

УДК 541.64:536.7:547.458.81

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СУБФАЗЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ<sup>1</sup>

© 2002 г. Т. П. Кенигсберг\*, В. Е. Агабеков\*, Г. К. Жавнерко\*,  
М. О. Галлямов\*\*, И. В. Яминский\*\*

\*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси  
220141 Минск, Староборисовский тракт, 36

\*\*Московский государственный университет. Химический факультет  
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 05.12.2000 г.

Принята в печать 06.09.2001 г.

Изучены закономерности формирования мономолекулярных слоев и пленок Ленгмюра–Блодже ди- и триацетата целлюлозы на поверхности воды и субфаз, содержащих различные концентрации  $J_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $BaCl_2$ . Оценено влияние состава субфазы на молекулярные, поверхностные, структурные и оптические свойства моно- и полислоев. Показано, что компоненты субфазы адсорбируются на поверхности мономолекулярного слоя полимера. Адсорбция  $CdCl_2$  и  $BaCl_2$  определяется физическими силами;  $J_2$  и  $CdJ_2$  образуют комплекс с полимерными молекулами в монослое, при этом отношение числа глюкозных фрагментов к числу адсорбированных молекул равно двум. Иод оказывает пластифицирующий эффект, способствует формированию равновесного монослоя и улучшает перенос монослойных пленок на подложки.

Повышенный интерес современной науки к материалам со сложной молекулярной структурой – пленкам Ленгмюра–Блодже (ЛБ), обладающим нетривиальными структурными особенностями и уникальным набором физических свойств [1], в значительной степени обусловлен возможностью изучения межмолекулярных взаимодействий в условиях, когда расстояние между молекулами и их взаимная ориентация строго фиксированы.

В последние годы много внимания уделяется монослоям и пленкам ЛБ полимеров, что связано как с возможностями сборки и изучения двумерных высокомолекулярных систем с контролируемой ориентацией, расстоянием между цепями и их звеньями, так и с перспективой применения этих

материалов в современной технике [2]. Изучение специфических особенностей поведения макромолекул на поверхности раздела жидкость–газ позволяет не только реализовать преимущества полимерных пленок ЛБ (термическая и механическая стабильность, устойчивость к действию агрессивных сред), но и использовать их в качестве матриц для иммобилизации низкомолекулярных соединений, несущих заданную функцию [3].

Систематические исследования мономолекулярных слоев полимеров, в частности эфиров целлюлозы, описаны в ряде работ [4–7]. При этом следует отметить существование в некоторых случаях несоответствий между данными, полученными различными авторами. Так, предельная площадь для триацетата целлюлозы, оцененная путем измерения поверхностного давления методом Вильгельми горизонтального и вертикального типов, колеблется от 40 до 137 Å<sup>2</sup>/звено [4–6]. В противоположность этому свойства монослоев гидроксикалпроизводных целлюлозы,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (код проекта X98-187).

E-mail: agabekov@ifoch.bas-net.by (Агабеков Владимир Енокович).

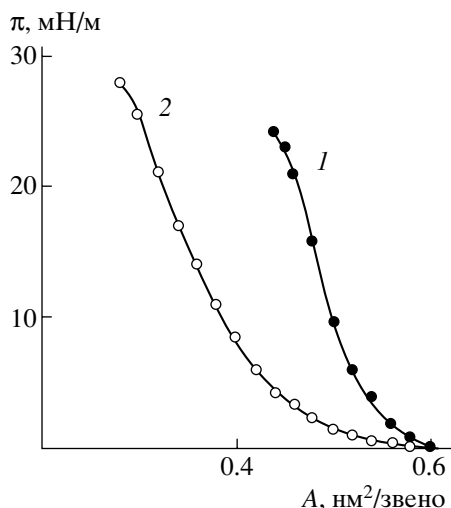


Рис. 1. Изотермы сжатия три- (1) и диацетата целлюлозы (2).

сформированных растеканием из раствора и адсорбцией из субфазы, были идентичны [7].

В данной работе изучены закономерности формирования монослоев и пленок ЛБ диацетата (ДАЦ) и триацетата (ТАЦ) целлюлозы на поверхности воды и субфаз, содержащих  $J_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $BaCl_2$ , а также механизм взаимодействия макромолекул в монослое с компонентами субфазы. Кроме этого, оценено влияние состава субфазы на молекулярные, поверхностные и оптические свойства моно- и полислоев с целью конструирования стабильных моно- и мультислойных структур.

Исходные ДАЦ ( $M = 2.3 \times 10^5$ ) и ТАЦ ( $M = 2.7 \times 10^5$ ) очищали многократным переосаждением из раствора в хлороформе в большой избыток метанола.

Мономолекулярные слои формировали из растворов полимеров в хлороформе (с концентрацией  $\sim 0.02$  мас. %) на поверхности дважды дистиллированной воды и субфаз, содержащих  $J_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $CdCl_2$  и  $BaCl_2$  [8]. Предварительными опытами была показана идентичность монослоев, сформированных нанесением двухкомпонентных растворов ТАЦ– $J_2$ , ДАЦ– $J_2$  на воду и растворов ТАЦ или ДАЦ на субфазу, содержащую  $J_2$ .

