

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 Беларусь  
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/звено [4–6]. В противоположность этому свойства монослоев гидроксиалкилпроизводных 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).

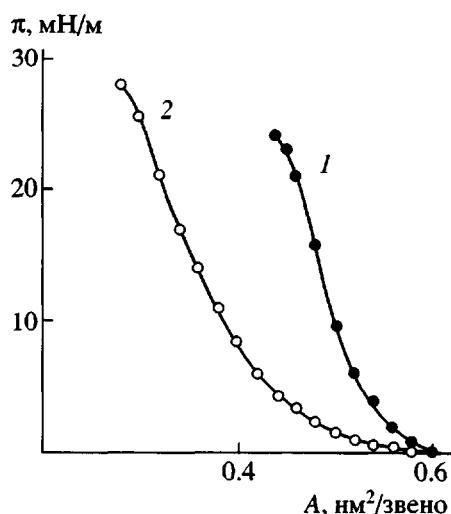


Рис. 1. Изотермы сжатия три- (1) и диацетата целлюлозы (2).

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 (~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-Ша” (“Digital Instruments”) в контактном режиме, используя стандартные кантileверы длиной 100 и 200 мкм с иглой из  $Si_3N_4$  и константой упругости 0.12 или 0.36 Н/м (“Nanoprobe”, “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 сотенnanoньютонов.

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].

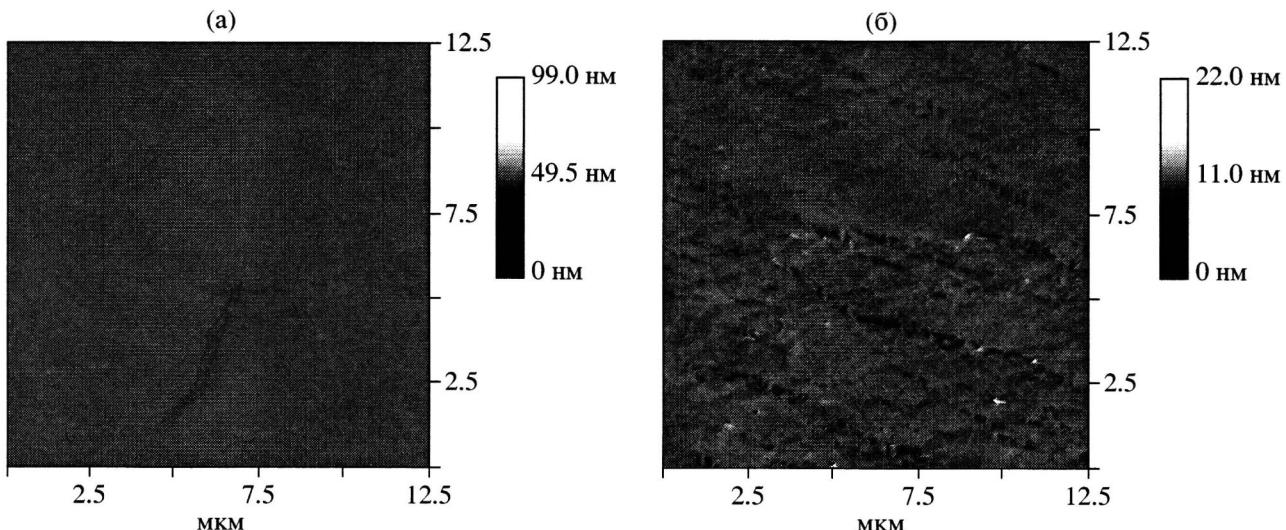
Коэффициент статической эластичности монослойной пленки  $K_s^{-1}$ , двумерный аналог второго виримального коэффициента  $B$  рассчитывали, как описано в работе [8].

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 нм<sup>2</sup> 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 целлюлозы	$c_p^* \times 10^5$ , моль/л	$A_0$ , $\text{нм}^2/\text{звено}$	$B$ , 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
	$\text{BaCl}_2$					
	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
	$J_2$					
	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
	$J_2$					
	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
	$\text{CdJ}_2$					
	1	0.53	0.58	42.8	64.4	96.3
	5	0.54	0.63	49.1	68.7	96.4
ДАЦ/ТАЦ	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
	$\text{CdCl}_2$					
	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  $J_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$  или  $\text{CdCl}_2$  в субфазе.



