

02;11;12

Пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе фуллерена C_{60} с привитыми макромолекулами

© Б.М. Гинзбург, С.И. Голоудина, Л.В. Виноградова,
В.Н. Згонник, Е.Ю. Меленевская

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург
АО НПП "Буревестник", С.-Петербург
Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 26 июня 1997 г.
В окончательной редакции 2 декабря 1997 г.

Впервые получены пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе фуллерена C_{60} с привитыми полимерными цепями — полистирола и полиэтиленоксида. Пленки Ленгмюра–Блоджетт получали переносом пленок Ленгмюра на подложки из монокристаллического кремния. Пленки Ленгмюра и однослойные пленки Ленгмюра–Блоджетт из C_{60} с привитым полистиролом неоднородны по толщине и представляют собой сетку, состоящую из агрегатов размером $\leq 6 \mu\text{m}$. Пленки Ленгмюра из C_{60} с привитым полиэтиленоксидом гораздо более однородны. Из них легко получаются пленки Ленгмюра–Блоджетт, содержащие до 20 слоев, имеющие гладкую поверхность при наблюдении в оптический микроскоп.

В последнее время появился ряд публикаций, посвященных формированию пленок Ленгмюра из фуллерена C_{60} на поверхности раздела вода–воздух и получению на их основе пленок Ленгмюра–Блоджетт. Из-за отсутствия дифильности у C_{60} формирование пленок Ленгмюра из него, судя по литературе, является непростой задачей, а из-за жесткости образующихся пленок перенесение их на твердую подложку удавалось только методом Ленгмюра–Шефера [1–3]; лишь в работах [4–6] использовался метод Ленгмюра–Блоджетт. При этом наблюдались существенные расхождения в результатах различных авторов. Так, приводимая всеми площадь A_0 , приходящаяся на одну молекулу в пленке Ленгмюра при ее плотной упаковке и $\pi = 0$, меняется от 20 \AA^2 [2] до 100 \AA^2 [6]. Значения $A_0 \approx 100 \text{ \AA}^2$ близки к площади, занимаемой молекулой C_{60} в кристаллической решетке, и получались только в работах [1,3,6]. Для получения пленок Ленгмюра авторы этих

работ наносили на поверхность воды растворы C_{60} в "летучем" растворителе с концентрациями $\leq 10^{-4}$ М. Однако в работах [8,9], даже при использовании таких же малых концентраций, получали существенно меньшие значения A_0 — $27-33 \text{ \AA}^2$, что соответствует трем монослоям в пленке. Вообще полученные большинством авторов значения A_0 от 20 до 45 \AA^2 свидетельствуют об образовании многослойных пленок Ленгмюра из молекул C_{60} на поверхности воды. Это подтверждается электронномикроскопическими наблюдениями полученных на их основе пленок Ленгмюра–Блоджетт [8].

В данной работе получены пленки Ленгмюра и пленки Ленгмюра–Блоджетт из C_{60} с привитым полистиролом и привитым полиэтиленоксидом. Для получения пленок использовалась установка, принцип работы которой описан ранее [7]. Скорость движения сжимающего барьера могла меняться от 10 до 100 mm/min, а подложки — от 7 до 80 mm/min. Точность измерения поверхностного давления π была 0.05 mN/m. На поверхность субфазы между подвижным и неподвижным барьерами наносили раствор исследуемого вещества в "летучем" растворителе. Площадь A , приходящаяся в образующейся пленке на молекулу, рассчитывалась как $A = SM/mN$, где S — площадь пленки, m и M — соответственно общая и молекулярная масса вещества пленки, N — число Авогадро. Точность определения A — 2–5%. В качестве "летучих" растворителей применяли толуол, хлороформ и хлористый метилен, а для субфазы — бидистиллированную воду. Представленные изотермы сжатия являются усреднением 5–10 кривых. В качестве подложек использовали полированные пластинки монокристаллического кремния с ориентацией (100) и шероховатостью $RZ \leq 0.050 \mu\text{m}$.