Изотермы поверхностное давление  $\pi$ –площадь  $A$ , приходящаяся на глюкозное звено, измеряли на установке, управляемой внешней ЭВМ и включающей тefлоновую ванну, весы Вильгельми вертикального типа для измерения  $\pi$  и устройство для перемещения подложки [8]. Точность измерения рабочей площади и давления составляла

0.1%. Мультислойные пленки формировали методом “горизонтального лифта” [1] на пластины из кварца. Толщину пленок  $H$  и показатель преломления  $n$  определяли методом отражательной эллипсометрии [9] с использованием эллипсометра ЛЭФ-3М ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ). Расчет  $H$  и  $n$  проводили методом Монте–Карло на многомерных сетках и методом Ньютона–Рафсона с использованием модели идеальной оптической многослойной системы среда–пленка–подложка.

Поверхность пленок, сформированных методом “горизонтального осаждения” [10] на слюду или графит, изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе “Nanoscope-IIIa” (“Digital Instruments”) в контактном режиме, используя стандартные кантилеверы длиной 100 и 200 мкм с иглой из  $Si_3N_4$  и константой упругости 0.12 или 0.36 Н/м (“Nanoprobes”, “Digital Instruments”). Скорость сканирования выбирали в диапазоне 1–12 Гц, а плотность информации составляла  $512 \times 512$  точек. Силу воздействия при сканировании изменяли в широком диапазоне: от единиц до десятков и сотен наноньютонов.

Содержание компонентов, адсорбированных из субфазы пленками ЛБ, определяли на спектрофлуориметре “Spectace 5000” (Tracor X-Ray, version 1.31) с предварительным построением калибровочных графиков, а также по изменению ММ монослоя [2].

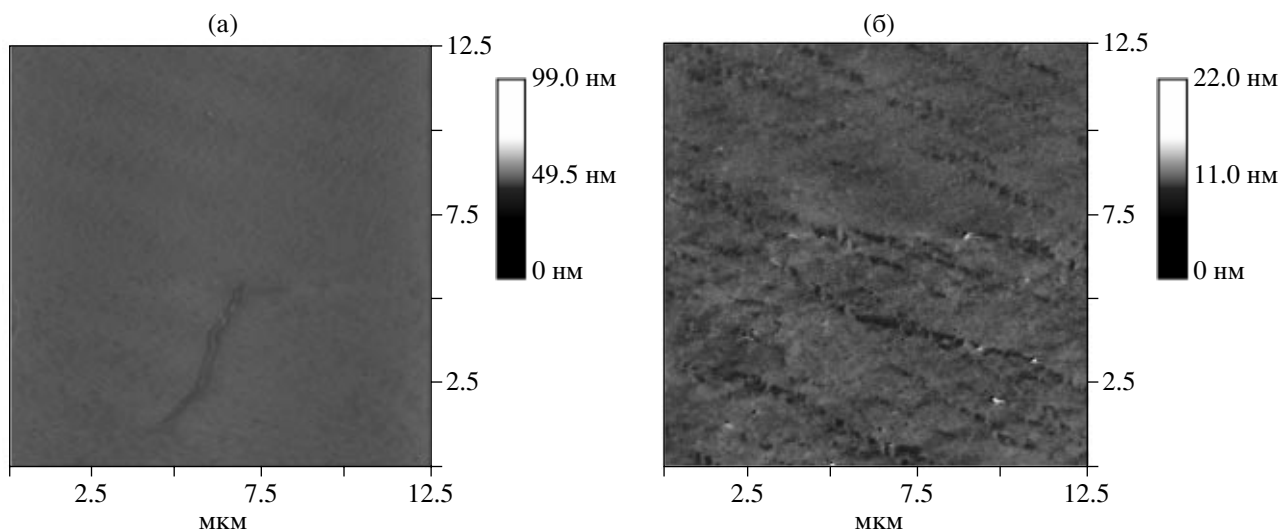
Коэффициент статической эластичности монослойной пленки  $K_s^{-1}$ , двумерный аналог второго вириального коэффициента  $B$  рассчитывали, как описано в работе [8].

ДАЦ и ТАЦ образуют мономолекулярные слои на границе раздела вода–воздух (рис. 1). Изменение наклона изотерм при давлении выше 20 мН/м частично связано с выталкиванием пластины Вильгельми вследствие большой жесткости пленки, поэтому  $K_s^{-1}$  рассчитывали ниже этого давления. Экспериментальные значения лимитирующих площадей  $A_0$ , приходящихся на глюкозное звено, определяемые экстраполяцией изотермы из области плотно конденсированного монослоя к нулевому поверхностному давлению, для ДАЦ и ТАЦ составляют 0.47 и 0.53  $nm^2$  соответственно. Эти значения меньше площади проекции трехзамещенного глюкозного кольца [11]. Мономолекулярные слои ДАЦ по сравнению с ТАЦ характеризуются большей сжимаемостью и эластичностью в различных фазовых состояниях (табл. 1).

