полимера по поверхности жидкости, сопровождается сложными процессами. Соотношение скоростей растекания и испарения растворителя, замена растворителя на жидкую субфазу (воду), влияние поля поверхностных сил, налагаемые стенкой (поверхностью) ограничения на возможности перестройки конформации макромолекул — представляют собой факторы, еще подлежащие анализу.

Соотнесение состояний макромолекул в трех- и двумерных системах удобно проводить с привлечением скейлинговой концепции. Предположим, что полимер наносится из хорошего растворителя, качество которого не меняется при переходе к двумерной системе, т.е. от объемного раствора к монослою. В этом случае размер макромолекул (R) опре-

деляется критическим параметром в виде показателя степени при числе эффективных сегментов в макромолекуле (N), различным для трех и двумерных систем.^{34, 35}

$$\begin{array}{ll} \text{3D-пространство:} & R \sim N^{3/5} \\ \text{2D-пространство:} & R \sim N^{3/4} \end{array}$$

Это означает увеличение размера уплотняющихся «клубков» макромолекул при их переходе из объема раствора на поверхность и, как следствие, существование некоторой пороговой концентрации

$$\frac{1}{A^*} = \frac{N}{S}$$

(где S — площадь эффективного сегмента), при которой происходит переход от разбавленного двумерного раствора к полуразбавленному, когда плоские клубки начинают перекрываться на поверхности раствора. Вероятно, что именно ограниченной для двумерной системы возможностью взаимопроникновения плоских клубков объясняется стабильность монослоев полимеров и обратимость изотерм $\pi - A$ в циклах сжатие — расширение.

III. Стабильность монослоев полимеров

Следует различать два подхода к проблеме стабильности монослоев. Первый, наиболее распространенный, сводится к наблюдению за уменьшением площади монослоя при постоянном поверхностном давлении и поверхностного давления при остановке подвижного барьера ($A = \text{const}$) в течение определенного произвольно выбранного отрезка времени. Как правило, цель таких экспериментов состоит в установлении возможности поддержания необходимой плотности монослоя в процессе получения ПЛБ.^{36, 37} В рамках такого подхода стабильность монослоев может быть повышена путем изменения температуры, введения в монослой или субфазу стабилизирующих добавок, а для ионогенных соединений — также изменением pH подложки, использованием в качестве субфазы растворов электролитов и др.

Второй, более строгий подход связан с установлением термодинамической равновесности монослоев. Он базируется на ряде условий, главными из которых являются возможность применения аппарата термодинамики и статистической физики для расчета характеристик системы, определения фазового состояния монослоев и переходов между ними, сопоставления результатов, полученных разными авторами. В рамках этого подхода приходится решать вопрос о выборе стандартного состояния системы,³⁸ для чего предлагаются по крайней мере три варианта.

1. Состояние с равновесным давлением растекания,^{39, 40} т.е. с поверхностным давлением, устанавливающимся в монослое, находящемся в равновесии с объемом вещества.^{41–44}

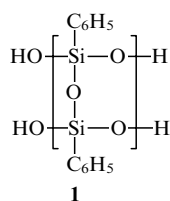
2. Состояние с поверхностным давлением, соответствующим фазовому переходу между жидко-расширенным и жидко-конденсированным состояниями монослоя.^{45, 46}

3. Состояние с поверхностным давлением, соответствующим переходу газообразного монослоя в жидкий.^{45, 47}

Очевидно, выбор стандартного состояния диктуется поведением монослоя. Редкие данные по газообразному состоянию монослоев и споры относительно фазового перехода между двумя жидкими состояниями не прибавляют оптимизма относительно выбора двух последних параметров в качестве стандартных даже для хорошо изученных низкомолекулярных соединений. Для равновесного давления растекания как критерия термодинамической устойчивости монослоя, единственным недостатком, пожалуй, является то, что большое число соединений при обычных условиях эксперимента (комнатная температура) из объема

не растекается. Решение этой проблемы, т.е. определение равновесного давления растекания (π_e) для таких соединений некоторые авторы⁴⁸ видят в нанесении на поверхность воды концентрированного раствора вещества (например, дипальмитоилфосфатидилхолина) до тех пор, пока не будет достигнута максимальная величина поверхностного давления. Эта величина отождествляется с π_e . Как считают авторы работы⁴⁸, этот способ быстр, надежен, воспроизводим и дает значения π_e , совпадающие с равновесным давлением растекания, определяемым традиционным методом растекания из объемной фазы. Другой способ определения π_e предложен в работе⁴⁹. За равновесное давление растекания принимается давление, соответствующее разрушенному монослою (пальмитиновая кислота), сжатие которого осуществляется в контролируемом режиме. Автор статьи⁴⁹ отмечает важность этого способа получения изотерм для полимеров, обладающих большими временами релаксации. В принципе, оба рассмотренных подхода могут быть полезными. Однако необходимо понимать, что в том и другом случае монослой находится в равновесии не со своей объемной фазой (кристаллами), а с некоторой ее гидратированной формой, имеющей равновесное давление растекания, $\pi'_e > \pi_e$. Для низкомолекулярных соединений эти вопросы были подробно рассмотрены Трапезниковым с сотр.^{50, 51} Для полимерных монослоев такие исследования еще не проводились.

Анализ температурных зависимостей равновесного давления растекания был выполнен⁵² на примере лестничных олиго- ($M = 1200$) и полифенилсилесквioxанов ($M = 60000$) на поверхности воды.



Как видно из рис. 3, ни олигомер, ни полимер при 20°C самопроизвольно не растекаются из объемной фазы. Кривая для олигомера состоит из прямолинейных участков АВ и ВС с различными наклонами и высокотемпературного участка, параллельного оси абсцисс. Наибольший наклон имеет начальный участок (АВ); при $T = 30^\circ\text{C}$ кривая претерпевает излом, поверхностное давление при этом соответствует давлению разрушения монослоя олигомера. Эта точка может быть связана с началом образования новой гидратированной объемной фазы олигомера, свойства которой отличаются от свойств объемной фазы, первоначально помещенной на поверхность воды. Зависимость $\pi_e - T$ для полимера носит иной характер: при изменении температуры от 20

до 35°C π_e изменяется незначительно, а затем наблюдается его более интенсивное повышение. При $T > 55^\circ\text{C}$ величины π_e олигомера и полимера становятся близки и слабо меняются с дальнейшим повышением температуры. О возникновении в точке С еще одной гидратированной формы олигомера свидетельствуют следующие наблюдения. При $T = 60^\circ\text{C}$ белый порошок олигомера на поверхности воды начинает оплавляться и становится прозрачным, принимая форму линз, которые при $T = 70^\circ\text{C}$ вновь становятся белыми. Отметим, что температуры плавления олигомера и полимера равны 150 и 400°C соответственно. Следовательно, на поверхности воды при растекании из объемной фазы высокомолекулярные соединения могут образовывать несколько гидратированных форм, каждая из которых имеет собственное равновесное давление растекания π'_e . Существование таких форм с высокими значениями $\pi'_e > \pi_e$ объясняет возможность получения воспроизводимых и обратимых изотерм сжатия монослоев как для низкомолекулярных соединений, так и для полимеров. В этом случае метастабильное состояние монослоя из собственно исходного (объемного) материала будет стабильным (равновесным) для гидратированных производных последнего. Поэтому измерение температурных зависимостей равновесного давления растекания или определение π'_e из данных по растеканию концентрированных растворов может быть рекомендовано в качестве способов оценки равновесности истинных монослоев.

Важным приемом установления стабильности монослоев является анализ их релаксационных свойств.^{53–55} Критические параметры изотерм сжатия, получаемых для поверхностных давлений, превышающих π_e или π'_e , определяются соотношением между временами релаксации молекулярных процессов, имеющих место при сжатии монослоя, и временем измерения, обратно пропорциональным скорости деформации (но не сжатия) монослоя. В работе⁵⁶ для монослоя арахидоновой кислоты показано, что при увеличении времени наблюдения с 600 до $3 \cdot 10^5$ с (скорость деформации соответственно уменьшалась с 10 до 0.02%/мин) давление разрушения монослоя снижается с 60 до 20 мН/м. К сожалению, для полимеров, имеющих ярко выраженные вязкоупругие свойства и широкий набор времен релаксации, такие эксперименты пока являются большой редкостью.⁵⁷

IV. Влияние молекулярной массы полимера на свойства монослоев

Вопрос о влиянии фундаментальной характеристики макромолекул — молекулярной массы (или степени полимеризации) — на поведение монослоев активно обсуждался несколько десятилетий назад. Итоги этих дискуссий содержатся в упомянутых обзорах^{25, 26, 43, 52}. Здесь мы дадим лишь их краткий анализ, дополнив его результатами работ, выполненных в этом направлении в последние 20 лет. Наиболее широко распространена точка зрения, согласно которой в области обычно измеряемых поверхностных давлений ($\pi > 0.5$ мН/м) изотермы $\pi - A$ не зависят от молекулярной массы. Впервые это было показано в работе¹⁹ для производных целлюлозы. Аналогичный результат получен⁵⁸ для монослоев гидроксипропил- и гидроксипропилцеллюлозы. Слабая зависимость изотерм сжатия от степени полимеризации установлена для поливинилацетата,²⁵ полиэтилсукцината,²³ полиорганосилоксанов.^{59–61} Однако в исследовании⁶² для монослоев полиметилметакрилата обнаружили рост предельной площади в расчете на мономерный остаток с 18.7 до 26.8 Å² при увеличении молекулярной массы полимера с $2.5 \cdot 10^4$ до 10^6 . Соотношение площадей зависит от скорости сжатия монослоя, причем более зависимым оказался монослой высокомолекулярного образца. Зависимость A_0 от молекулярной массы, найденная в работе⁶³ для монослоев олигоэфиров на поверхности воды, исчезает при ис-

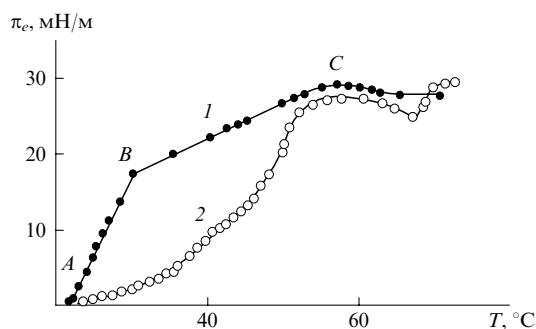


Рис. 3. Зависимость равновесного давления растекания (π_e) от температуры для олиго- (1) и полифенилсилесквioxана (2) на поверхности воды⁵²

пользовании в качестве субфазы 40%-ного раствора сернокислого аммония, улучшающего растекание олигомеров.

Различия в поведении монослоев полимеров с низкой и высокой степенью полимеризации во многом связаны с влиянием концевых групп молекул, изменяющих их полярность, способность растекаться или растворяться в субфазе. Естественно, такое влияние в случае коротких цепей более существенно.

Если вопрос о влиянии молекулярной массы на поверхностное давление и поверхностный потенциал остается дискуссионным, то зависимость механических свойств монослоев от размеров макромолекул не вызывает сомнений. Несмотря на это, а также на большой объем информации, получаемой из данных по вязкоупругим свойствам монослоев, об особенностях поведения макромолекул в двумерном состоянии (от разбавленного раствора до конденсированной фазы), такие исследования в настоящее время практически не проводятся.

Конечной целью большинства исследований по установлению зависимости изотерм сжатия от размеров макромолекул является определение молекулярных масс полимеров. Поскольку расчет этого параметра ведется на основании двумерного аналога уравнения Вант-Гоффа и его модификаций, то монослой должен находиться в газообразном (парообразном) состоянии, хотя, очевидно, что для больших молекул такое состояние реализуется далеко не всегда. Пионером этого направления исследований можно считать Гуасталла,⁶⁴ измерявшего поверхностное давление с чувствительностью 0.001 мН/м. В дальнейшем предпринималось много попыток расчета молекулярных масс полимеров для области изотерм с низкими значениями поверхностного давления.^{26, 43, 65} В частности, недавно⁶⁶ было проведено определение молекулярной массы полимера, получаемого в процессе полимеризации в монослой двухцепочечного силового липида.

Значительное число работ посвящено определению молекулярных масс полимеров в области сравнительно высоких поверхностных давлений, а, следовательно, и высоких поверхностных концентраций вещества. На основании таких данных, обзор которых содержится в работе⁵², нельзя сделать заключение ни о возможности применения этой области изотерм сжатия для оценки молекулярной массы полимера, ни о том, является ли найденная величина молекулярной массой всей молекулы или ее сегмента.

V. Фазовые состояния монослоев полимеров

Фазовым состояниям монослоев низкомолекулярных соединений до сих пор уделяется большое внимание. Существует несколько классификаций этих состояний,^{67–69} предложенных Адамом,⁴² Дервишианом,⁷⁰ Гаркинсом,⁴¹ Стенхаге-ном,⁷¹ Линдквистом,⁷² Лином.⁷³ Кроме того, и сейчас продолжается уточнение структуры монослоев в различных состояниях, а также появляются сообщения об обнаружении новых состояний монослоев малых молекул.⁶⁷

Менее изученными (и изучаемыми) остаются фазовые состояния монослоев высокомолекулярных соединений. Со времен Криспа этому вопросу уделяли мало внимания, а предложенное им деление монослоев полимеров на расширенные и конденсированные вряд ли можно считать классификацией состояний. Причины сложившегося положения вряд ли можно отнести лишь к малой, по мнению автора⁴³, «выразительности» зависимостей $\pi - A$ для монослоев полимеров. Представляется, что в настоящее время при достигнутом уровне исследования монослоев полимеров достаточно строгую классификацию их фазовых состояний не удалось провести по ряду других причин. Во-первых, на сегодняшний день практически отсутствуют систематические исследования структуры монослоев полимеров современными методами, которые широко используются для монослоев

низкомолекулярных соединений. Вторая причина заключается в сложности полимерных объектов и в необходимости, как следствие, выработки определенных принципов исследования, применяемых в рамках той или иной конкретной группы соединений. Последнее соображение требует пояснений. Классическими объектами для изучения состояний монослоев низкомолекулярных веществ являются жирные кислоты и спирты. Путем изменения длины алифатической цепи этих соединений можно реализовать все состояния монослоя от газообразного до твердоконденсированного. Из этого следует, что длина углеводородной цепи или ее инкремент являются фундаментальными характеристиками, определяющими свойства монослоев жирных спиртов и кислот. В предыдущем разделе было показано, что фундаментальная характеристика полимеров — молекулярная масса — практически не влияет на состояние монослоев полимеров, а если и влияет, то лишь за счет изменения доли концевых групп на поверхности. Поэтому сопоставление свойств монослоев ВМС корректно лишь в рамках специальным образом подобранных групп полимеров. Современная химия полимеров предоставляет интересные возможности конструирования гомологических рядов различных типов больших молекул. Попробуем обозначить такие ряды.

1. Полимеры, не имеющие выраженной дифильности, т.е. не содержащие боковых цепей. Типичные представители — простые полиэфиры с различной длиной полиметиленовой цепи между атомами кислорода. Усложняя разделяющее полиметиленовые цепи полярное звено (сложноэфирная, карбаматная и другие группировки), можно получить другие типы таких систем. Сополимеры и блоксополимеры этого ряда с изменяемым соотношением фрагментов в основной цепи также являются интересными объектами с регулируемым изменением характеристик монослоев.

2. Полимеры со слабо выраженной дифильностью, т.е. имеющие короткие боковые цепи. В этом случае поведение монослоя зависит от строения не только основной, но и боковой цепи.

3. Полимеры с протяженными боковыми цепями. При наличии протяженных развязок (спейсеров) в основной цепи боковые цепи ведут себя в достаточной степени независимо друг от друга. Развязка может быть введена также между основной цепью и боковой. Добиться совместимости в монослой несовместимых мономеров, несущих определенные функции, можно путем растекания сополимера, построенного из соответствующих мономеров.

4. Макроциклические, лестничные и другие полимеры с более сложной химической структурой и поведением.

В основу другого возможного способа объединения различных полимеров может быть положен химический принцип, когда изменение свойств монослоев и ПЛБ рассматривается в рамках одного класса соединений, например полиакрилатов. Такой подход позволяет свести к минимуму различия в химической природе полимеров и в достаточно чистом виде проследить за влиянием структуры цепей на характеристики формируемых из них двумерных систем.

Последние обзоры по монослоям полимеров относятся к 60-м годам; за прошедшее с тех пор время появилось много новых работ, посвященных исследованию традиционных и новых полимеров, в том числе синтезированных специально для формирования поверхностных пленок. С учетом особого интереса к ПЛБ акцент в этих работах был смещен в сторону функционализированных монослоев.

Представляется, что анализ развития этой области химии поверхностей должен включать обсуждение тех свойств монослоев полимеров, которые определяют возможность формирования качественных ПЛБ, функционализированных пленок и поверхностей.

Необходимым условием получения ПЛБ заданной толщины и ориентации является формирование истинного монослоя, не содержащего нерастекшегося материала. Какими

должны быть строение полимерной цепи, соотношение длин и составы боковых цепей и спейсерных групп? Следует ли, и в каких случаях прививать группировку с требуемой функцией на полимерную цепь или создавать смешанный монослой с матричным полимером? Применение бинарных смесей (будь то состав боковых цепей или сополимеров) снимает проблему синтеза, но при этом возникает проблема совместимости, особенно если речь идет о компонентах с различной длиной боковых цепей. Кроме того, необходимо учитывать возможность меж- и внутримонослойной диффузии в ПЛБ, построенных из смешанных монослоев, которая нарушает заданную на поверхности жидкости организацию монослоя. Имобилизация низкомолекулярного компонента может быть осуществлена, по крайней мере, четырьмя путями: 1) формирование смешанного монослоя из нерастворимых в субфазе химически не взаимодействующих полимера и добавки; 2) введение водорастворимого полимера в субфазу под монослой второго низкомолекулярного компонента; 3) введение в субфазу функциональной добавки под монослой полимера; 4) формирование смешанного монослоя полимера (олигомера, мономера) с добавкой и последующая имобилизация добавки путем сшивки с заданной плотностью.

Выбор способа создания функционализированных монослоев и ПЛБ зависит от назначения формируемой двумерной системы. Современная макромолекулярная химия и молекулярный дизайн открывают практически неограниченные возможности конструирования стабильных гетеромолекулярных структур на основе полимеров.

Следуя выбранному химическому принципу группирования полимеров, целесообразно начать обсуждение с традиционных хорошо изученных полимеров акрилового и метакрилового рядов.

VI. Полиакрилаты и полиметакрилаты

1. Монослой и пленки Ленгмюра – Блоджетт на основе гомополимеров

Широко изученные полимеры акрилового и метакрилового рядов предоставляют возможность проследить за влиянием структуры и состава основной и боковых цепей макромолекул на свойства их монослоев. Базовым полимером, безусловно, является полиметилметакрилат (ПММА). Повышенный интерес к этому полимеру в последние годы обусловлен его использованием в качестве позитивного электронорезиста по традиционной технологии нанесения раствора полимера на подложку.⁷⁴ Повышение чувствительности и разрешения элементов из ПММА и его сополимеров может

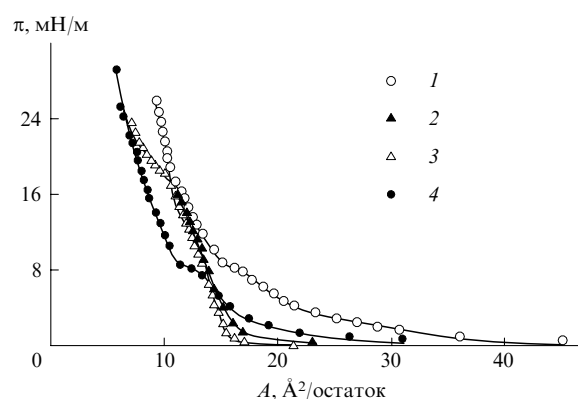


Рис. 4. Изотермы поверхностное давление–площадь для монослоев стереоизомеров полиметилметакрилата.⁷⁶
1 — изотактический, 2 — атактический, 3 — синдиотактический, 4 — стереоблочный (изотактический + синдиотактический)

Таблица 1. Предельные площади (A_0) монослоев полиметилметакрилата для различных значений молекулярной массы полимера

Молекулярная масса	A_0 , $\text{\AA}^2/\text{остаток}$	Ссылки
—	14.5	25
25000	16.1	62
110000	16.1	62
640000	18.2	62
> 1000000	18.1	62
153000	17.6	77
90000	17.0	78
480000	16.4	79
76000	14.5 ^a	33
32600	13.8 ^a	33
30500	15.2 ^a	33
200000	18.0	27
188000	15.6	75
139000	18.4	80
340000	15.8	81
71000	17.0	82
500000	17.0	82
265000	19.4	82
490000	17.7	83
56000	18.7	84
155000	18.7	84
—	16.0	30
—	20.0	85

^a Рассчитаны с помощью зависимостей $\pi-A$, приведенных в работе³³.

быть достигнуто путем их нанесения на твердую подложку методом Ленгмюра – Блоджетт.⁷⁵

Изотермы сжатия монослоев стереоизомеров ПММА⁷⁶ показаны на рис. 4, а в табл. 1 приведены значения молекулярных масс и предельных площадей монослоев ПММА, полученные разными авторами. Очевидно, что при образовании истинного равновесного монослоя различия в использованных концентрациях раствора полимера, растворителя, скоростях сжатия не должны были бы в столь значительной степени влиять на величины A_0 . Для монослоев низкомолекулярных соединений (например, жирных кислот) трудно представить существование таких расхождений в измерениях предельных площадей. Однако для малых молекул по-другому проявляются проблемы стереорегулярности, весьма значимые, как видно из рис. 4, для положения изотерм сжатия. Кроме того, стерические препятствия, обусловленные цепным строением полимеров, по-видимому, не позволяют элементарным звеньям ПММА реализовать в полной мере наиболее выгодную для образования монослоя *цис*-конформацию карбметокси-группы (рис. 5). Как следует из работы⁸⁰, *цис*-форма элементарного звена ПММА дает более высокие значения предельной площади по сравнению с *транс*-формой. Экспериментальные факты, свидетельствующие о неполном растекании ПММА в монослой на поверхности воды, по-видимому, объясняются³¹ высокой

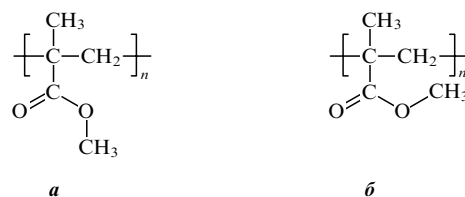


Рис. 5. Изомеры сложноэфирных групп полиметилметакрилата: *транс*- (a) и *цис*- (б).⁸⁰

когезией между основными цепями полимера. Естественно, в этом случае крайне затруднительно искать связь между молекулярной массой полимера и предельной площадью монослоя. Такое поведение монослоев ПММА не является общим: для других полимеров, образующих истинные монослои, реализуется хорошее согласие между экспериментальными изотермами сжатия, полученными различными авторами.

Замена метильной группы в основной цепи на атом водорода, т.е. переход от метакриловых полимеров к акриловым, резко повышает способность полимера формировать истинный монослой.

Более широкие возможности управления структурой монослоя и введения в него функционально значимых фрагментов связаны с изменением боковых групп рассматриваемых полимеров. Простейшим примером является увеличение длины цепи сложной эфирной алкильной группы полиалкилметакрилатов. Как видно из рис. 6, замена метильной группы на этильную в боковой цепи полимера сильно уменьшает когезию между основными цепями макромолекул и приводит к расширению монослоя. Дальнейший рост длины цепи и температуры⁸⁶ закономерно увеличивает предельные площади и усиливает тенденцию к формированию плато на изотермах сжатия. Небольшие боковые цепи не способны взаимодействовать с достаточной интенсивностью, и их роль сводится к разделению основных цепей и снижению их когезии. Напротив, длинные углеводородные цепи (C₁₈) придают конденсированному монослою высокую жесткость.²⁵

Большой интерес к изучению полиоктадецилакрилата (ПОДА) и полиоктадецилметакрилата (ПОДМА) в монослоях^{25, 85–99} обусловлен, с одной стороны, полимерной природой этих соединений, а с другой — наличием длинных углеводородных цепей, позволяющих рассматривать каждое элементарное звено полимера в качестве классического дифильного поверхностно-активного низкомолекулярного вещества. Анализ несоответствий полученных различными авторами изотерм сжатия для этих полимеров проведен в работе⁹⁰. Постулировалось, что эти различия обусловлены типом растворителя, из которого формировали монослои, чистотой полимера, молекулярной массой и/или ее полидисперсностью, способом получения изотерм сжатия. Показано, что расхождения в данных разных авторов обусловлены главным образом методическими причинами, т.е. условиями, при которых получали изотермы $\pi-A$. Следует подчеркнуть, что различия могут быть вызваны и кристаллизацией боковых цепей полимера, которая, по-видимому, начинается с гексадецильного члена этого ряда.⁸⁶ Повышение температуры до 12°C для полигексадецилметакрилата и до 29°C для ПОДМА переводит твердые монослои полимеров в жидкие.⁸⁶

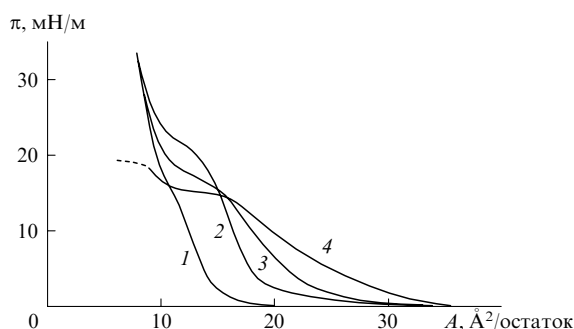
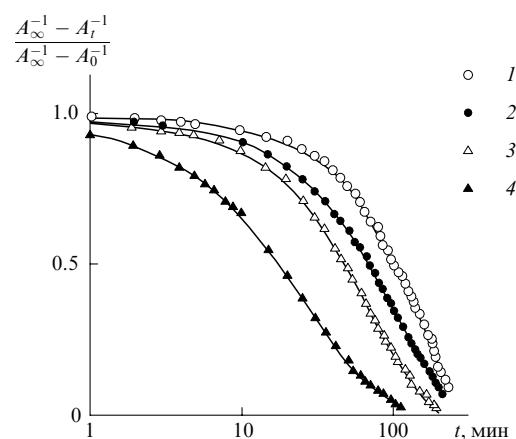


Рис. 6. Изотермы поверхностное давление—площадь для монослоев полиалкилметакрилатов.²⁵

Алкил — метил (1), этил (2), *n*-пропил (3) и *n*-бутил (4)



Точки	π , мН/м	n	$\ln k$ (мин ⁻¹)
1	1.3	1.30	-6.40
2	1.9	1.20	-5.27
3	2.5	1.15	-5.01
4	3.2	1.00	-3.27

Рис. 7. Зависимости $(A_\infty^{-1} - A_t^{-1})/(A_\infty^{-1} - A_0^{-1})$ от t для монослоя ПОДМА при 30°C (см.⁹⁸).

Кривые — теория, точки — эксперимент

Процесс кристаллизации ПОДМА в монослое при различных температурах и поверхностных давлениях изучали в работе⁹⁸. Показано, что кинетика кристаллизации может быть описана с помощью уравнения Авраами¹⁰⁰

$$-\ln \frac{A_\infty^{-1} - A_t^{-1}}{A_\infty^{-1} - A_0^{-1}} = kt^n,$$

где A_0 , A_t и A_∞ — площадь на мономерное звено при временах 0, t и ∞ ; n — константа, характеризующая механизм образования зародышей и тип растущих структур, k — константа скорости процесса.

С использованием этих констант как подгоночных параметров было получено хорошее согласие теории и эксперимента. Из рис. 7 видно, что процесс кристаллизации идет при низких поверхностных давлениях и завершается в течение двух часов. В результате кристаллизации нарушается равновесность монослоя, что проявляется в гистерезисе изотерм сжатия.

Возможность кристаллизации необходимо учитывать при изучении кинетики двумерной полимеризации, сопровождающейся усадкой монослоя. Этот вопрос рассмотрен в работе⁹² при анализе полимеризации в монослое октадецилметакрилата (ОДМА). В этой же работе содержатся интересные данные о совместимости монослоев ОДМА и ПОДМА. На рис. 8 приведены зависимости средней площади смешанного монослоя мономера и полимера от состава для различных значений поверхностного давления. Заштрихованные области отвечают кристаллизации боковых цепей, причем верхний контур этих областей соответствует площади монослоя до кристаллизации, а нижний контур — после завершения кристаллизации. Кристаллизацию необходимо учитывать при низких поверхностных давлениях и при степени конверсии мономера, превышающей 50%.

Несмотря на большую роль вторичной когезии, проявляющейся для длинноцепочечных полиалкилметакрилатов в кристаллизации боковых цепей, влияние строения основной цепи полимера также сохраняется. Как видно из рис. 9, монослой ПОДА более конденсирован по сравнению с монослоем его метакрилового аналога, т.е. отсутствие у

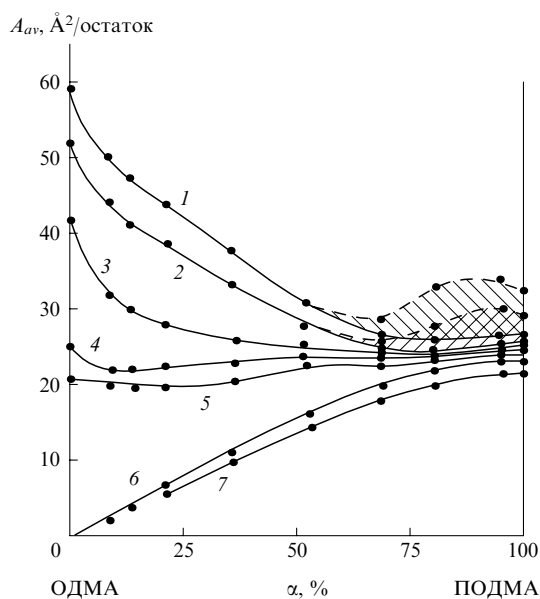


Рис. 8. Зависимость средней площади (A_{av}) в расчете на мономерный остаток от содержания полимера (α — степень конверсии) в смешанном монослое ОДМА/ПОДМА для поверхностных давлений 0.5 (1); 2.0 (2); 4.0 (3); 7.0 (4); 13.0 (5); 30.0 (6); 40.0 мН/м (7) при $T = 27^\circ\text{C}$. Заштрихованные области соответствуют кристаллизации боковых цепей⁹²

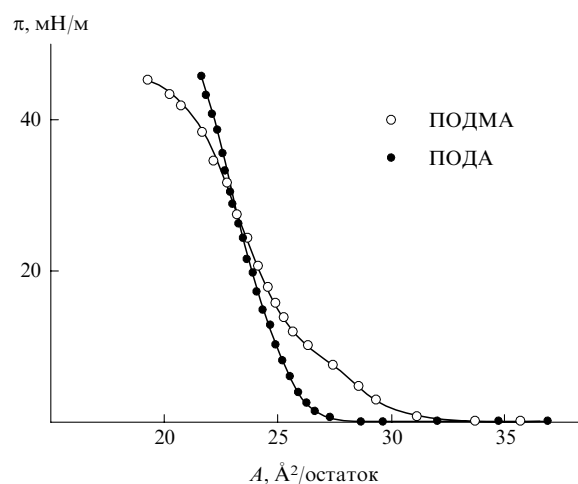


Рис. 9. Изотермы поверхностное давление–площадь для монослоев ПОДА ($M_w = 23300$, $M_n = 13000$) и ПОДМА ($M_w = 321000$ и $M_n = 97200$)⁸⁷

первого полимера метильных групп при основной цепи уменьшает стерические препятствия для ее конформационного вращения.⁸⁷

Эти данные согласуются с результатами измерения сопротивления испарению воды (r) через монослой ПОДМА и ПОДА:⁹⁰ значения r для монослоя ПОДА в несколько раз выше, чем для ПОДМА, но на порядок ниже, чем у октадеканола. Очевидно, высокая жесткость полимерной цепи препятствует плотной упаковке углеводородных цепей в монослой. Введение небольшого количества октадеканола в полимерный монослой позволяет выйти на уровень значений r , характерных для монослоя чистого октадеканола.⁹⁰

Ориентацию боковых цепей в ПЛБ на основе ПОДА и ПОДМА изучали в работах^{87, 88} методами поляризационной ИК-спектроскопии в вариантах пропускания и скользящих

углов падения. Показано,⁸⁷ что в одно- и многослойных ПЛБ Z-типа для обоих полимеров реализуется почти перпендикулярная поверхности подложки ориентация боковых углеводородных цепей. Отмечено также, что их ориентация зависит от типа основной цепи полимера и поверхностного давления, при котором осуществлялось перенесение монослоев. Одна-ко в работе⁸⁸ найдено, что ориентация боковых цепей ПОДМА в однослойной ПЛБ существенно отличается от перпендикулярной ориентации этих групп в многослойной ПЛБ.

