

УДК 541.645:39.2

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕ ИЗ ФУЛЛЕРена $C_{60}$ С ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ЦЕПЯМИ<sup>1</sup>

© 1999 г. С. И. Голоудина\*, Б. М. Гинзбург\*\*, В. Н. Згонник\*\*\*,  
Л. В. Виноградова\*\*\*, Е. Ю. Меленевская\*\*\*

\*Акционерное общество Научно-производственное предприятие "Буревестник"  
195272 Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., 68

\*\*Институт проблем машиноведения Российской академии наук  
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

\*\*\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 11.02.98 г.  
Принята в печать 24.09.98 г.

Впервые получены пленки Ленгмюра и Ленгмюра–Блодже на основе фуллерена  $C_{60}$  с привитыми к нему полимерными макромолекулами полистирола и полиэтиленоксида. Для сравнения в аналогичных условиях получены и исследованы пленки Ленгмюра на основе фуллерена  $C_{60}$ . В случае  $C_{60}$  с привитыми цепями полистирола пленки Ленгмюра лучше всего наносились методом Ленгмюра–Шефера на гидрофобные кремниевые подложки; при наблюдении пленок в оптический микроскоп выяснилось, что они неоднородны по толщине и состоят из агрегатов размером  $\leq 6$  мкм. Пленки Ленгмюра из  $C_{60}$  с привитыми цепями полиэтиленоксида хорошо переносились на гидрофобные и гидрофильные кремниевые подложки методом Ленгмюра–Блодже; даже при толщине в 10 и 20 слоев они как правило не обнаруживали видимых в оптический микроскоп неоднородностей.

### ВВЕДЕНИЕ

Открытие фуллеренов как новой формы углерода привело к бурному развитию их исследований в различных аспектах. Не обошли их своим вниманием и специалисты в области получения тонких пленок, в частности пленок Ленгмюра и Ленгмюра–Блодже, поскольку представляются весьма заманчивыми многие замечательные свойства фуллеренов, наблюдающиеся в "объемных" образцах, перенести в двумерные объекты – тончайшие пленки.

Во избежание разночтений отметим, что под пленками Ленгмюра (или "монослоями") мы подразумеваем тонкие упорядоченные пленки на поверхности раздела жидкость–газ, которые не обязательно являются мономолекулярными по толщине, поэтому термин "моносвой" мы будем использовать для обозначения лишь одного слоя, образую-

щегося на указанной поверхности. К таким монослоям применима методика, разработанная Ленгмюром для исследования мономолекулярных слоев: измерение поверхностного давления  $\pi$  и построение изотерм сжатия, или  $\pi$ -A-кривых, где A – площадь, приходящаяся на одну молекулу в монослое [1].

В последнее время появился ряд публикаций [2–12], посвященных исследованию пленок Ленгмюра из фуллерена  $C_{60}$  на поверхности раздела вода–воздух и получению на их основе пленок Ленгмюра–Блодже. Однако представленная в литературе информация выявила существенные расхождения результатов, полученных разными авторами. Эти расхождения касаются прежде всего оценки характеристической площади  $A_0$ , приходящейся на одну молекулу в плотно упакованном монослое при  $\pi = 0$ , и стабильности полученных пленок.

В работах [2, 4, 10] отмечали, что причиной плохой воспроизводимости экспериментальных

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект "Трибол", 1997 г.).

данных является их высокая чувствительность к условиям эксперимента: чистоте  $C_{60}$ , чистоте и типу растворителя, концентрации  $C_{60}$  в растворе, наносимом на поверхность воды. При этом из-за жесткости образующихся пленок перенесение их на твердую подложку удавалось в основном только методом Ленгмюра–Шефера [2–4]; лишь в работах [5–7] использовали метод Ленгмюра–Блодже.