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

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 моно-молекулярных пленок несколько выше в случае ТАЦ, перепад высот составляет  $\sim 0.4 \text{ нм}$ , что существенно меньше толщины монослоя. Эти моно-молекулярные 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  $1.7 \pm 0.3 \text{ нм}$ , в то время как на графите при определении глубины пор  $-3.0 \pm 0.4 \text{ нм}$  (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,  $\pi = 10\text{--}20 \text{ мН/м}$ , 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

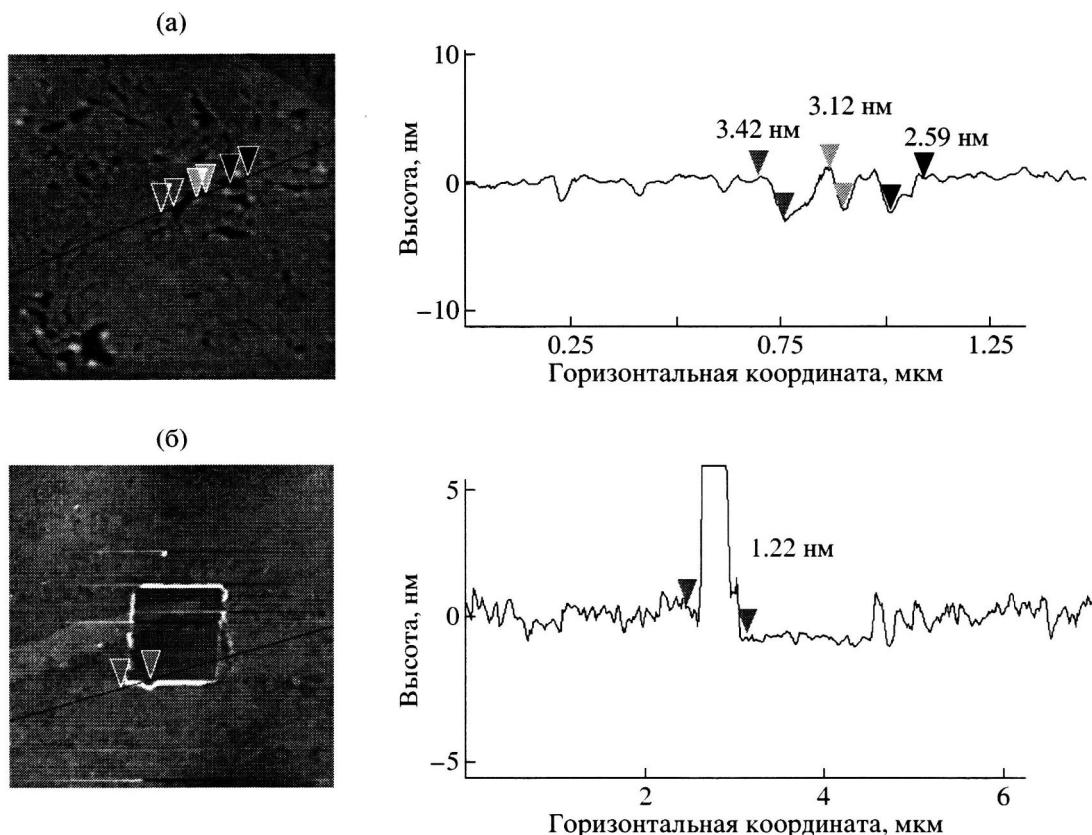
конформации с помощью программы “Alchemy-II” дает величину, не превышающую 1 нм.

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 моно-молекулярной пленки (табл. 1). Аналогичное воздействие двухвалентных ионов ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и т.д.), являющихся сшивирующими 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 немножко 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,  $\pi = 20 \text{ мН/м}$ ; б –  $[\text{CdCl}_2] = 6 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$ , слюда,  $\pi = 20 \text{ мН/м}$ .

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 слюду, 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 нею.