Введение в боковую цепь метакрилового полимера ароматических заместителей (полифенил- и полибензилметакрилаты^{101, 102}) приводит к формированию конденсированного монослоя с низкими предельными площадями. Хотя сами авторы работ^{101, 102} относят монослои этих гомополимеров к расширенному типу, но низкие A_0 и характерная для разрушенного монослоя температурная зависимость поверхностного давления свидетельствуют об отсутствии истинного растекания.

Так, среди изученных, простейшим образом замещенных в боковых цепях гомополимеров метакрилового ряда наиболее стабильные монослои образуют представители, содержащие боковые алифатические цепи средней и большой длины. Рассмотрим подробнее свойства одного из них — полиизобутилметакрилата (ПИБМА), формирующего истинные монослои и качественные ПЛБ. В работе¹⁰³ показано, что изотерма сжатия этого полимера имеет точку перегиба при $A = 19 \text{ Å}^2$ в расчете на мономерный остаток (рассчитанная величина A_0 составляет $20\text{--}21 \text{ Å}^2$ на остаток), после которой, по данным рентгеновской дифракции, происходит разрушение монослоя. Линейность зависимости $\pi\text{--}A$ для $\pi < 0.5 \text{ мН/м}$ позволила определить молекулярную массу полимера, которая оказалась близкой к величине, найденной вискозиметрически для объемного раствора ПИБМА ($1.7 \cdot 10^5$ и $2.3 \cdot 10^5$ соответственно). Интересны данные автора работы¹⁰³ о влиянии гидрофобности поверхности твердой подложки на степень переноса (ρ) на нее монослоя (вертикальный метод). На рис. 10 приведены зависимости ρ от краевого угла воды (θ) на поверхности кремния. Степень смачивания меняли, варьируя время предварительной выдержки поверхности кремния в гексаметилдисилазане. Как видно из рис. 10, при движении подложки вверх из водной субфазы $\rho = 1$ для $0 < \theta < 90^\circ$, а при обратном направлении движения $\rho = 1$ для $\theta > 73^\circ$. Этот угол соответствует θ воды на обоих типах поверхностей перенесенной ПЛБ полимера. Рис. 11 демонстрирует зависимость степени переноса от числа слоев ПЛБ для двух кремниевых подложек с θ , равным 65 и 100° . Первый слой наносили при погружении подложки в субфазу. Можно видеть, что ρ близка к 1 для подложки с $\theta = 100^\circ$. Большой разброс в величинах ρ имеют

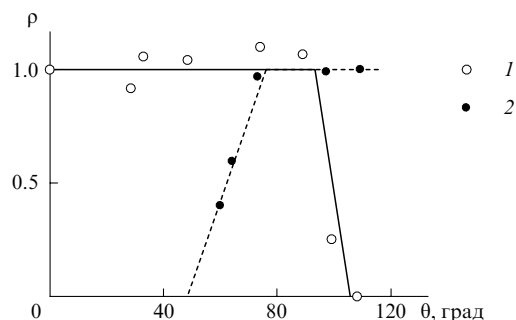


Рис. 10. Зависимости степени переноса монослоя ПИБМА от смачиваемости гидрофобизованной поверхности кремния.¹⁰³ Поверхностное давление переноса 12.5 мН/м . Направление движения подложки: 1 — вверх; 2 — вниз

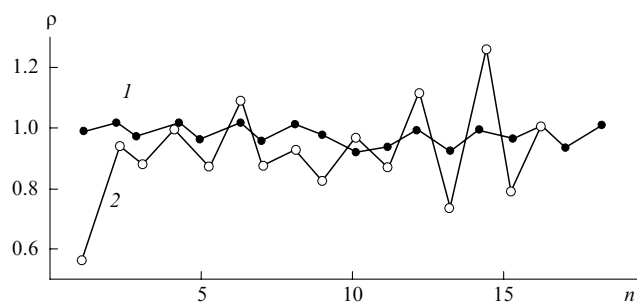


Рис. 11. Зависимости степени переноса монослоя ПИБМА на кремневые подложки с различной степенью гидрофобности от числа слоев.¹⁰³

Краевой угол воды, град.: 1 — 100; 2 — 65

подложки с $\theta = 65^\circ$, т.е. первый монослой оказывает существенное влияние на получение последующих слоев. Отметим две особенности ПЛБ из ПИБМА:¹⁰³ отсутствие дефектов в ПЛБ (сканирующая электронная микроскопия, увеличение $5 \cdot 10^4$) и подавление рекристаллизационных процессов стеарата кадмия в чередующейся ПЛБ, содержащей 10 внутренних монослоев этого низкомолекулярного ПАВ и три внешних монослоя ПИБМА.

В работе¹⁰⁴ также изучали многослойные ПЛБ из ПИБМА толщиной до 200 Å и анализировали их дефектность методом электролитического декорирования медью. В полном соответствии с данными¹⁰³ авторами работы¹⁰⁴ показано, что ПЛБ из четырех монослоев (42 Å) однородна и имеет более низкую плотность дефектов (проколов), чем аналогичная ПЛБ из арахиновой кислоты.

В работе¹⁰⁵ получены более сложные гетероструктуры, содержащие ПИБМА: 1) ПЛБ из чередующихся монослоев ПИБМА и гептакоза-10,12-диинвой кислоты или арахиновой кислоты (всего 20 гетерослоев); 2) ПЛБ из чередующихся одного слоя кислоты и трех слоев ПИБМА (всего 20 гетерослоев); 3) ПЛБ из чередующихся слоев ПИБМА и кислоты (всего 10 гетерослоев). В двух первых случаях формировали ПЛБ Z-типа (относительно кислот), в третьем — Y-типа. Показано, что в первом типе ПЛБ один слой полимера не препятствует перестройке и проникновению в него молекул кислоты. Диффузия молекул кислоты подавляется с ростом числа слоев ПИБМА (второй тип структуры ПЛБ). Все же авторы работы¹⁰⁵ приходят к заключению, что для получения более совершенных и стабильных во времени гетероструктур следует использовать полимер более жесткий, чем ПИБМА.

2. Монослой и пленки Ленгмюра – Блоджетт на основе сополимеров

Наличие заместителей в каждом мономерном звене гомополимеров акрилового и метакрилового рядов создает определенные трудности в получении высокоорганизованных монослоев и ПЛБ.⁸⁹ Одним из способов решения этой проблемы является введение гидрофильного спейсера, разделяющего боковую и основную цепи. Как показано в работах^{106, 107} на примере двухцепочечных метакриловых липидов, введение спейсера приводит к получению стабильных монослоев, давление разрушения и предельная площадь которых близки к соответствующим параметрам мономерного липида.

Другим направлением, ведущим к повышению стабильности монослоев полимеров, является включение гидрофильного спейсера в основную цепь.

С этой целью в исследовании¹⁰⁸ использовали такой прием, как омыление до различной степени поли-*n*-бутилакрилата. Как видно из табл. 2, с увеличением степени омыления предельная площадь монослоя уменьшается из-за

Таблица 2. Предельная площадь монослоев поли-*n*-бутилакрилата (ПБА) для различных степеней омыления полимера и концентраций хлористого натрия в субфазе¹⁰⁸

Степень омыления, %	$A_0, \text{\AA}^2/\text{остаток}$				
	вода	5% NaCl	10% NaCl	15% NaCl	теоретическая величина
0	29.5	—	—	—	29.3
28	19.5	23.8	26.4	27.3	27.2
36	17.5	22.5	25.7	26.8	26.7
45	16.5	20.8	24.2	25.7	25.9
53	16.0	20.4	23.9	25.3	25.4

вытеснения с поверхности в субфазу полярных кислотных групп. Однако наличие полярных групп позволяет управлять структурой монослоя путем изменения pH и введением в субфазу электролита. Согласно данным табл. 2, увеличение концентрации хлористого натрия в водной субфазе приводит к возвращению кислотных групп на поверхность и, как следствие, к увеличению предельных площадей, причем при 15%-ном содержании NaCl теоретические и экспериментальные значения A_0 практически совпадают.

Исследования монослоев сополимеров имеют столь же длительную историю, что и монослоев гомополимеров. Как и в случае традиционных исследований сополимеров в объеме и в растворе, основной задачей остается выяснение влияния соотношения образующих сополимер мономерных остатков на характеристики рассматриваемых, в данном случае двумерных, систем. В ряде работ проведено сопоставление свойств монослоев сополимеров и смесей соответствующих гомополимеров. В этих исследованиях (большинство из которых выполнено в период, предшествующий активному изучению ПЛБ) основное внимание обращено на фазовое поведение систем. В последнее время значительное внимание стали уделять возможности получения ПЛБ из монослоев сополимеров (в том числе и блоксополимеров) и смешанных монослоев. Смешанные монослои полимеров и особенно сополимеров с низкомолекулярными ПАВ имеют большое практическое значение, так как по сравнению с монослоями и ПЛБ сополимеров и смешанными монослоями полимеров они облегчают введение функциональных добавок и управление свойствами двумерных систем.

К настоящему времени эти вопросы наиболее полно изучены для монослоев сополимеров метакрилового и акрилового рядов, содержащих боковые цепи с различным числом углеродных атомов. Изучались сополимеры метил- и гексадецилакрилатов,¹⁰⁹ бутилметакрилата и додецилметакрилата,¹¹⁰ октадецил- и додецилметакрилатов,^{111, 112} бутил- и октадецилметакрилатов⁹¹ метакриловой кислоты и метилакрилата,¹¹³ диблоксополимеров ПММА и поливинил-4-пиридинийбромида.¹¹⁴ Интенсивные исследования монослоев проводятся для сополимеров, содержащих двухцепочечные элементарные звенья или спейсеры различного состава в основной цепи.^{106, 107, 115 – 117}

Свойства монослоев сополимеров и смесей рассмотренных выше гомополимеров октадецилметакрилата (ПОДМА) и бутилметакрилата (ПБМА) изучены в работе⁹¹. На рис. 12 и 13 показаны зависимости поверхностного давления, соответствующего трем характеристическим точкам на изотермах сжатия сополимеров и смесей, и предельной площади монослоя от его состава. Монослой ПБМА жидкоконденсированного типа имеет две особые точки, отвечающие фазовому переходу (14.3 мН/м) и разрушению (16.7 мН/м), а монослой ПОДМА твердоконденсированного типа имеет одну точку при 52.6 мН/м, отвечающую разрушению. В смешанных монослоях, содержащих от 30 до 70 мол.% ПОДМА, присутствуют все три особые точки. На основании правила фаз Криспа для смешанных монослоев (два компо-

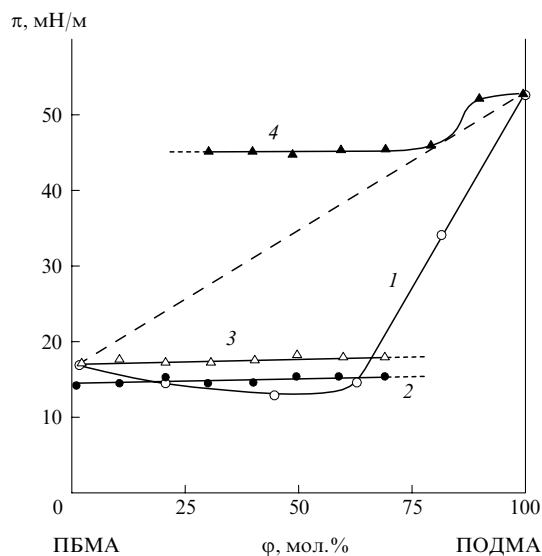


Рис. 12. Зависимость поверхностного давления в характеристических точках изотерм сжатия от соотношения ПОДМА и ПБМА в составе сополимеров (1) и смесей (2–4)⁹¹

нента совместимы в монослой, если π в особой точке зависит от состава, и наоборот) в работе⁹¹ сделан вывод о том, что до 70% содержания ПОДМА гомополимеры не совместимы. Изотермы сжатия монослоев сополимеров имеют одну особую точку (разрушение), причем при содержании ПОДМА в молекуле сополимера до 60% монослой остается жидкоконденсированным. Переход монослоя сополимера из жидкого состояния в твердое четко фиксируется и на зависимости предельной площади монослоя от состава (рис. 13), обнаруживающей резкий скачок к меньшим значениям A_0 при 70% содержания ПОДМА. Как следует из рис. 13, для смешанных монослоев характерны три области совместимости: при малом содержании ПОДМА (низкое поверхностное давление) и ПБМА (высокое поверхностное давление) компоненты совместимы, а в средней области составов полимеры в монослой не совместимы.

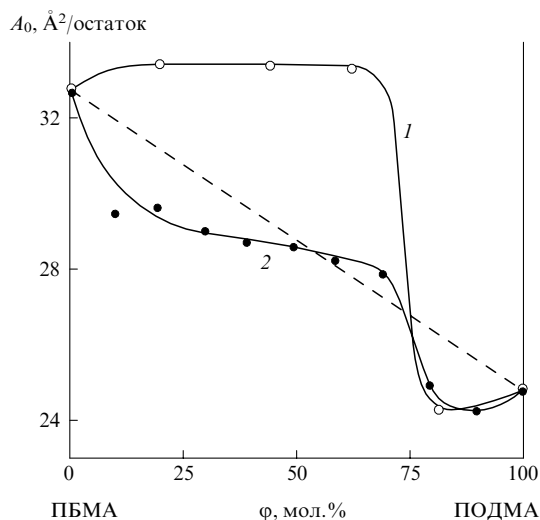


Рис. 13. Зависимость предельной площади (A_0) монослоев сополимеров (1) и смесей гомополимеров (2) ПОДМА и ПБМА от их соотношения в смеси⁹¹

В работах^{111–113} сопоставлены свойства монослоев сополимеров додецил- и октадецилметакрилата и соответствующих смешанных монослоев гомополимеров. Как и в случае других сочетаний мономеров (C_4 и C_{18})⁹¹ и (C_{14} и C_{16})¹⁰⁹ увеличение содержания длинноцепочечного фрагмента (C_{18}) в сополимере приводит к получению более конденсированного монослоя: увеличивается давление разрушения, исчезают особые точки, уменьшается сжимаемость.

Следовательно, при увеличении доли длинноцепочечного фрагмента в сополимере можно осуществить переход из жидкого состояния монослоя в твердое. Обратный переход, приводящий, правда, к неравновесности монослоя, осуществляется путем повышения температуры. Для метакриловых сополимеров, содержащих в боковых цепях углеводородные радикалы C_{12} и C_{18} , такие переходы реализуются в области температур 20–39°C. В табл. 3 приведены условия образования жидкоконденсированного монослоя полиалкилметакрилатов (гомополимеры, сополимеры и смеси). Интересно отметить, что при образовании жидкого состояния средняя длина боковой углеводородной цепи в сополимере (сополимер *d*, $C \leq 14.2$) при 20°C совпадает с числом углеродных атомов в боковой цепи гомополимера (гомополимер *a*) при той же температуре. Для смеси гомополимеров переход в жидкое состояние происходит при меньшей средней длине боковой цепи (смесь *f*, $C \leq 12.6$). Смеси образуют более стабильные монослои, чем отдельные фазы гомополимеров, каждая из которых может содержать небольшое количество другой фазы.¹¹²

Таблица 3. Условия образования жидкоконденсированного монослоя для поли-*n*-алкилметакрилатов¹¹²

Монослой	Среднее число атомов углерода в алкильной группе	Температура, перехода, °C
Гомополимер		
<i>a</i>	≤ 14	20
<i>b</i>	≤ 16	35
<i>c</i>	≤ 18	39
Сополимер ($C_{12} + C_{18}$)		
<i>d</i>	≤ 14.2 ($\leq 36\%$ ОДМА)	20
<i>e</i>	см. ^a	35
Смесь C_{12} и C_{18}		
<i>f</i>	≤ 12.6 ($\leq 10\%$ ОДМА)	20
<i>g</i>	≤ 13.2 ($\leq 20\%$ ОДМА)	35
<i>h</i>	см. ^a	39

^a Почти все полимеры образуют жидкоконденсированные монослои.

Влияние состава субфазы на свойства монослоев и ПЛБ сополимера (1:1) метакриловой кислоты и метилакрилата изучено в работе¹¹³. На поверхности чистой воды этот сополимер не образует стабильного монослоя. Введение в подложку ионов Cd^{2+} улучшает его стабильность. Наибольшей устойчивостью обладает твердый монослой сополимера на поверхности водного раствора, содержащего ионы La^{3+} при pH 6.89. При перенесении монослоев сополимера на гидрофильную поверхность стекла из ванны Ленгмюра обычным вертикальным методом зависимость степени переноса (ρ) от числа циклов имеет вид, показанный на рис. 14,а. Видно, что осуществляется перенос Z-типа, причем с ростом числа слоев степень переноса снижается. Для получения из сополимера более качественных ПЛБ авторы статьи¹¹³ использовали ванну Ленгмюра с движущимися стенками. Это позволило существенно улучшить качество ПЛБ при сохранении Z-типа переноса (рис. 14,б). Данный вывод подтверждается результатами измерения краевых углов (θ) воды после

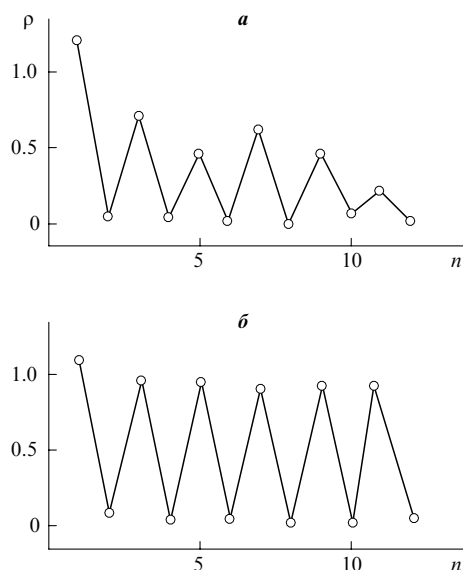


Рис. 14. Зависимость степени переноса (ρ) от числа циклов для ПЛБ из сополимера метакриловой кислоты и метилакрилата.¹¹³
 а — обычная ванна Ленгмюра; б — ванна Ленгмюра с движущимися стенками

каждого прохода подложки через монослой: θ воды не изменяется для двух противоположных направлений движения подложки. Значения $\cos \theta$ для ПЛБ были ниже, чем для покрытий, полученных из раствора на вращающейся подложке. Это свидетельствует об определенной предпочтительной ориентации элементарных звеньев сополимера в ПЛБ. Методами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгенодифракционного анализа показано, что стабилизированная ионами La^{3+} ПЛБ из сополимера, не содержащего длинноцепочечных боковых цепей, имеет слоистую структуру с толщиной монослоя $8.4 \text{ \AA}$. Образование ПЛБ из сшитых двумерных сеток позволяет надеяться на повышение их термической и механической стабильности.

Исследования влияния гидрофильного спейсера на поведение монослоев сополимеров двухцепочечных липидов с акриловой кислотой (**2**) и с гидроксипропилакрилатом (**3**) проведены в работах^{106, 107, 115–117}. На рис. 15 представлены зависимости π – A для сополимера 2-(3-диоктадецилкарбамилпропионил)этилметакрилата и акриловой кислоты (**2**) с различным содержанием гидрофильного спейсера в основной цепи (m — число элементарных звеньев спейсера на один замещенный остаток мономера). Видно, что с увеличением m монослои расширяются, увеличивается давление фазового перехода из жидкого состояния монослоя в твер-

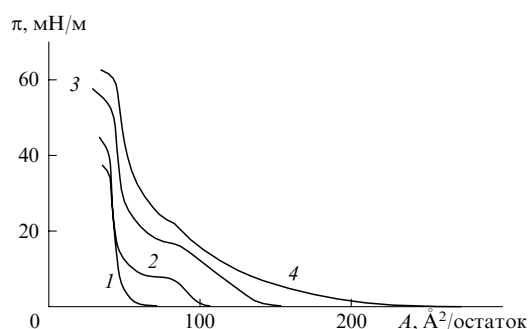
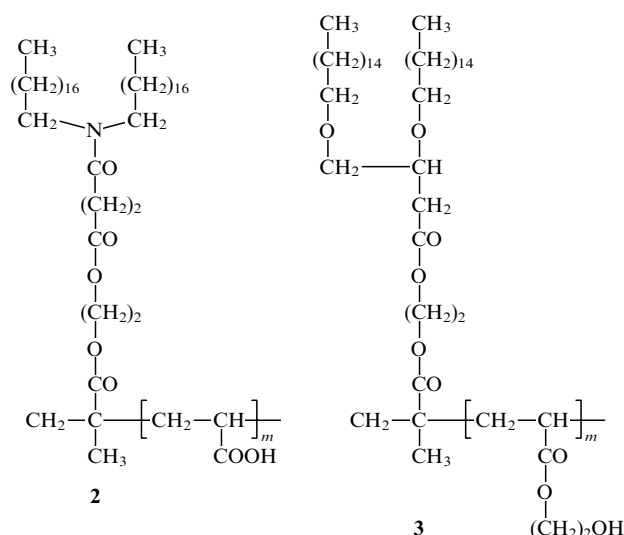
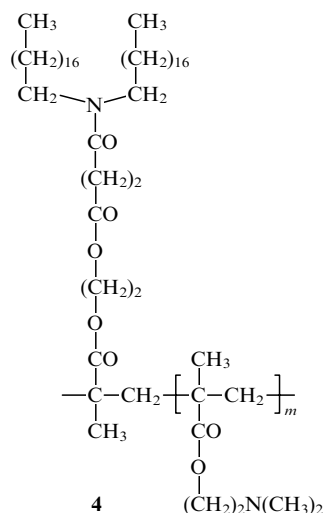


Рис. 15. Изотермы поверхностное давление–площадь гомополимера (кривая 1, $m = 0$) и сополимеров **2** с отношением спейсер–замещенный остаток (m), равным 1 (2), 5 (3), 10 (4)¹¹⁵

дое. С ростом содержания незамещенных остатков акриловой кислоты в сополимере температура фазового перехода снижается. Рентгенодифракционный анализ 30-слойных ПЛБ из сополимеров **2** показал,¹¹⁵ что с ростом m увеличивается интенсивность и уменьшается ширина дифракционных пиков. Период повторяемости возрастает с $40.8 \text{ \AA}$ для гомополимера до $59.5 \text{ \AA}$ для сополимера с $m = 5$, а затем уменьшается до $55.9 \text{ \AA}$ для сополимера с $m = 10$. Слишком большая доля акриловой кислоты в сополимере делает невозможным получение ПЛБ. С ростом m возрастает термическая стабильность ПЛБ: многослойная структура сополимера **2** с $m = 1$ разрушается при 40°C , с $m = 5$ — при 70°C , а с $m = 10$ — при температурах, превышающих 120°C . Остатки акриловой кислоты в сополимере играют двойную роль. Выступая в качестве гидрофильного спейсера, они увеличивают подвижность и упорядоченность длинноцепочечных составляющих сополимера. Наряду с этим, повышение термической стабильности осуществляется благодаря образованию водородных связей. Очевидно, эти характеристики можно контролировать путем введения в подложку электролитов или изменяя ее pH. Аналогичные результаты получены в работе¹⁰⁷ для сополимеров **3**.

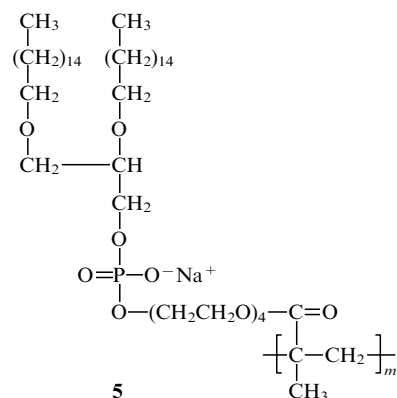


Возможность практического использования ПЛБ на основе сополимера **4**, содержащего двухцепочечные спейсер и мономер в соотношении 5:1, в качестве селективной газовой мембраны рассмотрена в работах^{118–120}. Пленки Ленгмюра–Блоджетт из такого сополимера толщиной до 60 монослоев формировали на пористой полимерной под-



ложке и изучали ее проницаемость для CH_4 , N_2 , CO_2 и H_2S при различной температуре. Установлена селективность такой мембраны по H_2S и CO_2 относительно N_2 и CH_4 , возрастающая при нагревании выше 35°C . Рост селективности с температурой объясняется разупорядочением боковых углеводородных цепей сополимера, которое фиксируется методом отражательно-абсорбционной ИК-спектроскопии. Важную роль в изменении селективности таких мембран играет возможность химического взаимодействия газов H_2S и CO_2 с сополимером, образующим ПЛБ.

Асимметричные мембраны формировали¹²¹ на поверхности пористых политетрафторэтиленовых подложек в виде ПЛБ из сополимера **2** ($m = 5$) и гомополимера **5**. Методами ИК-Фурье-спектроскопии пропускания и отражения при скользящих углах, а также сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения изучено влияние термообработки на структуру и свойства мембран. Установлено, что термообработка ПЛБ (20 и 30 монослоев) ниже температуры плавления блочных полимеров приводит лишь к незначительному разупорядочению алкильных цепей (2C_{18} и 2C_{16}) и к исчезновению большого числа макроскопических дефектов. Зависимость проницаемости отожженных мембран от размеров молекул-пенетрантов привела авторов работы¹²² к выводу о том, что после отжига в ПЛБ сохраняются микродефекты. Нагревание ПЛБ выше температуры плавления блочных полимеров нарушает порядок в слоях, приводит к возникновению пустот и к течению полимера в порах.



Интересное применение¹²³ нашли ПЛБ на основе двухцепочечных аммонийных производных полиакриловой кислоты **6** в исследованиях поверхностных сил, которые раньше проводились^{124–126} главным образом с использованием ПЛБ из низкомолекулярных ПАВ.

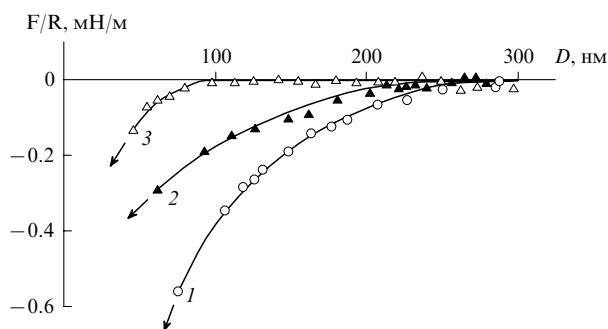
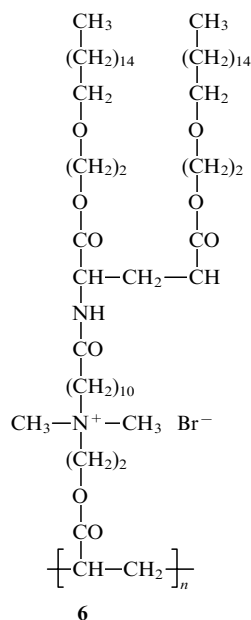
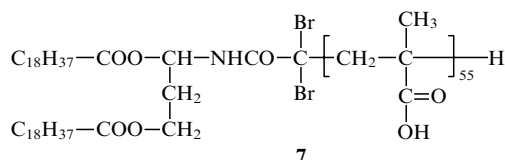


Рис. 16. Зависимость приведенной силы притяжения от расстояния между поверхностями слюды с монослойными ПЛБ из полимера **6**.¹²³
Среда: 1 — чистая вода; 2 — 0.01 М раствор NaBr; 3 — 0.1 М раствор NaBr

Монослой **6** переносили на твердую гидрофильную подложку (слюда) при ее движении из воздушной фазы в водную. Зависимости приведенной силы притяжения (F/R , R — радиус кривизны поверхности слюды) от расстояния (D) между двумя поверхностями слюды, покрытыми монослоем **6**, приведены на рис. 16 для трех жидких сред. Из рисунка видно, что сила притяжения между поверхностями в чистой воде распространяется на расстояние до $3000 \text{ \AA}$, причем при $D \approx 760 \text{ \AA}$ наблюдается схлопывание поверхностей. Для их разделения требуется адгезионное усилие (отрыв) в 280 мН/м , характерное для гидрофобных поверхностей.¹²⁷ Отмечено,¹²³ что эти силы отличаются от дальнедействующих электростатических сил отталкивания и ван-дер-ваальсовых сил притяжения ($D \leq 30 \text{ \AA}$, сила адгезионного отрыва 55 мН/м), которые возникают между немодифицированными отрицательно заряженными поверхностями слюды.¹²⁸ Получение стабильного монослоя на поверхности слюды, осуществленное необычным способом перенесения (вниз, на гидрофильную подложку), обусловлено электростатическим взаимодействием между катионным полимером и отрицательно заряженной поверхностью слюды. Движение подложки вверх через поверхность раздела воздух/вода приводит к получению менее стабильного монослоя.