Для более успешного получения однородных по толщине фуллеренсодержащих пленок Ленгмюра и Ленгмюра–Блодже было предложено два способа. Один из них заключается в использовании смеси молекул  $C_{60}$  и какого-либо вещества, состоящего из амфи菲尔ных молекул, играющих роль матрицы или разбавителя, с которым молекулы  $C_{60}$  хорошо взаимодействуют. В качестве матричного вещества использовали эйказановую кислоту [2, 3, 13, 14], октадеканол [15], гекса- и октаазакроны [16]. Другой способ заключается в химической модификации  $C_{60}$  и дальнейшем использовании его производных, таких как  $C_{60}O$ ,  $C_{61}H_2$  [4],  $C_{60}Br_8$  [17], трет-бутил- [18], амино- [19], амино- [20, 21] и карбоксикислотные [22] производные.

Результаты этих работ показывают, что чистота используемых реагентов скорее всего – вторичный фактор, приводящий к плохой воспроизводимости результатов и неоднородности образующихся пленок, а главным фактором является химическая природа объектов исследования.

В настоящей работе описано получение пленок Ленгмюра и Ленгмюра–Блодже на основе фуллеренов, модифицированных присоединением к ним полимерных цепей. Само по себе получение пленок Ленгмюра–Блодже, содержащих фуллерены, представляет интерес в связи со многими замечательными свойствами фуллеренов (оптическими, электрическими, механическими и т.д.). С другой стороны, получение подобных пленок на основе фуллеренов, модифицированных прививкой полимерных цепей, позволяет надеяться на получение устойчивых и хорошо воспроизводимых по свойствам пленок за счет создания дифильности. Кроме того, свойства таких пленок можно широко варьировать за счет изменения не только природы полимера, но и ММ привитых цепей и введения в них различных функциональных групп. Насколько нам известно, настоящая работа является первой попыткой получения пленок Ленгмюра–Блодже на основе фуллеренов с привитыми полимерными цепями.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования поведения монослоев на поверхности раздела вода–воздух и получения пленок Ленгмюра–Блодже использовали два продукта, состоящие из молекул  $C_{60}$  с привитыми к ним макромолекулами. Кроме того, для сравнения исследовали монослои из чистого  $C_{60}$  в тех же условиях.

Фуллерен  $C_{60}$  экстрагировали из фуллереновой сажи, синтезированной в дуговом разряде [23]. После экстракции [24] содержание  $C_{60}$  в продукте составляло 96–98%.

Продукты синтеза  $C_{60}$  с полимерами контролировали методами адсорбционной ТСХ и микроколоночной ГПХ. Детали синтеза и анализа полученных продуктов описаны ранее [25, 26]. Согласно этому анализу, один из продуктов ( $C_{60}$ -ПС) состоял из молекул  $C_{60}$  с привитыми к нему четырьмя лучами ПС, причем каждый луч имел в среднем  $M = 1650$ . Второй продукт ( $C_{60}$ -ПЭО) состоял из молекул  $C_{60}$  с привитыми к ним макромолекулами ПЭО со средней ММ, равной 1000, по одной макромолекуле ПЭО на одну молекулу  $C_{60}$ .

Получение пленок Ленгмюра и Ленгмюра–Блодже осуществлялось на установке, изготовленной в АО НПП “Буревестник” (Санкт-Петербург) [27] и состоящей из ванны Ленгмюра, поверхностных весов Ленгмюра горизонтального типа и устройства для вертикального перемещения подложки. Скорость движения сжимающего барьера могла меняться от 10 до 100 мм/мин, а подложки – от 7 до 80 мм/мин. Точность измерения поверхности давления  $\pi$  была 0.05 мН/м. На поверхность субфазы площадью  $0.2592 \text{ м}^2$  между сжимающим и регистрирующим барьерами наносили по каплям с помощью шприца раствор исследуемого вещества в “летучем” растворителе, облегчающем равномерное распределение молекул по поверхности воды. Время испарения растворителя составляло ~30 мин. Площадь  $A$ , приходящаяся в образующейся пленке на молекулу, рассчитывалась как  $A = SM/mN$ , где  $S$  – площадь пленки,  $m$  и  $M$  – соответственно общая и молекуллярная масса вещества пленки,  $N$  – число Авогадро. Точность определения  $A$  составляла 2–5%.

В качестве субфазы использовали бидистиллированную воду, вторую перегонку которой проводили с добавлением  $KMnO_4$  для удаления примесей ПАВ. В качестве “летучих” растворителей

применили хлороформ (х. ч.), толуол (ч. д. а.) (после трехкратной перегонки), хлористый метилен (х. ч.). Представленные ниже изотермы сжатия являются усреднением пяти–десяти кривых.

