

покрывает полностью поверхность, так как на этот процесс сильно влияет рН раствора, от которого зависит форма нахождения функциональных групп обоих полиэлектролитов. Наложение следующего монослоя в результате приводит к образованию больших островков, а последующее увеличение бислоев заполняет пространство между островками, и при этом уже не наблюдается резкого перепада пиков (2 e, f).

Как уже известно, оба полимера являются слабыми полиэлектролитами и с помощью изменения рН-системы можно контролировать плотность заряда полимерных цепей, тем самым придавая пленкам во время сборки определенные свойства. Из-за нестабильности хитозана при $\text{pH} > 6,5$ исследование роста пленок проводили в интервале $\text{pH} = 3-6$. Покрытия были нанесены на поверхность кремниевых пластинок. Толщина покрытий, несмотря на одинаковое количество слоев могут быть различными в зависимости от рН-системы. Результаты были получены с помощью эллипсометрического метода анализа.

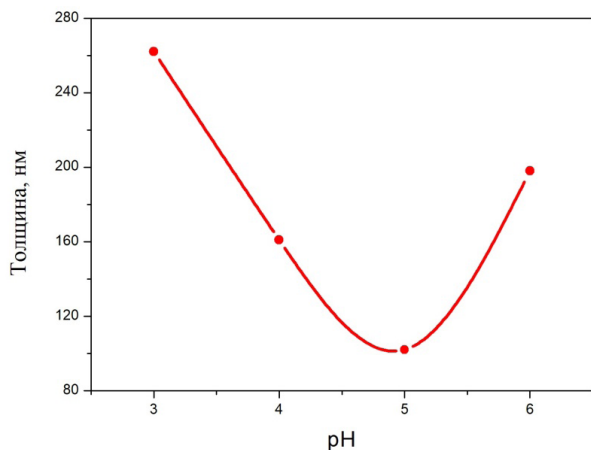


Рис. 3 – Зависимость толщины 10 бислоев от рН среды

Как видно из рисунка 3 пленки, собранные при $\text{pH} = 5$, характеризуются более низкой скоростью роста толщины пленок по сравнению с пленками, полученными при $\text{pH} = 3, 4$ и 6. Такое поведение роста пленок связано с pK_a полиэлектролитов (для хитозана значение $\text{pK}_a = 6$, для Na-КМЦ $\text{pK}_a = 2, 0-4, 0$). При $\text{pH} = 5$ толщина пленки меньше, чем при других рН из-за того, что в этой области функ-

циональные группы обоих полиэлектролитов в ионизированных состояниях, т.е. полностью заряжены. В этих условиях они проявляют свои кислотно-основные свойства и при этом наблюдается сильное электростатическое взаимодействие с образованием тонких полислоев с характерным линейным ростом мультислоев, поскольку в этих условиях хитозан и Na-КМЦ ведут себя как сильные полиэлектролиты. При других рН форма нахождения функциональных групп полиэлектролитов будет другая.

В более кислой области рН функциональные группы хитозана протонированы полностью, Na-КМЦ протонируется частично и электростатическое взаимодействие ослабевает, функциональные группы карбоксиметилцеллюлозы образуют петлистые формы и могут проникать вовнутрь ПЭМС, тем самым увеличивая толщину пленок. Такая же картина наблюдается и при $\text{pH} = 6$, но в этих условиях уже функциональные группы хитозана менее заряжены за счет депротонизации, электростатическое взаимодействие также ослабевает, петлистую форму и проникновение вовнутрь ПЭМС уже идет за счет функциональных групп хитозана, рисунок 4.

При низких значениях рН-системы, где цепочки могут проникать вовнутрь ПЭМС, наблюдается экспоненциальный рост слоев и образование толстых пленок. Полученные результаты хорошо согласуются с работой [18], в которой авторы показывают асимметричный и симметричный рост системы ПАК/ПСС в ходе пяти различных режимов.

Как сообщалось ранее, в работе [19] для этой же системы, но полученные другим методом, из-за меньшего сегмента Na-КМЦ относительно при высоких рН, пленки имеют спиральную, петлистую конформацию. Увеличение рН-системы до 5 за счет доступных зарядов для межмолекулярных взаимодействий, создает относительно ровные, высокосшитые пленки и имеют линейную конформацию, как показано на рисунке 4б. Однако, степень ионизации слабого полиэлектролита в состоянии раствора отличается от степени ионизации полимера в многослой-