На рис. 17 показано влияние pH на изотермы сжатия и на зависимости $(F/R) - D$ для монослоя производного олигомера метакриловой кислоты **7**. Монослой был нанесен на гидрофобизированную поверхность слюды. В нейтральной водной среде проявляются дальнедействующие силы отталкивания ($D \sim 3000 \text{ \AA}$), сильно возрастающие с увеличением pH (см. рис. 17,б). При низких pH отталкивание имеет место лишь на небольших расстояниях $D \approx 600 \text{ \AA}$, что обусловлено влиянием степени ионизации кислотных групп на конформацию макромолекул (при высокой степени ионизации реализуется вытянутая конформация макромолекул). Интересно отметить, что при сближении поверхностей слюды, покрытых монослоем **7**, в отличие от чистой слюды, отталкивание возрастает постепенно, а не резко. Это объясняется изменением конформации цепей и рекомбинацией зарядов.¹²⁸



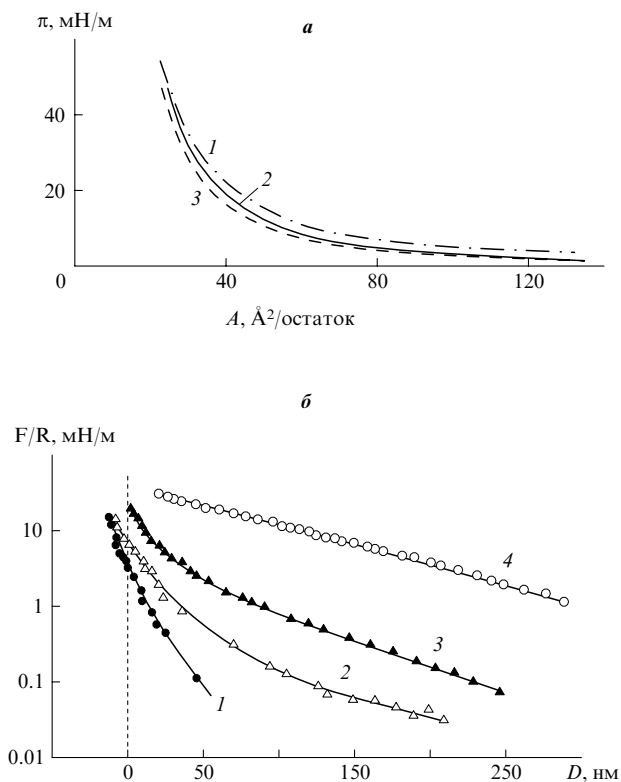


Рис. 17. Влияние pH на изотермы сжатия (а) и на зависимости $F/R - D$ (б) для монослоя производного олигометакриловой кислоты 7.¹²³
а — pH = 3.1 (1), 5.6 (2), 8.1 (3); б — pH = 3.5 (1), 4.6 (2), 5.6 (3), 8.2 (4)

Таким образом, изучение поверхностных сил, действующих между твердыми поверхностями, на которые нанесены ПЛБ, позволяет определить качество ПЛБ, ориентацию молекул и взаимодействие между ними, т.е. достаточно полно охарактеризовать функционализированные органические поверхности.

Однородные ПЛБ авторы работы³⁰ формировали из гомополимера — синдиотактического ПММА — на гидрофобной поверхности кремния. Зависимость толщины ПЛБ, измеренной эллипсометрически, от числа циклов переноса показана на рис. 18. Как видно, реализуется линейная связь между этими параметрами, причем удельная толщина одного монослоя, найденная эллипсометрически и на основа-

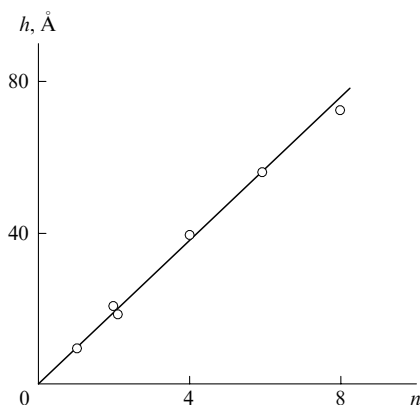


Рис. 18. Зависимость толщины пленки из синдиотактического ПММА, нанесенной на гидрофобную поверхность кремния при поверхностном давлении 10 мН/м, от числа циклов переноса³⁰

нии изотерм сжатия, составила соответственно 9.1 и 10.9 Å. В работе⁷⁵ на поверхности гидрофильных пленок хрома также формировали ПЛБ Y-типа из ПММА. Толщина 17-слойных ПЛБ, измеренная эллипсометрически, составила 143 Å, т.е. 8.5 Å на один монослой. Испытание этой ПЛБ в качестве позитивного электронорезиста показало, что поверхностная плотность проколов в ПЛБ из ПММА на 3 порядка ниже, чем в пленке такой же толщины, полученной из раствора полимера на вращающейся подложке.

В последнее время для изучения нелинейных оптических (НЛО) эффектов стали широко применяться акриловые и метакриловые полимеры, в боковые цепи которых введены функциональные заместители. В работе¹²⁹ изложена стратегия создания новых НЛО-систем, которая сводится, во-первых, к исключительному использованию полимерных объектов и, во-вторых, к введению перфторуглеродных групп, обеспечивающих высокую гидрофобность при более короткой, по сравнению с углеводородными аналогами, цепи. Авторы статьи¹²⁹ изучили влияние числа бислоев, образованных полимерами 8 и 9 на генерацию второй оптической гармоники. На рис. 19 показана зависимость амплитуды второй гармоники (пропорциональна квадратному корню из интенсивности) от числа бислоев (N) в ПЛБ из производных акрилового (8) и оксазолинового (9) полимеров. Видно, что линейность зависимости сохраняется до $N = 40$. Сравнительное уменьшение сигнала при $N > 40$ указывает на нарушение полярной структуры с ростом числа слоев. Этот эффект может быть связан с тем, что данные ПЛБ получали в два приема: сначала первые 40 слоев, а затем, после нескольких часов, остальные. Рис. 20 иллюстрирует высокую стабильность ПЛБ из полимеров, подтверждая продуктивность выбранной авторами стратегии.

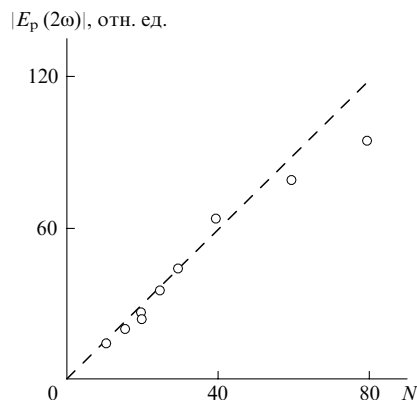
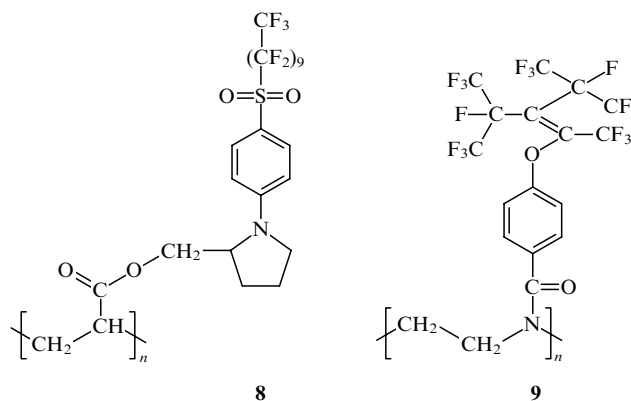


Рис. 19. Зависимость амплитуды второй гармоники от числа бислоев ПЛБ.¹²⁹
Пунктир является линейной аппроксимацией зависимости для $N \leq 40$

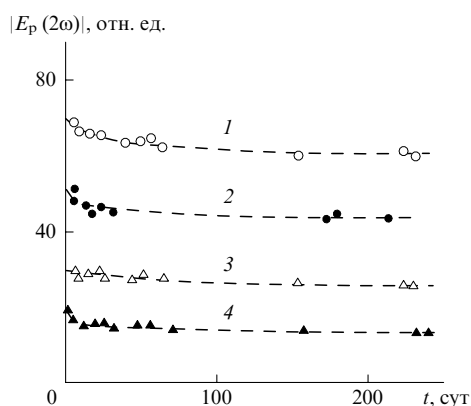
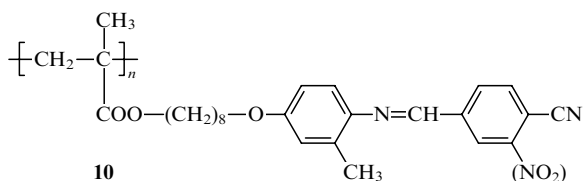
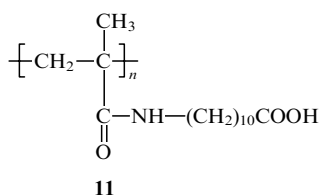


Рис. 20. Зависимость амплитуды второй гармоники от времени старения ПЛБ для образцов, состоящих из 40 (1), 30 (2), 20 (3) и 10 (4) бислоев ¹²⁹

В работе ¹³⁰ описан синтез полиметакрилатов, содержащих НЛО-активные фрагменты в боковых цепях, а в исследовании ¹³¹ представлены результаты по изучению генерации второй гармоники для ПЛБ из производного полиметакрилата. Показано, что формирование ПЛБ из смешанных монослоев полимера **10** и стеариновой кислоты практически не изменяет ориентацию боковых цепей: по данным поляризационной УФ-спектроскопии угол наклона боковых цепей к подложке в ПЛБ из **10** составляет 30°, а из смеси **10** с жирной кислотой — 25°.



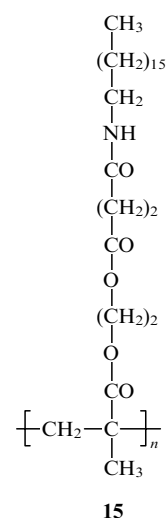
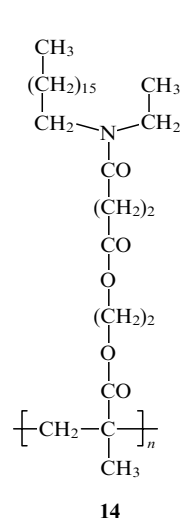
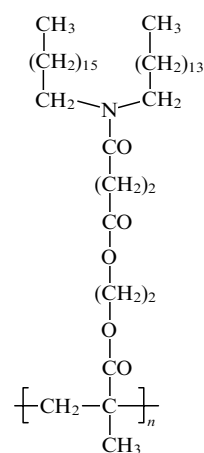
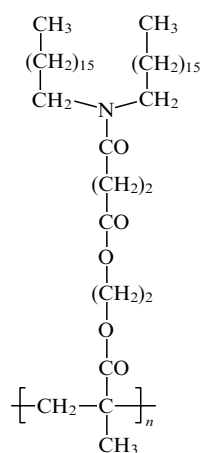
Близкое значение угла наклона цепей (36°) найдено в работе ¹³² для фотополимеризованного в ПЛБ производного метакрилата (**11**). Авторы отмечают перспективность использования такого способа получения ПЛБ для НЛО-исследований и применений.



Использование метакриловых полимеров **12–15** с различной конфигурацией и составом боковых цепей для оптических волноводов описано в работе ¹³³.

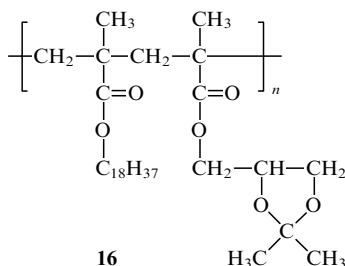
В представленном ряду полимеров способность к формированию жидких монослоев увеличивается от соединения **12** к соединению **15**. Были получены 500-слойные (толщина 0.8 мкм) ПЛБ из полимера **14**. Обнаружено, что волноводы на их основе имеют очень низкие потери (2 дБ/см для длин волн 633 и 785 нм) благодаря низкой степени упорядоченности боковых цепей, предотвращающей формирование рассеивающих свет доменов.

Невысокая стабильность ПЛБ из низкомолекулярных соединений при повышенных температурах и в вакууме, взаимодиффузия молекул, принадлежащих к различным слоям ПЛБ, ^{134–137} и, наконец, возможность потери низко-



молекулярного компонента из смешанных с полимером монослоев, образующих ПЛБ — все это побуждает к проведению исследований высокомолекулярных мультислойных, в том числе и чередующихся структур.

В работе ¹³⁸ методом времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов изучены изолирующие свойства и стабильность ПЛБ из стеариновой кислоты и метакрилового сополимера **16**, нанесенных на поверхность серебра.



Как видно из рис. 21, ПЛБ из сополимера **16** толщиной в 5 монослоев полностью препятствует эмиссии вторичных ионов Ag^+ через пленку. В то же время 9 слоев стеариновой кислоты далеко не полностью подавляют диффузию этих ионов.

Для изучения диффузии низкомолекулярного продукта из смешанных монослоев с метакриловым полимером **16** формировали смешанные (1:1) ПЛБ с флуоресцентным зондом (дифильный цианиновый краситель). Два смешанных монослоя наносили на поверхность серебра с уже нане-

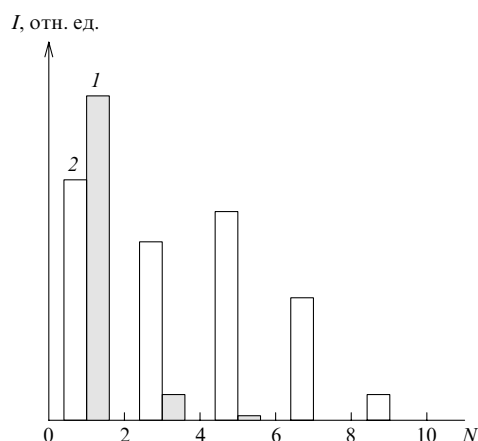


Рис. 21. Зависимость интенсивности сигнала вторичных ионов серебра (нормализован по пику $C_3H_5^+$) для ПЛБ из метакрилового сополимера **16** (1) и для ПЛБ из стеариновой кислоты (2) от числа слоев¹³⁸

сенным монослоем сополимера **16**. На поверхности полученной таким образом ПЛБ формировали еще до 8 монослоев метакрилового сополимера. На рис. 22 показано влияние числа слоев сополимера **16** на интенсивность масс-спектрального сигнала катиона красителя. Видно, что уже два монослоя сополимера существенно снижают интенсивность сигнала, однако даже 8 слоев не подавляют полностью диффузию ионов красителя через ПЛБ сополимера. Высокая стабильность исследованной ПЛБ выражалась в сохранении свойств при выдержке на воздухе при 10°C в течение 9 мес и при 15-минутном кипячении в воде.¹³⁸ Аналогичные исследования проведены в работе¹³⁹ для сополимера **17**.

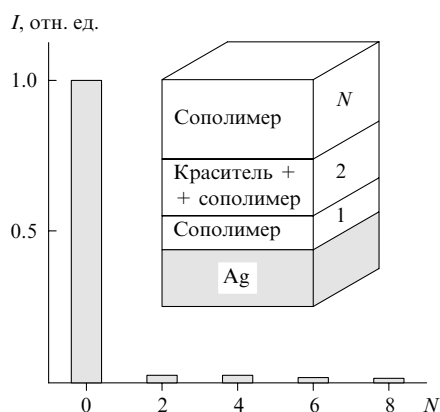
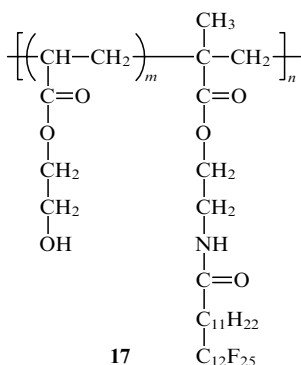


Рис. 22. Зависимость интенсивности сигнала вторичных ионов красителя (нормализован по пику $C_3H_5^+$) от числа внешних слоев метакрилового сополимера **16** для смешанной ПЛБ¹³⁸

3. Смешанные монослои

При анализе поведения монослоев некоторых сополимеров была рассмотрена двумерная совместимость смесей соответствующих гомополимеров. В этом разделе мы обсудим подробнее поведение бинарных смесей полимеров на поверхности жидкости. Основные вопросы, на которые будет обращено внимание, касаются совместимости гомополимеров в двумерном состоянии, влияния основной и боковых цепей на совместимость полимеров, в том числе и для случая сильно различающихся длин боковых цепей у компонентов монослоя, и определения термодинамических параметров смешанных монослоев.

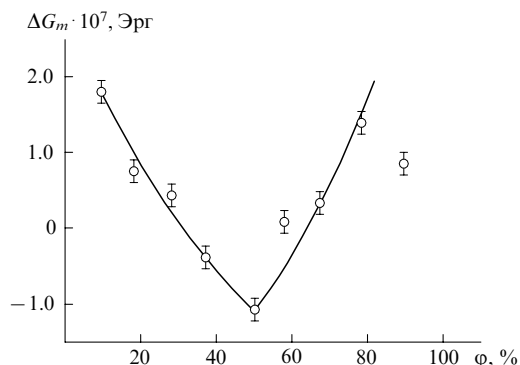


Рис. 23. Зависимость свободной энергии смешения от состава монослоя из смеси ПЭМА – ПММА¹⁴⁰

Анализ совместимости первого и второго членов ряда полиакрилатов — ПММА и полиэтилметакрилата (ПЭМА) проведен в работах^{81, 140, 141}. На основании изотерм сжатия индивидуальных и смешанных монослоев рассчитаны параметры, характеризующие избыточную свободную энергию смешения (ΔG_m) по Гудричу,¹⁴² координационное число двумерной квазирешетки (Z') по Сингеру,¹⁴³ фактор частичного погружения (f_m) по Фришу и Симхе¹⁴⁴ и энергию взаимодействия (η^2/Z) между жесткими сегментами, лежащими на поверхности (см.¹⁴⁵).[†] Зависимость ΔG_m от мольной доли ПЭМА в смеси ПЭМА – ПММА (ϕ) представлена на рис. 23. Можно видеть, что минимальная отрицательная величина ΔG_m соответствует $\phi = 50\%$. Близость Z' к 2 как для самих гомополимеров, так и для их смесей (по Дэвису¹⁴⁶ гибкость составляет $\sim 1\%$) свидетельствует о жесткости акриловых макромолекул в монослоях на поверхности воды. Параметр f_m также не сильно изменяется для различных соотношений компонентов, что означает близкую степень погруженности частей макромолекул в водную субфазу. Минимум параметров η^2/Z , ΔG_m , а также площади монослоя при $\phi = 50\%$ указывает на максимальную когезию между сегментами макромолекул в этой области соотношения компонентов. Как отмечалось ранее для других объектов,^{43, 79, 147} максимальная когезия при эквимольном содержании компонентов в монослое объясняется тем, что при таком их соотношении может быть реализовано наиболее строгое чередование звеньев обоих полимеров на субфазе. Отмечено также,^{81, 140} что при 20–30°C оба компонента совместимы в монослое при любом соотношении.

Совместимость с ПММА следующего члена ряда — полипропилметакрилата (ППМА) — изучена¹⁴⁸ для монослоев на поверхности раздела воздух – вода и гексан – вода. С

[†] Следует отметить, что термодинамика, статистическая физика и молекулярная динамика монослоев низкомолекулярных соединений и полимеров развиваются достаточно активно. Однако анализ существующих теорий выходит за рамки задач настоящего обзора.

привлечением параметров двумерного уравнения состояния Хаггинса¹⁴⁹ и метода эллипсометрии для определения толщины монослоев показано, что двумерные смеси ПММА – ППМА совместимы на поверхности воды и термодинамически более стабильны по сравнению с монослоями чистых полимеров. Совместимость обусловлена идентичной горизонтальной ориентацией боковых цепей обоих полимеров на поверхности воды, чему также способствует одинаковая толщина (14 Å) монослоев ПММА и ППМА.^{148, 150}

Следующий член ряда — поли-*n*-бутилметакрилат (ПБМА) — также совместим с ПММА в монослой на поверхности воды.⁷⁹ Отрицательные отклонения площади смешанного монослоя от аддитивности и минимум избыточной свободной энергии при эквимольном соотношении компонентов (также как и для смешанных монослоев ПММА и низших гомологов) свидетельствуют о повышенной стабильности такого бинарного монослоя и преобладании сил притяжения между молекулами. Горизонтальная ориентация боковых цепей молекул ПБМА при небольшом содержании ПММА в смешанном монослое сменяется вертикальной ориентацией и сильными взаимодействиями между основными цепями полимеров в эквимольной смеси.

Об аналогичных результатах, полученных для этих бинарных смесей, сообщается в работе¹⁴⁰. Авторами также проведен анализ смешанных монослоев ПЭМА с ПБМА. Интересно, что поведение этой системы существенно отличается от свойств смешанных монослоев ПММА с ПЭМА и ППМА: монослои из индивидуальных компонентов термодинамически более стабильны, чем смешанные монослои ПЭМА – ПБМА. Показано, что максимальные значения энергии смешения ΔG_m и параметра η^2/Z приходится на соотношение компонентов в смешанном монослое 1:2. В этой области положительные отклонения площади монослоя от аддитивности достигают наибольших величин. Полученные результаты объясняются более высокой гидратацией сегментов макромолекул в смеси и более высокими энергиями отталкивания между ними при указанном соотношении компонентов.

Вертикальная ориентация длинных боковых цепей ПОДМА и горизонтальная ориентация коротких боковых цепей ПММА в их смешанных монослоях на поверхности воды препятствует образованию совместимых монослоев.¹⁴⁸ Этот вывод основан на данных, полученных с помощью изотерм сжатия, в соответствии с которыми с изменением состава монослоя его площадь изменяется аддитивно, а давление разрушения не зависит от состава.

Смешанные монослои ПОДМА и ПБМА, как отмечалось выше, совместимы лишь в области составов, соответствующих небольшому содержанию второго компонента.⁹¹ В смешанных монослоях полидодецилметакрилата и полиоктадецилметакрилата наклонная ориентация додецильных боковых цепей и вертикальная ориентация октадецильных боковых цепей не позволяет формировать двумерную систему с полностью совместимыми компонентами во всей области составов,¹¹² хотя смеси могут давать более стабильные пленки, чем отдельные фазы индивидуальных полимеров.

Аналогичный подход, основанный на анализе зависимостей предельных площадей и давлений разрушения для систем полифенилметакрилат – полигексилметакрилат, позволил заключить,¹⁰² что смешанные бинарные монослои несовместимы на поверхности воды ни в одном из двумерных фазовых состояний монослоя. Эти данные также объясняются различной ориентацией боковых групп. В смешанных монослоях полифенилметакрилата и полибензилметакрилата идентичная ориентация ароматических групп приводит к получению полностью совместимых двумерных систем при любом соотношении компонентов.¹⁰²

Важное значение для получения функционализированных ПЛБ имеет изучение совместимости высоко- и низкомолекулярных соединений в монослоях. Повышение совместимости молекул, относящихся к этим классам веществ может быть достигнуто путем использования молекул с ионизируемыми группировками. Этот вопрос изучен на примере бинарных смесей ПММА со стеариновой, арахидовой, миристиновой и олеиновой кислотами и со стеариламино, степень ионизации которого регулируется путем изменения рН водной субфазы.^{151–153} Совместимость таких компонентов определяют два фактора: ориентация боковых групп и интенсивность межмолекулярных взаимодействий, усиливающихся при ионизации полярных групп. Неионизованные предельные кислоты и ПММА не совместимы в монослое. Непредельная олеиновая кислота, ориентация цепей которой близка к ориентации эфирных групп ПММА, совмещается с этим полимером при любом соотношении компонентов. Отрицательное влияние различий в ориентации боковых групп полимера и цепей низкомолекулярных ПАВ на совместимость в монослоях может быть нейтрализовано за счет усиления взаимодействий между полярными группами полимера и ионизированными группами кислоты или амина. Термодинамический анализ бинарных систем ПММА – стеариновая кислота и ПММА – стеариламин, проведенный в работе¹⁵¹ показал, что смешанные слои более стабильны, чем монослои индивидуальных соединений. С повышением температуры стабильность монослоев снижается. Совместимость компонентов в таких монослоях определяется энтальпийным членом свободной энергии и зависит от степени ионизации молекул. Очевидно, что улучшения совместимости можно добиться и для ионизируемых макромолекулярных систем.

* * *

Рассмотренные в настоящей главе свойства монослоев и ПЛБ гомополимеров, их смесей и сополимеров, принадлежащих акриловому и метакриловому рядам, охватывают практически все основные подходы к анализу поведения макромолекул в монослоях и значительную часть существующих представлений о получении и свойствах полимерных ПЛБ.

Управление свойствами монослоев неионизируемых гомополимеров может осуществляться путем изменения длины боковых эфирных цепей, введения гидрофильного спейсера, развязывающего основную и боковую цепи или частичного омыления боковых цепей, приводящего к получению сополимера, в состав которого входят ионизируемые группировки. Увеличение длины эфирных групп сначала приводит к расширению монослоя, а затем к его конденсации, благодаря вторичной когезии между длинными боковыми цепями. Кристаллизация этих цепей, с одной стороны, объясняет расхождения в данных различных авторов, изучавших монослои полиоктадецилметакрилата при отличающихся условиях эксперимента, а с другой, — может приводить к получению некачественных ПЛБ из-за осцилляций мениска на линии трехфазного контакта. Подавление кристаллизационных процессов в самой ПЛБ может осуществляться путем формирования на ней нескольких монослоев аморфного полимера определенной жесткости. Введение гидрофильного спейсера, разделяющего основную и боковую цепи двухцепочечного липида, приводит к получению стабильных монослоев, давление разрушения и предельная площадь которых близки к соответствующим параметрам низкомолекулярного липида. Генерация ионизируемых кислотных групп при омылении акрилового гомополимера расширяет возможность изменения конформации и плотности упаковки звеньев макромолекул на поверхности воды за счет изменения концентрации электролита в водной подложке или ее рН.

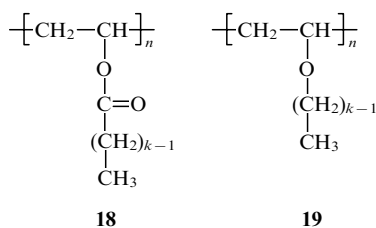
Изменяя состав сополимера или смешанного монослоя, можно переводить его из одного состояния в другое, менять фазовый состав и структурную организацию фаз. Эти трансформации осуществляются путем варьирования длины боковых цепей сомономеров, направленным изменением длины гидрофильного спейсера основной цепи, а также сополимеризацией неионогенных и ионогенных мономеров.

Смешанные монослои полимеров и особенно полимеров и низкомолекулярных ПАВ имеют большое практическое значение, так как по сравнению с монослоями и ПЛБ на основе сополимеров облегчают введение функциональных добавок и управление свойствами двумерных систем. Регулирование состояний этих монослоев и процессов фазового разделения позволяет создавать монослои с определенным молекулярным и фазовым составом. Это, в свою очередь, открывает путь к получению, например, скелетизированных ПЛБ с контролируемым размером и расположением пустот, к образованию функционализированных ПЛБ с заданной структурой и поверхностной плотностью интегрированных специальных групп. С этих позиций анализ структуры и свойств смешанных монослоев практически не проводился, и возможности направленного конструирования фазовой структуры монослоя остаются пока не использованными.

Несмотря на жесткость монослоя ПММА, в ряде случаев удается создавать достаточно однородные пленки Ленгмюра–Блоджетт из этого полимера, характеризующиеся низкой плотностью дефектов, и использовать их в качестве позитивного электронорезиста. Получение более упорядоченных ПЛБ следует ожидать при использовании акриловых и метакриловых полимеров со средней и большой длиной углеводородных цепей, их сополимеров или смешанных монослоев. Уже сейчас эти полимеры и их производные используются для создания нелинейно-оптических систем, толстых (500 слоев) волноводов с низкими потерями, селективных мембран и изолирующих слоев.

VII. Поливиниловые эфиры

Среди представителей этого типа полимеров, родоначальником которых является поливиниловый спирт, наиболее изучены в монослоях сложные поливиниловые эфиры **18**. Простые поливиниловые эфиры **19** в последнее время не привлекают внимание исследователей.



Интерес к поливиниловому спирту (ПВС) связан с возможностью получения монослоев на поверхности воды из этого водорастворимого полимера. Устойчивость монослоев ПВС на поверхности воды в значительной мере обусловлена ацетатными группами, остающимися после гидролиза поливинилацетата,²⁵ который используется для получения ПВС. Монослои ПВС относятся к жидко-растянутому типу; они имеют высокую сжимаемость и разрушаются при низких поверхностных давлениях. Об отсутствии значительного растворения ПВС в подложке свидетельствует быстрое восстановление пленки при расширении сжатого монослоя, которое не могло бы иметь места при простом равновесии между раствором и поверхностным слоем.

Закономерности в изменении изотерм сжатия монослоев с ростом длины боковой (эфирной) цепи для простых¹⁵⁴ и сложных¹⁵⁵ поливиниловых эфиров схожи с теми, которые отмечались для полимеров акрилового и метакрилового рядов.

Монослои сложных поливиниловых эфиров, особенно поливинилацетата (ПВА) и поливинилстеарата (ПВСТ), изучены значительно в большей степени, чем монослои простых поливиниловых эфиров.

Активное изучение монослоев ПВА на поверхности жидкости^{25, 26, 77, 79, 85, 155–172} обусловлено их высокой равновесностью: на изотермах сжатие–расширение, полученных с большой скоростью, отсутствует гистерезис. Термодинамические свойства монослоев ПВА изучены в работах^{156, 158}, где показано, что макромолекулы располагаются на поверхности воды в виде двумерных деформированных клубков. Они имеют умеренную гибкость и силы взаимодействия (притяжения) между ними невелики. Эти свойства ПВА открывают перспективы получения монослоев с использованием нерастекающихся полимеров, таких как сополимер этилена и пропилена, путем прививки на них винилацетатных групп.¹⁴⁵

Интересные данные об инверсии качества растворителей для ПВА при переходе от трехмерных растворов к двумерным приведены в работе¹⁷⁰. На основании зависимостей второго вириального коэффициента от обратной температуры, полученных из изотерм сжатия, рассчитаны поверхностные θ -температуры и показано, что метанол (плохой растворитель для объемного раствора) становится хорошим растворителем для ПВА в монослое. Этот результат, подтвержденный теорией Хаггинса, а также экспериментальными данными для подложек, содержащих NaCl или метанол, связан с конкуренцией двух процессов при формировании монослоя: растекания полимера и солубилизации растворителя субфазой.

Монослои поливинилстеарата изучены в связи с проблемой их неоднородности по площади ванны Ленгмюра.¹⁷³ Установлено линейное снижение поверхностного давления с увеличением расстояния от подвижного барьера. Как видно из рис. 24, градиент давления зависит от площади монослоя, а изменение π может достигать больших значений (> 10 мН/м). В случае мономера (винилстеарата) формируется гомогенный монослой. Эффекты, обусловленные неоднородностью монослоев полимеров, необходимо учитывать при получении ПЛБ.^{173, 174} Устранить неоднородность монослоев полимеров, связанную с низкой скоростью релаксации, можно путем введения в них дифильных низкомолекулярных пластификаторов. При этом важное значение приобретают вопросы совместимости высоко- и низкомолекулярных компонентов в монослоях.