Перенос монослоя на твердую подложку выполняли тремя методами: Ленгмюра–Блодже, Ленгмюра–Шефера и понижения уровня жидкости (рис. 1).

При переносе методом Ленгмюра–Блодже скорость движения подложки составляла 7 мм/мин. Подложкой служили полированные пластинки монокристаллического кремния (шероховатость поверхности  $RZ \leq 0.050$  мкм). Пластинки кремния очищали кипячением в  $CCl_4$  и выдерживанием при 80°C в течение 10 мин в смеси  $H_2O_2 : NH_4OH : H_2O = 1 : 1 : 4$  с последующей промывкой в бидистиллированной воде. Очищенная поверхность имела угол смачивания водой 5°–10°. Травлением (в растворе  $HF : H_2O = 1 : 10$ ) и гидрофобизацией (в парах диметилдихлорсилана) получали подложки, краевой угол смачивания которых водой составлял 70°–75° и 90°–95° соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Пленки Ленгмюра из C<sub>60</sub>

Как отмечено выше, имеются существенные расхождения в результатах работ разных авторов, получавших пленки Ленгмюра из C<sub>60</sub>. Так, приводимая во всех работах величина  $A_0$  меняется от 20 [3] до 100 Å<sup>2</sup> [7]. Значения  $A_0$ , близкие к площади, занимаемой молекулой C<sub>60</sub> в кристаллической решетке, получали только в работах [2, 4, 7], они составляли 94–100 Å<sup>2</sup>. Для формирования пленок Ленгмюра авторы этих работ использовали растворы C<sub>60</sub> в "летучих" растворителях с концентрациями  $c \leq 10^{-4}$  моль/л. Однако в других работах [22, 28], даже при использовании таких же малых концентраций, получали существенно меньшие значения  $A_0$  (27–33 Å<sup>2</sup>).

На рис. 2 показаны полученные нами изотермы сжатия пленок Ленгмюра из C<sub>60</sub>. Концентрации использованных исходных растворов в толуоле всегда были  $\leq 10^{-4}$  моль/л. В согласии с литературой наблюдалось смещение изотерм в сторону больших  $A$  при уменьшении концентрации раствора, причем при наименьших концентрациях ( $1.4 \times 10^{-5}$  моль/л) получали разнобой данных, и значения  $A_0$  изменялись в интервале 84–126 Å<sup>2</sup>, тогда как при более высоких концентрациях ( $5.6 \times 10^{-5}$  моль/л) изотермы хорошо воспроизводились, и получались устойчивые значения  $A_0 = 34 \pm 3$  Å<sup>2</sup>. Исходя из полученных значений  $A_0$ , можно предположить, что

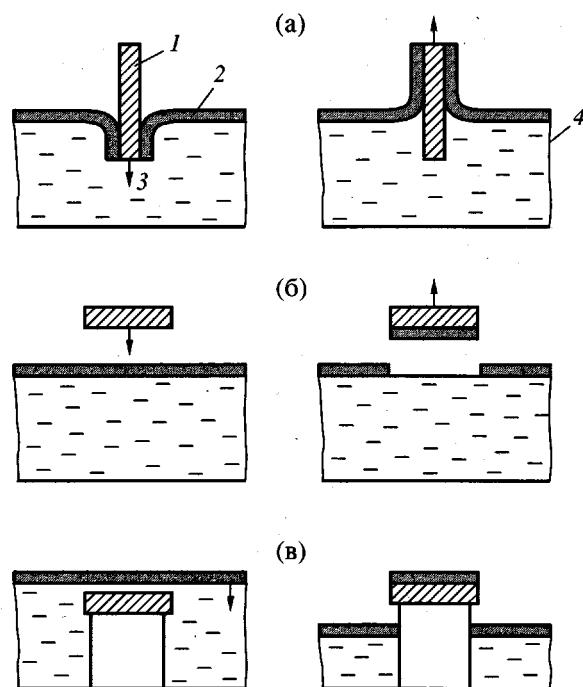


Рис. 1. Использованные схемы переноса пленок Ленгмюра на твердую подложку: а – Ленгмюра–Блодже, б – Ленгмюра–Шефера, в – снижения уровня жидкости. 1 – твердая подложка, 2 – пленка Ленгмюра, 3 – направления движения твердой подложки (а, б) и пленки Ленгмюра (в), 4 – водная субфаза. Слева – состояние системы до переноса пленки Ленгмюра на твердую подложку, справа – после переноса.