Наблюдаемые изменения свойств мономолекулярных пленок ДАЦ и ТАЦ могут быть связаны с адсорбией компонентов субфазы на поверхности монослоя и с последующим взаимодействием их с полимерными молекулами в монослоевой 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

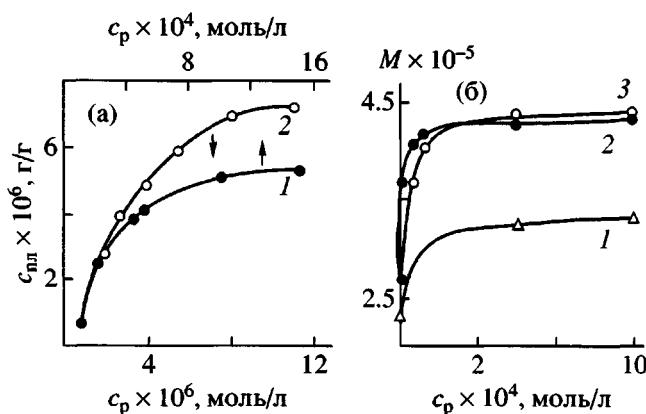
ТАЦ. Кривые накопления иода и кадмия пленками ЛБ, а также кривые изменения ММ монослоев ТАЦ и ДАЦ, связанные с адсорбией ионов из субфазы, имеют запределяющийся вид, что характерно для реакций комплексообразования (рис. 4). Однако не исключена и адсорбция компонентов субфазы на полимерных молекулах в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

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

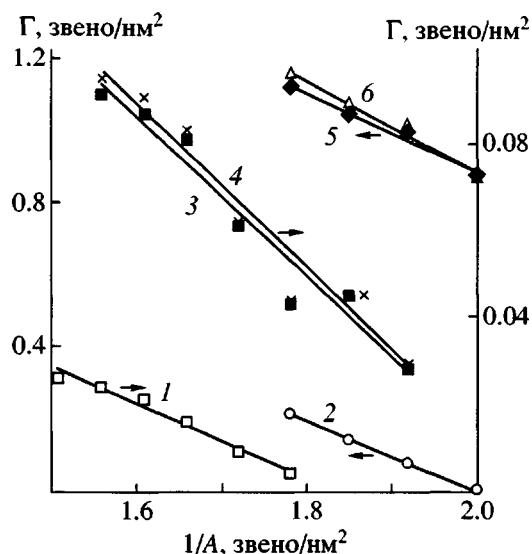
$$\Gamma = \Gamma_w - a_m \Gamma_w (1/A), \quad (1)$$

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 BaCl<sub>2</sub> (1), CdJ<sub>2</sub> (2), CdCl<sub>2</sub> (3) (б).  $c_{\text{пл}}$  и  $c_p$  – 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]

$$d\pi = \Phi QRT \frac{d}{dc} \ln c \quad (2)$$

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

$$\Phi = A / (A - A''), \quad (3)$$

где  $A''$  – 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  $A''$  допускали, что в смешанном монослое полимер–адсорбированные молекулы при данном поверхностном давлении  $A''$  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 BaCl<sub>2</sub>. Величину  $\Gamma$  определяли по уравнению [19]

$$\Gamma = \frac{1}{2RT} \left( \frac{kA - A''}{kA} \right) \frac{d\pi}{d \ln c} \quad (4)$$

Здесь  $A''$  – 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 BaCl<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 самопротивольного 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  $A_c$ 

