

Дослідження процесу адсорбції поліелектролітів методом п'єзокварцового мікрозважування

Н.В. Гузенко, О.Л. Габчак, Є.М. Пахлов

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
17, Генерала Наумова, Київ, 03164, Україна

Методом п'єзокварцового мікрозважування досліджено процес утворення багатошарових поліелектролітних плівок на прикладі пари протилежно заряджених поліаніона (натрієвої солі карбоксиметилцелюлози) та полікатіона (полігексаметиленгуанідин гідрохлориду). Встановлено, що при нанесенні чотирьох подвійних шарів поліелектролітів відбувається зниження частоти коливання кварцового резонатора на 1000 Гц, яке відповідає приросту маси сформованої полімерної плівки, рівному 0,05 г/м².

Вступ

Метод пошарової адсорбції полімерів надає широкі можливості для створення полімерних тонких плівок з точним контролем їх товщини, складу, морфології та хімічної функціональності. Метод пошарового збирання був запропонований на початку дев'яностих років 20-ого століття Геро Дечером [1] як почергова адсорбція протилежно заряджених полімерів (поліелектролітів) на заряджених плоских підкладках. При адсорбції шару поліелектроліту відбувається перекомпенсація заряду, що призводить до зміни поверхневого заряду, яка в свою чергу створює умови для адсорбції наступного, протилежно зарядженого поліелектроліту [2–4]. Просте почергове занурення твердих матеріалів у розчини протилежно заряджених поліелектролітів завдяки послідовному утворенню полііонних комплексів дає змогу отримувати поліелектролітні багатошарові плівки на поверхні різних матеріалів. Товщину плівки можна регулювати на макромолекулярному рівні, крім того, пошаровим методом в одну плівку можна включати поліелектроліти різних типів. Оскільки в основі цього методу лежить процес занурення, можна покривати матеріали різної форми [5, 6]. Дослідження фізико-хімічних властивостей утворених на основі різних полімерних комбінацій плівок являє собою інтерес як для фундаментальної, так і прикладної науки [7–13].

В цілому багатошарові плівки дуже чутливі до зовнішніх умов, тому зміна рН, йонної сили чи розчинника приводить до зміни їх проникності [14, 15]. Напрямок використання багатошарових плівок різної проникності зараз швидко розвивається, викликаючи значний інтерес у промисловців. Завдяки можливості контролю проникності багатошарових капсул вони можуть зайняти важливе місце на ринку носіїв лікарських препаратів, біосенсорів, мікрореакторів і

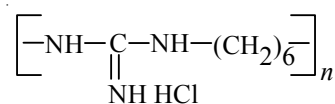
катализаторів, конструкційних матеріалів та ін. [7, 8, 12–16]. Сильна залежність проникності від заряду йонів має значний потенціал для створення йонорозділюваних мембран [14]. Універсальний характер методу не обмежує вибір поліелектроліту. На сьогодні метод використовується для більш ніж 50-ти різних заряджених макромолекул, у тому числі синтетичних поліелектролітів, струмопровідних полімерів і біополімерів (білків і нуклеїнових кислот).

Для дослідження процесу утворення багатошарових полімерних плівок була обрана пара протилежно заряджених водорозчинних поліелектролітів, а саме натрієва сіль карбоксиметилцелюлози, яка знаходить широке застосування як плівкоутворювач і стабілізуюча речовина в нафтовій, текстильній, харчовій і фармацевтичній технологіях, а також у виробництві детергентів, і полігексаметиленгуанідин гідрохлорид, що характеризується широким спектром біоцидної активності і незначною токсичністю і, крім того, також здатний утворювати на оброблених поверхнях плівку, яка забезпечує їх тривалий захист від мікроорганізмів [17–19].

Матеріали і методи

1. *Поліелектроліти, використані для створення багатошарової плівки.*

Було використано низькозаміщену натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ), формулу елементарної ланки якої можна подати як C₆H₇O₂(OH)₃_n(OCH₂COONa)_n, що за показниками чистоти відповідала вимогам британської фармакопеї BP2000, та полігексаметиленгуанідину гідрохлорид (ПГМГ ГХ) із молекулярною масою ~5000. Структурна формула молекули ПГМГ ГХ подана на схемі:



2. Методи досліджень.