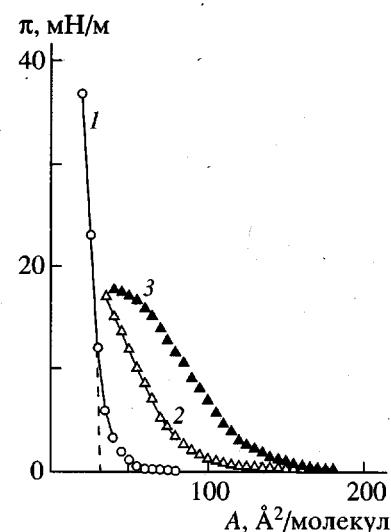
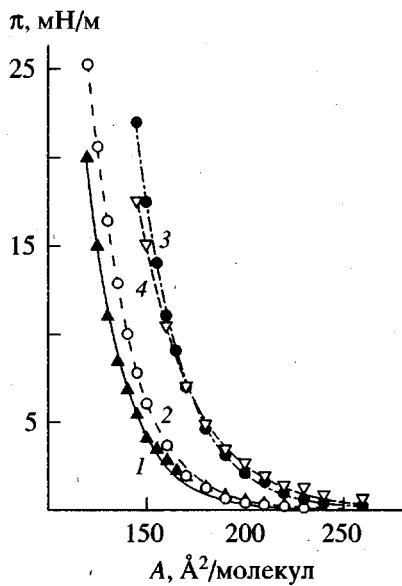


Рис. 2. Изотермы сжатия пленок Ленгмюра из фуллерена C<sub>60</sub> при 18–20°C. Начальная площадь  $A_i = 400$  Å<sup>2</sup>/молекул, скорость сжатия – 9 Å<sup>2</sup>/молекул мин. Концентрация исходных растворов C<sub>60</sub> в толуоле –  $5.6 \times 10^{-5}$  (1) и  $1.4 \times 10^{-5}$  моль/л (2). Разброс изотерм сжатия происходит между кривыми 2 и 3.



**Рис. 3.** Изотермы сжатия пленок Ленгмюра из фуллерена  $C_{60}$  с привитым полистиролом при 18–20°C. Начальная площадь  $A_i = 787 \text{ } \text{\AA}^2/\text{молекул}$ , скорость сжатия  $8.5 \text{ } \text{\AA}^2/\text{молекул мин}$ . Концентрация исходных растворов  $6.8 \times 10^{-5}$  моль/л: 1 – свежеприготовленный в хлороформе, 2 – свежеприготовленный в толуоле, 3 – выдержанный в хлороформе 15 суток, 4 – выдержанный в толуоле 5 суток.

пленка Ленгмюра, состоящая из одного мономолекулярного слоя  $C_{60}$ , является неустойчивой и что устойчивость появляется только в том случае, если пленка состоит минимум из трех мономолекулярных слоев. Увеличение концентрации исходного раствора способствует, по-видимому, образованию более устойчивых агрегатов из молекул  $C_{60}$ , из которых впоследствии и формируется пленка.

Полученные большинством авторов значения  $A_0$  от 20 до  $45 \text{ } \text{\AA}^2$  также свидетельствуют об образовании многослойных пленок Ленгмюра из молекул  $C_{60}$  на поверхности воды. Это же подтверждается электронно-микроскопическими наблюдениями полученных на их основе пленок Ленгмюра–Блодже [28].

#### Пленки из $C_{60}$ с привитым полистиролом

Для образования монослоев  $C_{60}$ –ПС на поверхности воды в качестве “летучих” растворителей использовали толуол и хлороформ. Концентрация наносимых на поверхность воды растворов составляла  $6.8 \times 10^{-5}$  моль/л.