При изучении смешанных монослоев винилстеарата и ПВСТ было показано,¹⁷⁴ что поверхностное давление, измеренное при разрушении, сложным образом зависит от

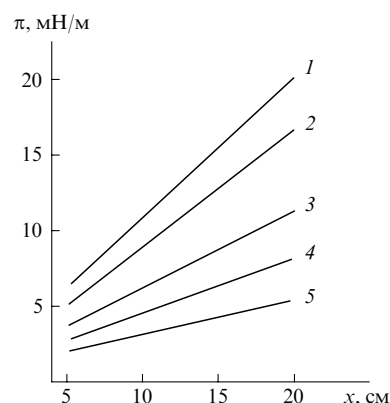


Рис. 24. Зависимость поверхностного давления монослоя поливинилстеарата от расстояния между пластинкой Вильгельми и фиксированным краем ванны для средних площадей 21.2 (1), 21.5 (2), 22.0 (3), 22.5 (4) и 23.0 Å² (5) на остаток¹⁷³

состава поверхностной пленки. На основании этих данных можно сделать заключение, что по крайней мере в этой области изотерм сжатия компоненты несовместимы. При этом поверхностный потенциал монослоя и поглощение при 950 см^{-1} (внеплоскостные ножничные колебания атомов водорода винильной группы) 80-слойной ПЛБ из смешанных монослоев, нанесенных на германиевую пластинку, изменялись линейно с составом. Эти интегральные характеристики, нечувствительные (в данном варианте) к фазовому составу, использованы авторами работы¹⁷⁴ для анализа кинетики двумерной полимеризации винилстеарата. Монослой ПВСТ, полученный полимеризацией мономера на поверхности воды, значительно хуже переносился на поверхность германиевой пластинки ($\rho = 0.1$), чем монослой, приготовленный из ПВСТ, полимеризованного в объеме.

При изучении свойств смешанных монослоев ПВА с низкомолекулярными соединениями отмечены два интересных факта:¹⁵⁷ обратимость изотерм сжатия при строгой аддитивности площадей для эквивесовых смесей и высокие давления разрушения смешанных монослоев, в большинстве случаев превышающие π_c индивидуальных соединений (табл. 4).

Таблица 4. Давление разрушения монослоя (мН/м) для индивидуальных соединений и их равновесовых бинарных смесей с ПВА¹⁵⁷

Компонент	Индивидуальный монослой	Смешанный монослой
Поливинилацетат	23	23
Стеариновая кислота	42	55
<i>n</i> -Гексакозановая кислота	58	68
<i>n</i> -Гексатриаконтановая кислота	58	70
2-Гидроксистеариновая кислота	57	69
Метилстеарат	36	41
1-Октадеканол	42	39
Холестерин	42	38

Эти результаты объясняются более интенсивным взаимодействием ацетатных групп с карбоксильными, чем с гидроксильными или эфирными. Тем не менее, на основании близости давлений разрушения монослоя чистого полимера и его смеси, в соответствии с правилом Криспа можно сделать заключение о несовместимости изученных соединений.

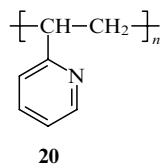
Одинаковая ориентация длинных углеводородных цепей ПВСТ и стеариновой кислоты способствует их совместимости в смешанных монослоях.¹⁷⁵ В то же время олеиновая кислота, углеводородная цепь которой имеет ту же длину, но ориентированная горизонтально на поверхности воды из-за наличия двойной связи,¹⁷⁶ несовместима в монослое с ПВСТ, но совместима с ПВА.¹⁷⁷

Определяющая роль ориентации боковых цепей проявляется и в совместимости полимер-полимерных систем. Так, сходство химической структуры молекул ПВА и ПММА способствует полной совместимости этих полимеров на поверхности воды и образованию идеальных смесей.^{79,171} Следует подчеркнуть, что для неразрушенной и разрушенной фаз этой системы зависимости поверхностного давления от состава имеют монотонный характер и свидетельствуют об образовании истинных поверхностных и объемных растворов этих полимеров. Полная совместимость также достигается в смешанных монослоях ПВА и полиэтилакрилата благодаря сходной ориентации звеньев на поверхности воды.¹⁷² В то же время, смеси ПВА с поливинилбутиратом совместимы только в области эквимольных соотношений компонентов. Такое поведение, аналогичное рассмотренному выше для смесей ПММА–ПБМА, в данном случае объясняется не различиями в ориентации цепей, а разли-

чиями во взаимодействии звеньев этих полимеров с молекулами субфазы.¹⁷¹ Все три изомерных полибутилметакрилата (*n*-, *изо*- и *трет*-бутил) не совместимы в монослое с ПВА.⁷⁹

Полимеры ПВСТ и ПОДМА совместимы в смешанных монослоях, которые имеют более высокую стабильность, чем монослой индивидуальных компонентов. Несовместимость ПВА и ПВСТ в монослое обусловлена неодинаковой ориентацией боковых эфирных групп этих макромолекул на поверхности воды.¹⁴⁸ По-видимому, более однородного распределения мономерных остатков на поверхности воды можно добиться при формировании монослоев из сополимеров винилацетата и винилстеарата.^{155,178}

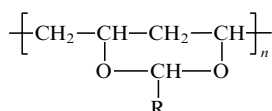
Один из немногих примеров совместимости в монослое полимера, не содержащего длинной углеводородной цепи, и классических ПАВ представляют бинарные смеси поли-2-винилпиридина (**20**) со стеариновой кислотой, метилстеаратом или стеариламино.¹⁷⁹ В отличие от монослоев соответствующих низкомолекулярных соединений, ни температура ($15\text{--}35^\circ\text{C}$), ни pH (6.2, 9.4) не оказывают влияния на изотермы сжатия. Термодинамический анализ свойств монослоев бинарных систем позволил сделать заключение о совместимости компонентов во всех трех случаях. Для монослоев **20** в смеси с метилстеаратом или стеариламино совместимость обусловлена энтальпийным фактором и реализуется через взаимодействия между полярными группами компонентов монослоя. Для системы полимер **20**–стеариновая кислота совместимость определяется энтропийным фактором и, по-видимому, обусловлена погружением пиридилэтиленовых звеньев в субфазу. Из-за высокой растворимости поли-2-винилпиридина в субфазе в работе³⁰ не удалось получить стабильного монослоя поли-4-винилпиридина с воспроизводимой величиной поверхностного давления. Даже статистический сополимер 4-винилпиридина с 48 мол.% акрилонитрила дает монослой, устойчивые лишь при поверхностном давлении $\leq 5\text{ мН/м}$.³⁰



Таким образом, свойства монослоев поливиниловых эфиров изучены достаточно подробно. Отличительной особенностью низшего представителя этого ряда — поливинилацетата — является высокая устойчивость образуемых монослоев и большие величины давления разрушения для смешанных монослоев с низкомолекулярными соединениями. Эти свойства позволяют надеяться на более широкое использование этого полимера (и его длинноцепочечных аналогов) для формирования устойчивых монослоев и получения ПЛБ. Более интенсивного исследования в монослоях заслуживают ионизируемые поливиниловые производные типа поливинилпиридина, которые могут совмещаться с длинноцепочечными низкомолекулярными ПАВ. В ближайшем будущем можно ожидать увеличения интереса исследователей к изучению структуры и свойств ПЛБ из этих полимеров и из их смесей с функционализированными молекулами.

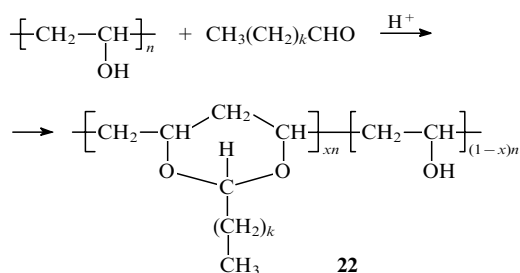
VIII. Поливинилацетали

Полиалкилали **21** относятся к традиционным полимерам, которые длительное время используются на практике. Они являются интересными объектами для изучения в монослоях и ПЛБ благодаря простоте синтеза, позволяющего получать макромолекулы с различной длиной боковых цепей и степенью ацеталирования, а также благодаря возможности сшивания макромолекул.

**21**

В последнее время были также получены полимеры, содержащие донорные и акцепторные группы, что позволило изучать процессы переноса энергии в чередующихся ПЛБ.

Полиацетали получают реакцией ацеталирования поливинилового спирта в кислой среде. Степень ацеталирования (x) может изменяться в широких пределах и достигать 80%.



На рис. 25 представлены зависимости π – A для пяти поливинилацеталей с различной длиной боковой цепи ($k = 0 \div 12$).¹⁸⁰ Можно видеть, что с увеличением k возрастает давление разрушения монослоя и уменьшается сжимаемость. Расхождения в предельных площадях монослоев поливинилацеталей, полученных различными авторами,^{25, 180, 181} видны на рис. 26. Очевидно, слабая зависимость A_0 от n для длинноцепочечных гомологов обусловлена наличием шестичленного кольца, нивелирующего влияние углеводородной цепи. Степень полимеризации, изменявшаяся, например, для поливинилокталя от 300 до 2600 ($x = 0.75 \div 0.79$), также не влияет на предельные площади.¹⁸¹

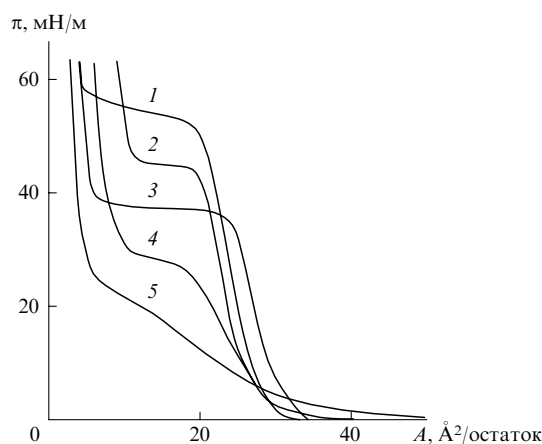


Рис. 25. Изотермы сжатия поливинилацеталей **22** с $k = 12$ (1); 10 (2); 6 (3); 2 (4) и 0 (5)¹⁸⁰

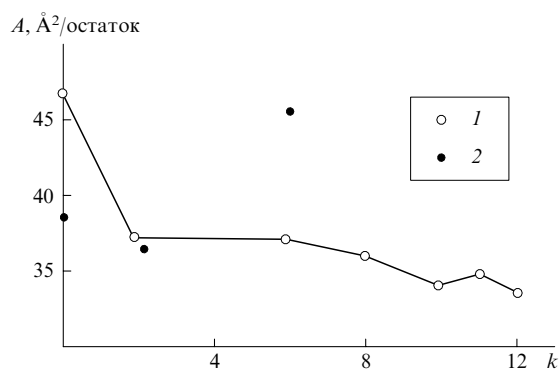


Рис. 26. Влияние длины боковой цепи (k) поливинилацеталей на предельную площадь монослоев по данным работы¹⁸⁰ (1) и исследования²⁵ (2)

С уменьшением x предельные площади уменьшаются, что связано с гидрофильным характером спиртовых групп, погружающихся в субфазу уже при небольших значениях поверхностного давления. Гистерезис изотерм для монослоев поливинилокталя, сжатых до $\pi \approx 50$ мН/м,^{180, 182} может быть исключен при получении монослоев исходя из смешанных растворов полимера и иода в хлороформе.¹⁸² Атомы иода, пластифицируя монослой, уменьшают его жесткость и плотность упаковки боковых цепей по сравнению с чистым поливинилокталем.

Достаточно высокая однородность и стабильность монослоев поливинилацеталей позволяет получать толстые, до 100 слоев, ПЛБ Y-типа.¹⁸⁰ На рис. 27 представлена зависимость эллипсометрически найденной толщины ПЛБ от числа слоев для четырех гомологов **22** с $k = 2, 6, 10$ и 12. Линейность зависимостей и их монотонное расположение в соответствии с размером углеводородной цепи, а также наклон, дающий длину углеводородной цепи ~ 14 Å для $k = 10$ и 12, свидетельствуют о высоком качестве ПЛБ.^{180, 181}

Эти ПЛБ могут быть использованы в качестве негативных электронно-лучевых резистов. Чувствительность такого резиста зависит от длины цепи ацетальных групп, по которым осуществляется сшивание.¹⁸³ Хотя чувствительность резистов при нанесении методом ПЛБ была ниже, чем при их получении традиционным центрифужным способом, разрешение первых значительно выше и определяется диаметром электронного луча.

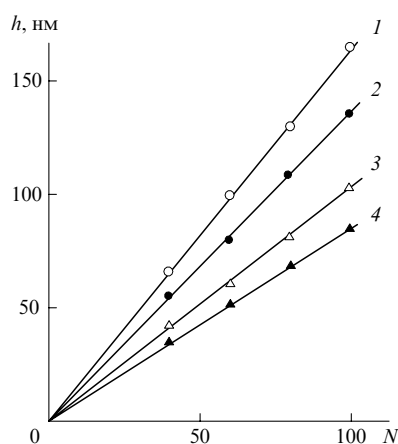
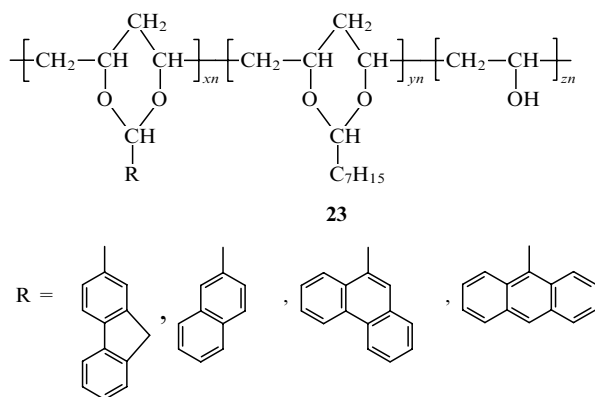


Рис. 27. Зависимость толщины ПЛБ от числа слоев для четырех гомологов **22** с $k = 12$ (1); 10 (2); 6 (3) и 2 (4)¹⁸¹

Аналогичные исследования интересно провести с ПЛБ Z-типа, которые могут быть получены из монослоев поливинилокталя, содержащего иод. Введение в молекулы поливинилацеталей хромофорных донорных и акцепторных группировок позволяет изучать фотофизические свойства полимерных ПЛБ.

Хромоформные радикалы флуорена, нафталина, фенантрена и антрацена были введены в поливинилокталь **23** в результате реакции ПВС с соответствующими альдегидами.^{184, 185} Доля хромоформных группировок в цепи (x) не превышала 0.12.



Анализ спектров флуоресценции двухслойных ПЛБ из хромофорных поливинилокталей показал, что агрегации (образования эксимеров) не происходит и хромофоры расположены в аморфной пленке изолированно.

Влияние толщины инертного спейсерного слоя поливинилокталя на эффективность переноса энергии с донора (флуоренил) на акцептор (антрил) иллюстрируется рис. 28. Чередующаяся ПЛБ состояла из двух слоев флуоренового и антраценового производных поливинилокталей, между которыми располагалось N слоев поливинилокталя, не содержащего хромофоров. Из спектров флуоресценции видно, что эффективность переноса энергии контролируется числом слоев N : для системы без спейсерного слоя ($N = 0$) эмиссия флуоренила (300–330 нм) тушится акцептором и составляет всего 25% от интенсивности для систем с $N = 8$ или 10. При этом в спектре системы с $N = 0$ наблюдается сенсibilizированная эмиссия антрила в области 390–460 нм.¹⁸⁴

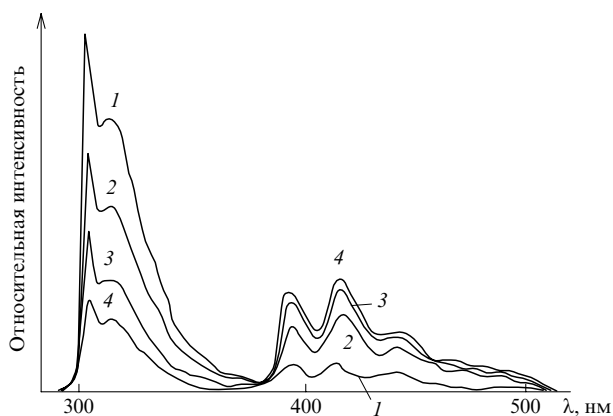


Рис. 28. Спектры флуоресценции ПЛБ, содержащих слои флуоренильного и антрильного производных **23**, разделенных различным числом (N) слоев поливинилокталя.¹⁸⁴
 $N = 10$ (1), 8 (1), 4 (2), 2 (3), 0 (4)

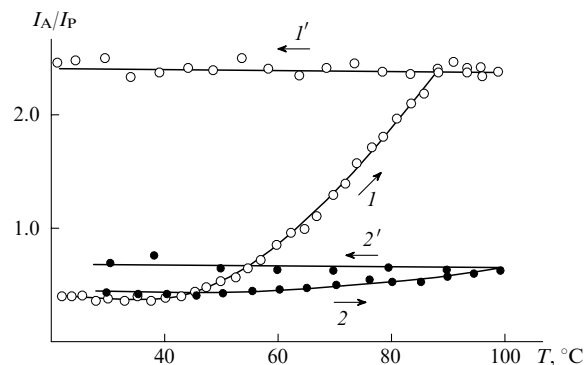


Рис. 29. Влияние нагревания на эффективность переноса энергии (I_A/I_R) для несшитой (I, I') и сшитой ($2, 2'$) системы «фенантрил/6/антрил»¹⁸⁵

Эффективность переноса энергии может служить критерием определения термической стабильности ПЛБ, содержащих слои хромофорных поливинилокталей, чередующиеся с инертными слоями.¹⁸⁵ На рис. 29 представлена температурная зависимость отношения интенсивностей эмиссии акцептора при 438 нм (I_A) и донора при 350 нм (I_D) для системы «фенантрил/6/антрил». Нагревание этой системы (кривая 1) приводит к значительному повышению отношения I_A/I_D начиная с 40°C. Это связано со сближением хромофорных групп при нагревании. Дальнейшее повышение температуры приводит к необратимому разупорядочению системы, которое сохраняется при ее последующем охлаждении (кривая 1').

Термическая стабильность поливинилацеталей может быть значительно повышена путем сшивки макромолекул формальдегидом по свободным спиртовым группам.¹⁸⁵ Эффективность сшивки определяли по изменению интенсивности флуоресценции хромофорного поливинилацетата после выдержки в дихлорметане. Как видно из рис. 29, нагревание (кривая 2) и охлаждение (кривая 2') сшитой ПЛБ слабо влияет на отношение интенсивностей I_A/I_r , что указывает на неизменность структуры соответствующей ПЛБ.

Таким образом, поливинилацетаты представляют ряд возможностей для введения в них различных функциональных групп. На их основе могут быть получены сшитые ПЛБ с высокой термостабильностью. Очевидно, эти полимеры в ближайшее время будут исследоваться более интенсивно.

IX. Полимеры на основе производных малеиновой и фумаровой кислот

Известны два типа мономеров и полимеров — производных изомерных малеиновой и фумаровой кислот, — изученных в монослоях и ПЛБ.

К первому типу относятся октадециловые моноэфир-фумаровой (ОДФ) и малеиновой (ОДМ) кислот и полимеры на их основе. При фотополимеризации ОДФ на поверхности воды монослой расширяется, а при фотополимеризации ОДМ — сжимается.^{186, 187} Смесь этих мономеров (1:3) полимеризуется без изменения площади монослоя, и может быть использована для формирования ПЛБ с низким содержанием дефектов (трещин), появление которых, как правило, обусловлено усадкой монослоя при полимеризации.

Методом Brillouin-спектроскопии были изучены упругие свойства ПЛБ из насыщенного ОДФ, а также мономерных и полимеризованных ОДФ, смеси (1 : 3) ОДФ – ОДМ и ω -октадеценилфумарата.¹⁸⁸ Определены упругие константы 30-слойных ПЛБ и показано, что они невелики и при полимеризации еще более снижаются для большинства изученных систем в связи с образованием микротрещин в ПЛБ при фотополимеризации. Полимеризация смешанной ПЛБ из ОДФ и ОДМ приводит к небольшому росту упругих

констант, что согласуется с полученными данными об отсутствии усадки в этой системе при полимеризации.

Очевидно, возможности этих мономеров для создания функционализированных органических поверхностей и организованных пленок далеко не исчерпаны.

Ко второму, более широко изученному типу, относятся сополимеры винилмалеинового ангидрида **24**. Реакция **24** с водой приводит к получению полидикислот, а со спиртами — к образованию полиэфиров **25**.

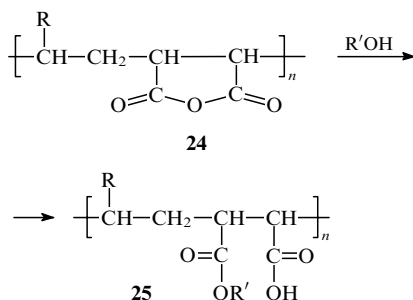


Рис. 30 иллюстрирует влияние боковой эфирной цепи на изотермы сжатия сополимеров, полученных этерификацией поли(октадецен-1-малеинового ангидрида). Как видно из рисунка, в отличие от рассмотренных ранее полимеров, в данном случае с ростом длины эфирного радикала предельные площади монослоев возрастают линейно, а форма кривых сохраняется. Отсюда следует, что эфирные цепи не принимают вертикального положения при сжатии монослоя.¹⁹⁰

Поскольку сополимеры **25** содержат незамещенные карбоксильные группы, то управлять структурой их монослоя можно путем изменения pH субфазы. Для сополимера с R' = CH₃ увеличение pH субфазы с 4.0 до 10.0 приводит к росту предельной площади монослоя с 53 до 68 Å²/остаток и к увеличению давления разрушения с 22 до 40 мН/м.¹⁸⁹ Такое поведение объясняется ионизацией карбоксильных групп, приводящей к усилению отталкивания между молекулами в монослое.

Недавно эти результаты подверглись ревизии.¹⁹¹ Было показано, что при π = 30 мН/м величина pH не влияет на площадь монослоя, а с ростом pH давление разрушения не повышается, а либо снижается, либо проходит через мини-

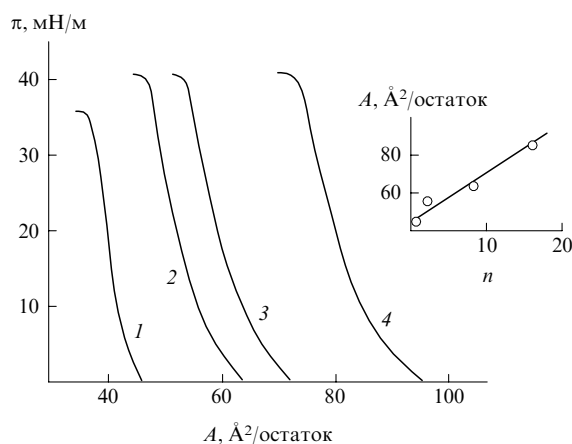


Рис. 30. Изотермы сжатия монослоев сополимеров типа **25** с R = (CH₂)₁₅CH₃ и R' = H (1); CH₃ (2); (CH₂)₇CH₃ (3) и (CH₂)₁₅CH₃ (4).¹⁸⁹

Вставка демонстрирует зависимость предельной площади от длины радикала R'

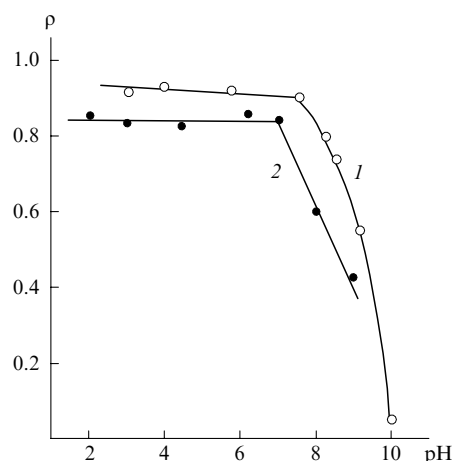


Рис. 31. Зависимость степени переноса для первых 10 слоев ПЛБ от pH для сополимера **25** с R = (CH₂)₁₅CH₃ и R' = CH₃ (1) и H (2)¹⁹¹

мум. Авторы работы¹⁹¹ отмечают, что расширение монослоя за счет ионизации карбоксильных групп может быть компенсировано притяжением за счет ион-дипольных взаимодействий или водородного связывания между ионизированными карбоксилатными группами и нейтральными кислотными остатками.

Пленки Ленгмюра–Блоджетт Y-типа высокого качества получали из **25** при pH 4.0–7.0 и 30°C.^{190, 192, 193} Введение в субфазу ионов Na⁺ существенно ухудшает качество ПЛБ, а в присутствии ионов Cd²⁺ получаемые ПЛБ почти нерастворимы «во всех растворителях».¹⁸⁹

Влияние pH на степень переноса монослоев сополимеров показано на рис. 31. Резкое снижение ρ при pH > 8 объясняется развитием сил отталкивания между поверхностью кремния и ионизированным монослоем. Резкое возрастание вязкости монослоя при pH > 8.5 также может влиять на качество формируемых ПЛБ.¹⁹⁴ Степень ионизации монослоев, перенесенных на кремниевую призму, определяли¹⁹¹ методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Величину pK_a, соответствующую pH, при котором реализуется 50%-ная ионизация, находили, контролируя полосы поглощения неионизированных карбоксильных групп. Для неэтерифицированных и моноэфирных производных **25** величины pK_a составили 8.0–8.5. Это подтверждает найденную взаимосвязь между степенью переноса монослоя и степенью ионизации полимера в нем.

Влияние pH, ионной силы и концентрации ионов Ca²⁺ в субфазе на свойства монослоев сополимера гексадецилвинилового эфира и малеиновой кислоты, представляющих модели биологических мембран, изучено¹⁹⁵ при исследовании процессов связывания ионов Ca²⁺ мембранами при мышечной и нервной деятельности, мембранном транспорте, энзиматических реакциях и др.

С помощью ПЛБ из поли(октадецен-1-малеинового ангидрида) можно управлять высотой барьера Шотки в гетероструктурах металл–диэлектрик–полупроводник.¹⁹³ Изменение степени гидролиза ангидридных групп в системе Au–ПЛБ–GaP приводит к изменению высоты барьера Шотки за счет аккумуляции электрона (увеличения заряда) на атоме кислорода ангидридной группы.

Интересными свойствами обладают сополимеры, полученные модификацией соответствующим амином сополимера **25** на основе бутилвинилового эфира и малеинового ангидрида.¹⁹⁶

Пленки Ленгмюра–Блоджетт Y-типа из содержащих одно- (**26a**), двух- (**26b**) и трехцепочечные (**26c**) боковые цепи соединений в этой работе формировали на поверхности

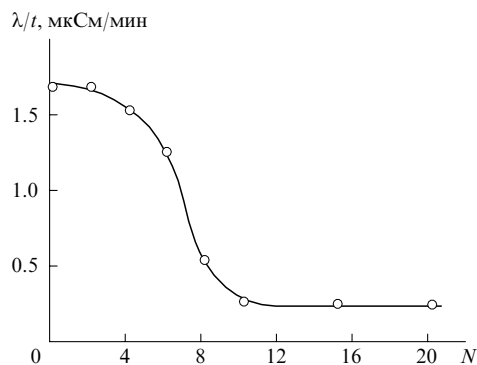
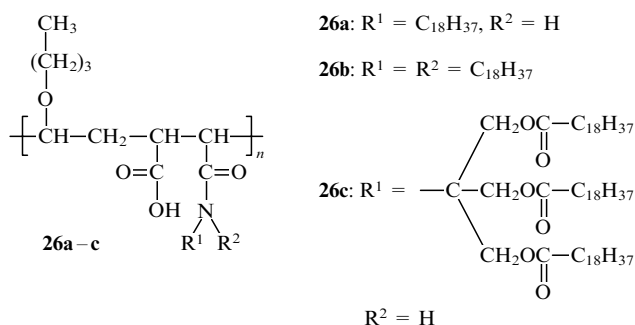


Рис. 32. Влияние числа слоев полимера **26b** (N) на поток KCl (λ/t) через мембрану при 22°C ¹⁹⁶

пористых (0.2 мкм) поликарбонатных пленок (нуклеопор), анализируя влияние структуры монослоя и числа слоев ПЛБ на проницаемость электролита (KCl) через такую мембрану.



Для определения потока KCl (0.5 М раствор) измеряли проводимость водной фазы, считая, что имеется линейная зависимость между проводимостью и концентрацией KCl . На рис. 32 представлена зависимость потока KCl от числа слоев **26b** в ПЛБ при 22°C . Из рисунка видно, что поток электролита резко уменьшается при нанесении 6–8 монослоев и в дальнейшем не изменяется. Влияние числа боковых цепей в элементарном звене молекулы сополимера на поток электролита демонстрирует рис. 33. Поток электролита не задерживается ПЛБ из одноцепочечного производного (**26a**)

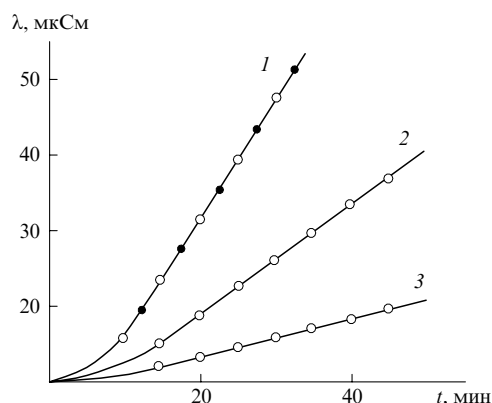


Рис. 33. Проницаемость KCl через ПЛБ (20 слоев) из полимеров **26a** (1), **26c** (2) и **26b** (3) при 22°C . Темные точки — данные для исходной пористой мембраны (без ПЛБ) ¹⁹⁶

и слабо тормозится ПЛБ из трехцепочечного производного (**26c**). Двухцепочечный сополимер **26b**, который дает наиболее плотную упаковку в монослой (предельная площадь монослоя **26b** ниже, чем для двух других аналогов), оказывает большее сопротивление потоку электролита в ПЛБ. Для мембран, отлитых на ядерном ультраfiltре из растворов **26a–c**, не обнаружено зависимости потока от числа боковых цепей.¹⁹⁶ Стабильность ПЛБ в водных растворах и воспроизводимость результатов измерения их проницаемости позволяют говорить о возможности практического использования этих селективных мембран.

Х. Синтетические полипептиды и полиорганосилоксаны. Монослой из спиральных молекул и тонкие пленки

Выше отмечалось, что необходимым условием для получения ПЛБ калиброванной толщины с определенной ориентацией молекул является формирование равновесного истинного монослоя, в котором каждый мономерный остаток находится в контакте с поверхностью водной субфазы. В отличие от монослоев низкомолекулярных соединений, для которых при $A < A_0$ практически всегда наступает разрушение с образованием объемной фазы, для полимерных объектов, обладающих богатыми конформационными возможностями, уменьшение площади может приводить к формированию монослоев из более сложных молекулярных структур: спиралей и клубков. Рассмотрим свойства таких монослоев на примере синтетических полипептидов и полиорганосилоксанов. Для последних проанализируем также возможности формирования устойчивых тонких пленок полимеров на поверхности жидкости. Оба этих аспекта связаны с поведением монослоев в области разрушения.