Ступінь заміщення натрієвої солі карбоксиметилцелюлози визначали титриметрично за вмістом у ній натрію у вигляді гідроксиду. Метод визначення базується на спалюванні наважки Na-КМЦ, прожарюванні твердого залишку, вилужуванні їдкою натру водою і титруванні кислотою. Похибка методу становить 0,1 % [20].

Наважку проби Na-КМЦ масою 1 г прожарювали протягом 6 год. за температури 750 °С. Утворений залишок переносили в конічну колбу і додавали попередньо прокип'ячену і звільнену від карбонатів дистильовану воду об'ємом 100 мл. Аліквоту розчину титрували потенціометричним методом розчином HCl. Концентрацію натрію у вилуженому розчині визначали за першим піком титрування при рН близько 8.

Визначення константи йонізації Na-КМЦ проводили методом потенціометричного титрування зі скляним електродом за методикою [21].

Процес формування полімерних полішарів досліджували модельним методом п'езокварцового мікрозважування [5–7, 9–11, 22].

Аналітичним сигналом п'езокварцового сенсора слугує зміна частоти коливань п'езокварцового резонатора (ΔF) при збільшенні або зменшенні маси покриття за рахунок утворення або руйнування на його поверхні поліелектролітного комплексу. Згідно з рівнянням Зауербрея, зміна частоти резонансу ΔF кристала кварцу пропорційна зміні маси Δm :

$$\Delta F = -\frac{2F_0^2}{A(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \Delta m, \quad (1)$$

де: μ_q – модуль зсуву кварцу ($2,947 \times 10^{13}$ г/(м·с²)), ρ_q – густина кварцу ($2,648 \times 10^6$ г/м³), F_0 – робоча частота кристала (9×10^6 Гц) і A – п'езоелектрична площа електрода.

Результати і обговорення

Процес утворення поліелектролітних комплексів, у якому основну роль відіграють електростатичні взаємодії між йонізованими групами полімерів, визначається природою поліелектролітів і він дуже чутливий до умов середовища, зокрема сильно залежить від рН. Тому важливим питанням, яке потребує вирішення для кожної конкретної поліелектролітної пари, є визначення діапазону рН, при якому комплексоутворення буде відбуватись найбільш ефективно.

Na-сіль КМ-целюлози – сіль слабкої карбонової кислоти. При дослідженні водних розчинів Na-КМЦ з концентраціями від 0,0025 до 0,1000 г/л у роботі [23] отримані дані, що свідчать про значну полярність її молекул. КМЦ характеризується як речовина, яка має ряд властивостей, характерних для багатьох поліелектролітів. Наявність електричного моменту, здавалось, зумовлює в ряді випадків можливість появи електростатичної адсорбції. Однак, якщо взяти до

уваги агрегацію молекул КМЦ при збільшенні її концентрації в розчині і екранування її зарядів, то необхідно відмітити, що електростатична адсорбція може проявлятися, головним чином, у розведених розчинах.

Відомо, що солі, отримані з слабкої кислоти, якою є КМЦ, у розчинах нестійкі і частково гідролізують до кислот. Таким чином, повністю йонізована сіль може давати кислоту, яка йонізована не повністю. Константа йонізації показує співвідношення йонів, на які розпадається речовина, і недисоційованих молекул при будь-якому обраному значенні рН. Ступінь йонізації КМЦ у розчині залежить від двох факторів: від значень рН і pK_a кислоти. Для відомого значення рН ступінь йонізації залежить лише від природи кислоти, незалежно від того, чи була вона попередньо йонізована.

При значеннях ступеня заміщення, приблизно рівних 0,5 і 0,8, величини pK_a карбоксильних груп відповідно становлять 4,0 і 4,4 [24]. Точкою еквівалентності для розведених розчинів КМЦ є рН 8,25. При рН 7 близько 90 %, а при рН 5 близько 10 % карбоксильних груп знаходяться в сольовій формі. Максимум в'язкості еквіконцентрованих розчинів спостерігається при рН 6–8. Імовірно, при цьому значенні рН відбувається розпрямлення макромолекул внаслідок електростатичного відштовхування йонізованих карбоксильних груп. При низьких значеннях рН йонізація карбоксильних груп, що знаходяться в кислотній формі, пригнічена, а при високих значеннях рН сили відштовхування зменшені внаслідок присутності більшої кількості йонів натрію. Таким чином, при екстремальних значеннях рН макромолекула КМЦ згорнута, а при рН 6–7 вона розгорнута [24].