Изотермы сжатия обнаруживают небольшое смещение в сторону больших  $A$ , если в качестве “летучего” растворителя использовали толуол вместо хлороформа (рис. 3, кривые 1, 2). Значения  $A_0$  равны соответственно  $150 \pm 5 \text{ } \text{\AA}^2$  и  $\sim 140 \pm 5 \text{ } \text{\AA}^2$ . Рост  $A_0$  по сравнению с чистым  $C_{60}$ , очевидно, обусловлен наличием оболочки ПС вокруг молекул фуллерена и твердостью “островков” образующейся пленки. Однако более существенный сдвиг  $\pi$ - $A$ -кривых, независимо от типа растворителя, происходит с увеличением времени выдержки раствора (рис. 3, кривые 3, 4), причем при сжатии пленок, образованных из растворов в хлороформе и в толуоле после 5–15 дней с момента их приготовления, получались одинаковые  $\pi$ - $A$ -кривые с  $A_0 \approx 180 \text{ } \text{\AA}^2$ . Для объяснения влияния времени выдержки раствора пока можно высказать лишь гипотезы общего характера об образовании ассоциатов и структурировании растворов за счет физических зацеплений макромолекул.

Поскольку и  $C_{60}$ , и ПС являются гидрофобными, следовало ожидать, что пленки из  $C_{60}$ –ПС будут твердыми и хрупкими. Наблюдали следующий процесс формирования пленки из  $C_{60}$ –ПС. Уже при  $\pi \approx 0.5 \text{ } \text{mН/м}$  на поверхности воды при косом освещении были видны “островки” пленки. Далее следили за “агрегатным” состоянием поверхности системы. Оценку агрегатного состояния проводили путем наблюдения за подвижностью частичек легкого порошка (нанесенных на поверхность) под действием струи воздуха: если частички подвижны – система жидккая, неподвижны – твердая. При последующем уменьшении площади между барьерами “островки” приходили в соприкосновение, и при  $\pi \approx 4 \text{ } \text{mН/м}$  формировалась связная твердая пленка.

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  $75 \text{ } \text{mН/м}$ . По-видимому, полимерная составляющая пленки все-таки обуславливает их некоторую пластичность. Однако трудно было ожидать, что начальные “островки”  $C_{60}$ –ПС при их сдавливании приведут к образованию сплошной пленки. Это подтвердилось при последующем переносе пленок на твердую подложку.

Для переноса пленок на твердую подложку были опробованы различные известные методы [1] (рис. 1). Кроме того, пленки переносили при различных поверхностных давлениях на подложки с разной смачиваемостью водой. В таблице представлены условия регистрации переноса пленок.

Оказалось, что смачиваемость подложки в значительной степени определяет способ и эффективность переноса. Так, только пленки, перенесенные на гидрофобную подложку методом Ленгмюра-Шеффера, в значительной степени покрывали ее поверхность (образцы 1–7, 10, 12–17, 22–24).

При просмотре под микроскопом выяснилось, что перенесенные на твердую подложку пленки содержат агрегаты молекул размером  $\leq 6$  мкм 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 0–0.2 мН/м, видны лишь редкие скопления агрегатов. При давлениях  $\geq 0.4$  мН/м пленка в целом является связной, но содержит ~20% "пустот" – не покрытых пленкой участков подложки.

Одна из главных причин жесткости, плохой переносимости и дефектности перенесенных пленок Ленгмюра-Блодже на основе C<sub>60</sub> и C<sub>60</sub>-ПС, на наш взгляд, заключается в отсутствии дифильности объектов по отношению к водной субфазе.