Таблица 1. Влияние состава субфазы на свойства мономолекулярных пленок эфиров целлюлозы

| Эфир<br>целлюлозы | $c_p^* \times 10^5$ ,<br>моль/л | $A_0$ , нм <sup>2</sup> /звено | $B$ , мН/м        | $K_s^{-1}$  |              |              |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------|--------------|--------------|
|                   |                                 |                                |                   | $\pi = 0-5$ | $\pi = 0-10$ | $\pi = 0-20$ |
|                   |                                 |                                |                   | мН/м        |              |              |
| ДАЦ               | –                               | 0.47                           | 0.59              | 26.5        | 53.3         | 76.6         |
|                   |                                 |                                | BaCl <sub>2</sub> |             |              |              |
|                   | 10                              | 0.52                           | 0.64              | 40.0        | 58.9         | 66.2         |
|                   | 50                              | 0.55                           | 0.66              | 61.1        | 132.5        | 151.4        |
|                   | 100                             | 0.65                           | 0.70              | 85.3        | 132.3        | 144.4        |
|                   |                                 |                                | J <sub>2</sub>    |             |              |              |
|                   | 0.27                            | 0.65                           | 0.75              | 26.4        | 61.8         | 95.7         |
|                   | 0.40                            | 0.67                           | 0.74              | 29.2        | 56.1         | 92.0         |
|                   | 0.55                            | 0.67                           | 0.73              | 28.8        | 48.0         | 83.7         |
|                   | 1.10                            | 0.68                           | 0.76              | 25.0        | 45.0         | 65.5         |
| ТАЦ               | –                               | 0.53                           | 0.77              | 49.1        | 72.5         | 176.0        |
|                   |                                 |                                | J <sub>2</sub>    |             |              |              |
|                   | 0.27                            | 0.61                           | 0.89              | 52.5        | 78.7         | 127.0        |
|                   | 0.40                            | 0.62                           | –                 | 45.0        | 71.8         | 118.1        |
|                   | 0.55                            | 0.66                           | 0.88              | 28.1        | 67.0         | 81.0         |
|                   | 0.81                            | 0.70                           | 0.86              | 28.9        | 60.8         | 76.2         |
|                   | 1.10                            | 0.71                           | 0.87              | 29.6        | 56.9         | 66.4         |
|                   |                                 |                                | CdJ <sub>2</sub>  |             |              |              |
|                   | 1                               | 0.53                           | 0.58              | 42.8        | 64.4         | 96.3         |
|                   | 5                               | 0.54                           | 0.63              | 49.1        | 68.7         | 96.4         |
|                   | 10                              | 0.54                           | 0.65              | 42.8        | 64.4         | 80.0         |
|                   | 50                              | 0.55                           | 0.62              | 33.3        | 63.3         | 80.6         |
|                   | 100                             | 0.57                           | 0.62              | 34.1        | 53.3         | 81.0         |
|                   |                                 |                                | CdCl <sub>2</sub> |             |              |              |
|                   | 1                               | 0.52                           | –                 | 49.6        | 71.0         | 120          |
|                   | 5                               | 0.54                           | 0.51              | 53.0        | 83.3         | 115.3        |
|                   | 10                              | 0.55                           | 0.51              | 51.0        | 83.2         | 109.9        |
|                   | 50                              | 0.56                           | 0.50              | 53.0        | 84.3         | 112.3        |
|                   | 100                             | 0.55                           | 0.51              | 53.1        | 85.0         | 111.1        |

\* Концентрация J<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CdJ<sub>2</sub> или CdCl<sub>2</sub> в субфазе.



**Рис. 2.** Морфология поверхности монослойных пленок ДАЦ (а) и ТАЦ (б), сформированных на поверхности воды и перенесенных на слюду.  $\pi = 20$  мН/м.

Согласно данным АСМ, характерной особенностью поверхности монослойных пленок ДАЦ и ТАЦ, сформированных на водной поверхности и перенесенных на слюду и графит, является их достаточно высокая однородность и отсутствие заметных дискретных включений дефектных областей (рис. 2), которые наблюдали в пленках, полученных растеканием из раствора [12]. Шероховатость мономолекулярных пленок несколько выше в случае ТАЦ, перепад высот составляет  $\sim 0.4$  нм, что существенно меньше толщины монослоя. Эти мономолекулярные пленки чрезвычайно устойчивы к воздействию иглы микроскопа, поскольку сформировать искусственный дефект в них оказалось достаточно сложно. После выделения монослоя с поверхности воды на слюду и графит одновременно оценка толщины монослоя ТАЦ по глубине искусственного дефекта пленки, выделенной на слюду, составила  $1.7 \pm 0.3$  нм, в то время как на графите при определении глубины пор –  $3.0 \pm 0.4$  нм (рис. 3а). Для сравнения отметим, что толщина пленок ДАЦ и ТАЦ, измеренная методом эллипсометрии [13], в расчете на один монослой равна 1.7 и 1.6 нм соответственно (при коэффициенте переноса пленок с поверхности воды на подложку 0.65 и 0.44,  $\pi = 10\text{--}20$  мН/м, метод “горизонтального лифта”). Различие полученных экспериментальных данных может быть связано как с различием конформаций полимерных спиралей при разных давлениях, так и со сложностью перенесения монослойных пленок на подложки, обусловленной их высокой жесткостью и хрупкостью [6].