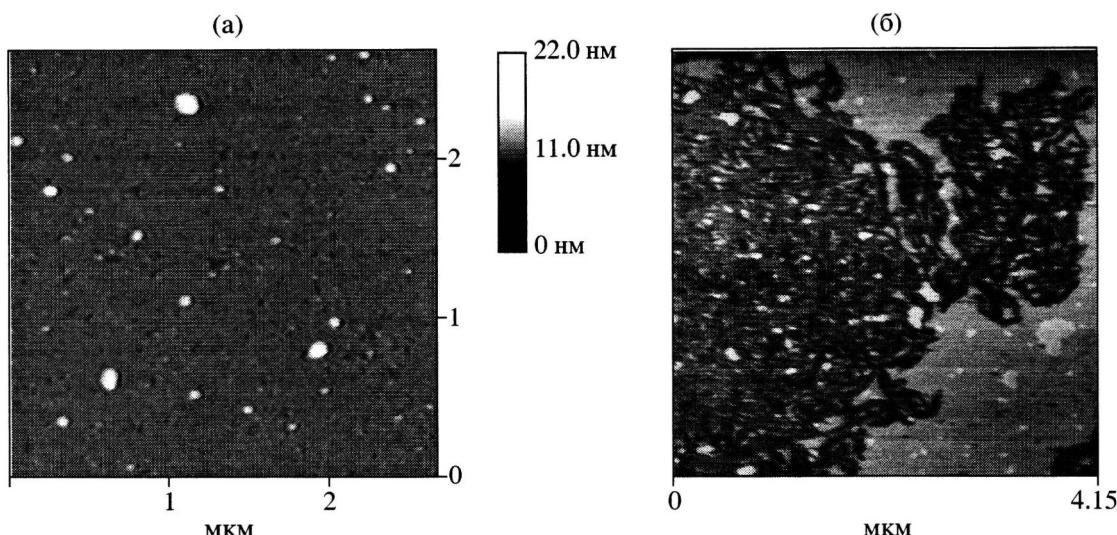
Эфир целлюлозы	Компонент субфазы	$\Gamma_w$ , звено/нм <sup>2</sup>	$a_m$	$A_c$
			нм <sup>2</sup> /звено	
Комплекс отсутствует				
ТАЦ	J <sub>2</sub>	1.150	0.504	0.46
	CdJ <sub>2</sub>	0.155	0.557	0.42
	CdCl <sub>2</sub>	0.156	0.464	0.46
ДАЦ	J <sub>2</sub>	1.570	0.490	0.35
	BaCl <sub>2</sub>	0.42 × 10 <sup>-2</sup>	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 триодеканоата 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 слюду: а – высота, б – трение,  $[J_2] = 8 \times 10^{-6}$  моль/л,  $\pi = 20$  мН/м.

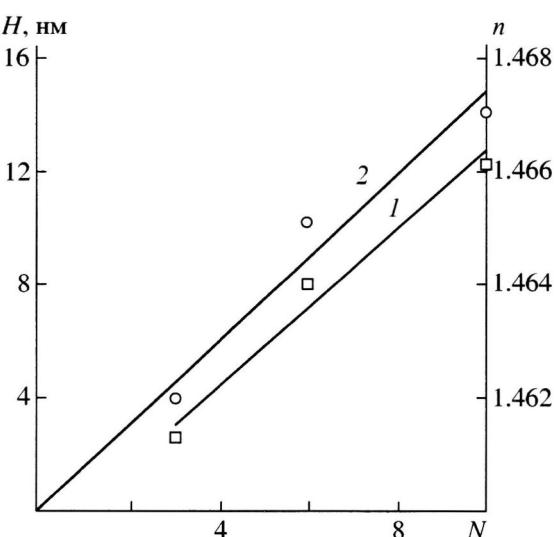
полимерными молекулами монослойной пленки комплекс, в котором отношение числа глюкозных звеньев к адсорбированным молекулам равно двум.

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

- Блинов Л.М. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. № 3. С. 443.
- Арсланов В.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 6. С. 1155.
- Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
- McNally E.J., Zografi G. // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 138. P. 61.
- Hittmeier M., Sandell L.S., Luner P. // J. Polym. Sci. C. 1971. V. 36. P. 267.
- Tsujii Y., Itoh T., Fukuda T., Miyamoto T., Ito S., Yamamoto M. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 936.
- Johnson B.A., Kreiter J., Zografi G. // Colloid Surf. 1986. V. 17. P. 325.
- Kenigsberg T.P., Arikko N.G., Agabekov V.E., Mitskevich N.I. // Acta Chimica Hungarica. Models in Chemistry. 1992. V. 129. № 3. P. 545.
- Аззам Р., Башира Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.
- 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.
- 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. // Вестн. НАН Беларуси. Сер. хим. науок. 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.