#### Пленки из C<sub>60</sub> с привитым полиэтиленоксидом

Всех перечисленных выше недостатков C<sub>60</sub>-ПС лишены исследованные нами молекулы C<sub>60</sub> с привитыми к ним цепями полиэтиленоксида (C<sub>60</sub>-ПЭО) [29]. По-видимому, самым важным фактором в этом случае является растворимость ПЭО в воде. Для формирования пленок Ленгмюра использовали растворы в хлороформе и хлористом метилене. С повышением концентрации раствора в хлороформе наблюдали смещение изотермы сжатия в сторону меньших значений A; замена хлороформа на хлористый метилен (при равных концентрациях) действует аналогично увеличению концентрации (рис. 4). Таким образом, как и в случае C<sub>60</sub>, можно сделать вывод, что рост концентрации C<sub>60</sub>-ПЭО в пленкообразующем растворе инициирует образование устойчивых агрегатов и вызывает смещение изотермы сжатия в сторону меньших значений A. Об устойчивости образовавшихся агрегатов

Условия получения пленок Ленгмюра-Блодже на основе C<sub>60</sub> с привитыми цепями ПС

Образец №	Давление переноса, мН/м	Угол смачивания подложки водой, град	Метод переноса
Растворитель толуол			
1	0	90	Ленгмюра-Шеффера
2	0	100	»
3	0.2	100	»
4	0.4	95	»
5	2.0	95	»
6	4.0	73	»
7	4.0	90	»
8	4.0	30	Ленгмюра-Блодже
9	15.0	30	»
10	15.0	95	Ленгмюра-Шеффера
11	25.0*	30	Ленгмюра-Блодже
12	25.0*	75	Ленгмюра-Шеффера
13	28.0*	70	»
Растворитель хлороформ			
14	0	98	Ленгмюра-Шеффера
15	0.5	95	»
16	4.0	95	»
17	4.0	75	»
18	15.0	30	Ленгмюра-Блодже
19	15.0	30	»
20	15.0	10	»
21	15.0	10	Снижение уровня жидкости
22	15.0	75	Ленгмюра-Шеффера
23	15.0	95	»
24	19.0*	95	»

\* Давление разрушения.

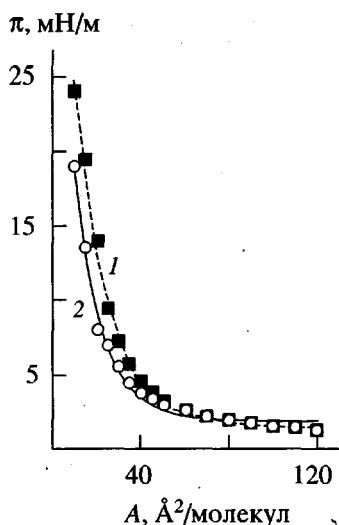


Рис. 4. Изотермы сжатия пленок Ленгмюра из фуллерена  $C_{60}$  с привитым полиэтиленоксидом при 18–20°C (скорость сжатия – 2–4  $\text{Å}^2/\text{молекул мин}$ ): 1 – для исходных растворов в хлороформе с концентрациями  $0.6 \times 10^{-4}$  и  $1.2 \times 10^{-4}$  моль/л (при  $A_0 = 74, 93, 123$  и  $411 \text{ Å}^2/\text{молекул}$ ); 2 – для исходных растворов в хлороформе с концентрациями  $2.3 \times 10^{-4}$  и  $4.7 \times 10^{-4}$  моль/л ( $A_0 = 123 \text{ Å}^2/\text{молекул}$ ) и в хлористом метилене с концентрацией  $1.2 \times 10^{-4}$  моль/л (при  $A_0 = 123 \text{ Å}^2/\text{молекул}$ ).

свидетельствует и тот факт, что изменение начальной площади  $A_0$  водной поверхности, по которой растекается раствор  $C_{60}$ –ПЭО, в пределах от 74 до  $200 \text{ Å}^2$  не влияет на изотерму сжатия. Положение изотерм сжатия хорошо воспроизводится: при использовании растворов  $C_{60}$ –ПЭО в хлороформе с концентрациями  $0.6 \times 10^{-4}$  и  $1.2 \times 10^{-4}$  моль/л значение  $A_0$  составляло  $34 \pm 2 \text{ Å}^2$ , а при несколько больших концентрациях ( $2.3 \times 10^{-4}$  и  $4.7 \times 10^{-4}$  моль/л)  $A_0 = 28 \pm 2 \text{ Å}^2$ . Таким образом, и в данном случае в пленке имеются три монослоя  $C_{60}$ .