Оценка толщины полимерной цепи изучаемых эфиров целлюлозы в максимально развернутой

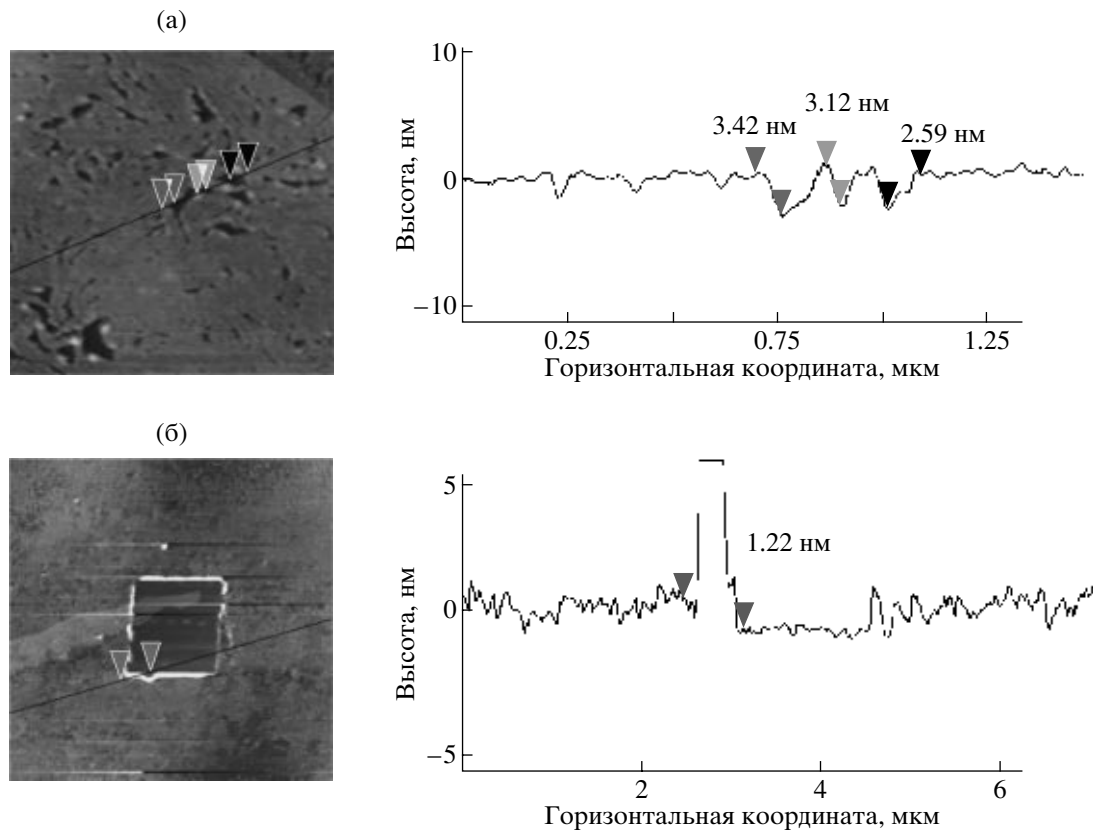
конформации с помощью программы “Alchemy-II” дает величину, не превышающую 1 нм.

По всей вероятности, ДАЦ и ТАЦ образуют на водной поверхности монослойную пленку из свернутых в спирали плотно упакованных молекулярных цепей (по аналогии с эфирами амилозы идентичного строения [14]).

При нанесении ДАЦ и ТАЦ на субфазу, содержащую  $J_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $CdCl_2$  и  $BaCl_2$ , наблюдается значительное изменение физико-химических характеристик монослоев (табл. 1). Увеличение концентрации компонентов в субфазе приводит к расширению монослоя, при этом в присутствии иода лимитирующая площадь, приходящаяся на глюкозное звено, приближается к величине  $A_0$ , задаваемой высокомолекулярной моделью при расположении глюкозных звеньев параллельно водной поверхности [11, 15].  $BaCl_2$  вызывает уменьшение эластичности мономолекулярной пленки (табл. 1). Аналогичное воздействие двухвалентных ионов ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и т.д.), являющихся сшивающими агентами, на эфиры целлюлозы в жидкой фазе отмечено в работе [16].  $CdJ_2$ ,  $CdCl_2$  и  $J_2$  вызывают снижение жесткости монослоя, при этом наибольший эффект оказывает  $J_2$ .