1. Поведение монослоев полимеров при разрушении

Проблема разрушения монослоев низкомолекулярных соединений представляет интерес для широкого круга исследователей.^{25, 41–43, 197–201} Монослои полимеров в этом отношении изучены значительно меньше. Краткий анализ этого вопроса целесообразно начать с методов определения площади плотноупакованного монослоя полимера. Если для монослоев низкомолекулярных веществ определение предельной площади монослоя путем экстраполяции поверхностного давления к нулю не вызывает разногласий, то для монослоев полимеров этот параметр определяют по-разному. Обычно используются два метода определения A_0 : экстраполяционный и по началу плато на изотермах сжатия. В этой связи необходимо отметить, что для монослоев расширенного типа часто трудно бывает определить линейный участок, а для монослоев конденсированного типа величина A_0 часто меньше площади, рассчитанной по модели из-за высокой межцепной когезии. Очевидно, что неоднозначность в определении предельной площади затрудняет сопоставление и трактовку не только экспериментальных, но и теоретических результатов, так как все уравнения состояния монослоев включают A_0 в виде параметра.

Существуют различия в поведении пленок жидко-расширенного и конденсированного типов, сжатых до малых площадей ($A < A_0$). Для первых характерно наличие плато в широком диапазоне площадей, в то время как у вторых плато либо отсутствует, либо выражено слабо. Первые объяснения, связывавшие существование плато с переориентацией боковых цепей, были подвергнуты критике.²⁵ Концепция «верхней пленки», основанная на том, что при сжатии монослоя до толщины, примерно равной $A_0/2$, поверхностное давление возрастает,²⁵ представляется слабо обоснованной, так как второй подъем поверхностного давления (как будет видно из материала настоящего раздела) зависит от многих факторов. Тем не менее для низкомолекулярных соединений приво-

дятся данные об образовании двухслойных или трехслойных пленок органических кислот.^{202, 203} Однако надежных доказательств существования таких пленок не имеется.

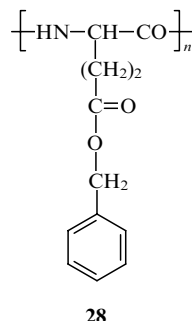
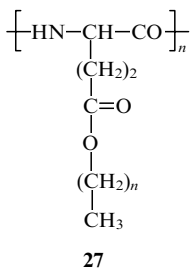
Одним из путей сохранения двумерной организации после разрушения истинного монослоя является формирование однослойных пленок из спиральных молекул.

2. Полипептиды

Свойства монослоев природных белков, исследующиеся весьма активно, изложены в ряде монографий и обзорных статей.^{204–208}

Монослой синтетических полипептидов изучены достаточно подробно в качестве моделей биологических мембран.^{203, 209–211} Поскольку биологические аспекты поведения монослоев белковых молекул не являются предметом настоящего обзора, анализ свойств монослоев синтетических полипептидов проведем в рамках традиционных подходов к полимерным объектам. При этом основное внимание обратим на конформационные превращения в монослоях, образование полислоев на поверхности жидкости, изменение структурной однородности и реологических свойств монослоев при сжатии и на некоторые другие вопросы.

Из синтетических полипептидов наиболее изученными являются поли- γ -алкил-*L*-глутаматы **27** и поли- γ -бензил-*L*-глутамат **28**. Изменяя состав водной субфазы и тип растворителя, из которого формируется монослой, можно управлять структурой макромолекул на поверхности жидкости. Предельная площадь монослоя поли- γ -метил-*L*-глутамата на поверхности разбавленного раствора муравьиной кислоты в 1.5 раза выше, чем A_0 того же монослоя на чистой водной субфазе.²⁰⁹ Мнение авторов²⁰⁹ о том, что меньшим площадям соответствует спиральная конформация макромолекул многократно подвергалось справедливой критике.^{212, 213}



На рис. 34 приведены изотермы сжатия монослоев поли- γ -метил-*L*-глутамата, нанесенных на поверхность воды из смеси растворителей.²¹² Можно видеть, что изотермы для монослоев, полученных из раствора в пиридине с примесью хлороформа имеют низкие значения A_0 и высокую сжимаемость. Напротив, монослой, сформированный из раствора в хлороформе, имеет низкую сжимаемость, большие предельные площади и протяженную область плато. Анализ ИК-спектров монослоев полипептида, нанесенных при различных поверхностных давлениях, показал, что монослои, полученные из хлороформа (большие A_0) состоят из макромолекул в форме α -спиралей, а в монослоях, сформированных из пиридина, макромолекулы находятся в вытянутых β -конформациях. Интересно отметить, что при сжатии обоих типов монослоев перехода из одного типа в другой не происходит.²¹²

Хотя в работе²¹¹ подвергается сомнению возможность образования β -структур в монослое, реологические исследования²¹⁴ указывают на существенные различия в поведении монослоев поли- γ -метил-*L*-глутамата, полученных из растворов в пиридине (β -структуры) и в хлороформе (α -спи-

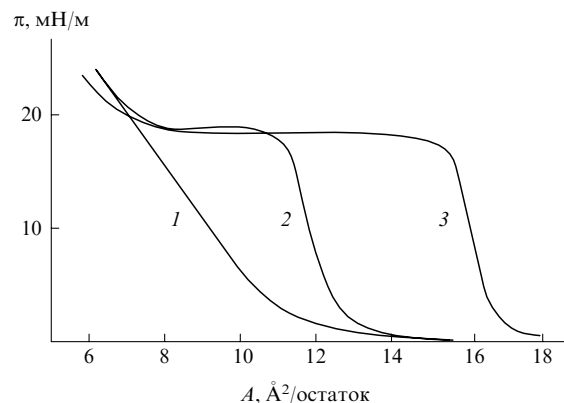


Рис. 34. Изотермы сжатия монослоев поли- γ -метил-*L*-глутамата, полученных на поверхности воды из смешанного растворителя хлороформ–пиридин.²¹²
1 — 93% пиридина; 2 — 77% пиридина; 3 — 100% хлороформа

раль). В отличие от монослоя, содержащего β -конформеры, поверхностная вязкость (η_s) которого уменьшается с ростом температуры, η_s монослоя из α -спиралей возрастает. Зависимость $\eta_s - T$ для монослоя поли- γ -метил-*L*-глутамата, молекулы которого находятся в форме α -спиралей, показана на рис. 35. Как видно из рисунка, рост температуры приводит к необратимым изменениям в монослое: при последующем снижении температуры до 17°C поверхностная вязкость не уменьшается. Такое поведение объясняется частичной денатурацией α -спиралей и образованием между молекулами водородных связей. Необратимость температурной зависимости поверхностного потенциала монослоя подтверждает этот вывод.²¹⁴

Оригинальные данные работ^{215, 216} позволяют рассмотреть поведение монослоев полипептидов в свете важной проблемы неоднородности монослоев вязкоупругих систем, типичными представителями которых являются эти полимеры.

На форму изотерм сжатия монослоев поли- γ -этил-*L*-глутамата влияет способ измерения поверхностного давления (рис. 36).²¹⁶ Для $A > 12.5 \text{ Å}^2/\text{остаток}$ изотермы, полученные методами Вильгельми и Ленгмюра (поверхностные весы), идентичны. Однако длина плато зависит от метода измерения, положения датчика (пластинка или полоска)

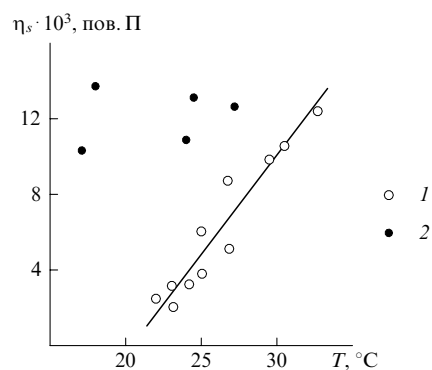


Рис. 35. Зависимость поверхностной вязкости (η_s) от температуры для монослоя поли- γ -метил-*L*-глутамата (исходная структура — α -спираль).²¹⁴
1 — данные, полученные при повышении температуры; 2 — при последующем понижении температуры; $A = 28.1 \text{ Å}^2/\text{остаток}$

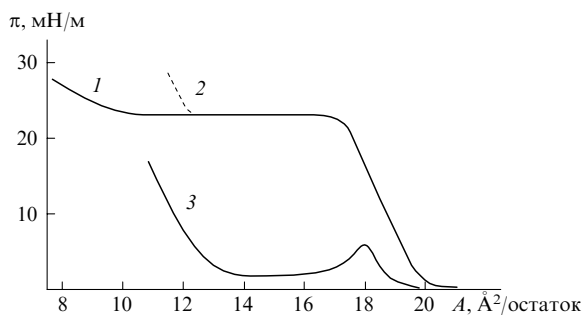


Рис. 36. Изотермы сжатия монослоев поли-γ-этил-L-глутамата.²¹⁶ 1 — веса Ленгмюра с датчиком на краю ванны; 2 — метод Вильгельми с пластинкой, расположенной в 10 см от края ванны параллельно барьеру; 3 — горизонтальное давление на стеклянную пластинку шириной 3 см, находящуюся в том же положении, что и пластинка Вильгельми

относительно подвижного барьера или края ванны, ориентации пластинки. Так, при измерении поверхностного давления методом Вильгельми, когда датчик располагался на расстоянии 10 см от края ванны параллельно подвижному барьеру, повторный рост π (конец плато) наблюдался при $A = 12.5 \text{ Å}^2/\text{остаток}$, а для метода Ленгмюра, основу которого составляет измерение поверхностного давления на краю ванны, — при $A = 9.5 \text{ Å}^2/\text{остаток}$. Помещая пластинку на различных расстояниях от края ванны, автор работы²¹⁶ показал, что длина плато линейно уменьшается с увеличением этого расстояния (рис. 37).

Отклонение пластинки Вильгельми от вертикали характерно при измерении π упруговязких монослоев полимеров. На рис. 36 приведена зависимость (кривая 3) горизонтальной силы, действующей на пластинку, от площади монослоя. Видно, что сила возрастает симбатно с ростом поверхностного давления перед началом и в конце плато. Наряду с этой силой, имеющей, по-видимому, термодинамическую природу (эффект Марангони), существенный вклад в смещение пластинки вносят механические силы.

Описанные выше эффекты связаны с неоднородностью монослоев поли-γ-этил-L-глутамата, возникающей при сжатии. С помощью тонких полосок порошка серы, нанесенных через шаблон на поверхность монослоя параллельно барьеру, была осуществлена визуализация распределения неоднородностей в монослое.²¹⁶ Перемещение полосок порошка серы в центральной области ванны при сжатии монослоя иллюстрирует рис. 38. До линии C, отвечающей

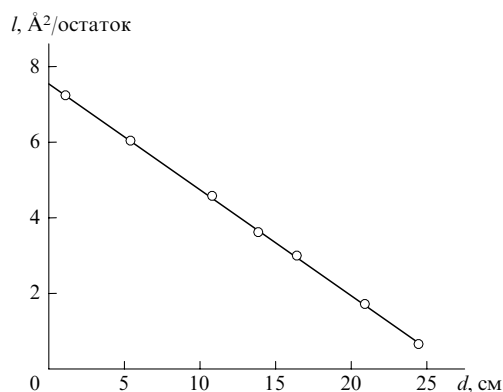


Рис. 37. Зависимость длины плато (l) изотерм сжатия монослоев поли-γ-этил-L-глутамата от расстояния (d) пластинки Вильгельми от края ванны²¹⁶

началу роста поверхностного давления и образования бислоевой пленки, сжатие монослоя идет достаточно равномерно. Область между прямыми C и B, соответствующая превращению монослойной пленки в бислоюю, содержит линии с небольшими смещениями, а ее размеры хорошо согласуются с длиной плато на изотермах сжатия, полученных методом Вильгельми. Наконец, при $A < 9.5 \text{ Å}^2/\text{остаток}$ происходит разрушение бислоевой пленки. В наибольшей степени структура пленки искажается вблизи пластинки Вильгельми и на краях ванны. Возникающие сложные картины распределения линий тока при сжатии монослоев должны учитываться при обработке получаемых результатов. В частности, данные вискозиметрических исследований монослоев полипептидов, интерпретация которых ведется в терминах денатурационных процессов,²¹⁴ могут быть объяснены и методическими причинами.²¹⁶ Такие же проблемы возникают и при анализе совместимости монослоев,^{217, 218} а также кинетики их разрушения.²¹⁹

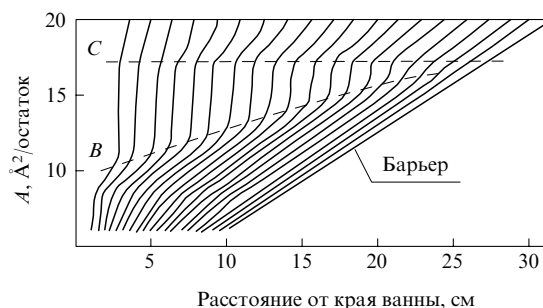


Рис. 38. Перемещение полосок порошка серы вдоль центральной линии ванны от ее края при сжатии монослоя поли-γ-этил-L-глутамата.²¹⁶

Линия C соответствует площади, при которой начинается образование плато; линия B отвечает переходу к бислоевой пленке

Для снижения или исключения эффектов, связанных с малой однородностью высоковязких монослоев рекомендуется²¹⁶ использовать симметричное сжатие (метод Вильгельми) или метод поверхностных весов. Естественно, эти рекомендации относятся и к измерениям поверхностного потенциала, и к вискозиметрическим исследованиям монослоев, а также к получению однородных ПЛБ. Различные способы сжатия монослоев обсуждаются в работах^{220, 221} а в исследовании²²² на примере стеариновой кислоты и стеаратов кадмия и алюминия продемонстрирована важная роль реологических характеристик в получении однородных монослоев. Измеряя распределение поверхностного давления по поверхности монослоя, авторы статьи²²² показали, что для низковязких монослоев кислоты и кадмиевой соли поверхностное давление однородно распределено по всей поверхности. В случае высоковязкого монослоя из стеарата алюминия различия в π ($\Delta\pi$) могут превышать 20 мН/м. Такое поведение объясняется с позиций динамики жидкости, устанавливающей прямую пропорциональную зависимость между $\Delta\pi$ и η_s . На рис. 39 приведена зависимость $\eta_s - \pi$ для монослоя из α -спиралей поли-γ-метил-L-глутамата.²¹⁸ Видно, что различия в значениях π при неоднородном сжатии монослоя могут приводить к скачкам поверхностной вязкости в десятки и сотни раз.

В связи с проблемой взаимосвязи структуры и физико-химических свойств клеточных мембран значительное внимание при исследовании пленок полипептидов уделяется их совместимости с липидами.^{218, 223 – 228} При этом анализ совместимости проводился для двух конформаций молекул полимеров, а также для моно- и полислоевых пленок.

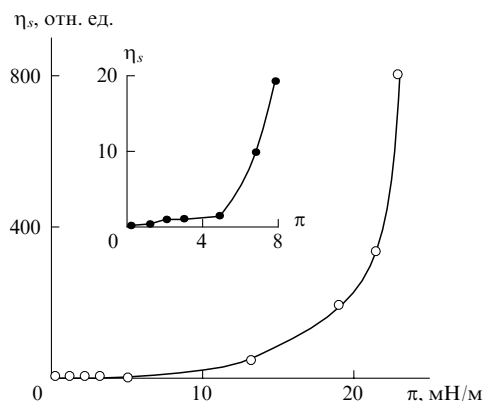


Рис. 39. Зависимость поверхностной вязкости (η_s) от поверхностного давления (π) для монослоя поли- γ -метил- L -глутамата при 17°C.²¹⁸

Энантиомерные формы поли- γ -метил- L -глутамата, как и бинарные смеси других полипептидов, полностью совместимы в монослоях.²¹¹ Совместимость полипептидов с липидами зависит от состояния монослоя последнего (расширенное или конденсированное).²²³ Полипептид, находящийся в β -форме, не совместим с арахидоновой кислотой на поверхности 0.01 N HCl.²²⁴ В форме α -спиралей поли- γ -бензил- L -глутамат совместим с пальмитиновой и стеариновой кислотами в монослое при мольной доле полимера более 0.9 (см.²²⁷). В многослойной пленке эти компоненты не совместимы. В то же время поли- γ -метил- L -глутамат совместим с этими кислотами и в монослое, и в многослойной пленке. Различия в поведении рассмотренных бинарных систем обусловлены различными уровнями агрегированности молекул полипептидов в пленках и различными способами взаимодействий между кислотами и полипептидами, а также фазовым состоянием монослоев кислот. В свете этих представлений находят объяснение и свойства смешанных монослоев полипептидов с фосфолипидами.²²⁶ Анализ реологических свойств смешанных монослоев полипептидов с фосфолипидами и с холестерином позволил установить корреляцию между поверхностной вязкостью монослоев и стабильностью бислоевых липидных мембран.²¹⁸

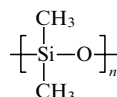
Наряду с использованием монослоев полипептидов для моделирования биологических систем, в последнее время внимание исследователей привлекли многослойные (более 500 монослоев) ПЛБ из сополимеров метилглутамата с алкилглутаматами как перспективные материалы для оптических волноводов с низкими потерями,^{229, 230} а также фото- и электронно-лучевых резистов.²³¹

Таким образом, своеобразие полипептидов заключается в том, что они образуют квазиистинные монослои из α -спиралей, при сжатии которых формируются би- и трехслойные пленки.^{232–234} Нарушение этой конформации может быть осуществлено путем изменения температуры системы, состава подложки и растворителя, из которого формируется монослой. Длина плато на изотермах сжатия определяется способом измерения поверхностного давления и положением датчика относительно барьера и стенок ванны. Неоднородность, возникающая при сжатии высоковязких монослоев, имеющих большие времена релаксации, приводит к значительным различиям между величинами поверхностного давления для различных участков ванны. Эти эффекты могут быть уменьшены или исключены при симметричном сжатии или с помощью специальных конструкций ванны Ленгмюра. Повышение однородности монослоев полипептидов необходимо для получения адекватных моделей биологических мембран, а также для формирования качественных ПЛБ, имеющих перспективы применения в волоконной оптике.

3. Полиорганосилоксаны

а. Монослой полидиметилсилоксана

Полиорганосилоксаны относятся к классу полимеров, подробно изученных в монослоях. Наибольшее число исследований выполнено для полидиметилсилоксана (29).^{235–245} Интерес к этому полимеру обусловлен не только его практическим использованием в качестве ПАВ в водных и неводных средах,^{246, 247} но и возможностью формирования устойчивых монослоев из спиральных молекул.



29

Проведенные комплексные исследования монослоев и тонких пленок полидиметилсилоксана (ПДМС) позволили дополнить известные представления о структурных превращениях этого полимера на поверхности жидкости, а также обсудить возможность перехода монослоев в тонкие устойчивые пленки.^{52, 239, 240, 245}

На рис. 40 представлены зависимости поверхностного давления (методы Вильгельми и Ленгмюра), поверхностной вязкости (ротационный вискозиметр) и поверхностного потенциала (ΔV , ионизирующий электрод из ^{210}Po) от площади монослоя ПДМС ($M_n = 1.25 \cdot 10^6$). Применение чувствительных датчиков (~ 0.01 мН/м) не позволило измерить поверхностное давление при площадях, больших $37 \text{ \AA}^2$ в расчете на остаток мономера. При $A = 35 \div 60 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$ поверхностный потенциал осциллирует при сканировании параллельно поверхности, что свидетельствует о неоднородности монослоя. В этом диапазоне площадей макромолекулы и их ассоциаты лежат на поверхности воды в форме дисков — двумерных аналогов статистических клубков, причем силоксановые диполи примыкают к молекулам воды, а метильные группы обращены к воздушной фазе. В результате *транс*-конфигурация молекул ПДМС, реализуемая в объеме, переходит в *цис*-конфигурацию в поверхностном слое. В интервале площадей от 37 до $20 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$ происходит сближение островков полимера и вытеснение

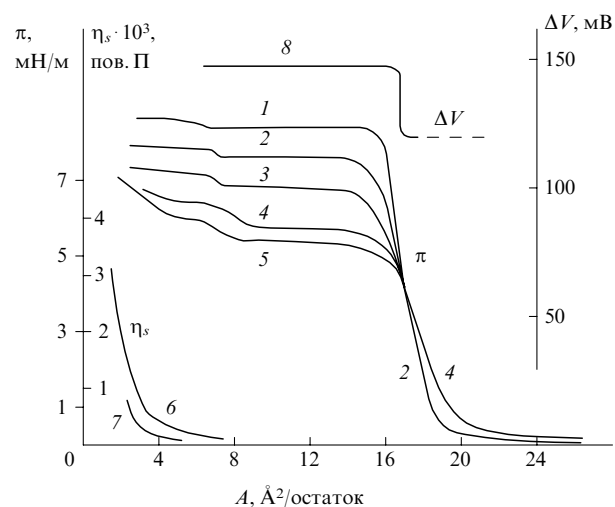


Рис. 40. Зависимости поверхностного давления (π), поверхностной вязкости (η_s) и поверхностного потенциала (ΔV) от площади монослоя ПДМС на поверхности воды при температурах: 10 (1), 20 (2, 6, 8), 30 (3), 40 (4, 7) и 50°C (5).²³⁹

воды из промежутков между ними.^{52, 242} Этот процесс не требует больших энергетических затрат, поэтому π увеличивается незначительно. Начиная с $A = 20 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$, π резко возрастает вплоть до 7.6 мН/м ; при $A = 14 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$ и далее в области от 14 до $7.5 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$ не изменяется. Изменение гидратного состояния монослоя при его сжатии подробно рассмотрено в работах^{242–244}. Постоянство поверхностного давления для $A < 14 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$ свидетельствует об образовании спиральной конформации макромолекул: затраты энергии на вытеснение диполей Si–O с поверхности субфазы восполняются выигрышем энергии за счет внутренней компенсации силоксановых диполей.

Точное определение области спирализации макромолекул имеет принципиальное значение для понимания процессов разрушения истинного монослоя и образования переходных пленок. С учетом зависимости $\Delta V-A$, а также температурной зависимости π (см. рис. 40) можно заключить, что спирализация монослоя начинается при площадях $16–17 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$, т.е. до области постоянного π . Если использовать в качестве приближения к спирали модель из лежащих друг на друге соосных по горизонтали колец, то для ПДМС с числом мономерных единиц 3, 6 и 8 на шаг спирали получаются следующие величины занимаемых площадей: 10, 7.8 и $6.2 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$.²⁴⁸ Таким образом, скачок поверхностного давления при $A = 7.6 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$ скорее всего соответствует образованию плотноупакованного монослоя из спиралей ПДМС, содержащих по 6 силоксановых связей на шаг. Оси спиралей располагаются параллельно поверхности воды.

С целью уточнения механизма конформационных превращений в монослой ПДМС были определены температурные зависимости π и η_s . Сопоставление зависимостей поверхностного давления от площади для разных температур показывает, что для больших A температурный коэффициент π положителен и невелик. При уменьшении площади температурный коэффициент меняет знак и возрастает по абсолютной величине. Характеристические точки для кривых, отвечающих различным температурам, имеют близкие значения площадей. Это позволяет сделать вывод о тождественности процессов, протекающих в монослой при разных температурах в процессе сжатия.

В области истинного монослоя поверхностная вязкость мала ($< 10^{-5}$ пов. П) (см. рис. 40). Заметный рост η_s начинается при образовании плотноупакованного монослоя из спиралей, причем с ростом температуры вязкость монослоя снижается.

С помощью температурных зависимостей поверхностного давления были рассчитаны энтропия (s_s) и энтальпия (h_s) растекания.⁴¹

$$s_s = \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_{A,a}$$

$$h_s = - \left[\frac{\partial(\pi/T)}{\partial(1/T)} \right]_{A,a} = T \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_{A,a} - \pi,$$

где a — суммарная площадь монослоя и свободной поверхности воды, T — абсолютная температура.

Расчету термодинамических функций растекания предшествовало определение равновесности монослоя. При варьировании концентрации растворов, числа капель, площади, предоставленной для растекания, а также при измерении обратимости изотерм было показано, что они воспроизводятся, и, следовательно, монослой равновесен.

Зависимости s_s-A и h_s-A для двух температур приведены на рис. 41. Подробный анализ термодинамических функций и их связь со структурными превращениями в монослой дан в работах^{52, 239}. Здесь отметим, что перемена знака термодинамических функций при сжатии монослоя в области

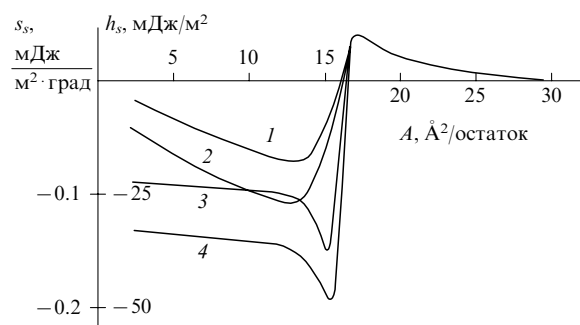


Рис. 41. Зависимости энтропии (1, 3) и энтальпии растекания (2, 4) от площади монослоя ПДМС на поверхности воды при 45 (1, 2) и 15°C (3, 4).²³⁹

$A \approx 17 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$ указывает на переход системы в более упорядоченное состояние. Этот переход может быть связан с образованием монослоя из спиральных молекул ПДМС, которое сопровождается самокомпенсацией диполей Si–O.²³⁶ Изменение знака s_s и h_s происходит при той же A , при которой обнаружен скачок ΔV .

Экспериментальные результаты, полученные при исследовании монослоев ПДМС на поверхности воды, были подвергнуты теоретической обработке с применением известных уравнений состояния монослоев полимеров Сингера,¹⁴³ Дэвиса,¹⁴⁶ Мотомуры и Матууры,²⁴⁹ Фриша и Симхи.¹⁴⁴ Подробный анализ этих уравнений и рассчитанных с их помощью параметров монослоев ВМС приведен в работе⁵². Расчеты показали, что гибкость цепей ПДМС на поверхности воды весьма мала, несмотря на то, что в объеме этот полимер обладает чрезвычайно высокой гибкостью. Очевидно, потеря одной степени свободы, а также заторможенность или полное отсутствие вращения, являющееся следствием растекания полимера, делают цепь конформационно жесткой.

Для уточнения выводов, сделанных при исследовании монослоев ПДМС на поверхности воды, а также для выяснения влияния поверхностной энергии субфазы на свойства монослоев этого полимера было изучено поведение монослоев ПДМС на поверхности водных растворов 1,4-диоксана различной концентрации.^{52, 250}

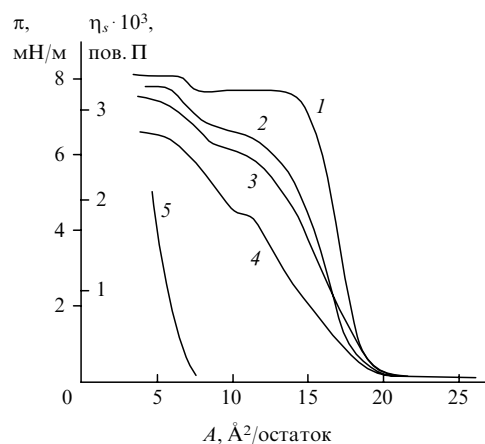


Рис. 42. Зависимости поверхностного давления (1–4) и поверхностной вязкости (5) от площади монослоя ПДМС на поверхности воды (1) и растворов диоксана в воде (2–5) при 20°C.²⁵⁰ Концентрация диоксана, об. %: 2 — 5; 3 — 15; 4, 5 — 50

Концентрация диоксана в растворе, об. %	0	1	5	15	50	100
Поверхностное натя- жение раствора, нМ/м	72.5	68.7	58.8	54.2	37.4	32.5

На рис. 42 представлены изотермы поверхностное давление (поверхностная вязкость)–площадь при 20°C для некоторых из этих субфаз. Из рисунка видно, что при увеличении гидрофобности субфазы изотермы π – A изменяют форму: снижается поверхностное давление, исчезает горизонтальный участок, уменьшается угол наклона начального участка.

Очевидно, замена в приповерхностном слое полярных молекул воды на неполярные молекулы диоксана уменьшает взаимодействие субфазы с полярными силоксановыми группами полимера. Изменение термодинамических функций растекания для монослоев полидиметилсилоксана на поверхности 50%-ного водного раствора диоксана иллюстрирует рис. 43. Можно видеть, что для всех величин площади монослоя энтропия и энтальпия растекания изменяются в отрицательной области. Изменение знака термодинамических функций при сжатии монослоя полимера на поверхности воды (см. рис. 41) было связано с образованием спиральной конформации макромолекул. В случае же низкоэнергетической органической подложки, по-видимому, реализуется только спиральная конформация. Вязкость этого монослоя, как и монослоя на поверхности воды, становится заметной лишь с образованием плотноупакованной пленки из спиральных молекул и последующим их выжиманием с поверхности подложки (см. рис. 42). В отличие от монослоя ПДМС на поверхности воды, при сжатии которого вплоть до образования плотного спирального монослоя ΔV изменяется на 150 мВ и затем остается постоянным, для монослоя на поверхности 50%-ного водного раствора диоксана $\Delta V = 0$ при всех значениях площади.

Важная информация о влиянии поверхностной энергии субфазы на конформационные превращения в монослое ПДМС была получена при изучении самопроизвольного растекания полимера из объемной фазы на поверхности воды, диоксана и 5 и 50%-ных растворов диоксана в воде. На рис. 44 представлены зависимости π и ΔV от времени растекания (t) ПДМС. Видно, что самопроизвольное образование пленок осуществляется на всех подложках. Однако ΔV отлично от нуля только на растворах диоксана с концентрацией $\leq 5\%$. Этот результат указывает на то, что диполи элементарных звеньев ПДМС самоскомпенсированы в спиралевидной макромолекуле, а нулевой дипольный момент молекул диоксана обеспечивает постоянство ΔV при любой их ориентации.

