

УДК 544.023.221

**ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ****Г.К. Жавнерко, В.Е. Агабеков, Н.А. Марчик***Институт химии новых материалов НАН Беларуси, 220141, ул. Ф. Скорины, 36, Минск, Беларусь  
E-mail: zhavn@ichnm.basnet.by*

Синтетические вещества, в частности амфифильные полимеры и блок-сополимеры, привлекают пристальное внимание исследователей благодаря их способности изменять свойства поверхности и образовывать высокоструктурированные ансамбли с различными морфологическими характеристиками как в объеме, так и в тонком слое. Функциональные амфифильные блок-сополимеры (ФАБС) используются, например, как стабилизаторы водных дисперсий [1, 2], для регулирования поверхностной энергии [3, 4], в фармакологии и медицинских целях как средства доставки лекарственных препаратов и формирования биосовместимых поверхностей [5, 6]. На их основе возможно создание наноструктурированных пленок [7, 8], которые могут применяться в качестве шаблонов при конструировании новых материалов и моделировании функций биомембран. Метод Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) [9] является удобным и эффективным способом диспергирования вещества до молекулярного уровня, исследования поверхностных свойств и формирования ультратонких моно- и мультимолекулярных пленок, в том числе аналогов липидных мембран.

Технология ЛБ позволяет достаточно просто изменять свойства поверхности и формировать качественные пленочные покрытия за счет точного контроля толщины пленки (количества наносимых слоев) в процессе выделения, однородности покрытия, низкой шероховатости и высокой (при подборе адекватных условий) адгезии пленки к поверхности. Свойства пленок можно также легко варьировать, изменяя структуру полярной головки амфифильной молекулы, состав монослоя (двух- и многокомпонентные смеси молекул), а также условия выделения – состав субфазы и поверхностное давление.

Цель работы – установление взаимосвязи между природой полимера и возможностью формирования наноструктурированной поверхности. Для детального понимания механизма образования покрытий образцы мономолекулярных пленок выделяли в стандартных условиях.

Методом “горизонтального осаждения” [10] по технологии ЛБ были получены мономолекулярные пленки амфифильных полимеров на предварительно очищенных кремниевых подложках [11]. Изучены поверхностно-активные свойства поли-9-винилкарбазола (ПВК,  $M_w = 1100$  кДа), поли-4-винилпиридина (ПВП,  $M_w = 73$  кДа), полиметилметакрилата (ПММА,  $M_w = 15$  кДа), а также блок-сополимера поли(трет-бутилакрилата и стирола) (p(tBA-PS),  $M_w = 20$  кДа) с соотношениями tBA:PS блоков 5:1, 1:1 и 1:5. Морфологию пленок изучали с помощью атомно-силового микроскопа Multimode Nanoscope IIIA (Veeco, США).

Анализ АСМ-изображений пленки ПВП показал, что увеличение поверхностного давления на монослой (~6 мН/м) приводит к образованию “лабиринтоподобной” складчатой структуры и росту самих складок (рис. 1). При достижении высоких значений давления на монослой (более 20 мН/м) происходит сближение складок без дальнейшего изменения их высоты и формирование впоследствии однородной структуры (рис. 1, 2), в которой складки расположены вплотную друг к другу.

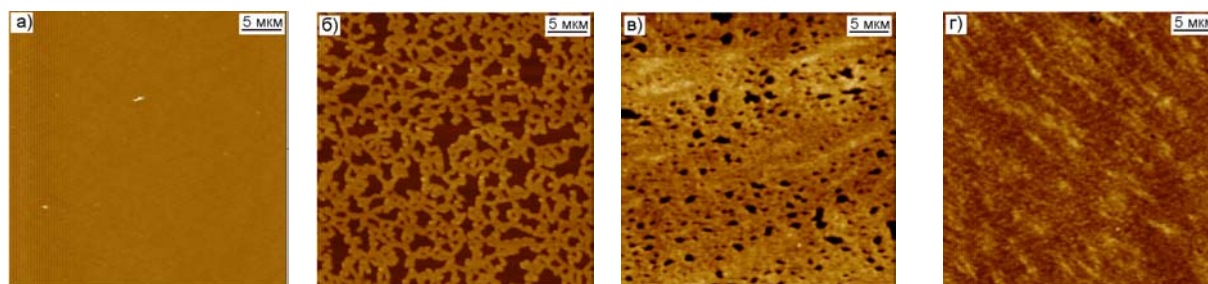


Рис. 1. АСМ-изображения топографии пленки ПВП при поверхностном давлении на монослой 3 мН/м (а), 6 мН/м (б), 15 мН/м (в) и 20 мН/м (г)

При помощи программного обеспечения “Nanoscope 5.31r1” проведен анализ поверхности полимерной пленки ПВП, результаты которого сведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние поверхностного давления выделения пленки на высоту и плотность формируемых складок

| Поверхностное давление, мН/м                            | 3 | 6   | 15  | 20   |
|---|---|-----|-----|------|
| Средняя высота складок, нм                              | 0 | 7,8 | 9   | ~10  |
| Средняя площадь, занимаемая складками средней высоты, % | 0 | 16  | ~90 | ~100 |

На рис. 2 показан возможный механизм образования складок на поверхности монослоя.