Двумерный аналог второго вириального коэффициента, характеризующий межмолекулярное притяжение в монослое, несколько возрастает в случае  $BaCl_2$  и  $J_2$  и немного снижается при введении в субфазу солей кадмия (табл. 1).

Смена субфазы существенно влияет и на морфологию монослоя. Пленки, сформированные на



**Рис. 3.** Анализ высоты элементов поверхности монослойных пленок ТАЦ: а –  $\text{H}_2\text{O}$ , графит,  $\pi = 20$  мН/м; б –  $[\text{CdCl}_2] = 6 \times 10^{-4}$  моль/л, слюда,  $\pi = 20$  мН/м.

поверхности растворов  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  или  $\text{J}_2$ , становятся более эластичными, достаточно легко разрушаются иглой микроскопа (рис. 3б), дефектность поверхности несколько возрастает. Толщина монослойных пленок, выделенных на слюде, составила 1.7 нм (ДАЦ,  $\text{CdJ}_2$ ), 1.2 нм (ТАЦ,  $\text{CdCl}_2$ ) и 1.0 нм (ТАЦ,  $\text{J}_2$ ). Этот результат согласуется с  $\pi$ - $A$ -зависимостями: при введении в субфазу ионогенных соединений наклон изотерм для эфиров целлюлозы уменьшается, монослой расширяется.

По всей вероятности, внедрение ионов субфазы в молекулярные спирали эфиров целлюлозы сопровождается разворачиванием и растяжением полимерных цепей таким образом, что глюкозные звенья располагаются параллельно или почти параллельно субфазе и находятся в контакте с ней.

Наблюдаемые изменения свойств мономолекулярных пленок ДАЦ и ТАЦ могут быть связаны с адсорбцией компонентов субфазы на поверхности монослоя и с последующим взаимодействием их с полимерными молекулами в монослойной пленке. Ранее [13] нами показано, что  $\text{J}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2$  образуют ассоциаты с молекулами ДАЦ и

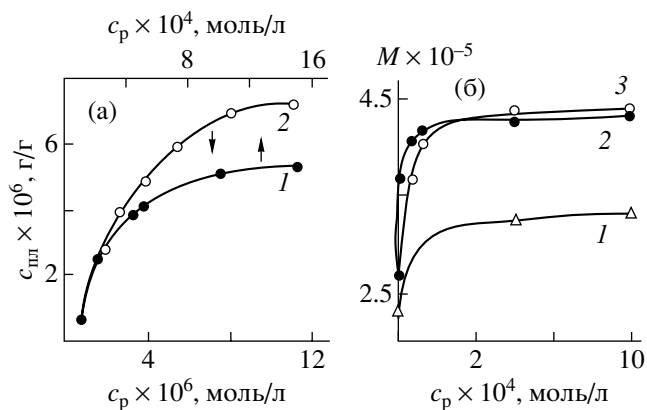
ТАЦ. Кривые накопления иода и кадмия пленками ЛБ, а также кривые изменения ММ монослоев ТАЦ и ДАЦ, связанные с адсорбцией ионов из субфазы, имеют запределивающийся вид, что характерно для реакций комплексообразования (рис. 4). Однако не исключена и адсорбция компонентов субфазы на полимерных молекулах в монослое, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса.

В общем случае адсорбция  $\Gamma$  низкомолекулярного соединения из субфазы на мономолекулярной пленке может быть описана уравнением [17]

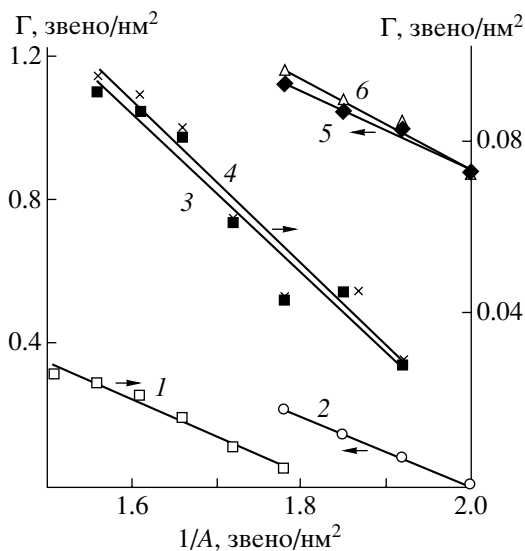
$$\Gamma = \Gamma_w - a_m \Gamma_w (1/A), \quad (1)$$

где  $a_m$  – поперечное сечение глюкозного звена,  $\Gamma_w$  – адсорбция на поверхности, свободной от монослоя.