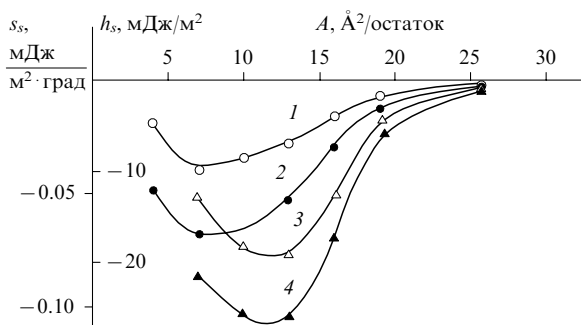


Рис. 43. Зависимости энтропии (1, 3) и энтальпии растекания (2, 4) от площади монослоя ПДМС на поверхности 50%-ного раствора диоксана в воде при 45 (1, 2) и 15°C (3, 4)

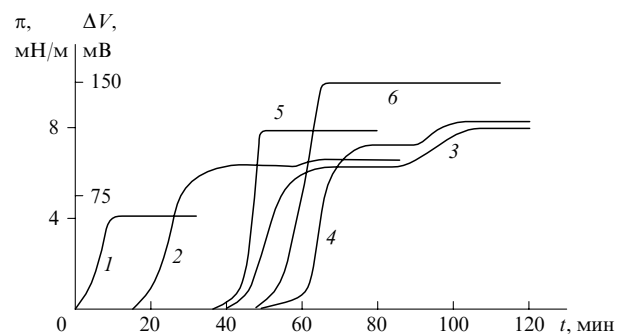


Рис. 44. Кинетика растекания ПДМС на поверхности диоксана (1), растворов диоксана в воде [50% (2), 5% (3, 5)] и воды (4, 6).²⁵⁰ 1–4 — π , 5, 6 — ΔV

При увеличении концентрации диоксана в воде скорость образования пленки из объемной фазы увеличивается и достигает максимума на чистом диоксане, несмотря на то, что ПДМС практически не растворяется в диоксане и поверхностное натяжение последнего в 2 раза ниже, чем у воды (см. рис. 44). Вероятно, макромолекулы из объемной фазы переходят в пленку в той же спиральной конформации, которая реализуется в статистических клубках объемной фазы. При этом исключается затрата дополнительной энергии на сжатие двумерных дисков и новое образование спиралей при самопроизвольном сжатии монослоя, как в случае границы фаз воздух–вода.

Таким образом, ПДМС на жидкой гидрофобной поверхности образует монослой из спиральных молекул независимо от того, нанесен полимер из раствора или из объема.

б. Тонкие пленки полидиметилсилоксана на поверхности жидкости

Конформационный переход двумерный клубок–спираль в монослое ПДМС при его сжатии или растекании из объемной фазы следует рассматривать как переход между истинным монослоем и тонкой пленкой полимера. Эта пленка является равновесной на поверхности жидкости. В связи с этим возникает ряд вопросов. Какой толщины можно сформировать подобные пленки? Будут ли они устойчивы? Каким образом устойчивость связана с поверхностной энергией субфазы?

До настоящего времени возможность формирования на поверхности жидкости устойчивых пленок, более толстых, чем однослойные, как из низкомолекулярных, так и из высокомолекулярных веществ подвергалась сомнению. Если для низкомолекулярных соединений эти представления базировались на многочисленных экспериментальных исследованиях,⁴¹ то для высокомолекулярных и, в частности, полимеров, таких исследований проведено не было.

В рассмотренных выше работах по монослоям синтетических полипептидов на поверхности воды и в опубликованной недавно работе²⁵¹ по монослоям алкилтриметиламмониевых солей на поверхности ртути вывод об образовании полислоевых пленок сделан на основании наличия изгибов на изотермах сжатия и анализа соответствующих им площадей. Стабильность полученных пленок в этих работах не обсуждается.

Возможность образования пленки путем растекания вещества из объемной фазы регулируется соотношением Юнга–Дюпре

$$\sigma_A > \sigma_B + \sigma_{AB},$$

где σ_A , σ_B и σ_{AB} — межфазные натяжения на поверхностях раздела воздух–вода, воздух–полимер и полимер–вода соответственно.

Вопрос термодинамической стабильности пленки выясняется из сопоставления свободных поверхностных энергий пленки и плотноупакованного монослоя.^{52, 240, 245}

Для фазового состояния вещества на жидкой поверхности удельная свободная поверхностная энергия (F_s) определяется как $F_s = F_s^0 = \sigma_B + \sigma_{AB}$. С уменьшением толщины пленки (h) F_s становится функцией от h .

Если пленка устойчива при всех толщинах до фазового состояния включительно, то должно выполняться условие

$$\frac{dF_s}{dh} \leq 0.$$

Изменение F_s можно рассчитать из данных по изменению поверхностного давления с изменением h . На рис. 45 (кривая 2) на примере холановой кислоты²⁵² показана типичная зависимость F_s-h для пленок низкомолекулярных кристаллических соединений на поверхности воды. Подобные по форме кривые дают и другие традиционные ПАВ, например, цетиловый спирт и стеариновая кислота. Из рис. 45 видно, что для пленки из холановой кислоты условие стабильности выполняется только до $h = 20 \text{ \AA}$. При дальнейшем увеличении толщины происходит разрушение пленки с образованием объемной фазы вещества, находящейся в равновесии с монослоем. Разница между F_s , отвечающей плато, и минимальным значением F_s дает величину энергетических затрат при переходе вещества из двухмерного состояния (монослоя) в трехмерное.

Для пленки ПДМС на поверхности воды (см. рис. 45, кривая 1) при всех значениях h

$$\frac{dF_s}{dh} \leq 0.$$

Однако, если построить зависимость F_s-h для жидких низкомолекулярных ПАВ типа олеиновой кислоты, то для них также будет выполняться условие стабильности в широком интервале изменения толщины, но не для всех значений толщины. Когда на поверхности субстрата образуется фазовый слой вещества, т.е. $h \rightarrow \infty$, то

$$\frac{dF_s}{dh} > 0.$$

Для таких систем удобно рассматривать соотношение между свободной поверхностной энергией пленки и поверхностным натяжением субфазы, покрытой плотноупакованным монослоем (σ_m).

Если разность

$$\sigma_m - F_s^0 = S_f^0,$$

названная Гаркинсом конечным коэффициентом растекания, меньше нуля, то пленки толще мономолекулярных неустойчивы. В противном случае ($\sigma_m - F_s^0 > 0$) образование полимолекулярной пленки энергетически более выгодно.

Очевидно, более общей является запись

$$\sigma_m - F_s = S_f.$$

В этом случае конечный коэффициент растекания представляет собой предельную величину S_f , т.е. при $h \rightarrow \infty$:

$$\lim_{F_s \rightarrow F_s^0} S_f = S_f^0$$

Все рассмотренные Гаркинсом⁴¹ системы имели $S_f^0 < 0$. В частности, для олеиновой кислоты на поверхности воды $S_f^0 = -6 \text{ мН/м}$. Результаты, полученные для низкомолекулярных ПАВ, поведение которых в монослоях отличается от поведения макромолекул, не давали оснований для их формального перенесения на поверхностные слои высокомолекулярных соединений.

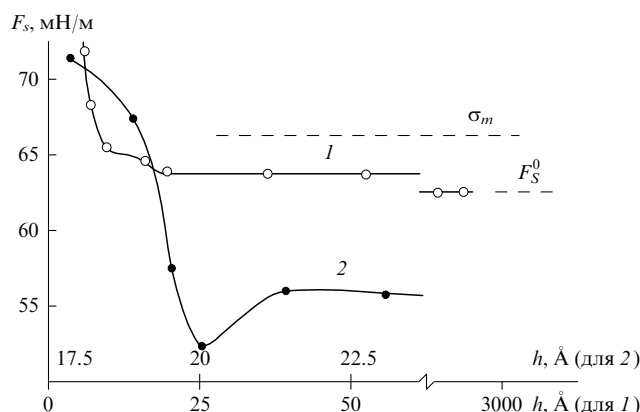


Рис. 45. Зависимость свободной поверхностной энергии (F_s) от толщины (h) пленок ПДМС (1) и холановой кислоты (2) на поверхности воды²⁴⁰

Отметим также, что согласно данным работы²⁵³, «равновесная толщина пленки, нанесенной на большую площадь, будет превышать монослойную, если коэффициент растекания (речь идет о начальном коэффициенте растекания) достаточно мал». Это объясняется конкуренцией между дальнедействующими силами, которые стремятся сохранить пленку более толстой, и растеканием. Достаточно небольшой коэффициент растекания является слишком слабым источником энергии, чтобы перевести молекулы в монослой. Хотя эти идеи авторов работы²⁵³ относятся к начальному коэффициенту растекания, а не к конечному, существо высказанных ими выше соображений не изменяется.

Вернемся к рис. 45. Пунктирная линия отвечает значению σ_m для плотноупакованного монослоя ПДМС на поверхности воды. Тот факт, что значения F_s для больших толщин пленки ПДМС (кривая 1) лежат ниже пунктирной линии (значений σ_m), говорит об устойчивости пленки при всех h . На рис. 45 также дано значение F_s^0 для ПДМС на поверхности воды.

Рассмотрим связь между способностью ПДМС образовывать тонкие устойчивые пленки и поверхностным натяжением субфазы.²⁴⁰ В качестве субфазы использовали растворы диоксана в воде. Значения σ_{AB} рассчитывали из краевых углов (θ) капель этих растворов на поверхности полимера по формуле

$$\sigma_{AB} = \sigma_A - \sigma_B \cos \theta.$$

Результаты расчетов (в мН/м) сведены в табл. 5, из которой видно, что условие стабильности пленки ($S_f^0 > 0$) выполняется до тех пор, пока поверхностное натяжение субфазы больше 58.8 мН/м (5%-ный раствор диоксана в воде).

Следует указать на весьма интересную корреляцию между устойчивостью пленок ПДМС и конформационным переходом двумерные диски–спирали: пленки ПДМС на

Таблица 5. Влияние поверхностного натяжения субфазы на конечный коэффициент растекания ПДМС

Концентрация диоксана в воде, об. %	σ_A	σ_{AB}	F_s^0	σ_m	S_f^0
0	72.5	42.5	62.5	66.5	4.0
1	68.7	42.2	62.2	63.7	1.5
2	66.4	41.3	61.3	62.4	1.1
4	64.5	40.3	60.3	61.0	0.7
5	58.8	35.3	55.3	55.0	-0.3
10	55.5	33.0	53.0	52.0	-1.0

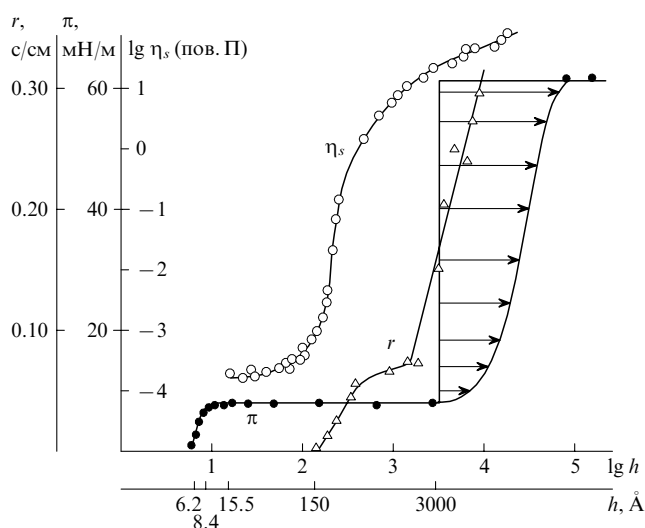


Рис. 46. Зависимости поверхностного давления (π), поверхностной вязкости (η_s) и сопротивления испарению воды (r) от толщины (h) пленок ПДМС на поверхности воды²⁴⁰

жидкой поверхности устойчивы до тех пор, пока остается возможность сохранения плоской конформации, которая реализуется на субфазах с $\sigma_A > 58.8$ мН/м.

В связи с устойчивым существованием пленок ПДМС различной толщины на поверхности жидкости изучены свойства переходной области между монослоем и объемным состоянием полимера. На рис. 46 показаны зависимости поверхностного давления, поверхностной вязкости и сопротивления испарению воды от толщины пленки ПДМС. Несмотря на высокую молекулярную массу полимера ($1.25 \cdot 10^6$), вязкость его пленки при малых толщинах невелика и слабо изменяется с ростом толщины. Низкие значения η_s в области малых h отражают структуру пленки, состоящей из спиральных молекул, когезионные взаимодействия между которыми малы, а длина участков цепей, вытесненных с поверхности, недостаточна для осуществления переплетений. Отсутствие измеримого сопротивления пленки испарению воды при ее небольших толщинах подтверждает эту точку зрения. При $h = 130 \div 150$ Å поверхностная вязкость резко возрастает и наблюдается заметное увеличение защитного действия пленки против испарения воды. Этот характерный участок значений толщин пленки ПДМС можно связать с образованием монослоя из статистических клубков. Расчет показывает, что диаметр плотного статистического клубка при молекулярной массе полимера порядка миллиона составляет 140 Å. Характер изменения $\lg \eta_s$ в области $h > 150$ Å указывает на то, что увеличение вязкости обусловлено не столько ростом числа слоев пленки (в этом случае вязкость изменялась бы пропорционально толщине), сколько переплетением цепей макромолекул. В области $h = 3000$ Å вязкость пленки становится равной объемной вязкости $\eta_0 = \eta_s/h$. Существование критической толщины переходной области тонких пленок ПДМС было подтверждено при изучении затекания полимера в поры ядерных ультрафильтров из лавсана.²⁵⁴

Начиная с $h = 3000$ Å, поверхностное давление резко возрастает, причем π начинает зависеть от скорости сжатия. Если нагрузка приложена мгновенно к периметру пленки, то величина π изменяется скачком до 62 мН/м (метод Ленгмюра) и при дальнейшем увеличении толщины остается постоянным.²⁴⁰ Рост поверхностного давления в этой области не может быть описан уравнением

$$\pi = \sigma_A - (\sigma_B + \sigma_{AB}).$$

Вычисление поправочного члена к этому равенству показывает, что его величина (54 мН/м) близка к значению термодинамической работы адгезии ПДМС к воде (52 мН/м). Тогда приведенное выше равенство следует переписать, добавив к правой части поправочный член, равный работе адгезии.

Таким образом, между монослоем и объемной фазой ПДМС на поверхности жидкости существует переходная область устойчивых пленок, свойства которых отличаются от свойств полимера в блоке. Эти пленки, перенесенные методом Ленгмюра–Блоджетт на поверхность слюды, имеют, по данным просвечивающей электронной микроскопии, однородную структуру.⁵²

В то же время проведенные недавно исследования монослоев ПДМС методом микроскопии угла Брюстера показали,²⁵⁵ что монослои на поверхности воды имеют доменную структуру и при площадях, соответствующих расширенному состоянию и разрушенной пленке. В работе²⁵⁵ определены времена релаксации деформации доменов, согласующиеся с весьма низкими значениями линейного натяжения границ доменов ($\sim 10^{-13}$ Н), а также отмечено, что времена релаксации слабо зависят от молекулярной массы полимера. Это означает, что полимерные цепи не переплетаются на поверхности воды, а взаимодействия между ними, определяющие вязкость монослоя, осуществляются через мономерные звенья. Наблюдаемая доменная структура монослоя при больших площадях не противоречит изложенным выше представлениям. Однако механизм поведения пленки после разрушения монослоя требует дальнейшего уточнения.

Возможность образования устойчивых тонких пленок полифенилметилсилоксана обсуждается²⁵⁶ в связи с оригинальной температурной зависимостью поверхностного давления его олигомеров (рис. 47). С ростом температуры для монослоя полимера с молекулярной массой 2240 π уменьшается и при 37°C становится равным нулю. Аналогичная тенденция наблюдается для полимера с меньшей молекулярной массой, а также для температурной зависимости равновесного давления растекания. В последнем случае $\pi = 0$ при 55°C. Такое поведение систем объясняется снижением начального коэффициента растекания с ростом температуры, приводящим к образованию устойчивых тонких пленок на поверхности жидкости.

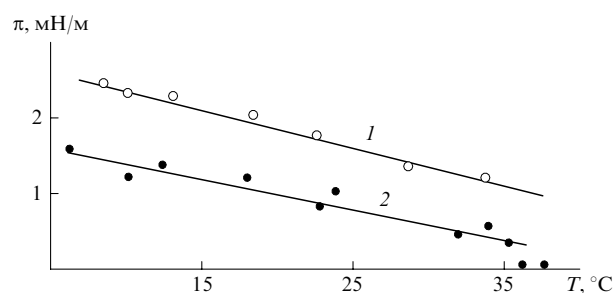
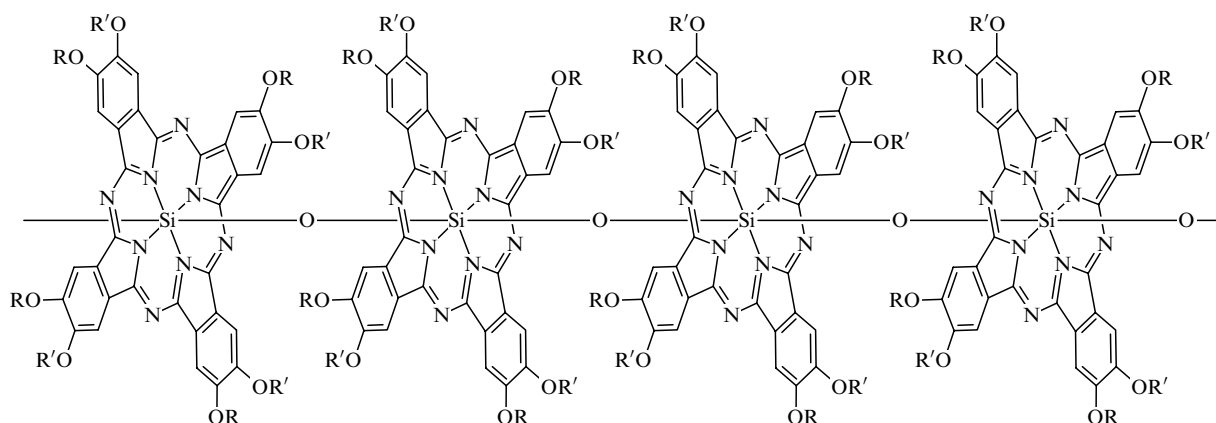


Рис. 47. Температурная зависимость поверхностного давления олигофенилметилсилоксанов при площади монослоя 11 Å²/остаток.²⁵⁶ Молекулярная масса: 1 — 1470; 2 — 2240

в. Монослои некоторых других полиорганосилоксанов

Замена метильных групп в ПДМС на этильные или фенильные приводит к значительному снижению способности таких полимеров формировать устойчивые монослои на поверхности воды.⁵² В то же время лестничные полимеры — полифенилсилсесквиоксан и полиэтилсилсесквиоксан — образуют устойчивые вязкие монослои с высокими давлениями разрушения. Например, давление разрушения у полиэтилсилсесквиоксана в 4 раза выше, чем у ПДМС.



30

$R = \text{CH}_3$, $R' = (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$; $R = \text{CH}_3$, $R' = (\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$

Кислотные группировки $(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, вводимые в боковую цепь полидиметилсилоксана и полигидрометилсилоксана способствуют увеличению поверхностной активности полимеров и росту давления разрушения (> 30 мН/м). Монослои количественно переносятся на твердые подложки методом Ленгмюра–Блоджетт. Анализ электрических свойств чередующихся ПЛБ из этих полимеров и эйкозил-амин показал перспективность их использования в пиро-электрических устройствах.²⁵⁷

Монослои из стержнеобразных силоксановых полимеров — фталоцианиносилосанов (30) — изучены в работах^{258–261}.

При сжатии монослоев полимера 30 с $R = \text{CH}_3$ и $R' = (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ осуществляется переориентация молекул-цилиндров из горизонтального положения в вертикальное. Взаимодействия между молекулами полимера и водной субфазы, определяющие высокую стабильность монослоев, обсуждаются с привлечением представлений о поляризации центрального ароматического ядра, обмена протоном между субфазой и монослоем, окислительно-восстановительной активности фталоцианиновой группировки.²⁵⁹ Способ переориентации молекул 30, содержащих в периферических цепях неопределенные связи, изменяется при сжатии монослоя. В этом случае молекулы наплзают друг на друга, сохраняя параллельную субфазе ориентацию. Процесс агрегации молекул в микрокристаллиты изучен методом просвечивающей электронной микроскопии для монослоев, перенесенных при различных площадях на углеродную подложку методом Ленгмюра–Шефера.²⁶¹

Диблоксополимеры диметилсилоксана с метилметакрилатом и бисфенол-А-карбонатом изучены в монослоях на поверхности воды.^{262, 263} В обоих случаях второй тип блоков оказывает конденсирующее влияние на монослои ПДМС. Интересно, что изотермы сжатия блоксополимера и смешанного монослоя гомополимеров (ПДМС и ПММА) не сильно различаются между собой, но существенно отличаются как по форме, так и по отклонению от аддитивной кривой.³⁰ Анализ поведения бинарных смешанных монослоев ПДМС и полиметилфенилсилоксана с олеиновой кислотой показал, что реконструкция монослоя ПАВ в присутствии полимера приводит к увеличению давления разрушения.²⁶⁴ Для смешанных монослоев ПДМС с пальмитиновой кислотой и цетиловым спиртом этот эффект проявляется в значительно меньшей степени.²⁶⁵

Таким образом, монослои полиорганосилоксанов обладают рядом интересных особенностей. Несмотря на небольшую величину давления разрушения, монослои ПДМС устойчивы на поверхности воды. Увеличение длины боковых цепей в полиорганосилоксанах, в отличие от акриловых и метакриловых полимеров, не приводит к получению более

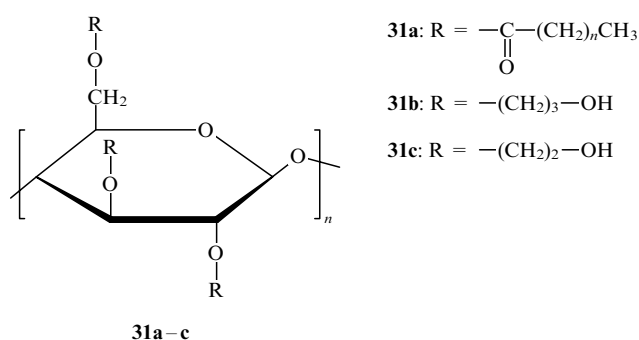
расширенных монослоев и к повышению давления разрушения. Спирализация макромолекул ПДМС, которой можно управлять путем изменения площади монослоя или поверхностной энергии субфазы, является важным структурным переходом, динамика которого требует подробного анализа. Полидиметилсилоксан образует устойчивые тонкие пленки на поверхности жидкости. Вопросы перенесения этих пленок на твердые подложки и изучения их структуры и свойств остаются до сих пор неизученными.

Лестничные полимеры и функционализированные полиорганосилоксаны образуют стабильные монослои с высокими давлениями разрушения. Свойства монослоев из этих полимеров в значительной степени зависят от заместителей в боковых цепях.

Нетоксичность и термостойкость полиорганосилоксанов, а также широкий набор функционализированных полимеров этого класса²⁶⁶ позволяют надеяться на их более интенсивные исследования в монослоях и ПЛБ.

XI. Полисахариды

Эфиры целлюлозы являются классическими объектами, с которых начинались систематические исследования монослоев полимеров. В работе²⁶⁷ было показано, что ацетат целлюлозы (31a, $n = 0$) не образует стабильной мономолекулярной пленки на поверхности воды, но на поверхности раздела циклогексан–вода формирует монослой, предельная площадь которого соответствует модели с расположением средней плоскости глюкозных колец параллельно поверхности. Влияние молекулярной массы на изотермы сжатия ацетата целлюлозы изучено в работе³³. Несмотря на то, что предельные площади монослоев трех различных фракций триацетата целлюлозы составляли всего 1/7–1/10 от A_0 , задаваемых высокомолекулярной моделью, авторы работы³³ на основании зависимостей $\pi A - \pi$ рассчитали для них молекулярные массы. При экстраполяции из области



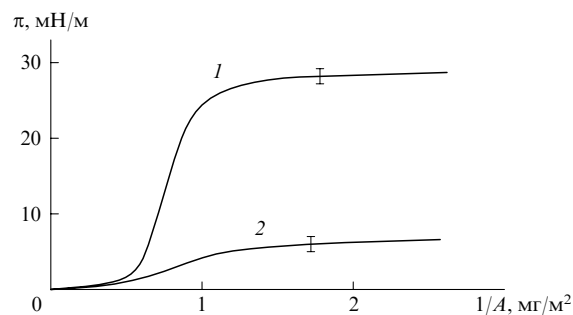


Рис. 48. Зависимость поверхностного давления (π) от поверхностной концентрации ($1/A$) монослоев образцов гидроксипропилцеллюлозы (1) и гидроксизтилцеллюлозы (2) с различной молекулярной массой, полученных растеканием из раствора при 25°C.²⁶⁸

низких π молекулярные массы были в 3–6 раз больше контрольных значений (57000, 45000 и 29000), а при экстраполяции из области $\pi = 2 \div 6$ мН/м, величины молекулярных масс для первых двух фракций оказались близки к контрольным. Лучшее согласие результатов в последнем случае авторы объясняют тем, что в плотном монослое, в отличие от доменного (при малых π), учитывается вклад в π колебательных движений макромолекул.

Недавно этот вопрос вновь привлек к себе внимание благодаря работе²⁶⁸, в которой исследованы монослои и адсорбционные слои гидроксипропилцеллюлозы (**31b**) с молекулярными массами 60 000, 100 000, 300 000 и 1 000 000 и гидроксизтилцеллюлозы (**31c**) с молекулярными массами 100 000 и 900 000. На рис. 48 представлены зависимости поверхностного давления монослоев этих полимеров от концентрации монослоя. Молекулярная масса не влияет на изотермы сжатия обоих полимеров, а увеличение длины боковой цепи на одну CH_2 -группу увеличивает значение π , соответствующее плато, с 7 (для **31c**) до 28 мН/м (для **31b**). Интересно отметить, что это плато воспроизводится и для адсорбционных слоев полимеров: при 300–600-кратном изменении концентрации поверхностное давление изменяется не более, чем на 5%. По данным светорассеяния вязкоупругие свойства монослоев и адсорбционных слоев также идентичны.

Важность этих результатов состоит в том, что они, по-видимому, впервые наглядно продемонстрировали близость структуры и свойств полимеров в монослоях, полученных принудительной организацией (сжатие), и в самоорганизованных адсорбционных слоях на поверхности воды.

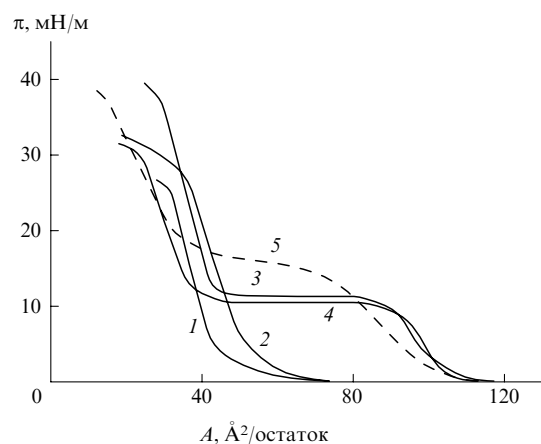


Рис. 49. Изотермы сжатия для триэфиров (1–4) и диэфира (5) целлюлозы **31a**.²⁶⁹
 n : 1 — 0; 2 — 14; 3, 5 — 10; 4 — 6 и 8

Изотермы сжатия монослоев эфиров целлюлозы с различной длиной и числом боковых цепей приведены на рис. 49 (см.^{269, 270}). Триацетат (**31a**, $n = 0$) и трипальмитат (**31a**, $n = 14$) целлюлозы образуют конденсированные монослои. Предельная площадь триацетата целлюлозы ($54 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$) больше величины $40\text{--}48 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$, полученной в работах^{58, 268}, но меньше значений A_0 для **31b** ($119 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$) и **31c** ($137 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$).²⁷¹ Для эфирных групп средней длины [триоктаноат (**31a**, $n = 6$), тридеканоат (**31a**, $n = 8$) и трилаурат (**31a**, $n = 10$)] реализуется жидко-расширенное состояние. Переход из этого состояния в конденсированное характеризуется постоянством поверхностного давления. Монослой из двузамещенных эфиров (дилаурат целлюлозы) имеют большую сжимаемость и меньшую площадь в расширенном и конденсированном состояниях по сравнению с трехзамещенными аналогами (рис. 49, кривая 5). Увеличение вторичной когезии в монослой с увеличением длины боковой цепи до 16 атомов углерода (трипальмитат целлюлозы) приводит к формированию конденсированного монослоя, в котором глюкозные остатки располагаются параллельно поверхности воды, а углеводородные цепи организованы перпендикулярно поверхности субфазы. Конденсированный монослой с предельной площадью $71 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$ формирует триоктадеканат целлюлозы.²⁷²

Пленки Ленгмюра–Блоджетт из эфиров целлюлозы формируются методом горизонтального переноса. Пленки X-типа до 60 слоев из трилаурата целлюлозы получали²⁶⁹ как из расширенной (9.5 мН/м), так и из конденсированной (20 мН/м) областей монослоя. Хотя авторы отмечают, что монослой из трилаурата целлюлозы были слишком хрупкими, чтобы быть перенесенными на твердую подложку, в работе²⁷² удалось получить 10-слойные ПЛБ Y-типа из еще более длинноцепочечного триоктадеканата целлюлозы (горизонтальный перенос). Для ПЛБ из этих полимеров, в боковые цепи которых были введены пиреновые метки, методом флуоресцентного анализа показано, что в пленках, содержащих до 7% (процент замещения боковых групп) метки, перенос энергии или образование эксимеров внутри или между слоями не наблюдаются. Это связано с тем, что толщина слоев ($24 \text{ \AA}$) меньше радиуса Ферстера между пиренильными группами, локализованными в средней части слоев ПЛБ. Однако, если концентрация пиренильных фрагментов превышает 7%, то методом разрешенной во времени флуоресцентной спектроскопии может быть зафиксировано образование двух типов эксимеров с различной структурой и временами эмиссии.

Изменение β -структуры элементарного звена целлюлозы на α -глюкозидную приводит к производным амилозы. Широкие исследования эфиров амилозы проведены в работе²⁷³. Изучали монослои и ПЛБ ацетата, пропионата, бутирата, лаурата и пальмитата амилозы. Изотермы сжатия этих полимеров для степени замещения выше 2.6 представлены на рис. 50. Можно видеть, что трем типам изотерм отвечают полимеры с короткой, средней и длинной боковыми цепями. Для короткоцепочечных производных в области $\pi \leq 10 \text{ мН/м}$ ни температура ($10\text{--}37^\circ\text{C}$), ни скорость сжатия монослоя ($1\text{--}10 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$ в минуту) не влияют на изотермы сжатия. Сопоставление модельных и экспериментальных площадей, приходящихся на элементарное звено, а также учет данных работы²⁷⁴ о кристаллической структуре гомологического ряда эфиров амилозы, привело авторов исследования²⁷³ к выводу об образовании короткоцепочечными эфирами амилозы монослоя из спиралей. В области плато осуществляется переход из спирального монослоя в бислойный. К сожалению, бислои разрушались при перенесении пленки на твердую подложку и поэтому определить параметры структуры бислоев не представлялось возможным.