Рис. 2. Схематическое представление пленки ПВП на твердой поверхности в зависимости от значения поверхностного давления на монослой

Для пленки ПММА, наоборот, характерно образование однородной структуры даже при высоких поверхностных давлениях (рис. 3), что обусловлено особенностями структуры данного полимера. По сравнению с макромолекулами ПВП, где в боковом положении находятся пиридиновые кольца, макроцепи ПММА, представляющие собой поливинильную цепь с ацетатными боковыми группами, являются более гибкими, что способствует большей их подвижности относительно друг друга, а следовательно, и более плотной упаковке макроцепей в плоскости.

Для полимерной ЛБ пленки поли-9-винилкарбазола на межфазной поверхности воздух/вода характерно образование “спагеттиподобной” структуры (рис. 3, б), где высота “волокон” составляет в среднем ~6 нм (рис. 4). Предположительно полосы на поверхности ориентируются перпендикулярно направлению движения барьера (направление стрелки).

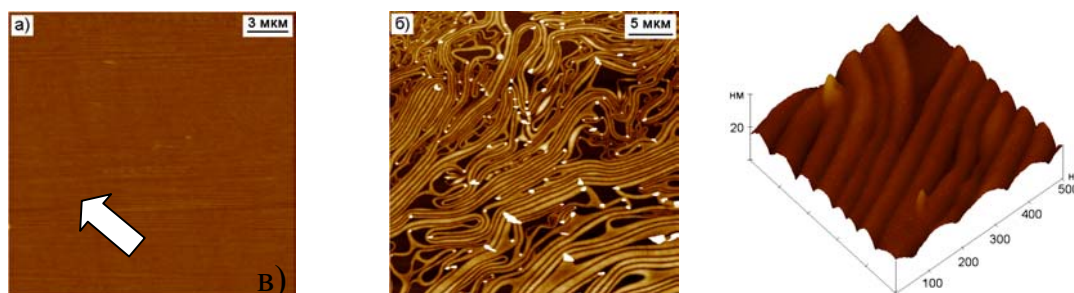


Рис. 3. АСМ-изображения топографии пленки: ПММА при поверхностном давлении на монослой 11 мН/м (а); ПВК при поверхностном давлении на монослой 8,5 мН/м (б); объемное изображение пленки ПВК при поверхностном давлении на монослой 8,5 мН/м (в)

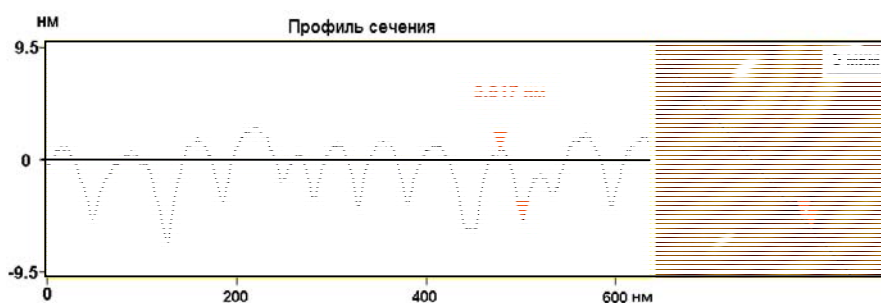


Рис. 4. Профиль поверхности пленки ПВК при поверхностном давлении на монослой 8,5 мН/м

Установлено, что формирование “волокон” происходит в процессе нанесения монослоя, что свидетельствует о самоорганизации ПВК на водной поверхности. Процессы самоорганизации полимеров наблюдали также и на примере блок-сополимеров.

Так, в случае ФАБС однородная и стабильная пленка сформирована из амфифильного блок-сополимера tBA:PS=5:1 с большим содержанием гидрофильных трет-бутилакрилатных групп (рис. 5, а). Напротив, формирование надмолекулярных структур наблюдали для блок-сополимера tBA:PS=1:5 при использовании концентрированного (0.2 мг/мл) раствора полимера и сжатии монослоя спустя 2–3 мин. после нанесения вещества на водную поверхность (рис. 5, б).

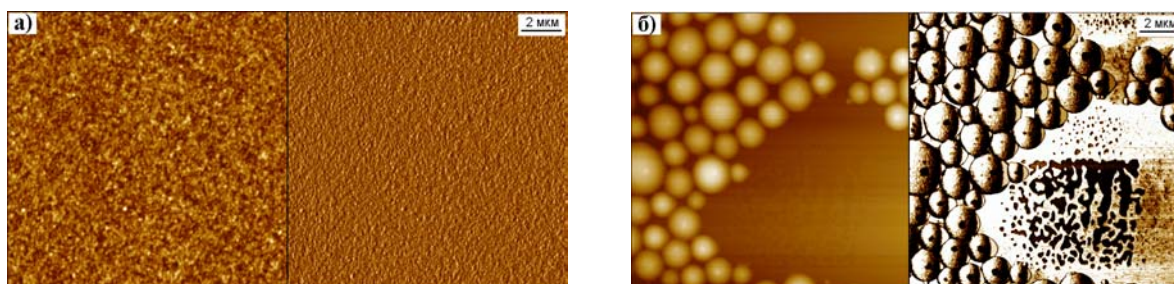


Рис. 5. Сопоставление морфологии (слева) и фазового контраста (справа) для мономолекулярных пленок P(tBA:PS) с соотношением блоков трет-бутилакрилат/стирол 5:1 (а) и 1:5 (б)

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и анализа времени эмиссии ионов (ToF-SIMS) позволили доказать, что оболочка мицелл (рис. 5, б) состоит из поли(трет-бутилакрилата), а полистирольные блоки находятся внутри наночастиц.