В качестве C_{60} с привитым полистиролом использовался продукт, в котором в среднем приходилось по 4 цепочки полистирола (с молекулярной массой ~ 1650 каждая) на одну молекулу C_{60} [60]. Изотермы сжатия обнаруживают небольшое смещение в сторону больших A , если в качестве "летучего" растворителя использовали толуол вместо хлороформа (рис. 1). Значения A_0 равны соответственно ~ 150 и $\sim 160 \text{ \AA}^2$. Максимальное давление на приведенных изотермах соответствует давлению разрушения пленок, при этом давлении на поверхности пленок появляются видимые невооруженным глазом складки. В отличие от монослоев низкомолекулярных веществ после появления складок давление не уменьшалось, а продолжало расти и достигало 75 mN/m. Однако более существенный сдвиг π – A кривых, независимо от типа

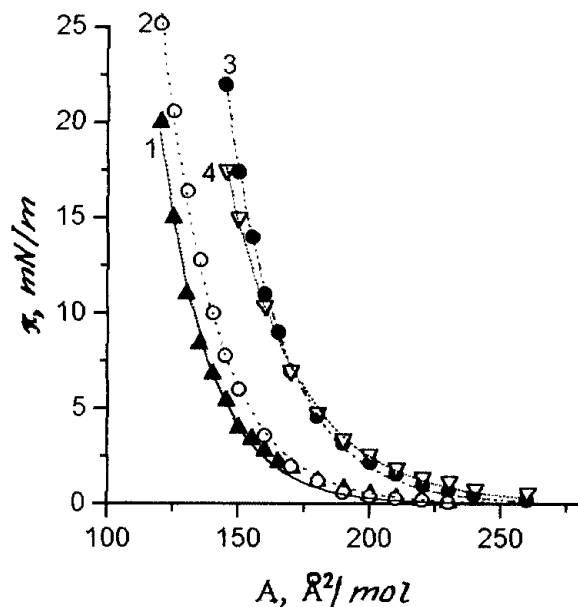


Рис. 1. Изотермы сжатия пленок Ленгмюра из фуллерена C_{60} с привитым полистиролом при $18-20^\circ\text{C}$. Начальная площадь $A_i = 787 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$, скорость сжатия — $8.5 \text{ \AA}^2/\text{molec}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Концентрация исходных растворов — $6.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$: 1 — свежеприготовленного в хлороформе; 2 — свежеприготовленного в толуоле; 3 — выдержанного в хлороформе 15 суток; 4 — выдержанного в толуоле 5 суток.

растворителя, происходил с увеличением времени выдержки раствора (рис. 1), причем при сжатии пленок, образованных из растворов в хлороформе и толуоле после 5–15 дней с момента их приготовления, получались одинаковые π - A кривые с $A_0 \approx 180 \text{ \AA}^2$. Для объяснения влияния времени выдержки раствора пока можно высказать лишь гипотезы общего характера о структурировании растворов или образовании ассоциатов.

Была проведена оценка агрегатного состояния пленок Ленгмюра путем наблюдения за подвижностью частичек легкого порошка, нанесенных на поверхность пленки, под действием струи воздуха: если

частицы подвижны, пленка жидкая, неподвижны — твердая. Пленки из C_{60} с привитым полистиролом твердели при $\pi \approx 4 \text{ mN/m}$, по-видимому в момент соприкосновения "островков" пленки, наблюдаемых на поверхности воды уже при $\pi \approx 0.5 \text{ mN/m}$.

Для переноса пленок на твердую подложку были опробованы различные известные методы [7]. Пленки, перенесенные на гидрофобную подложку методом Ленгмюра–Шефера, полностью покрывали ее поверхность. При использовании других методов переноса и гидрофильной подложки пленка прилипала лишь к отдельным участкам поверхности подложки.

