

# ТОНКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИСЛОЙНОЙ СБОРКИ

**В** связи с возможным использованием для создания дисплеев, светочувствительных "умных" стекол, светофильтров в последние десятилетия повышенный интерес вызывают полимерные системы, восприимчивые к внешним воздействиям. Особое место среди них занимают тонкие полимерные пленки, проявляющие электрохромные и фотолюминесцентные свойства. Одним из наиболее простых и дешевых способов создания таких пленок является метод мультислойной сборки.

Существует значительное число методов получения тонких пленок: нанесение на вращающуюся подложку, термическое осаждение, химическая самосборка, метод Ленгмюра-Блоджетт, послойная сборка полиионов. В зависимости от методов получения пленки различаются по своим характеристикам (качество нанесенного покрытия, толщина, упаковка молекул, стабильность) и имеют различное практическое применение [1]. Так, метод Ленгмюра-Блоджетт, который позволяет получать пленки контролируемой толщины и молекулярной ориентации, почти не используется в промышленности, поскольку ленгмюровские пленки могут быть нанесены только на плоские поверхности малой площади. Метод нанесения на вращающуюся подложку достаточно широко используется в производстве, но он не позволяет прецизионно контролировать толщину получаемой пленки и молекулярную ориентацию в слое.

Одним из перспективных является метод самосборки, основанный на адсорбции чередующихся противоположно заряженных макромолекул (полимеров, наночастиц, белков) [2,3], так называемый метод послойной сборки.

Метод позволяет получать тонкие пленки (5–500 нм) заданных толщины и состава из большого количества разнообразных систем, причем сборка может проводиться на любой заряженной поверхности. Несомненным достоинством метода является простота технологии: процесс может вестись на воздухе и при комнатной температуре.

## МЕТОД МУЛЬТИСЛОЙНОЙ СБОРКИ

Метод был разработан для получения пленок из чередующихся слоев разноименно заряженных полиэлектролитов или наночастиц. Первая работа по последовательной адсорбции противоположно заряженных коллоидов опубликована в 1966 г. [2]. Позднее метод стал использоваться для получения мультислоев из поликатионов и фосфоанионов [3] и других полиэлектролитов [4]. В настоящее время для получения мультислоев данным методом используются многие полимерные материалы, начиная с биополимеров, таких как белки [5], и заканчивая неорганическими молекулами, такими как глины [6].

Процесс сборки можно представить следующим образом. Хорошо очищенная твердая основа погружается в разбавленный раствор положительно заряженного полиэлектролита на время, оптимальное для адсорбции одного монослоя ( $\approx 1$  нм толщиной), затем промывается и высушивается (обычно струей азота). Следующим шагом является погружение пластинки с положительно заряженным слоем в раствор отрицательно заряженного полиэлектролита или наночастиц на время, необходимое для адсорбции монослоя. Пластика снова промывается и сушится (рис. 1). Так получается один бислой "сэндвича". Поступая аналогичным образом, можно получить пленку желаемой толщины.

При образовании мультислоев эффективная адсорбция одного слоя происходит на стадии погружения пластинки в раствор полиэлектролита, десорбция же наночастиц, образующих второй и последующие слои, имеет место при промывании пластинки. В работе [7] показано, что 1÷2-минутное промежуточное промывание образца приводит к удалению  $\approx 10\%$  слабо связанных с нанесенным слоем частиц, тем самым обеспечивая более однородное и контролируемое нанесение пленки.

Самоорганизация тонких пленок происходит благодаря взаимодействию между наночастицами. Считалось, что силы, способные связать слои между собой, носят только электростатический характер. Позднее было выяснено, что связи могут обеспечиваться также водородными, гидрофобными и другими видами взаимодействия.

Выделяют два основных типа роста полимерных пленок [8]: линейный и экспоненциальный. Линейная зависимость толщины (оптической плотности) от числа слоев объясняется постоянным количеством полиэлектролита, адсорбирующегося на каждом шаге процедуры. Для обоснования нелинейности (экспоненциального роста) предложено несколько моделей. В модели [9] предполагается, что характер роста обусловлен шероховатостью пленки, увеличивающейся с числом нанесенных слоев. Макромолекулы, адсорбирующиеся в первые слои, сильно притягиваются поверхностью, в результате чего принимают плоскую конфигурацию. По мере увеличения числа нанесенных слоев влияние подложки снижается, и молекулы полиэлектролитов начинают адсорбироваться в более запутанном (клубкообразном) состоянии, увеличивая площадь поверхности пленки. В связи с этим на следующем шаге может адсорбироваться большее количество вещества. Другое, менее распространенное, объяснение нелинейности основано на явлении диффузии свободных полиэлектролитных цепочек в мультислои при адсорбции.