Еще один тип морфологии пленки найден для блок-сополимера состава tBA:PS=1:1 при нанесении на водную поверхность раствора полимера в циклогексане (рис. 6).

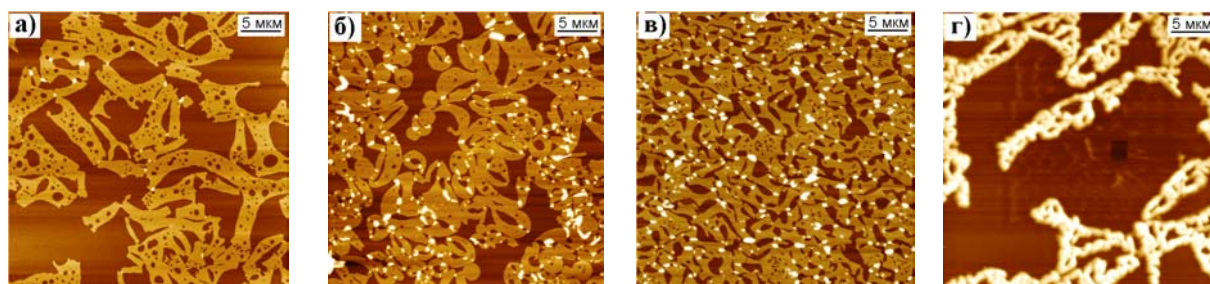


Рис. 6. АСМ-изображения пленки  $P(tBA:PS) = 1:1$  после выделения на поверхность кремния методом горизонтального выделения при поверхностном давлении 1 мН/м (а), 5 мН/м (б), 10 мН/м (в) и 40 мН/м (г)

Для понимания процессов, происходящих в монослое состава  $tBA:PS=1:1$ , пленки были выделены при поверхностном давлении 1, 5, 10 и 20 мН/м. Найдена “складчатая” структура пленки (рис. 6). Предполагается, что гидрофильные звенья полибутилакрилата образуют полимерный гидрофильный слой под слоем гидрофобных PS блоков на водной поверхности. С увеличением давления на монослой наблюдалась структурная реорганизация (рис. 6, в–г), соответствующая, по-видимому, образованию мультислойной пленки.

Таким образом, морфология пленки (от однородной до наноструктурированной) зависит как от процессов нанесения вещества и сжатия, так и от природы полимера и соотношения гидрофильных и гидрофобных звеньев блок-сополимера.

## Литература

1. Mortensen K. PEO-related block copolymer surfactants // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001. Vol. 183–185, Pp. 277–292.
2. Esquena J., Dominguez F.J., Solans C., Levecke B., Booten K., Tadros Th.F. Stabilization of Latex Dispersions Using a Graft Copolymer of Inulin Based Surfactants // *Langmuir*. 2003. Vol. 19(25). Pp. 10463–10467.
3. Riess G. Micellization of block copolymers // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28. Pp. 1107–1170.
4. Ge S., Guo L., Rafailovich M. H., Sokolov J., Overney R. M., Buenviaje C., Peiffer D. G., Schwarz S. A. Wetting Behavior of Graft Copolymer Substrate with Chemically Identical Homopolymer Films // *Langmuir*. 2001. Vol. 17. Pp. 1687–1692.
5. Ranade Sh.V., Richard R.E., Helmus M.N. Styrenic block copolymers for biomaterial and drug delivery applications // *Acta Biomaterialia*. 2005. Vol. 1. Pp. 137–144.
6. Otsuka H., Nagasakib Yu., Kataoka K. Self-assembly of poly ethylene glycol-based block copolymers for biomedical applications // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2001. Vol. 6. Pp. 3–10.
7. Park Ch., Yoon J., Thomas E.L. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns // *Polymer*. 2003. Vol. 44. Pp. 6725–6760.
8. Segalman R.A. Patterning with block copolymer thin films // *Materials Science and Engineering R*. 2005. Vol. 48. Pp. 191–226.
9. Электронная версия статьи [электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.ksvlttd.fi/Literature/Application%20notes/LB.pdf> Дата доступа: 15.05.2008.
10. Agabekov V.E., Zhavnerko G.K., Staroverov V.S., Bar G., Cantow H.-J. // *Acta Physica Polonica A*. 1998. Vol. 93. Pp. 383–386.
11. Gaines G.L. Contact angles during monolayer deposition // *J. of Colloid and Interface Science*. 1977. Vol. 59. Pp. 438–446.