При  $\pi = 40 \text{ мН/м}$ , когда площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу, достигала  $5 \text{ Å}^2$ , пленка становилась мутной, что, видимо, является результатом ее разрушения. Непосредственно перед разрушением пленка становилась твердой, а до этого проявляла “жидкостную подвижность”. Однако в отличие от пленок из  $C_{60}$ –ПС при разрушении не наблюдалось образования складок. Возможно, разрушение пленок  $C_{60}$ –ПЭО происходит путем выдавливания молекул из монослоя в воду, а не в воздух. Достижение таких малых значений  $A$ , как  $5 \text{ Å}^2$  (то же и для чистого

$C_{60}$ ), означает, что перед разрушением пленка Ленгмюра состоит из ~20 мономолекулярных слоев. Отметим, что в случае  $C_{60}$ –ПС перед разрушением площадь достигает лишь  $\sim 120 \text{ Å}^2$ .

Благодаря эластичности пленок  $C_{60}$ –ПЭО (в отличие от пленок Ленгмюра из  $C_{60}$  и  $C_{60}$ –ПС) они хорошо переносятся на твердую подложку методом Ленгмюра–Блодже. В качестве подложек по-прежнему использовали монокристаллический кремний. Сравнительно легко получали образцы с достаточно большим числом переносимых слоев (до 80). 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.

Пленки Ленгмюра–Блодже (10 и 20 слоев) получали при давлениях переноса 10 и 20 мН/м. На основании предварительных рентгенографических данных<sup>2</sup>, пленки, перенесенные при разных давлениях, обладают несколько различной структурой. Кроме того, на широкоугловых картинах рентгеновской дифракции наблюдаются особенности, которые можно приписать двумерной упорядоченности в слоях  $C_{60}$ . При наблюдении пленок в оптический микроскоп не обнаружено видимых нарушений однородности. Лишь на некоторых участках пленок, содержащих 10 и 20 слоев, есть шероховатость и отдельные линейные дефекты длиной 5–10 мкм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые получены пленки Ленгмюра–Блодже на основе фуллерена  $C_{60}$  с привитыми к нему полимерными макромолекулами – ПС и ПЭО. В случае  $C_{60}$ –ПС на кремниевые подложки был нанесен только один “моносвой”, однако при наблюдении пленок в оптический микроскоп выяснилось, что они неоднородны по толщине и представляют собой сетку, состоящую из агрегатов размером  $\leq 6 \text{ мкм}$ . В отличие от  $C_{60}$ –ПС, монослои  $C_{60}$ –ПЭО хорошо переносились на кремниевые подложки по Z-типу. Пленки Ленгмюра–Блодже из  $C_{60}$ –ПЭО даже при толщине в 10 и

<sup>2</sup> Данные получены И.Г. Поляковой.