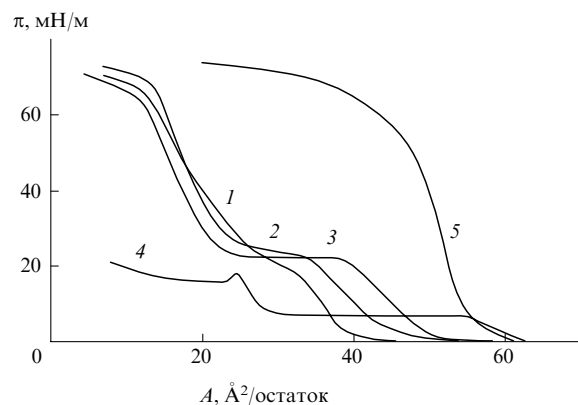


Рис. 50. Изотермы сжатия эфиров амилозы при 24°C.²⁷³
1 — ацетат, 2 — пропионат, 3 — бутират, 4 — лаурат, 5 — пальмитат

Эфир амилозы с боковыми цепями средней длины (лаурат) также формировал на поверхности воды слои из спиралей. Наконец, пальмитат амилозы, длинные боковые цепи которого способны кристаллизироваться, формировал истинный монослой с вертикальным расположением углеводородных цепей.

Таким образом, свойства монослоев эфиров амилозы с короткими боковыми цепями определяются конформацией основной цепи, а с алкильными радикалами эфиров средней и большой длины — боковыми цепями.

Сопоставление данных рис. 49 и 50 для монослоев одно-типных эфиров целлюлозы и амилозы показывает, что оба ряда производных формируют как расширенные, так и конденсированные монослои, но в случае эфиров амилозы изотермы смещены к меньшим площадям.

Кроме того, в отличие от ПЛБ эфиров целлюлозы, ПЛБ эфиров амилозы (до 50 монослоев) могут быть получены на твердых гидрофобных поверхностях методом вертикального переноса. При этом в случае монослоев триацетата амилозы формируются Z-слои, а для других гомологов — Y-слои. Пальмитат амилозы может быть перенесен только из жидкого состояния, которое формируют дизамещенные производные. На рис. 51 представлены схемы организации ПЛБ из монослоев эфиров амилозы с короткими и длинными боковыми цепями. Эти схемы получены на основании поляризационных ИК-спектроскопических, рентгенодифракционных и эллипсометрических исследований.²⁷³

Монослои триацетата амилозы предложено использовать²⁷⁵ в качестве матричных слоев для иммобилизации хромофора — активного элемента нелинейно-оптической системы. Специально синтезированный краситель, эфир пальмитиновой кислоты и 4-нитро-4'-(3R-гидроксипирролидино)-1,1'-азобис(бензола), не дает при 23°C стабильных монослоев на поверхности воды, пригодных для использова-

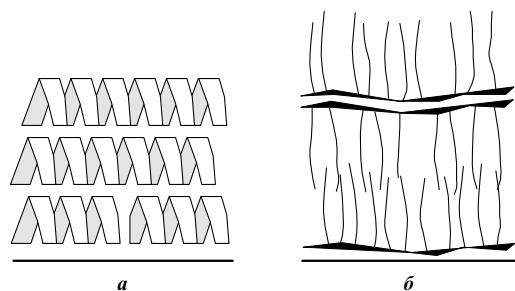


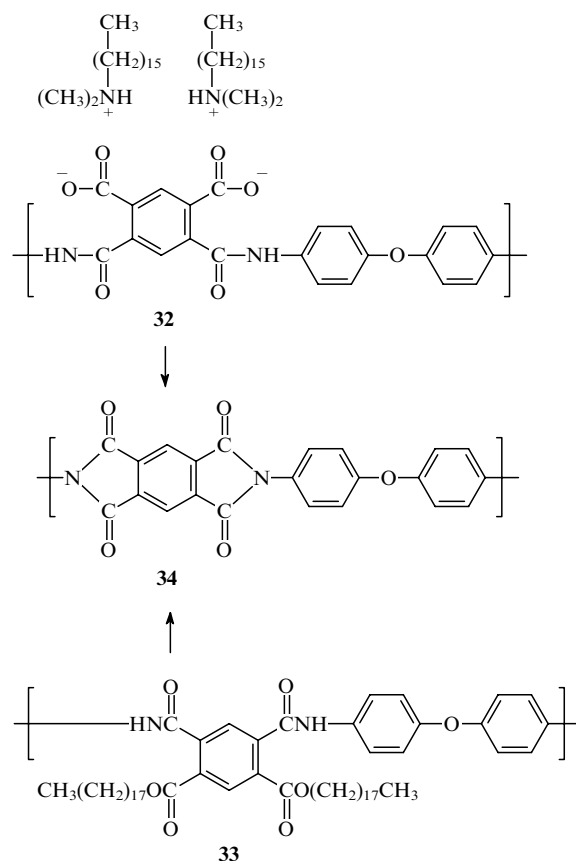
Рис. 51. Схемы организации ПЛБ из эфиров амилозы с короткими (а) и длинными (б) боковыми цепями²⁷³

ния в ПЛБ. Смешанные монослои красителя и триацетата амилозы при высоком содержании красителя (до 50%) стабильны и могут быть перенесены на твердые подложки горизонтальным и вертикальным методами. Смешанные монослои состоят из доменов ацетата амилозы и двумерных кристаллитов красителя. Значительную роль в повышении стабильности монослоев играют границы раздела между двумя типами структур. Интересно, что добиться стабилизации монослоев данного красителя путем образования его смешанных монослоев с другими эфирами амилозы не удастся. При нагревании ПЛБ выше температуры плавления красителя (129°C) и последующем охлаждении до комнатной температуры слоевая структура становится более выраженной, причем практически все молекулы красителя организуются в Н-агрегаты.²⁷⁶

Таким образом, на примере эфиров целлюлозы и амилозы можно проследить за эволюцией взглядов на монослои этих полимеров, а также еще раз убедиться в существовании несоответствий между данными, получаемыми различными авторами при изучении одинаковых полимеров. Наиболее интересными результатами, представленными в данном разделе, являются различия в поведении монослоев идентичных эфиров целлюлозы и амилозы, которые отличаются только конфигурацией соединения глюкозных единиц, и близость свойств монослоев гидроксипроизводных целлюлозы, сформированных растеканием из раствора и адсорбцией из субфазы.

ХИ. Полиимиды

Высокие диэлектрические и механические характеристики, химическая и механическая стабильность полиимидов обуславливают их широкое применение в различных областях техники и, прежде всего, в электронике.²⁷⁷ Минимальная толщина пленок полиимидов, получаемых на вращающейся подложке из растворов полиаминокислоты с последующей термической или химической имидизацией составляет 25 Å



(см.²⁷⁸). С помощью монослоев и ПЛБ получают пленки полимера толщиной от 4–6 до 1000 Å. Из-за нерастворимости полиимидов в органических растворителях формирование ПЛБ осуществляют в несколько стадий. Сначала получают монослои на поверхности воды из алкиламмонийной соли полиамидокислоты **32** или из ее длинноцепочечного эфира **33**. После их перенесения на твердую подложку проводят термическую ($\sim 300^\circ\text{C}$) или химическую (смесью уксусного ангидрида и пиридина) имидизацию. Наиболее полно изучены ПЛБ из поли[N,N'-бис(феноксифенил)пиромеллитимида] (**34**).^{279–284}

Соль **32** образует на поверхности воды стабильные монослои жидко-расширенного типа. Предельная площадь монослоя ($138 \text{ Å}^2/\text{остаток}$) хорошо согласуется с площадью, рассчитанной из модели,²⁷⁹ а толщина одного слоя, найденная эллипсометрически для 50-слойной ПЛБ, составляет 16.5 Å (см.²⁸⁵). О количественном перенесении полиамидокислоты на твердую подложку (ПЛБ Z-типа) свидетельствует величина степени переноса, равная 1, а также линейность зависимостей оптического поглощения и обратной величины емкости от толщины ПЛБ. По данным ИК-спектроскопии 200-слойных ПЛБ, процесс химической имидизации осуществляется практически полностью и алифатические продукты удаляются из пленки. После этого толщина одного монослоя полиимида составляет 4 Å (см.²⁷⁹).

Процесс имидизации зависит от типа аммонийной компоненты соли, от растворителя, в котором проводится имидизация, от подложки, на которой она осуществляется. С помощью пьезокварцевых микровесов показано, что ПЛБ Y-типа более высокого качества формируется при использовании N,N-диметилгексадециламина вместо N-октадецилпирролидина. Начальная скорость имидизации, проводимой с использованием уксусного ангидрида и пиридина, выше в гексане, чем в бензоле, но конверсия в последнем более полная.²⁸⁶

Существенное влияние на организацию молекул в ПЛБ оказывают строение и конформация основной цепи, число гидрофобных боковых цепей и способ их присоединения к основной цепи. В частности, наличие только одной углеводородной цепи в звене не позволяет получить упорядоченную ПЛБ из полиимида, а две гидрофобные цепи, присоединенные к разным частям полимерного звена, настолько увеличивают способность к упорядочению полимера, что слоевая структура полиимида сохраняется и при нанесении соли полиамидокислоты поливом из раствора.²⁸⁷ Влияние химической структуры и гибкости основной цепи полиимида на свойства ПЛБ изучено также в работе²⁸⁸. Пленки Ленгмюра–Блоджетт из полиимида **34**, имеющего конфигурацию зигзага, а также из жесткого линейного полиимида, содержащего вместо оксиданилиновой группировки фенилендиаминную, изучены методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).^{281–283, 289} С помощью СТМ удалось идентифицировать отдельные полимерные цепи и их фрагменты. Для обоих полиимидов ПЛБ имеют упорядоченную структуру. Рассчитанные с помощью СТМ геометрические параметры структуры пленок на поверхности высокоориентированного пиролитического графита согласуются с данными об ориентации молекул и их фрагментов, полученными методами молекулярной динамики²⁸⁹ и EXAFS-спектроскопии.²⁸³

Интересные данные о влиянии природы подложки и толщины ПЛБ на степень имидизации приведены в работе²⁹⁰. Авторами установлено, что первый монослой октадециламиниевой соли полиамидокислоты химически взаимодействует с поверхностью кремния и его молекулы не участвуют в процессе имидизации. По данным рентгено-электронной спектроскопии в более толстых, трех- и пяти-слойных ПЛБ конверсия достаточно высокая, хотя вплоть до 300°C (отжиг 15 мин в вакууме) в пленке еще остаются алкильные цепи. Ингибирование имидизации в тонких плен-

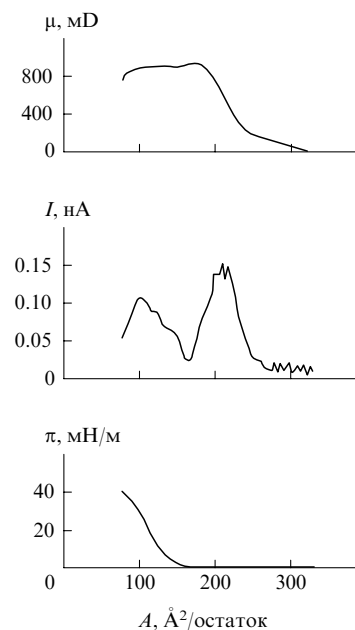


Рис. 52. Зависимости дипольного момента (μ), тока смещения (I) и поверхностного давления (π) от площади монослоя алкиламмонийной соли полиамидокислоты на поверхности воды²⁹¹

ках полиамидокислоты, полученных из раствора на поверхностях никеля и хрома, объясняется интенсивными адгезионными взаимодействиями карбоксильных групп с поверхностью. Поверхность SiO_2 не препятствует реакции имидизации.²⁷⁸

Беспорядочная ориентация алкиламмонийных углеводородных цепей соли полиамидокислоты в ПЛБ, а также удержание этих цепей в пленке при высоких температурах отжига²⁹⁰ тесно связаны с вопросом о дефектности пленок полиимидов, возникающей в результате удаления исходных углеводородных компонентов. Эти вопросы являются ключевыми в получении качественных ПЛБ из полиимидов и требуют дальнейшего исследования.

Изменение ориентации углеводородных цепей в монослое диметилгексадециламиниевой соли полиамидокислоты изучено²⁹¹ с помощью метода, основанного на измерении тока смещения, генерируемого при сжатии монослоя.^{292, 293} На рис. 52 представлены зависимости поверхностного давления, тока смещения и рассчитанного²⁹⁴ с его помощью дипольного момента от площади монослоя соли полиамидокислоты. На зависимости $I-A$ можно идентифицировать два пика: один — в области нулевых значений поверхностного давления, другой — в области роста π . С ростом первого пика I увеличивается дипольный момент. Оба пика тока смещения объясняются конденсацией молекул полимера в монослое.

С помощью измерений тока смещения может быть зафиксировано фотоиндуцированное молекулярное «переключение» в монослоях соли полиамидокислоты, содержащей вместо феноксифенильной азобензольную группировку.^{295–297} По данным молекулярной спектроскопии было установлено, что при облучении монослоя УФ-светом ($\lambda_1 = 380 \text{ нм}$) наблюдается *транс*–*цис*-изомеризация азобензольной группы, а при последующем облучении видимым светом ($\lambda_2 = 450 \text{ нм}$) реализуется обратный *цис*–*транс*-переход. На рис. 53 приведена зависимость тока смещения и генерированного заряда от времени для монослоя на поверхности воды. Можно видеть, что фотоизомеризация вызывает резкое изменение тока смещения. Отсутствие тока смещения при облучении монослоя только видимым светом свидетельствует о том, что генерация тока обусловлена именно

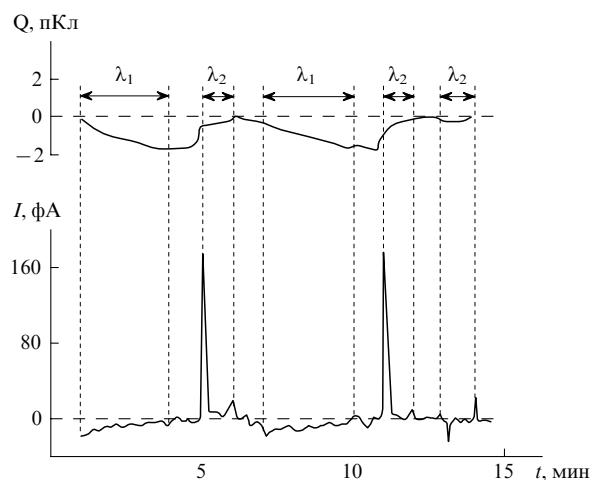


Рис. 53. Временные зависимости тока смещения (I) и заряда (Q) для монослоя алкиламмонийной соли полиаминокислоты, содержащей азобензольные группировки, на поверхности воды.²⁹⁵ Обозначены отрезки времени, в которые образец облучали светом с длиной волны 380 (λ_1) и 450 нм (λ_2)

транс-цис-изомеризацией. Аналогичным образом ведут себя однослойные ПЛБ из этой же соли полиаминокислоты, нанесенной на электрод из смешанного оксида индия и олова.²⁹⁸ Очевидно, что эти результаты имеют перспективу практического использования в молекулярной электронике.

Конструкция трехслойного фотодиода, каждый слой которого представляет собой ПЛБ из полиимида, предложена в работе²⁹⁹. Донорный слой (D) состоит из полиимида, содержащего трифениламинные группы. Слой сенситизатора (S) включает тетрафенилпорфириновые группы. В качестве акцепторного слоя (A) использована ПЛБ из полиимида 34. Формировали два типа фотодиодов, отличающихся положением слоев относительно полупрозрачного золотого электрода (E): $E/D/S/A$ и $E/A/S/D$. Принцип работы таких фотодиодов состоит в следующем: при облучении светом возбужденные электроны переносятся от слоя сенситизатора S к слою акцептора A ; дефицит электронов в S -слое восполняется из донорного D -слоя. Пленки Ленгмюра–Блоджетт Z -типа каждого слоя формировали в соответствии с описанной выше процедурой, т.е. из монослоев солей полиаминокислоты с последующей химической имидизацией. Число монослоев в каждой ПЛБ меняли от 0 до 12. Установлено, что при облучении монохроматическим светом с длиной волны 430 нм в первом типе фотодиода генерируется катодный ток, а во втором — анодный. С ростом числа монослоев каждой ПЛБ ток возрастает, однако для D -слоя ток достигает насыщения, а для S - и A -слоев проходит через максимум. На основании этих данных, а также значительных квантовых выходов сделано заключение о высокой дырочной подвижности D -слоя и низкой электронной подвижности S - и A -слоев.

Пленки Ленгмюра–Блоджетт из соли полиаминокислоты на основе пиромеллитового диангида и бис(4-аминофенил)тетраметилдисилана могут быть использованы в качестве позитивных резистов.³⁰⁰ При этом качество ПЛБ существенно зависит от типа алкамина, используемого для получения соли полиаминокислоты. Из четырех выбранных для этой цели алкамина только с N -эйкозилпирролидином удалось сформировать качественную ПЛБ Y -типа, содержащую 101 монослой. С помощью трех других алкамина (N,N -диметилдодециламина, N -октадецилпирролидина и N -октадецилморфолина) удается получить ПЛБ, толщина которых не превышает 10 монослоев. После химической или термической имидизации ПЛБ облучали УФ-светом через фотомаску и затем обрабатывали в смеси

органических растворителей. Облученные участки ПЛБ полностью удалялись, тогда как на закрытых участках ПЛБ полиимид не набухал и не растворялся. Применение такой ПЛБ в качестве позитивного резиста позволяет получать литографическую картину с разрешением 0.25 мкм.

Для фотолитографических целей использован³⁰¹ также эфир полиаминокислоты 33. 31-Слойную ПЛБ из смешанных (1:1) монослоев 33 и стеарилового спирта формировали на гидрофилизированной поверхности кремния. Изображение создавалось путем облучения ПЛБ УФ-светом (254 нм) через шаблон с последующей обработкой в 2%-ном растворе КОН. Чувствительность, контраст и разрешение данного позитивного резиста составили 3.5 Дж/см², 5.5 и 0.4 мкм соответственно. Особенностью этого резиста является низкая скорость травления в плазме CF_4/O_2 и высокая термостойкость (400°C). Скорости травления ПЛБ и кремниевой подложки составляли 1 и 350 нм/мин. Высокое сопротивление травлению эфира полиаминокислоты объясняется наличием ароматических групп в полимере и совершенством структуры ПЛБ. К сожалению, авторы работы³⁰¹ не рассматривают влияние стеарилового спирта, который может вымываться из ПЛБ при обработке в жидкости и десорбироваться при термообработке. В результате этого должна расти дефектность и нарушаться структура ПЛБ.

Известно, что ПЛБ из полиимидов используются в качестве ориентирующих слоев в жидкокристаллических ячейках.^{302, 303} В этом случае жидкие кристаллы ориентируются параллельно направлению переноса монослоев с поверхности воды на опорные поверхности ячеек; натирания пленки при этом не требуется.

Сочетание проводящих и ориентирующих свойств реализовано недавно на пиролизованных полиимидных ПЛБ на основе дифенилдиангида и оксидианилина.^{304, 305} Пиролиз 31-слойной ПЛБ Y -типа проводили в атмосфере азота в течение 60 мин. На рис. 54 представлена зависимость проводимости полученных образцов от температуры проведения пиролиза. Наиболее резкий рост проводимости наблюдается для образцов, полученных в области температур до 800°C. При 1000°C проводимость ПЛБ достигает 120 См/см. Ориентирующие свойства полученных пленок определяли в жидкокристаллической ячейке, располагая опорные поверхности таким образом, что направления переноса монослоев на них составляли угол 90° («твист»-структура). Ячейку заполняли нематическим жидким кристаллом и анализировали оптические и электрооптические свойства системы с помощью поляризационного микроскопа. На рис. 55 представлены зависимости пропускания от угла между анализатором и поляризатором для закрученной нематической структуры в жидкокристаллических ячейках с опорными поверхностями в виде необработанных кварцевых пластинок, натертой полиимидной пленки и пиролизованной ПЛБ из полиимида. Можно видеть, что пиролизованная и натертая пленки полиимида имеют близкие ориентационные свой-

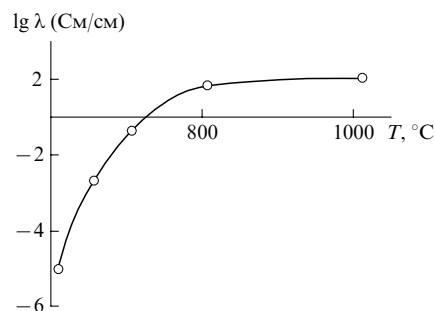


Рис. 54. Зависимость проводимости образцов ПЛБ из пиролизованного полиимида от температуры проведения пиролиза³⁰⁵

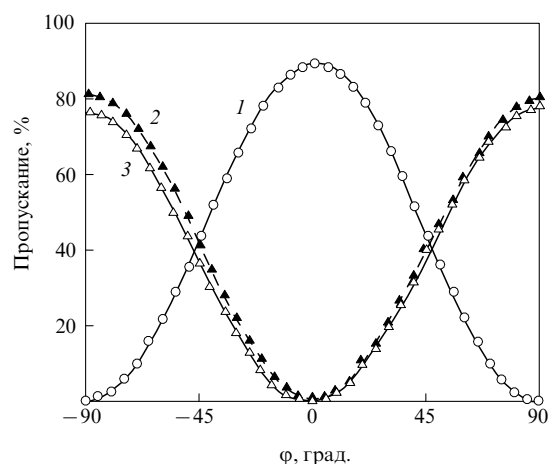


Рис. 55. Зависимости пропускания от угла между анализатором и поляризатором (ϕ) для закрученной нематической структуры в жидкокристаллических ячейках с опорными поверхностями в виде необработанных кварцевых пластинок (1), натертой полиимидной пленки (2) и пиролизованной ПЛБ из полиимида (3)³⁰⁴

ства. Однако механизм ориентирующего действия пиролизованной ПЛБ пока остается неясным, так как по данным поляризационной оптической спектроскопии пленка не имеет плоскостной анизотропии.³⁰⁴

Электрооптические свойства двух жидкокристаллических ячеек с опорными поверхностями из пиролизованной ПЛБ и натертой полиимидной пленки представлены на рис. 56. Обе ячейки имеют близкие характеристики. Времена отклика на включение и выключение переменного напряжения составляют соответственно 200 и 200 мс для пиролизованной полиимидной ПЛБ и 100 и 200 мс для натертой пленки. Следовательно, пиролизованные ПЛБ из полиимидов могут использоваться в качестве более эффективных ориентирующих слоев и прозрачных электродов в жидкокристаллических ячейках, а также в ячейках ферроэлектрических жидких кристаллов.^{304, 306}

Таким образом, на примере полиимидов продемонстрирована возможность получения ПЛБ из нерастворимых полимеров. При этом, в отличие от ПЛБ из нерастворимых полимеров, получаемых путем полимеризации на твердой подложке монослоев мономеров и олигомеров, в данном случае полимер сохраняет степень полимеризации преполимера — соли или эфира полиамидокислоты. Процесс имиди-

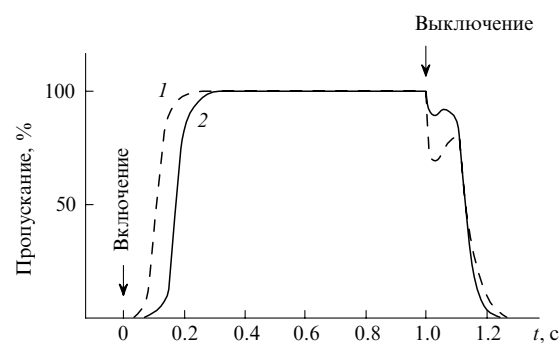


Рис. 56. Электрооптические свойства закрученной нематической структуры в жидкокристаллических ячейках с опорными поверхностями из натертой полиимидной пленки (1) и пиролизованной ПЛБ из полиимида (2)³⁰⁴

зации, организация и качество получаемой ПЛБ зависят от типа аминной компоненты поликислоты, от растворителя, в котором проводится химическая имидизация, от природы твердой подложки.

С помощью ПЛБ из полиимидов, содержащих азобензольную группировку может быть реализован эффект фотопереключения, основанный на *транс-цис*-изомеризации хромофорного фрагмента основной цепи. Полиимидные ПЛБ имеют также перспективы применения в качестве позитивных фоторезистов, фотодиодов, ориентирующих слоев жидкокристаллических ячеек.

ХIII. Заключение

На основании проведенного анализа поведения монослоев и ПЛБ из полимеров можно сделать общие заключения о современном состоянии этой области исследований и тенденциях ее развития.

Среди теоретических аспектов наиболее актуальными являются вопросы двумерного состояния макромолекул, фазовых и структурных переходов в системах с пониженной размерностью. К сожалению, следует признать, что заметный прогресс в изучении этих фундаментальных вопросов двумерного состояния макромолекул отсутствует. Более успешно развиваются экспериментальные исследования монослоев гомополимеров, сополимеров и смешанных монослоев полимеров и низкомолекулярных соединений. Они посвящены изучению упаковки макромолекул на поверхности жидкости и влияния размера и ориентации боковых групп на состояния монослоев, выяснению структурного соответствия компонентов смешанных монослоев, определению стабильности мономолекулярных пленок. Однако, если раньше эти традиционные для монослоев исследования носили самостоятельный характер и были достаточно подробными, то в последние годы в большинстве случаев они играют вспомогательную роль и сводятся к определению изотерм сжатия, как необходимого этапа в получении ПЛБ. По результатам этих исследований конкретные выводы для каждого рассмотренного типа полимеров были приведены в соответствующих разделах обзора. Там же содержатся сведения и о перспективах практического использования ПЛБ из полимеров. В основе применения ПЛБ из полимеров, также как и в случае ПЛБ из низкомолекулярных соединений, лежит возможность сборки многослойных планарных структур с управляемыми толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях. Наряду с самостоятельной ролью функционализированных полимерных ПЛБ в молекулярных устройствах, они могут быть использованы в качестве матриц для иммобилизации низкомолекулярных соединений (необязательно дифильных), несущих заданную физическую функцию.

Для реализации этих возможностей необходимо проведение широких исследований монослоев и ПЛБ из полимеров, среди которых наиболее актуальными являются следующие: определение вязкоупругих и релаксационных свойств монослоев полимеров, установление критериев получения ПЛБ заданного типа, изучение структурно-химических корреляций организации монослоев на жидких и твердых поверхностях.

В заключение отметим, что исследования монослоев и ПЛБ не ограничиваются объектами, рассмотренными в настоящем обзоре. Среди других полимеров, свойства монослоев и ПЛБ которых автор предполагает рассмотреть в последующих публикациях, будут проводящие высокомолекулярные соединения, водорастворимые ионогенные и некоторые другие функционализированные полимеры.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93–03–5659).