В микроскоп видно, что перенесенные на кремний пленки содержат агрегаты молекул размером $\leq 6 \mu\text{m}$ в основном круглой, овальной и гантелеобразной формы. Форма, размер и концентрация агрегатов на поверхности не зависят от смачиваемости подложки и от типа используемого растворителя. Однако с увеличением давления в переносимой пленке концентрация агрегатов растет. На поверхности образцов, полученных при давлениях $0\text{--}0.2 \text{ mN/m}$, видны лишь резкие скопления агрегатов. При давлениях $\geq 0.4 \text{ mN/m}$ пленка в целом является связной, но содержит примерно 20% "пустот" — не покрытых пленкой участков подложки. Одна из главных причин образования агрегатов в пленках Ленгмюра на основе C_{60} и C_{60} с привитым полистиролом, на наш взгляд, — отсутствие дифильности объектов по отношению к водной субфазе. Однако в случае C_{60} с привитым полистиролом, даже если бы в качестве субфазы был выбран селективный растворитель полистирола, по отношению к которому дифильность имела бы место, то стабильность пленок могла быть ослаблена двумя факторами. Первый из них связан с тем, что к каждой молекуле C_{60} были присоединены 4 довольно коротких цепи полистирола, "торчащие" в разные стороны, и для упорядочения возникли бы препятствия стерического характера. Но даже если бы была привита только одна лиофильная цепочка к молекуле C_{60} , то и в этом случае стабильность пленок Ленгмюра могла быть ослаблена тем, что цепи атактического полистирола, как некристаллизующегося материала, слабо взаимодействуют между собой и образуют лишь ближний порядок.

Всех перечисленных выше недостатков лишены исследованные нами молекулы C_{60} с привитыми цепями полиэтиленоксида (с молекулярной массой ≈ 1000), по одной макромолекуле на одну молекулу C_{60} [11]. Однако, по-видимому, самым важным фактором является

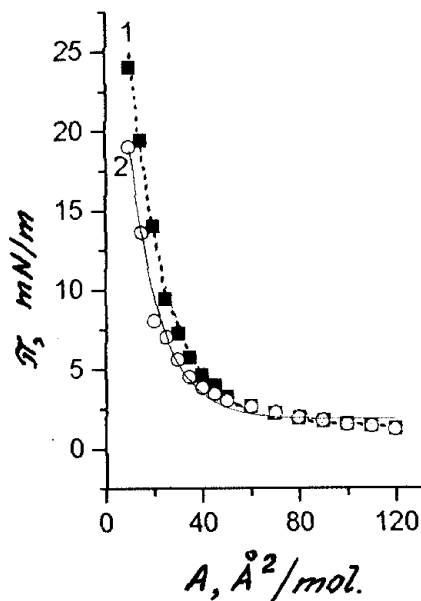


Рис. 2. Изотермы сжатия пленок Ленгмюра из фуллерена C_{60} с привитым полиэтиленоксидом при $18-20^\circ\text{C}$ (скорость сжатия $— 2-4 \text{\AA}^2/\text{molec}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$): 1 — для исходных растворов в хлороформе с концентрациями $0.6 \cdot 10^{-4}$ и $1.2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (при $A_i = 74, 93, 123$ и $411 \text{\AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$); 2 — для исходных растворов в хлороформе с концентрациями $2.3 \cdot 10^{-4}$ и $4.7 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (при $A_i = 123 \text{\AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$) и в хлористом метиле-не с концентрацией $1.2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (при $A_i = 123 \text{\AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$).

растворимость полиэтиленоксида в воде. Для формирования пленок Ленгмюра использовались растворы в хлороформе и хлористом метиле-не. С увеличением концентрации раствора в хлороформе наблюдается смещение изотермы сжатия в сторону меньших значений A ; замена хлороформа на хлористый метилен (при равных концентрациях) действует аналогично увеличению концентрации (рис. 2). Положение изотерм сжатия хорошо воспроизводится: при использовании растворов C_{60} с привитым полиэтиленоксидом в хлороформе с концентрациями $0.6 \cdot 10^{-4}$ и $1.2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ значение A_0 составляло $34 \pm 2 \text{\AA}^2$, а при несколько больших концентрациях, $2.3 \cdot 10^{-4}$ и $4.7 \cdot 10^{-4} \text{M}$, имеем $A_0 = 28 \pm 2 \text{\AA}^2$.