Помимо полимерных молекул послойная сборка может быть применена к низкомолекулярным веществам (напри-

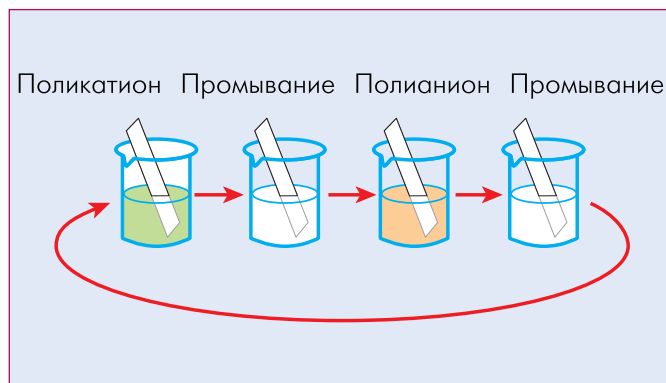


Рис. 1 Схема процесса получения тонкой пленки методом послойной сборки

мер, к красителям), что делает метод наиболее универсальным с точки зрения создания тонких пленок. Сборка пленок из красителей может быть интересна при изучении их оптических и электрохромных свойств. Так, например, фталоцианиновые красители проявляют нелинейные оптические свойства [10] и оптическую память [11], в связи с чем электрохромизм красителей данного класса может быть использован при создании дисплеев нового поколения [12].

### МЕТОД ПОСЛОЙНОЙ СБОРКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Первоначально считалось возможным создание мультислоенныхборок только за счет электростатического взаимодействия водорастворимых соединений. Однако недавно была обнаружена возможность получения пленок из органорастворимых полимеров [13,14,15]. Силами, стабилизирующими сборку пленки в этом случае, являются водородные связи и гидрофобные взаимодействия.

Для доказательства влияния гидрофобного взаимодействия на сборку пленок было проведено исследование процесса с использованием модифицированных полисахаридов с различной степенью гидрофобности к карбоксиметилпуллулану (КМП). На карбоксиметильные группы были привиты алкильные цепочки [8]. Обнаружено, что модифицированные молекулы одинаково хорошо образуют пленки с различными поликатионами. Напротив, использование немодифицированного КМП и тех же поликатионов показало, что существует зависимость роста пленок от природы поликатиона. При использовании в качестве поликатиона полилизина рост пленки на основе немодифицированного КМП прекращался после создания нескольких бислоев, в то время как для модифицированного КМП пленка росла неограниченно. Это указывает на важность гидрофобных взаимодействий при создании тонких полимерных пленок методом послойной сборки.

В работе [14] пленки были получены из поливинилового спирта (ПВС) с гидрофобными полимерами – полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПСт), поли-D,L-лактид



(ПЛА), полидиметилсилоксан (ПДМС), причем ПВС нерастворим в органике, а остальные – нерастворимы в воде. По мнению авторов, в процессе сборки важным фактором является промежуточная сушка пленки: ПВС, адсорбированный на поверхности пластинки, становится нерастворим в водном растворе ПВС на следующем шаге сборки вследствие образования водородных связей между гидроксильными группами и, возможно, молекулами воды.

В работе [15], посвященной получению пленок из органорастворимых полимеров, подтверждается необходимость подсушивания (в отличие от обычной электростатической сборки) и для других систем на основе водородных связей и гидрофобных взаимодействий.

В заключение можно отметить, что метод мультислойной сборки, являясь одним из наиболее простых и дешевых, позволяет получать тонкие пленки из большого количества разнообразных систем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Ulman A.** An Introduction on Ultrathin Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press: Boston, 1991.
2. **Iller R. J.** Colloid Interf. Sci., 1966, T. 21, p. 569.
3. **Lee H., Kepley L.J., Hong H.-G., Akhter, Mallouk T.E.,** J. Phys. Chem., 1988, N 92, p. 2597.
4. **Lvov Y., Decher G. and Mohwald H.** Langmuir, 1993, T. 9, p. 481
5. **Lvov Y., Ariga K., Ichinose I., Kunitake T.** J. Am. Chem. Soc., 1995, T. 17, p. 6117.
6. **Lvov Y., Ariga K., Ichinose I., Kunitake T.** Thin Solid Films; **Kotov N., Dekany I., Fendler J.** J. Phys. Chem., 1995, T. 99, p. 13065.
7. **Lvov Y., Ariga K. and Kunitake T.,** Colloids Surf., 1999, pp. 146, 337.
8. **Guyomard A., Muller G., Glinel K.** Buildup of Multilayers Based on Amphiphilic Polyelectrolytes. Macromolecules 2005, T. 38, pp. 5737-5742.
9. **McAloney D.E., Studna A.A., Dudnik V., Goh C.** Langmuir 2001, T. 17, p. 6655.
10. **Hosoda M., Wada T., Yamamoto T., Kaneko A., Garito A.F., Sasabe H.,** Jpn. J. Appl. Phys., 1992, T. 31, p. 42.
11. **Ao R., Kummerl L., Hoarer D.,** Adv. Mater., 1997, T. 9, p. 42.
12. **Lin C.-L., Lee C.-C., Ho K.-C.** J. Electronal. Chem, 2002, T. 81, p. 524.
13. **Bai S., Wang Z., Zhang Xi** Hydrogen-Bonding-Directed Layer-by-Layer Films: Effect of Electrostatic Interaction on the Microporous Morphology Variation, Langmuir, 2004, T. 20, pp. 11828-11832.
14. **Serizava T., Hashiguchi S., Akashi M.,** Langmuir, 1999, T. 15, p. 5363.
15. **Serizava T., Kamimura S., Kawanishi N., Akashi M.,** Layer-by-Layer Assembly of Poly(vinyl alcohol) and Hydrophobic Polymers Based on Their Physical Adsorption on Surfaces, Langmuir, 2002, T. 18, pp. 8381–8385.