Литература

1. J.-M. Lehn. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 89 (1988)
2. R. Maoz, J. Sagiv. *J. Colloid Interface Sci.*, **100**, 465 (1984)
3. J. Gun, J. Sagiv. *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 457 (1986)
4. D. L. Allara, R. G. Nuzzo. *Langmuir*, **1**, 45 (1985)
5. D. L. Allara, S. V. Atre, C. A. Elliger, R. G. Snyder. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1852 (1991)
6. R. G. Nuzzo, D. L. Allara, F. A. Fusco. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2358 (1987)
7. E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, M. D. Porter. *Langmuir*, **4**, 365 (1988)
8. C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 321 (1989)
9. M. A. Bryant, J. E. Pemberton. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3629 (1991)
10. P. Laibinis, G. M. Whitesides, A. N. Parikh, V. T. Tao, D. L. Allara, R. G. Nuzzo. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7152 (1991)
11. D. M. Collard, M. A. Fox. *Langmuir*, **7**, 1192 (1991)
12. P. E. Laibinis, J. J. Hickman, M. S. Wrighton, G. M. Whitesides. *Science*, **245**, 845 (1989)
13. M. H. Möhwald. *Angew. Chem.*, **100**, 750 (1988)
14. М. Г. Мнелян. *Физика машинной памяти*. Высш. шк., Москва, 1990
15. J. F. Nagle, D. A. Pink. *Can. J. Biochem. Cell. Biol.*, **62**, 760 (1984)
16. J. F. Nagle. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **31**, 157 (1980)
17. В. В. Арсланов. *Успехи химии*, **60**, 1155 (1991)
18. H. Devaux. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **201**, 109 (1935)
19. J. R. Katz, P. J. P. Samwel. *Annalen*, **472**, 241; **474**, 296 (1929)
20. N. K. Adam. *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 90 (1933)
21. S. E. Sheppard, R. L. Keeman. *Nature*, **121**, 938 (1928)
22. J. R. Katz, P. J. P. Samwel. *Naturwissenschaften*, **16**, 592 (1928)
23. S. A. Moss. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 41 (1934)
24. W. D. Harkins, E. F. Carman, H. F. Ries. *J. Chem. Phys.*, **3**, 692 (1935)
25. D. J. Crisp. *J. Colloid. Sci.*, **1**, 49, 161 (1946)
26. D. J. Crisp. *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*. Pergamon Press, London, 1958
27. H. C. Saraswat, A. Kalyanasundaram. *J. Polym. Sci.*, **7**, 325 (1951)
28. Y. S. Obeng, A. J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 279 (1991)
29. T. Nakamura, H. Tachibana, M. Yumura, M. Matsumoto, R. Azumi, M. Tanaka, Y. Kawabata. *Langmuir*, **8**, 4 (1992)
30. G. L. Gaines, jr. *Langmuir*, **7**, 834 (1991)
31. A. Pokels. *Nature*, **46**, 418 (1892); **48**, 152 (1893)
32. В. А. Огарев, В. В. Арсланов, А. А. Трапезников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **9**, 1960 (1972)
33. J. Parker, J. L. Shereshfsky. *J. Phys. Chem.*, **58**, 850 (1954)
34. P. G. De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, New York, 1979
35. T. M. Birshtein, O. V. Borisov, A. A. Mercurieva, E. B. Zhulina. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **85**, 38 (1991)
36. R. Aveyard, B. P. Binks, N. Carr, A. W. Cross. *Thin Solid Films*, **188**, 361 (1990)
37. R. D. Smith, J. C. Berg. *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 273 (1980)
38. B. A. Pethica. *Thin Solid Films*, **152**, 3 (1987)
39. W. Retting, F. Kuschel. *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 169 (1990)
40. M. Iwahashi, N. Maehara, Y. Kaneko, S. R. Middleton, N. R. Pallas, B. A. Pethica. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **81**, 973 (1985)
41. W. D. Harkins. *The Physical Chemistry of the Surface Films*, Reinhold, New York, 1952
42. Н. К. Адам. *Физика и химия поверхностей*, Гостехиздат, Москва; Ленинград, 1947
43. G. L. Gaines, jr. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface*, Interscience Publ., New York; London; Sydney, 1966
44. Y. M. Hifeda, G. W. Rayfield. *J. Colloid Interface Sci.*, **104**, 209 (1985)
45. N. R. Pallas, B. A. Pethica. *Langmuir*, **1**, 509 (1985)
46. S. R. Middleton, M. Iwanishi, N. R. Pallas, B. A. Pethica. *Proc. R. Soc. London, A. Math. Phys. Sci.*, **396**, 143 (1984)
47. N. R. Pallas, B. A. Pethica. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **83**, 585 (1987)
48. Y. F. Hifeda, G. W. Rayfield. *Langmuir*, **8**, 197 (1992)
49. O. Albrecht. *Thin Solid Films*, **178**, 93 (1989)
50. А. А. Трапезников. *Журн. физ. химии*, **20**, 61 (1946)
51. А. А. Трапезников. Дисс. ... д-ра хим. наук, ИФХ АН СССР, Москва, 1955
52. В. В. Арсланов. Дисс. ... канд. хим. наук, ИФХ АН СССР, Москва, 1973
53. H. Huehnerfuss. *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 84 (1985)
54. K. Helperin, J. B. Ketterson, P. Dutta. *Langmuir*, **5**, 161 (1989)
55. A. G. Bois. *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 124 (1985)
56. T. Kato. *Langmuir*, **6**, 870 (1990)
57. K. C. O'Brien, J. B. Lando. *Langmuir*, **107**, 84 (1985)
58. E. J. McNally, G. Zografi. *J. Colloid Interface Sci.*, **138**, 61 (1990)
59. H. W. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman. *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1401 (1947)
60. M. J. Newing. *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 755 (1950)
61. А. А. Трапезников, Т. Н. Зацепина, Т. А. Грачева, Р. Н. Щербакова, В. А. Огарев. *Докл. АН СССР*, **160**, 174 (1965)
62. J. E. Sutherland, M. L. Miller. *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 181 (1970)
63. А. Е. Файнерман, Ю. С. Липатов, В. К. Майструк. *Докл. АН СССР*, **178**, 1129 (1968)
64. J. Guastalla. *C. R. Acad. Sci.*, **208**, 1078 (1939)
65. В. А. Огарев. Дисс. ... канд. хим. наук, ИФХ АН СССР, Москва, 1963
66. K. Ariga, Y. Okahata. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5618 (1989)
67. A. M. Bibo, C. M. Knobler, I. R. Peterson. *J. Phys. Chem.*, **95**, 5591 (1991)
68. C. M. Knobler. *J. Phys. Condens. Mater.*, **3**, 17 (1991)
69. M. Engel, H. J. Merle, I. R. Peterson, H. Riegler, R. Steitz. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 1514 (1991)
70. D. Dervichian. *J. Chem. Phys.*, **7**, 931 (1939)
71. S. Stållberg-Stenhagen, E. Stenhagen. *Nature*, **156**, 239 (1945)
72. M. Lundquist. *Chem. Ber.*, **1**, 5 (1971)
73. B. Lin, M. C. Shin, T. M. Bohanon, G. E. Ice, P. Dutta. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 191 (1990)
74. P. Le Barny. *Thin Solid Films*, **152**, 99 (1987)
75. S. W. J. Kuan, C. W. Frank, C. C. Fu, D. R. Allee, P. Maccagno, R. F. W. Pease. *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 2274 (1988)
76. N. Beredjick, H. E. Rice, jr. *J. Polym. Sci.*, **62**, 64 (1962)
77. M. J. Schick. *J. Polym. Sci.*, **25**, 465 (1957)
78. N. Beredjick, R. A. Ahlbeck, T. K. Kwei, H. E. Rice. *J. Polym. Sci.*, **46**, 268 (1960)
79. S. Wu, J. R. Huntsberger. *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 138 (1969)
80. A. Labbauf, J. R. Zack. *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 569 (1971)
81. G. Gabrielli, M. Puggelli, R. Faccioli. *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 63 (1972)
82. A. Blumstein, H. E. Ries. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **3**, 927 (1965)
83. M. Puggelli, G. Gabrielli. *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 879 (1985)
84. E. Bringuier, R. Vilanova, Y. Gallot, J. Selb, F. Rondelez. *J. Colloid Interface Sci.*, **104**, 95 (1985)
85. H. Hotta. *J. Colloid. Sci.*, **9**, 504 (1954)
86. T. Nakahara, K. Motomura, R. Matuura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 495 (1967)
87. S. J. Mumby, J. D. Swalen, J. F. Rabolt. *Macromolecules*, **19**, 1054 (1986)
88. T. Arndt, C. Bubeck, A. J. Schouten, G. Wegner. *Microchim. Acta*, **7** (1988)
89. J. F. Rabolt. *J. Chim. Phys.*, **85**, 1027 (1988)
90. C. J. Drummond, P. Elliott, D. N. Furlong, G. T. Barnes. *Thin Solid Films*, **210/211**, 69 (1992)
91. S. Yoshikawa, M. Ueno, K. Meguro. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3136 (1978)
92. D. Naegel, H. Ringsdorf. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2821 (1977)
93. M. Ueno, S. Yoshikawa, K. Meguro. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 334 (1979)
94. N. Beredjick, W. J. Burlant. *J. Polym. Sci.*, **8**, 2807 (1970)
95. G. Gabrielli, M. Puggelli, P. Baglioni. *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 485 (1982)
96. M. Puggelli, G. Gabrielli. *Colloid Polym. Sci.*, **261**, 166 (1983)
97. M. Hatada, M. Nishii, K. Hirota. *J. Colloid Interface Sci.*, **45**, 502 (1973)
98. T. Nakahara, K. Motomura, R. Matuura. *J. Polym. Sci., Part A-2*, **4**, 649 (1966)
99. C. S. Winter, R. H. Tredgold, A. J. Vickers, E. Khoshdel, P. Hodge. *Thin Solid Films*, **134**, 49 (1985)
100. M. Avrami. *J. Chem. Phys.*, **8**, 221 (1940)

101. G.Caminati, G.Gabrielli, M.Puggelli, E.Ferroni. *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 775 (1988)
102. G.Caminati, G.Gabrielli, M.Puggelli, E.Ferroni. *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 237 (1989)
103. K.Naito. *J. Colloid Interface Sci.*, **131**, 218 (1989)
104. H.Matsuda, H.Kawada, K.Takimoto, Y.Morikawa, K.Eguchi, T.Nakagiri. *Thin Solid Films*, **178**, 505 (1989)
105. S.Okada, H.Nakanishi, H.Matsuda, M.Kato, T.Abe, H.Ito. *Thin Solid Films*, **178**, 313 (1989)
106. R.Elbert, A.Laschewsky, H.Ringsdorf. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4134 (1985)
107. A.Laschewsky, H.Ringsdorf, J.Schneider. *Angew. Makromol. Chem.*, **145/146**, 1 (1986)
108. S.Hironaka, K.Meguro. *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 367 (1971)
109. В.А.Каргин, Ю.М.Малинский, С.С.Медведев. *Докл. АН СССР*, **96**, 307 (1954)
110. S.Yoshikawa, M.Ueno, K.Meguro. *Colloid Polym. Sci.*, **256**, 422 (1978)
111. S.Yoshikawa, M.Ueno, K.Meguro. *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 334 (1979)
112. S.Yoshikawa, M.Ueno, K.Meguro. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2491 (1979)
113. H.Kumehara, T.Kasuga, T.Watanabe, S.Miyata. *Thin Solid Films*, **178**, 182 (1989)
114. R.Vilanove, F.Rondelez. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1502 (1980)
115. M.B.Biddle, J.B.Lando, H.Ringsdorf, G.Schmidt, J.Schneider. *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 806 (1988)
116. H.Ringsdorf, G.Schmidt, J.Schneider. *Thin Solid Films*, **152**, 207 (1987)
117. H.Ringsdorf, B.Schlarb, J.Schneider. *Polym. Prepr.*, **27**, 127 (1986)
118. P.Stroeve, G.J.R.Spooner, P.J.Bruinsma, L.B.Coleman, C.H.Erdelen, H.Ringsdorf. *ACS Symp. Ser.*, **447**, 177 (1991)
119. P.J.Bruinsma, C.Sturesson, G.J.R.Spooner, L.B.Coleman, P.Stroeve. *Polym. Prepr.*, **32**, 242 (1991)
120. P.J.Bruinsma, G.J.R.Spooner, L.B.Coleman, R.Koren, C.Sturesson, P.Stroeve. *Thin Solid Films*, **210/211**, 440 (1992)
121. L.B.Coleman, T.G.Fiske, P.Stroeve, M.A.N.Coelho, S.Dong, H.Ringsdorf, J.Schneider. *Thin Solid Films*, **178**, 227 (1989)
122. P.Stroeve, M.A.N.Coelho, S.Dong, P.Lam, L.B.Coleman, T.G.Fiske, H.Ringsdorf, J.Schneider. *Thin Solid Films*, **180**, 241 (1989)
123. K.Kurihara, T.Kunitake, N.Higashi, M.Niwa. *Thin Solid Films*, **210/211**, 681 (1992)
124. J.N.Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1985
125. J.N.Israelachvili. *Surf. Sci. Rep.*, **14**, 109 (1992)
126. R.M.Pashley, P.M.McGuiggan, B.W.Ninham, J.Brady, D.F.Evans. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1637 (1986)
127. P.Kekicheff, H.K.Chistenson, B.W.Ninham. *Colloid Surf.*, **40**, 31 (1989)
128. K.Kurihara, S.Kato, T.Kunitake. *Chem. Lett.*, 1555 (1990)
129. H.Hsiung, J.Rodriguez-Parada, R.Bekerbauer. *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 88 (1991)
130. B.K.Mandal, T.Takahashi, M.Maeda, S.Kumar, A.Blumstein, S.K.Tripathy. *Makromol. Chem.*, **192**, 1009 (1991)
131. T.Takahashi, Y.M.Chen, A.K.Rahaman, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Thin Solid Films*, **210/211**, 202 (1992)
132. P.Tao, L.Xu, G.Chen, X.Yang, G.Wang, J.Zheng, Z.Zhang, W.Wang. *Thin Solid Films*, **179**, 381 (1989)
133. W.Hickel, G.Appel, D.Lupo, W.Prass, U.Scheunemann. *Thin Solid Films*, **210/211**, 182 (1992)
134. W.Meisel, P.Tippmann-Krayer, H.Möhwald, P.Gütlich, J.Fresenius. *Anal. Chem.*, **341**, 289 (1991)
135. K.Kobayashi, K.Takaoka, S.Ochiai. *Thin Solid Films*, **178**, 453 (1989)
136. P.Tippmann-Krayer, H.Möhwald. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5220 (1992)
137. B.Hagenhoff, A.Benninghoven, H.-U.Siegmund, D.Holtkamp. *Thin Solid Films*, **210/211**, 601 (1992)
138. B.Hagenhoff, M.Deimel, A.Benninghoven, H.-U.Siegmund, D.Holtkamp. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **25**, 818 (1992)
139. M.Shimomura, K.Song, J.F.Rabolt. *Langmuir*, **8**, 887 (1992)
140. G.Gabrielli, M.Puggelli, R.Faccioli. *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 213 (1971)
141. G.Gabrielli, M.Puggelli, E.Ferroni. *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 145 (1974)
142. F.C.Goodrich. In *Proceedings of 2nd Int. Congr. Surface Activity. V.1*, London, 1957. P.85
143. S.J.Singer. *J. Chem. Phys.*, **16**, 872 (1948)
144. H.L.Frisch, R.Simha. *J. Chem. Phys.*, **27**, 702 (1957)
145. G.Gabrielli, M.Puggelli, E.Ferroni. *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 242; **33**, 133 (1970)
146. J.T.Davies, E.K.Rideal. *Interfacial Phenomena*. Academic Press, New York, 1963
147. P.Joos. *Kolloid. Z.*, **238**, 499 (1970)
148. G.Gabrielli, M.Puggelli, P.Baglioni. *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 490 (1982)
149. M.L.Huggins. *Kolloid. Z.*, **251**, 449 (1973)
150. G.Gabrielli, G.G.T.Guarini. *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 185 (1978)
151. M.Puggelli, G.Gabrielli. *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 885 (1985)
152. G.Gabrielli, A.Maddi. *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 19 (1978)
153. G.Gabrielli, P.Baglioni, A.Fabbrini. *Colloid Surf.*, **3**, 147 (1981)
154. E.G.Cocbain, K.J.Day, A.J.McMullen. In *Proceedings of 2nd Int. Congr. Surface Activity. V.1*, London, 1957. P.56
155. T.Isemura, H.Hotta, T.Miwa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **26**, 380 (1953)
156. G.Gabrielli, M.Puggelli. *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 460 (1971)
157. H.E.Ries, D.C.Walker. *J. Colloid Sci.*, **16**, 361 (1961)
158. J.Llopis, D.V.Rebollo. *J. Colloid Sci.*, **11**, 543 (1956)
159. G.Gabrielli, M.Puggelli. *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 503 (1971)
160. F.H.Müller. *Z. Electrochem.*, **59**, 312 (1955)
161. D.J.Crisp. *Research Suppl. Surf. Chem. (London)*, **17**, 23 (1947)
162. J.Heller, D.J.Lyman. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1**, 317 (1963)
163. H.E.Ries, jr, R.A.Ahlbeck, J.Gabor. *J. Colloid Sci.*, **14**, 354 (1959)
164. G.C.Benson, R.L.McIntosh. *J. Colloid Sci.*, **3**, 323 (1948)
165. F.M.Fowkes, M.J.Schick, A.Bondi. *J. Colloid Sci.*, **15**, 531 (1960)
166. J.Gottlieb. *J. Phys. Chem.*, **64**, 427 (1960)
167. H.Schuller. *Z. Elektrochem.*, **60**, 147 (1956)
168. K.Huff, F.H.Müller. *Kolloid Z.*, **120**, 49 (1952)
169. R.H.Tredgold. *Rep. Prog. Phys.*, **50**, 1609 (1987)
170. G.Gabrielli, P.Baglioni, E.Ferroni. *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 121 (1979)
171. M.Puggelli, G.Gabrielli. *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 420 (1977)
172. A.Labbauf. *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 865 (1966)
173. J.B.Peng, G.T.Barnes. *Langmuir*, **6**, 578 (1990)
174. S.A.Letts, T.Fort, J.B.Lando. *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 64 (1976)
175. K.Fukuda, T.Kato, S.Machida, Y.Shimizu. *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 82 (1979)
176. G.Gabrielli, C.D'Aubert. *Colloid Polym. Sci.*, **56**, 258 (1980)
177. G.Gabrielli, P.Baglioni, A.Maddi. *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 268 (1981)
178. N.Beredjick. In *Newer Methods of Polymer Characterization*. (Ed. Ke Bacon). Interscience, New York, 1964
179. M.Puggelli, G.Gabrielli. *Colloid Polym. Sci.*, **82**, 261 (1983)
180. K.Oguchi, T.Yoden, Y.Kosaka, M.Watanabe, K.Sanui, N.Ogata. *Thin Solid Films*, **161**, 305 (1988)
181. M.Watanabe, Y.Kosaka, K.Oguchi, N.Ogata. *Macromolecules*, **21**, 2997 (1988)
182. T.P.Kenigsberg, N.G.Ariko, V.E.Agabekov, N.I.Mitskevich. *Acta Chim. Hung.*, **129**, 545 (1992)
183. N.Ogata, K.Sanui, K.Oguchi, K.Sanui, T.Nakada, Y.Takahashi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2433 (1983)
184. S.Ito, H.Okubo, S.Ohmori, M.Yamamoto. *Thin Solid Films*, **179**, 445 (1989)
185. S.Ito, T.Ueno, M.Yamamoto. *Thin Solid Films*, **210/211**, 614 (1992)
186. J.P.Rabe, J.F.Rabolt, C.A.Brown, J.D.Swalen. *J. Chem. Phys.*, **84**, 4096 (1986)
187. J.P.Rabe, J.F.Rabolt, C.A.Brown, J.D.Swalen. *Thin Solid Films*, **133**, 153 (1985)
188. S.Lee, B.Hillebrands, G.I.Stegeman, L.A.Laxhuber, J.D.Swalen. *J. Chem. Phys.*, **91**, 1882 (1989)
189. C.S.Winter, R.H.Tredgold, A.J.Vickers, E.Khosdel, P.Honge. *Thin Solid Films*, **134**, 49 (1985)
190. R.H.Tredgold, A.J.Vickers, P.Hodge, A.Hoorfar, E.Khosdel. *J. Phys. D.*, **18**, 1139 (1985)
191. B.P.Binks, P.D.I.Fletcher, A.Price, P.Hodge. *Thin Solid Films*, **207**, 273 (1992)
192. R.H.Tredgold, C.S.Winter. *J. Phys. D.*, **15**, 155 (1982)
193. R.H.Tredgold, C.S.Winter. *Thin Solid Films*, **99**, 81 (1983)

194. M.R.Buhaenko, J.W.Goodwin, R.M.Richardson. *Thin Solid Films*, **159**, 171 (1988)
195. L.Ter-Minassian-Saraga, S.J.Abitboul. *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 32, 42 (1974)
196. M.Niwa, E.Matsuyoshi, N.Higashi. *Langmuir*, **5**, 1256 (1989)
197. P.De Keyser, P.Joos. *J. Phys. Chem.*, **88**, 274 (1984)
198. E.S.Nikomarov. *Langmuir*, **6**, 410 (1990)
199. H.E.Ries, jr, H.Swift. *Langmuir*, **3**, 853 (1987)
200. A.W.Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley, New York, 1982
201. B.M.Abraham, J.B.Ketterson. *Langmuir*, **1**, 461 (1985)
202. P.Ekwall, R.Ekholm, A.Norman. *Acta Chem. Scand.*, **11**, 703 (1957)
203. H.Sobotka, M.Demeny, M.Arnaki. *J. Colloid Interface Sci.*, **14**, 281 (1959)
204. В.Н.Измайлова, Г.П.Ямпольская, Б.Д.Сумм. *Поверхностные явления в белковых системах*. Химия, Москва, 1988
205. Г.П.Ямпольская, П.В.Нусс, Г.Ц.Разникова, В.Н.Измайлова. В кн. *Успехи коллоидной химии*. Химия, Ленинград, 1991. С.292
206. K.S.Birdi. *Lipids and Biopolymers in Monolayers at Liquid Interfaces*. Plenum, New York, 1989
207. S.J.Singer, G.L.Nicolson. *Science*, **175**, 720 (1972)
208. V.Erokhin, L.A.Feigin. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **85**, 47 (1991)
209. T.Isemura, K.Hamaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **25**, 40 (1952)
210. B.R.Malcolm. *Proc. R. Soc. London, A. Math. Phys. Sci.*, **305**, 363 (1968)
211. B.R.Malcolm. *Prog. Surf. Membr. Sci.*, **7**, 183 (1973)
212. G.I.Loeb, R.E.Baier. *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 38 (1968)
213. B.R.Malcolm. *Polymer*, **7**, 595 (1966)
214. D.W.Goupil, F.C.Goodrich. *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 142 (1977)
215. B.R.Malcolm. *Thin Solid Films*, **134**, 201 (1985)
216. B.R.Malcolm. *J. Colloid Interface Sci.*, **104**, 520 (1985)
217. G.Gabrielli, E.Ferroni, M.L.Huggins. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **58**, 201 (1975)
218. P.Baglioni, L.Dei, E.Ferroni, G.Gabrielli. *Colloid Surf.*, **60**, 399 (1991)
219. P.Baglioni, L.Dei, G.Gabrielli. *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 402 (1983)
220. B.R.Malcolm. *Thin Solid Films*, **178**, 191 (1989)
221. B.R.Malcolm. *Thin Solid Films*, **178**, 17 (1989)
222. S.Egusa, T.Nakayama, N.Gemma, A.Miura, M.Azuma. *Thin Solid Films*, **178**, 165 (1989)
223. T.Yamashita, A.Shibata, S.Yamashita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2751 (1978)
224. G.Gabrielli, P.Baglioni, E.Ferroni. *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 139 (1981)
225. G.Gabrielli, P.Baglioni. *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 221 (1981)
226. A.Albert, J.Corboda. *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 811 (1984)
227. F.Kimura, S.Uematsu, H.Sakurai, Y.Akahori, M.Nakagaki. *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 290 (1988)
228. P.Baglioni, L.Dei, E.Ferroni, G.Gabrielli. *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 109 (1986)
229. W.Hickel, G.Duda, M.Jurich, T.Kröhl, K.Rochford, G.I.Stegeman, J.D.Swalen, G.Wegner, W.Knoll. *Langmuir*, **6**, 1403 (1990)
230. H.Motschmann, R.Reiter, R.Lawall, G.Duda, M.Stamm, G.Wegner, W.Knoll. *Langmuir*, **7**, 2743 (1991)
231. K.Mathauer, A.Mathy, C.Bubeck, G.Wegner, W.Hickel, U.Scheunemann. *Thin Solid Films*, **210/211**, 449 (1992)
232. T.Takenaka, K.Harada, M.Matsumoto. *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 569 (1980)
233. F.Takeda, M.Matsumoto, T.Takenaka, Y.Fujiyoshi. *J. Colloid Interface Sci.*, **84**, 220 (1981)
234. F.Takeda, M.Matsumoto, T.Takenaka, Y.Fujiyoshi, N.Uyeda. *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 267 (1983)
235. H.W.Fox, P.W.Taylor, W.A.Zisman. *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1401 (1947)
236. W.Noll, H.Steinbach, C.Sucker. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **67**, 407 (1963)
237. W.H.Banks. *Nature*, **174**, 365 (1954)
238. A.H.Ellison, W.A.Zisman. *J. Phys. Chem.*, **60**, 416 (1956)
239. В.А.Огарев, В.В.Арсланов, А.А.Трапезников. *Коллоид. журн.*, **34**, 372 (1972)
240. В.В.Арсланов, В.А.Огарев. *Докл. АН СССР*, **196**, 1105 (1971)
241. Y.Kakihara, D.M.Himmelblau, R.S.Schechter. *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 200 (1969)
242. W.Noll. *Pure Appl. Chem.*, **13**, 101 (1966)
243. W.Noll, H.Steinbach, C.Sucker. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **34**, 123 (1971)
244. H.Steinbach, C.Sucker. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **14**, 43 (1980)
245. В.А.Огарев, В.В.Арсланов, А.А.Трапезников. В кн. *Макромолекулы на границе раздела фаз*. Наукова думка, Киев, 1971. С.155
246. G.L.Gaines. *J. Polym. Sci., Part C*, **34**, 115 (1971)
247. M.J.Owen, T.C.Kendrick. *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 46 (1968)
248. W.Noll. *Z. Elektrochem.*, **67**, 407, 295 (1963)
249. K.Motomura, R.Matsumura. *J. Colloid Interface Sci.*, **18**, 52 (1963)
250. В.А.Огарев, В.В.Арсланов, А.А.Трапезников. В кн. *Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах*. ЛГУ, Ленинград, 1972. С.79
251. M.Matsumoto, H.Yoshimura, V.S.Kulkarni, K.Nagayama. *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 1174 (1990)
252. P.Ekwall, R.Ekholm. In *Proceedings of 2nd Int. Congr. Surface Activity. V.1*. London, 1957. P.23
253. J.F.Joany, P.-G.De Gennes. *C. R. Acad. Sci., Ser. 2*, **299**, 279 (1984)
254. А.А.Вавкушевский, В.В.Арсланов, В.А.Огарев. *Коллоид. журн.*, **50**, 1180 (1988)
255. E.K.Mann, S.Henon, D.Langevin, J.Meunier. *J. Phys. France*, **2**, 1683 (1992)
256. S.Granick, D.J.Kuzmenka, S.J.Clarson, J.A.Semlyen. *Langmuir*, **5**, 144 (1989)
257. T.Richardson, G.G.Roberts, S.Holder, D.Lacey. *Thin Solid Films*, **210/211**, 299 (1992)
258. E.Orthmann, G.Wegner. *Angew. Chem.*, **98**, 1114 (1986)
259. A.A.Kalachev, T.Sauer, V.Vogel, N.A.Plate, G.Wegner. *Thin Solid Films*, **188**, 341 (1990)
260. S.Schwiegk, H.Fisher, Y.Xu, F.Kremer, G.Wegner. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **46**, 211 (1991)
261. K.Yase, K.S.Schwieg, G.Lieser, G.Wegner. *Thin Solid Films*, **213**, 130 (1992)
262. G.L.Gaines, jr. *Adv. Chem. Ser.*, **144**, 338 (1975)
263. G.L.Gaines, jr. *J. Polym. Sci., Part C*, **34**, 115 (1971)
264. А.А.Трапезников, М.А.Колобов. *Коллоид. журн.*, **44**, 277 (1982)
265. М.А.Колобов, А.А.Трапезников. *Коллоид. журн.*, **44**, 690 (1982)
266. A.Bachrach, A.Zilkha. *Eur. Polym. J.*, **5**, 493 (1969)
267. N.K.Adam. *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 108 (1933)
268. B.A.Johnson, J.Kreuter, G.Zografi. *Colloid Surf.*, **17**, 325 (1986)
269. T.Kawaguchi, H.Nakahara, K.Fukuda. *J. Colloid Interface Sci.*, **104**, 290 (1985)
270. T.Kawaguchi, H.Nakahara, K.Fukuda. *Thin Solid Films*, **133**, 29 (1985)
271. M.Hittmeier, L.S.Sandell, P.Luner. *J. Polym. Sci., Part C*, **36**, 267 (1971)
272. Y.Tsujii, T.Itoh, T.Fukuda, T.Miyamoto, S.Ito, M.Yamamoto. *Langmuir*, **8**, 936 (1992)
273. M.A.Schoondorp, E.J.Vorenkamp, A.J.Schouten. *Thin Solid Films*, **196**, 121 (1991)
274. P.Zugenmaier, H.Steinmeier. *Polymer*, **27**, 1601 (1986)
275. M.A.Schoondorp, A.J.Schouten, B.E.Hulshof, B.L.Feringa, G.T.Oostergetel. *Langmuir*, **8**, 1817 (1992)
276. M.A.Schoondorp, A.J.Schouten, B.E.Hulshof, B.L.Feringa. *Langmuir*, **8**, 1825 (1992)
277. *Polyimides — Synthesis, Characterization and Application. V.1*. (Ed. K.L.Mittal). Plenum, New York, 1982; V.2., 1984
278. F.Iacona, M.Garilli, G.Marletta, O.Puglisi, S.Pignatazo. *J. Mater. Res.*, **6**, 861 (1991)
279. M.Kakimoto, M.Suzuki, T.Konishi, Y.Imai, M.Iwamoto, T.Hino. *Chem. Lett.*, 823 (1986)
280. M.Suzuki, M.Kakimoto, T.Konishi, Y.Imai, M.Iwamoto, T.Hino. *Chem. Lett.*, 395 (1986)
281. H.Sotobayashi, T.Schilling, B.Tesche. *Langmuir*, **6**, 1246 (1990)
282. Th.Schedel-Niedrig, H.Sotobayashi, A.Ortega-Villamil, A.M.Bradshaw. *Surf. Sci.*, **247**, 83 (1991)
283. Th.Schedel-Niedrig, M.Keil, H.Sotobayashi, T.Schilling, B.Tesche, A.M.Bradshaw. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **3**, 23 (1991)
284. M.Sugi. In *Molecular Electronic Devices*. (Ed. F.Carter). Elsevier, Amsterdam, 1988. P.441

285. M.Kakimoto, A.Morikawa, Y.Nishikata, M.Suzuki, Y.Imai. *J. Colloid Interface Sci.*, **121**, 599 (1988)
286. Y.Nishikata, K.Kamatsu, M.Kakimoto, Y.Imai, K.Ariga, Y.Okahata. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, **10**, 1150 (1990)
287. В.П.Кухарь, Н.И.Мищенко, В.В.Цукрук, С.Ю.Петраш, Е.В.Шелудько, А.В.Толмачев, И.П.Крайнов. *Докл. АН УССР*, **3**, 119 (1991)
288. Y.Nishikata, T.Konishi, A.Morikawa, M.Kakimoto, Y.Imai. *Polymer J.*, **20**, 269 (1988)
289. I.Fujiwara, C.Ishimoto, J.Seto. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1148 (1991)
290. A.Killinger, C.Thümmeler, M.Grunze, W.Schrepp. *J. Adhesion*, **36**, 229 (1992)
291. M.Iwamoto, Y.Majima, A.Watanabe. *Thin Solid Films*, **210/211**, 101 (1992)
292. M.Iwamoto, Y.Majima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 721 (1988)
293. M.Iwamoto, Y.Majima. *Thin Solid Films*, **178**, 67 (1989)
294. M.Iwamoto, Y.Majima. *J. Chem. Phys.*, **94**, 5135 (1991)
295. Y.Majima, H.Naruse, M.Iwamoto. *Thin Solid Films*, **210/211**, 82 (1992)
296. Y.Majima, M.Iwamoto. *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 2228 (1991)
297. M.Iwamoto, T.Kubota. *Repts Asahi Glass Found*, **61**, 195 (1992)
298. M.Iwamoto, T.Noguchi, H.Fuwa, Y.Majima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 1020 (1991)
299. Y.Nishikata, S.Fukui, M.Kakimoto, Y.Imai, K.Nishiyama, M.Fujihira. *Thin Solid Films*, **210/211**, 296 (1992)
300. M.Iwamoto, S.Kasahara, Y.Yoneda, K.Iriyama, Y.Nishikata, M.Kakimoto, Y.Imai. *Thin Solid Films*, **210/211**, 461 (1992)
301. M.Uekita, H.Awaji, M.Murata, S.Mizunuma. *Thin Solid Films*, **205**, 109 (1991)
302. H.Ikeno, A.Oh-saki, M.Nitta, N.Ozaki, Y.Yokoyama, K.Nakaya, S.Kobayashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L475 (1988)
303. S.Baker, A.Seki, J.Seto. *Thin Solid Films*, **180**, 263 (1989)
304. T.Akatsuka, H.Tanaka, J.Toyama, T.Nakamura, M.Matsumoto, Y.Kawabata. *Chem. Lett.*, 1351 (1991)
305. T.Akatsuka, H.Tanaka, J.Toyama, T.Nakamura, M.Matsumoto, Y.Kawabata. *Thin Solid Films*, **210/211**, 458 (1992)
306. K.Nakaya, B.Y.Zhang, M.Yoshida, I.Isa, S.Sindoh, S.Kobayashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L116 (1989)

**POLYMER MONOLAYERS AND LANGMUIR-BLODGETT FILMS.
THE INFLUENCE OF POLYMER CHEMICAL STRUCTURE AND EXTERNAL C
ONDITIONS ON FORMATION AND PROPERTIES OF THE PLANAR ORGANISED ENSEM-
BLES**

V.V.Arslanov

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky Prop., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-7514

The review addresses the current aspects associated with the design of polymer mono- and multilayer organised assemblies on liquid and solid surfaces. Structure, physical and chemical properties of monolayers and Langmuir-Blodgett films of various types of polymers are considered. Organisation of macromolecules on liquid surfaces, stability of monolayers, compatibility of polymer-polymer and polymer-low-molecular amphiphilic compounds in mixed monolayers are discussed as well as the influence of molecular weight of polymer, size and orientation of side chains on the states of monolayers. Much attention is given to fabrication of polymer Langmuir-Blodgett films with control structure both in relation to the fundamental research and also in respect of possible technical applications.

Bibliography — 306 references.

Received 12th October 1993