20 монослоев как правило не обнаруживали видимых в оптический микроскоп неоднородностей. В дальнейшей работе предполагается изучение структуры пленок и их физических свойств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaines G.L., Jr. Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces. New York; London; Sydney: Interscience, 1966.
2. Obeng Y.S., Bard A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 16. P. 6279.
3. Nakamura T., Tachibana H., Yumura M., Matsumoto M., Azumi R., Tanaka M., Kawabata Y. // Langmuir. 1992. V. 8. № 1. P. 4.
4. Maliszewskyi N., Heiney P.A., Jones D.R., Stronatin R.M., Cichy M.A., Smith A.B. // Langmuir. 1993. V. 9. № 6. P. 1439.
5. Wang P., Shamsuzzoha M., Xu X.-L., Lee W.-J., Metzger R.M. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 22. P. 9025.
6. Guo J., Xu Y., Li Y., Yang C., Yao Y., Zhu D., Bai C. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 195. № 5/6. P. 625.
7. Xiao Y., Yao Z., Jin D. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 21. P. 5557.
8. Back R., Lennox R.B. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 20. P. 8149.
9. Wang P., Shamsuzzoha M., Lee W.-J., Wu X.-L., Metzger R.M. // Synth. Met. 1993. V. 56. № 2/3. P. 3104.
10. Tomioka Y., Ishibashi M., Kajiyama H., Taniguchi Y. // Langmuir. 1993. V. 9. № 1. P. 32.
11. Nakamura T., Tachibana H., Yumura M., Matsumoto M., Tagaki W. // Synth. Met. 1993. V. 56. № 2/3. P. 3131.
12. Xu Y., Guo J., Long C., Li Y., Liu Y., Yao Y., Zhu D. // Thin Solid Films. 1994. V. 242. № 1/2. P. 45.
13. Jehoulet C., Obeng Y.S., Kim Y.-T., Zhou F., Bard A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 4237.
14. Bulhoes L.O.S., Obeng Y.S., Bard A. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 110.
15. Milliken J., Dominguez D.D., Nelson H.H., Berger W.R. // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 252.
16. Diederich F., Effing J., Jonas U., Jullien L., Plesnivy T., Ringsdorf H., Thilgen C., Weinstein D. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. P. 1599.
17. Xiao Y.F., Wang A.Q., Liu Y., Liu X.M., Yao Z.Q. // Thin Solid Films. 1994. V. 251. № 1. P. 4.
18. Williams G., Soi A., Hirsch A., Bryce M.R., Petty M.C. // Thin Solid Films. 1993. V. 230. № 1. P. 73.
19. Maggini M., Pasimeni L., Prato M., Scorrano G., Valli L. // Langmuir. 1994. V. 10. P. 4164.
20. Wang J.Y., Vaknin D., Uphaus R.A., Kjaer K., Losche M. // Thin Solid Films. 1994. V. 242. № 1. P. 40.
21. Vaknin D., Wang J.Y., Uphaus R.A. // Langmuir. 1995. V. 11. № 6. P. 1435.
22. Matsumoto M., Tachibana H., Azumi R., Tanaka M., Nakamura T., Yunome G., Abe M., Yamago S., Nakamura E. // Langmuir. 1995. V. 11. № 2. P. 660.
23. Afanas'ev D.V., Bogdanov A.A., Dyuzhev G.A., Kruglikov A.A. // Abstrs of Invited Lectures and Contributed Papers. The 2 Int. Workshop in Russia "Fullerenes and atomic clusters". IWFAC-95. St.-Petersburg, 1995. P. 49.
24. Российская науч.-техн. программа "Фуллерены и атомные кластеры". Указатель проектов. Санкт-Петербург: Фонд интеллектуального сотрудничества, 1994. В. 1. С. 13.
25. Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203.
26. Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Киппер А.И., Виноградова Л.В., Терентьева И.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 964.
27. Голоудина С.И. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: Ленинградский технологический ин-т им. Ленсовета, 1986.
28. Iwahashi M., Kikuchi K., Achiba Y., Ikemoto I., Araki T., Mochida T., Yokoi S.-I., Tanaka A., Iriyama K. // Langmuir. 1992. V. 8. № 12. P. 2980.
29. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 19.

## Preparation of Langmuir-Blodgett Films from Fullerene C<sub>60</sub> with Grafted Polymer Chains

**S. I. Goloudina\*, B. M. Ginzburg\*\*, V. N. Zgonnik\*\*\*, L. V. Vinogradova\*\*\*,  
and E. Yu. Melenevskaya\*\*\***

\* AO NPO *Burevestnik*,  
*Malookhtinskii pr. 68, St. Petersburg, 195272 Russia*

\*\* *Institute of Problems in Machine Science, Russian Academy of Sciences,*  
*Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia*

\*\*\* *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,*  
*Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—Langmuir and Langmuir-Blodgett films were first prepared from fullerene C<sub>60</sub> with grafted polystyrene and poly(ethylene oxide). For comparison, Langmuir films were prepared from a pure fullerene C<sub>60</sub> under analogous conditions. For C<sub>60</sub> with grafted polystyrene chains, Langmuir films were best applied on hydrophobic silicon substrates by the Langmuir-Schaefer method; optical microscopic observations showed that the films are nonuniform in thickness and are composed of aggregates with dimensions  $\leq 6 \mu\text{m}$ . Langmuir films made of C<sub>60</sub> with grafted poly(ethylene oxide) chains were transferred well on hydrophobic and hydrophilic silicon substrates by the Langmuir-Blodgett method; even when the film thickness achieved 10 and 20 layers, the resulting films were as a rule uniform, as detected by optical microscopy.