Описаним вище методом нами був розрахований вміст натрію в Na-КМЦ, який становив 3,7 % мас. Звідси, якщо подати формулу елементарної ланки Na-КМЦ як $C_6H_7O_2(OH)_{3-n}(OCH_2COONa)_n$, при відомому вмісті натрію може бути розраховано величину

Таблиця. Залежність ступеня йонізації використаної Na-КМЦ від рН

рН розчину	Ступінь йонізації
	$\alpha_{Na-КМЦ}$
1	0,00776
2	0,07756
3	0,77027
4	7,20332
5	43,70150
6	88,58770
7	98,72810
8	99,87130
9	99,98710
10	99,99870
11	99,99990
12	100

n , а, отже, і ступінь заміщення КМЦ. Елементарний розрахунок дає змогу визначити, що $n \approx 0,3$, отже ступінь заміщення використаної КМЦ дорівнює $\sim 10\%$. Розраховано значення pK_a КМЦ, яке становить $\sim 5,1$. Отримане значення pK_a для Na-КМЦ дає змогу визначити залежність ступеня йонізації Na-КМЦ ($\alpha_{\text{Na-КМЦ}}$) від рН розчину за рівнянням [21]:

$$\alpha = 100 / (1 + 10^{(pK_a - \text{pH})}). \quad (2)$$

Проведені розрахунки (таблиця) вказують, що при рН = 5 близько 40 %, а при рН = 6 вже близько 90 % карбоксильних груп знаходиться в йонізованій формі.

Отримані результати дають змогу зробити висновок, що при рН розчину нижче 5 Na-КМЦ буде знаходитись у формі недисоційованої кислоти, тому за даних умов не утворюватимуться полімерні адсорбційні шари за рахунок електростатичних взаємодій. Помітну електростатичну адсорбцію Na-КМЦ можна очікувати в розведених розчинах при рН > 6. Це дає можливість регулювати проникність стінки багаточарової полімерної плівки шляхом зниження рН.

Йоногенними групами ПГМГ є гуанідинові залишки. Гуанідин – це малостабільна однокислотна основа, але при його протонуванні утворюється катіон гуанідину, в якому позитивний заряд рівномірно розподілений між трьома атомами Нітрогену, тому солі гуанідину стійкі. Гуанідин – сильна основа, його pK_a близьке за значенням до pK_a NaOH і KOH та становить 13,5 [25]. Враховуючи це, лімітуючим фактором для визначення діапазону рН, допустимого для комплексоутворення обраних поліелектролітів, будуть умови йонізації Na-КМЦ.

Стабільна робота п'езокварцового резонатора залежить від міцності іммобілізації полімерної плівки на поверхні електродів, необхідної для створення так

званого акустичного зв'язку покриття з електродом. У літературі найбільш поширеними способами цього є попереднє формування золь-гель методом кремнійорганічного шару [27], або попередня адсорбція полііонів, наприклад, таких як поліетиленімін, що незворотно сорбується на поверхні підкладки [6, 7, 10, 11].

Відомо, що катіонні полімери міцно сорбуються з водних розчинів на поверхні кремнеземних носіїв для всіх значень рН [27]. При цьому у випадку, коли полімерна молекула містить четвертинні амонієві йони на коротких бокових ланцюгах, для неї з'являється можливість розташовуватись пласко вздовж поверхні. Тому попередньо в роботі було досліджено взаємодію полікатионного полімеру ПГМХ ГХ з модельною поверхнею, якою була обрана поверхня високодисперсного пірогенного кремнезему А-300, з величиною питомої поверхні $S_{\text{пит}} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$ і концентрацією вільних силанольних груп $\alpha_{\text{ОН}} = 0,54 \text{ ммоль/г}$.