Величина  $\Gamma$  была рассчитана двумя способами. В первом предполагали отсутствие реакции комплексообразования при взаимодействии  $\text{J}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2$  с макромолекулами монослоя. Адсорбция компонентов субфазы при определенных значениях  $A$  была определена на основании экспериментальных зависимостей  $\pi$ - $A$  на субфа-



**Рис. 4.** Кривые накопления кадмия (1) и иода (2) ЛБ-пленками ТАЦ при адсорбции из раствора CdJ<sub>2</sub> и J<sub>2</sub> (а) и кривые изменения молекулярных масс ДАЦ (1) и ТАЦ (2, 3) при адсорбции из раствора ВаСl<sub>2</sub> (1), CdJ<sub>2</sub> (2), CdCl<sub>2</sub> (3) (б). *c*<sub>пл</sub> и *c*<sub>р</sub> – концентрация адсорбата в пленке и растворе.



**Рис. 5.** Зависимость  $\Gamma$  от  $1/A$  при адсорбции CdJ<sub>2</sub> на ТАЦ (1, 3, 4) и J<sub>2</sub> на ДАЦ (2, 5, 6).  $k = 2$  (3, 5) и 3 (4, 6).

зах, содержащих различные концентрации веществ с помощью уравнения [18]

$$d\pi = \Phi QRT \Gamma d \ln c \tag{2}$$

(*c* – концентрация компонентов в субфазе). Параметр  $\Phi$ , учитывающий наличие монослоя на поверхности субфазы, равен

$$\Phi = A/(A - A^n), \tag{3}$$

где  $A^n$  – парциальная мольная площадь глюкозного звена в смешанном монослое эфира целлюлозы с адсорбированными низкомолекулярными моле-

кулами. Величину  $Q$ , учитывающую присутствие в субфазе растворенных компонентов, принимали равной двум [17]. При расчете величины  $A^n$  допускали, что в смешанном мономолекулярном слое полимер–адсорбированные молекулы при данном поверхностном давлении  $A^n$  равно площади глюкозного остатка эфира целлюлозы на воде при том же значении  $\pi$ .

Во втором случае предполагали образование комплекса между молекулами полимера и J<sub>2</sub>, CdJ<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> или ВаСl<sub>2</sub>. Величину  $\Gamma$  определяли по уравнению [19]

$$\Gamma = \frac{1}{2RT} \left( \frac{kA - A_k^n}{kA} \right) \frac{d\pi}{d \ln c} \tag{4}$$

Здесь  $A_k^n$  – парциальная площадь комплекса, равная разнице площади глюкозного звена эфира целлюлозы с адсорбированными молекулами и парциальной площади глюкозного звена ДАЦ или ТАЦ;  $k$  – отношение числа глюкозных звеньев к числу адсорбированных молекул. Расчет  $k$  из экспериментальных данных показывает, что эта величина изменяется от 1.8 до 2.7. На этом основании при определении  $\Gamma$  с учетом комплексообразования принимали  $k$  равной 2 и 3.

Зависимость  $\Gamma$  от  $1/A$ , рассчитанная обоими способами, носит линейный характер (рис. 5) и позволяет определить значения параметров  $a_m$  и  $\Gamma_w$  (табл. 2).

Сравнение площадей поперечного сечения глюкозных звеньев, определенных с использованием уравнений (2) и (4), с их значениями в момент коллапса ( $A_c$ ), которые должны быть равны с точки зрения плотно упакованной модели кластера [17], позволяет сделать заключение о механизме взаимодействия эфиров целлюлозы с компонентами субфазы. Как видно из данных табл. 2, адсорбция CdCl<sub>2</sub> и ВаСl<sub>2</sub> на монослоях эфиров целлюлозы определяется физическими силами; J<sub>2</sub> и CdJ<sub>2</sub>, адсорбируясь на монослойной пленке, образуют с полимерными молекулами комплекс, в котором отношение числа глюкозных звеньев к адсорбированным молекулам низкомолекулярного соединения равно двум.

Наибольшее воздействие на свойства мономолекулярных пленок ТАЦ и ДАЦ оказывает иод, с которым наиболее велика возможность самопроизвольного процесса комплексообразования [13]. Проникая в монослой, иод располагается между полимерными звеньями, вызывая их расширение, изменяя кристаллическую структуру полимера и придавая большую эластичность мономолекулярной пленке, что, на наш взгляд, свидетельст-