Значения A_0 говорят о том, что пленки Ленгмюра состоят примерно из трех монослоев. Изменение начальной площади A_i водной поверхности, по которой растекается раствор C_{60} с привитым полиэтиленоксидом, в пределах от 74 до 411 \AA^2 не влияет на изотерму сжатия.

При $\pi = 40 \text{ mN/m}$, когда площадь A , приходящаяся на молекулу, достигала 5 \AA^2 , пленки становились мутными, что, видимо, является результатом их разрушения. Непосредственно перед разрушением пленки становились твердыми, а до этого проявляли "жидкостную подвижность". Однако в отличие от пленок из C_{60} с привитым полистиролом, при этом не наблюдалось образования складок. Возможно, разрушение пленок C_{60} с привитым полиэтиленоксидом происходит путем выдавливания молекул из монослоя в воду, а не в воздух.

Благодаря эластичности пленок из C_{60} с привитым полиэтиленоксидом (в отличие от хрупких пленок Ленгмюра из C_{60} и C_{60} с привитым полистиролом), они хорошо переносятся на твердую подложку методом Ленгмюра–Блоджетт. Пленки переносились только при движении подложки вверх, т. е. наблюдался так называемый Z-тип переноса [7]. Были приготовлены образцы с разным количеством слоев: 1, 10 и 20. Коэффициент переноса (равный отношению изменения площади монослоя за время переноса к площади поверхности подложки) составлял 0.9–1.0 при переносе первого слоя, а затем постепенно уменьшался.

Давления переноса соответствовали разной степени сжатия пленок Ленгмюра. "Толстые" пленки Ленгмюра–Блоджетт (10 и 20 слоев), полученные при давлении 10 mN/m , имеют угол смачивания водой $70\text{--}75^\circ$, а пленки, полученные при давлении 20 mN/m , — угол 90° . Можно полагать, что с ростом давления происходит изменение структуры пленки и поверхностной свободной энергии. Предположение о структурных изменениях подтверждается предварительными рентгенографическими данными. Широкоугольная картина рентгеновской дифракции от пленок Ленгмюра–Блоджетт из C_{60} с привитым полиэтиленоксидом типична для двумерных решеток. При наблюдении в оптический микроскоп не обнаружено видимых нарушений однородности пленок. Лишь на некоторых участках пленок, содержащих 10 и 20 слоев, наблюдается шероховатость.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект "Трибол").

Список литературы

- [1] *Obeng Y.S., Bard A.I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. N 16. P. 6279–6280.
- [2] *Nakamura T., Tachibana H., Jumura M.* et al. // Langmuir. 1992. V. 8. N 1. P. 4–6.
- [3] *Maliszewski N.* et al. // Langmuir. 1993. V. 9. N 6. P. 1439–1441.
- [4] *Wang P.* et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 22. P. 9025–9028.
- [5] *Go L.X.Y., Li Y., Yang Ch.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 195 (5–6). P. 625–627.
- [6] *Xia O.Y., Yao L., Lin D.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 21. P. 5557–5558.
- [7] *Gaines G.L., Jr.* // Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces. N.Y., London, Sydney: Interscience, 1966. 386 p.
- [8] *Iwahashi M.* et al. // Langmuir. 1992. V. 8. N 12. P. 2980–2984.
- [9] *Matsumoto M.* et al. // Langmuir. 1995. V. 11. N 2. P. 660–665.
- [10] *Згонник В.Н.* и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1996. Т. 38. N 2. С. 203–209.
- [11] *Шубаев Л.А.* и др. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 18. С. 19–24.