Адсорбція ПГМГ ГХ на поверхні кремнезему може відбуватися за рахунок електростатичних сил притягування між четвертинними амонієвими катіонами полімеру і від'ємно зарядженою поверхнею при рН розчину вище за точку нульового заряду кремнезему (рН = 2), а також за рахунок утворення водневих зв'язків між атомом Нітрогену іміногрупи та атомом Гідрогену вільної силанольної групи. У ІЧ-спектрах при цьому спостерігається зниження інтенсивності смуги поглинання вільних силанольних груп при 3750 см^{-1} та зміщення її в діапазон нижчих частот (рис. 1). Зі збільшенням кількості сорбованого ПГМГ ГХ в ІЧ-спектрах також спостерігається збільшення інтенсивності смуг поглинання, що характеризують адсорбований полімер. Набір смуг у діапазоні 2800–

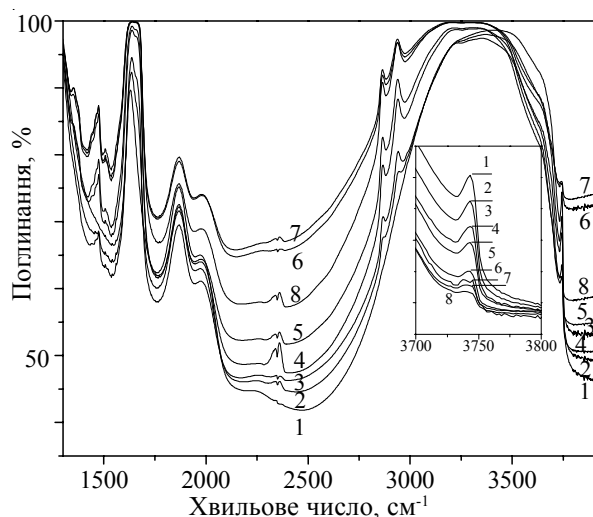


Рис. 1. ІЧ-спектри високодисперсного кремнезему А-300 до (1) і після адсорбції з рівноважного розчину 10,7 (2); 21,5 (3); 44,8 (4); 68,0 (5); 89,5 (6); 111,0 (7) і 121,7 мг/г ПГМГ ГХ (8)

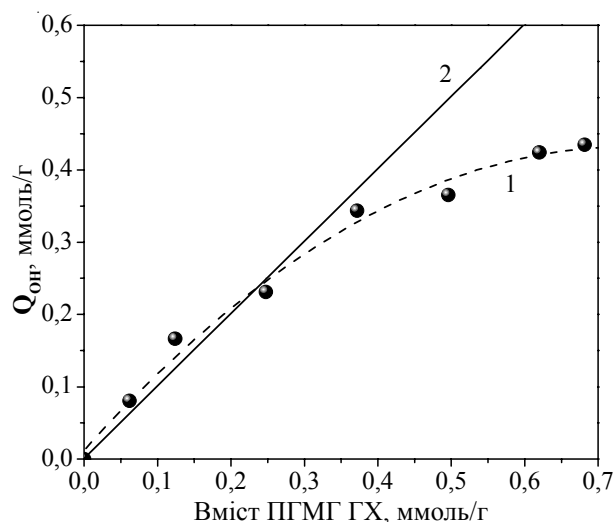


Рис. 2. Залежність кількості вільних силанольних груп ($Q_{\text{ОН}}$), які взаємодіють з ПГМГ ГХ, від вмісту поліелектроліту на поверхні кремнезему А-300: 1 – експеримент; 2 – розрахунок (у разі взаємодії центр на центр)

3000 см⁻¹ належить до прояву симетричних і асиметричних валентних коливань С–Н у групах CH₂; смуги з максимумами близько 1470 см⁻¹ характеризують деформаційні коливання цих груп, а смуга при 1640 см⁻¹ відповідає деформаційним коливанням зв'язку N–H.

При вмісті ПГМГ ГХ на поверхні у кількості, достатній для утворення моношарового покриття з розрахунку на кількість мономерних ланцюгів (0,5 ммоль/г SiO₂), вже близько 80 % вільних силанольних груп кремнезему вступають у взаємодію з поліелектролітом.