Таблица 2. Значения параметров  $a_m$ ,  $\Gamma_w$  и  $A_c$ 

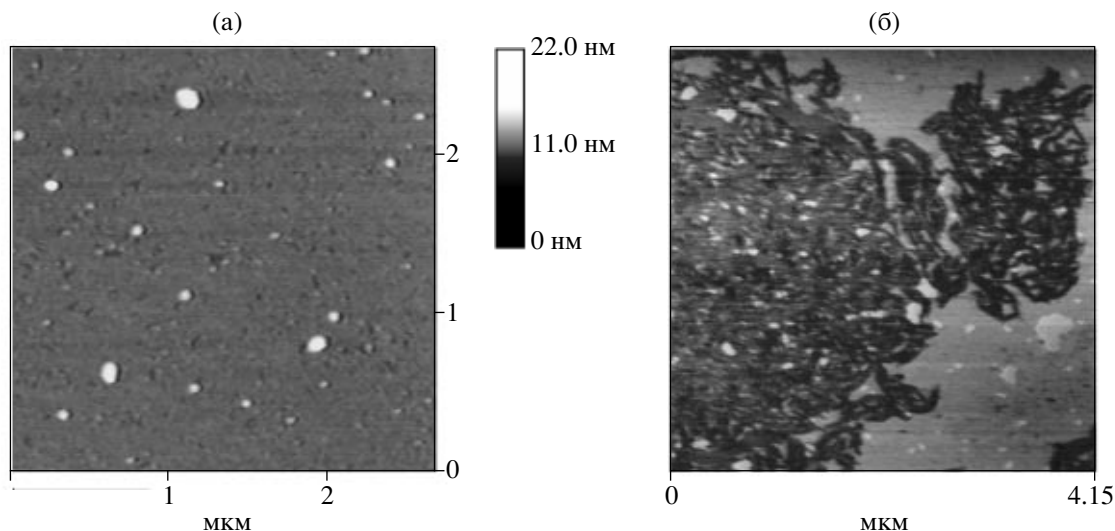
| Эфир целлюлозы       | Компонент субфазы | $\Gamma_w$ , звено/нм <sup>2</sup> | $a_m$                  | $A_c$ |
|----------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------|-------|
|                      |                   |                                    | нм <sup>2</sup> /звено |       |
| Комплекс отсутствует |                   |                                    |                        |       |
| ТАЦ                  | J <sub>2</sub>    | 1.150                              | 0.504                  | 0.46  |
| »                    | CdJ <sub>2</sub>  | 0.155                              | 0.557                  | 0.42  |
| »                    | CdCl <sub>2</sub> | 0.156                              | 0.464                  | 0.46  |
| ДАЦ                  | J <sub>2</sub>    | 1.570                              | 0.490                  | 0.35  |
| »                    | BaCl <sub>2</sub> | $0.42 \times 10^{-2}$              | 0.393                  | 0.39  |
| Комплекс 2 : 1       |                   |                                    |                        |       |
| ТАЦ                  | J <sub>2</sub>    | 2.630                              | 0.458                  | 0.46  |
| »                    | CdJ <sub>2</sub>  | 0.442                              | 0.421                  | 0.42  |
| »                    | CdCl <sub>2</sub> | 0.471                              | 0.414                  | 0.46  |
| ДАЦ                  | J <sub>2</sub>    | 3.070                              | 0.346                  | 0.35  |
| »                    | BaCl <sub>2</sub> | 0.115                              | 0.739                  | 0.39  |
| Комплекс 3 : 1       |                   |                                    |                        |       |
| ТАЦ                  | J <sub>2</sub>    | 2.830                              | 0.477                  | 0.46  |
| »                    | CdJ <sub>2</sub>  | 0.450                              | 0.453                  | 0.42  |
| »                    | CdCl <sub>2</sub> | 0.542                              | 0.450                  | 0.46  |
| ДАЦ                  | J <sub>2</sub>    | 3.330                              | 0.372                  | 0.35  |
| »                    | BaCl <sub>2</sub> | 0.127                              | 0.847                  | 0.39  |

вует о его пластифицирующем эффекте. Образование комплекса сопровождается электронным переносом от кислорода полимерного звена к иодным молекулам [20] и объединением последних между собой [21]. Как результат, в пленках эфиров целлюлозы, сжатых до давления 20 мН/м, происходит образование микрокристаллов J<sub>2</sub>, что удалось зафиксировать с помощью метода АСМ (рис. 6).

Мономолекулярные пленки ДАЦ и ТАЦ, как сказано выше, плохо переносятся на твердые подложки. В случае тридодеканоата целлюлозы применение метода "горизонтального лифта" [11] позволило достичь степени переноса монослоев, равной единице (при увеличении числа циклов переноса). Формирование мультимолекулярных пленок ДАЦ и ТАЦ таким методом показало, что

диацетат, имеющий большую эластичность по сравнению с триацетатом, несколько легче переносится на кварцевые подложки с поверхности воды. Формирование мультислойных структур на основе ацетатов целлюлозы улучшается при введении в субфазу J<sub>2</sub>, а при его концентрации в субфазе более  $6 \times 10^{-6}$  моль/л реализуются практически линейные зависимости толщины пленки и показателя преломления от числа слоев (рис. 7).

Таким образом, J<sub>2</sub>, CdJ<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> или BaCl<sub>2</sub>, введенные в субфазу, адсорбируются на поверхности мономолекулярного слоя ди- или триацетата целлюлозы, изменяя его поверхностно-активные, молекулярные, структурные и оптические свойства. При этом адсорбция CdCl<sub>2</sub> и BaCl<sub>2</sub> определяется физическими силами, а J<sub>2</sub> и CdJ<sub>2</sub> образуют с



**Рис. 6.** Морфология поверхности пленок ТАЦ, сформированных на поверхности воды (а) и раствора иода (б) и перенесенных на слюдю: а – высота, б – трение,  $[J_2] = 8 \times 10^{-6}$  моль/л,  $\pi = 20$  мН/м.