Результати проведених досліджень свідчать про те, що ПГМГ ГХ у рівноважних умовах активно взаємодіє з поверхнею кремнезему, при чому спостерігається утворення досить рівномірного її покриття. Показано, що коли в системі кількість ПГМГ ГХ не перевищує 0,4 ммоль/г, конформація адсорбованого шару полімеру близька до пласкої, про що свідчить взаємодія адсорбент : адсорбат, яка за кількісними характеристиками близька до взаємодії центр на центр (рис. 2).

Отримані результати надають можливість використовувати ПГМГ ГХ як прекурсор для утворення на поверхні п'єзокварцового резонатора шару з високою густиною заряду для подальшого нанесення поліелектролітних шарів.

Для дослідження процесу утворення багатошарових поліелектролітних комплексів як правило використовують п'єзокварцові сенсори з золотими електродами [5, 6, 10, 22]. Висока вартість і відсутність серійного виробництва таких сенсорів стримує їх широке застосування у вітчизняному аналізі. В роботі [26] була показана можливість використання вітчизняних п'єзокварцових резонаторів із срібними електродами для комплексоутворення високо- і низькомолекулярних органічних сполук, що дає змогу застосовувати їх при визначенні речовин у проточно-інжекційному аналізі. Тому ми вважаємо доцільним використовувати у своїй роботі кварцові резонатори зі срібним покриттям.

Для вимірювання кількості адсорбованих полімерів методом п'єзокварцового зважування був розроблений спеціальний стенд, схема якого подана на рис. 3. П'єзоелемент являє собою тонку плоскопаралельну кварцову пластинку з електродами, розташованими в центрі по обидва боки пластини. Спеціальна орієнтація зрізу пластинки (АТ-зріз) та її геометрія дають змогу збуджувати в тілі п'єзоелемента коливання зсуву по товщині, які локалізуються в центральній піделектродній області. При цьому периферійні області виявляються практично вільними від коливань, що дає змогу кріпити п'єзоелемент поблизу країв без помітного погіршення його добротності. Використані кварцові резонатори з початковими частотами 8–10 МГц (9 мм у діаметрі), покриті з обох

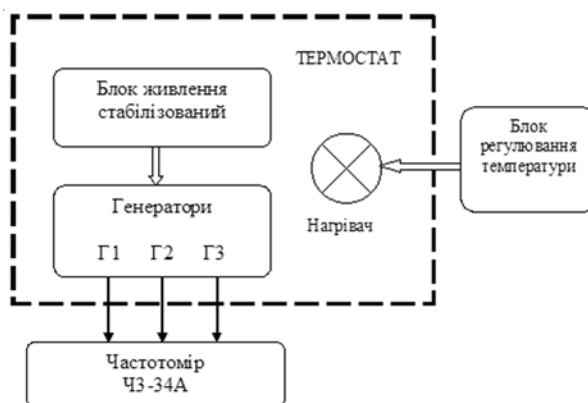


Рис. 3. Блок-схема стенду для кварцового мікрозважування

сторін срібними електродами (діаметром 4,5 мм) під'єднувались до генераторів, виготовлених на логічних мікросхемах, які підключені до частотоміру ЧЗ 34А. Частота вимірювалась з точністю 0,5 Гц. Генератори підключались до стабілізованого блоку живлення 5 В. Блок живлення, генератори, нагрівач і вентилятор розташовані у повітряному термостаті, де підтримувалась робоча температура 28±0,1 °С. Як нагрівач використовували електричну лампочку потужністю 40 Вт.

Перед вивченням процесу пошарової зборки кварцові пластинки знежирювали з метою гідрофілізації підкладки, для чого їх промивали спочатку у бензолі протягом 15 хв., а потім у спирті.