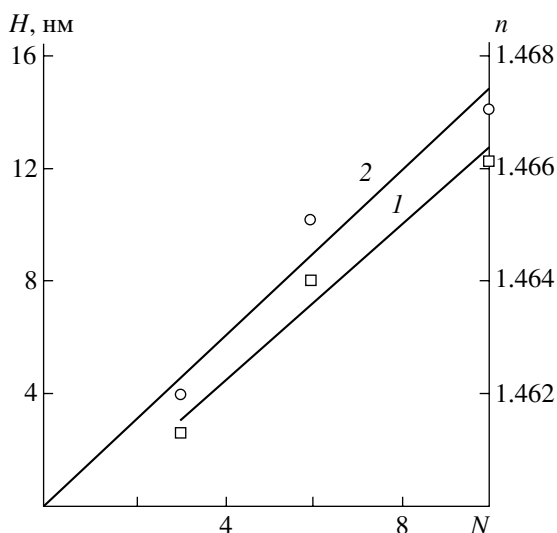
полимерными молекулами монослойной пленки комплекс, в котором отношение числа глюкозных звеньев к адсорбированным молекулам равно двум.

Иод оказывает пластифицирующий эффект, способствует формированию равновесного истинного монослоя, в котором каждый мономерный остаток находится в контакте с поверхностью воды. При этом лимитирующая площадь полимерного звена ацетатов целлюлозы практически достигает площади, задаваемой высокомолекулярной моделью с расположением плоскости глюкозных зве-

ньев параллельно водной поверхности. Эластичность монослоя увеличивается и облегчается формирование мультислойных структур.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Л.М. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. № 3. С. 443.
2. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 6. С. 1155.
3. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
4. McNally E.J., Zograf G. // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 138. P. 61.
5. Hittmeier M., Sandell L.S., Luner P. // J. Polym. Sci. C. 1971. V. 36. P. 267.
6. Tsujii Y., Itoh T., Fukuda T., Miyamoto T., Ito S., Yamamoto M. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 936.
7. Johnson B.A., Kreter J., Zograf G. // Colloid Surf. 1986. V. 17. P. 325.
8. Kenigsberg T.P., Ariko N.G., Agabekov V.E., Mitskevich N.I. // Acta Chimica Hungarica. Models in Chemistry. 1992. V. 129. № 3. P. 545.
9. Аззам Р., Башира Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.
10. Zhavnerko G.K., Agabekov V.E., Yaminsky I.V. Reviews and Short Notes to Nanomeeting'99. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Singapore: Publisher World Scientific. 1999. P. 218.
11. Kawaguchi T., Nakahara H., Fukuda K. // Thin Solid Films. 1985. V. 133. P. 29.



**Рис. 7.** Зависимость показателя преломления  $n$  (1) и толщины пленки  $H$  (2) ДАЦ и от числа циклов переноса  $N$ .  $[J_2] = 8 \times 10^{-6}$  моль/л,  $\pi = 15$  мН/м.



12. Новиков Д.В., Варламов А.В. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 355.
13. Кенигсберг Т. П., Монахова О.Б., Агабеков В.Е. // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 1. С. 66.
14. Schoondorp M.A., Vorenkamp E.J., Schouten A.J. // Thin Solid Films. 1991. V. 196. P. 121.
15. Kawaguchi T., Nakahara H., Fukuda K. // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 104. P. 290.
16. Borgin K., Johnson P. // Trans. Faraday Soc. 1953. V. 49. P. 956.
17. McGregor M.A., Barnes G.T. // J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 54. № 3. P. 439.
18. Pethica B.A. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 1402.
19. McGregor M.A., Barnes G.T. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 62. P. 213.
20. Murakami H. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 367.
21. Land E.H. // J. Opt. Soc. of America. 1951. V. 41. P. 957.

## Effect of Subphase on the Formation and Properties of Langmuir–Blodgett Films of Cellulose Acetates

T. P. Kenigsberg\*, V. E. Agabekov\*, G. K. Zhavnerko\*,  
M. O. Gallyamov\*\*, and I. V. Yaminskii\*\*

\**Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus,  
Staroborisovskii trakt 36, Minsk, 220141 Belarus*

\*\**Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—The formation of monolayer films and Langmuir–Blodgett films of cellulose diacetate and triacetate on the surface of water and subphases containing different concentrations of  $J_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $CdCl_2$ , and  $BaCl_2$  was studied. The effect of the subphase composition on the molecular, surface, structural, and optical properties of the mono- and multilayers was determined. It was shown that the subphase components were adsorbed onto the polymer monolayer surface. The adsorption of  $CdCl_2$  and  $BaCl_2$  is determined by physical forces, whereas  $J_2$  and  $CdJ_2$  form a complex with polymer molecules in a monolayer to contain one adsorbate molecule per two glucose units. Iodine exerts a plasticizing effect, promotes the formation of an equilibrium monolayer, and facilitates the transfer of monolayer films onto substrates.