Для створення багатошарових плівок використовували розведені водні розчини поліелектролітів з концентрацією 1 мг/мл. Кристал кварцу спочатку занурювали на 15 хв. у 0,1 %-вий розчин ПГМГ ГХ

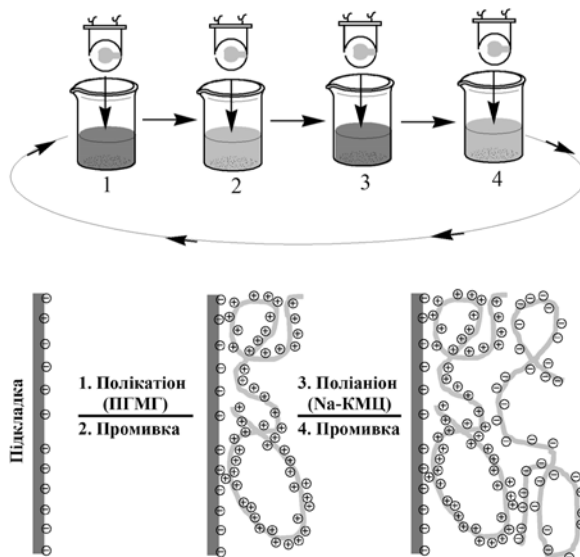


Рис. 4. Схема процесу утворення багатошарових поліелектролітних плівок на прикладі пари полімерів – поліаніону, Na-КМЦ та полікатиону, ПГМГ ГХ – методом пошарової адсорбції полімерів

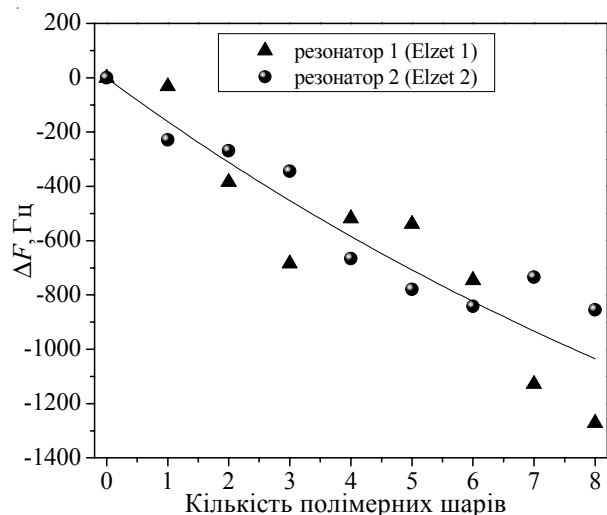


Рис. 5. Залежність резонансної частоти коливань кварцового резонатора від кількості нанесених шарів протилежно заряджених полііонів

(рН = 6,5) для утворення на поверхні шару прекурсуру. Вибраний час адсорбції типовий для подібного експерименту і достатній для покриття кристалу таким шаром полімеру, що приводить до зміни знака заряду поверхні, необхідного для комплексоутворення з наступним поліелектролітом.

Для стабільного формування багатошарових поліелектролітних плівок важливо, щоб на підкладці утримувався тільки міцно сорбований шар полімеру, тому промивання є істотним моментом. Для цього після етапу адсорбції кристал занурювали на 1 хв. у дистильовану воду, виймали, висушували і вимірювали на повітрі зсув частоти. Вимірювання частоти коливань кварцових пластинок проводилось після їх висушування і стабілізації частоти (в момент встановлення рівноваги), що виключає вплив розчинника, захопленого з розчину адсорбованим шаром полімеру. Потім підкладку занурювали у водний розчин аніонного поліелектроліту – Na-КМЦ (рН = 7) – на 15 хв. за температури 25 °С, промивали, висушували і знову вимірювали частоту п'єзокварцового резонатора. Процес збирання являє собою чергування цих етапів. Схема процесу утворення багатошарових поліелектролітних плівок на прикладі пари полімерів – поліаніона Na-КМЦ та полікатиона ПГМГ ГХ методом пошарової адсорбції полімерів подана на рис. 4. Отже, непарні етапи відповідають зануренню в розчин ПГМГ ГХ, а парні – у розчин Na-КМЦ. Процедуру повторювали (почергово з ПГМГ ГХ і Na-КМЦ) до утворення 4-х подвійних шарів полімерів. Зміна частоти п'єзокварцового резонатора, що спостерігалась при цьому, наведена на рис. 5.

Підставивши у рівняння (1) відповідні константи, що характеризують фізико-хімічні властивості кварцу і характеристики п'єзокварцового резонатора, можемо отримати вираз для визначення приросту маси

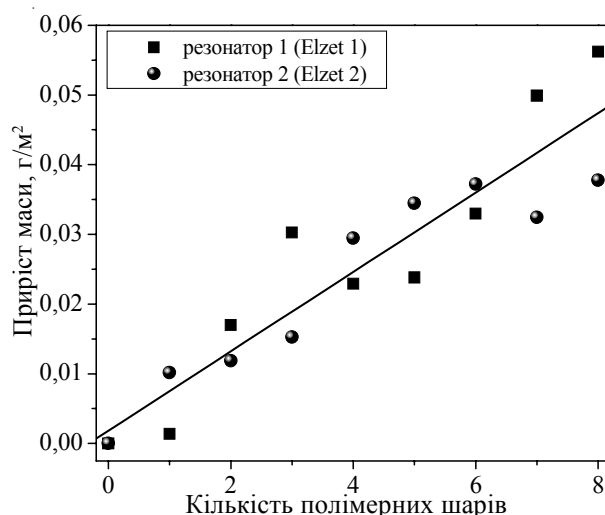


Рис. 6. Залежність приросту маси кварцового резонатора від кількості нанесених шарів протилежно заряджених полііонів

після кожного етапу адсорбції поліелектролітів:

$$\Delta m_A = -\frac{\Delta F}{(1,45 \cdot 10^4)}, \quad (3)$$

де: Δm_A – зміна маси, віднесена до п'єзоелектричної площі в г/м² (рис. 6).

Видно, що при нанесенні чотирьох подвійних шарів поліелектролітів – Na-КМЦ і ПГМГ ГХ – відбувається зниження частоти коливання кварцового резонатора приблизно на 1000 Гц, що відповідає приросту маси сформованої полімерної плівки, рівному 0,05 г/м² (рис. 5, 6).

Отже, розроблена установка для п'єзо-кварцового зважування дає змогу реєструвати поступовий ріст багатошарових поліелектролітних плівок, сформованих методом пошарового збирання, і досліджувати цей процес за різних умов.

Висновки

Встановлено, що у водному середовищі формування багатошарової плівки за рахунок утворення поліелектролітних комплексів у разі полімерної пари полігексаметиленгуанідин гідрохлориду та натрієвої солі карбоксиметилцелюлози зі ступенем заміщення близько 10 % можливе при рН > 6. Це дає можливість регулювати проникність стінки багатошарової полімерної плівки шляхом зниження рН.

Виявлено, що при адсорбції ПГМГ ГХ на високодисперсному кремнеземі марки А-300, взятому як модельний зразок, відбувається рівномірне покриття поверхні і утворення шару полімеру переважно в плоскій конформації. Це дає змогу використовувати ПГМГ ГХ як прекурсор для створення на поверхні кварцового резонатора шару з високою густиною заряду з метою стабілізації роботи вимірювального елемента.

Розроблена установка для вимірювання кількості адсорбованих полімерів методом п'єзокварцового

зважування. Показано, що при нанесенні чотирьох подвійних шарів поліелектролітів Na-КМЦ і ПГМГ ГХ відбувається зниження частоти коливання

кварцового резонатора на 1000 Гц, яке відповідає приросту маси сформованої полімерної плівки, рівно-му 0,05 г/м².

Література

1. Decher G. // Science – 1997. – Vol. 277. – P. 1232–1236.
2. Bergeron V, Claesson Per M. // Adv. in Colloid and Interface Sci. – 2002. – **96**. – P. 1–20.
3. Blomberg E, Poptoshev E, Claesson PM, Caruso F. // Langmuir – 2004. – **13**, N 20 – P. 5432–5438.
4. Blomberg E, Poptoshev E, Caruso F. // Langmuir. – 2006. – **9**, N 22 – P. 4153–4157.
5. Serizawa T., Kawanishi N., Akashi M. // J. of Applied Polym. Sci. – 2006. – **102**, N 4. – P. 3927–3933.
6. Tjipto E., Quinn J.F., Caruso F. // Langmuir. – 2005. – **21**, N 19. – P. 8785–8792.
7. De Geest B.G., Skirtach A.G., De Beer T.R.M., Suhorukov G.B., Bracke L., Baeyens W.R.G., Demeester J., De Smedt S.C. // Polyelectrolyte Capsules. Macromol. Rapid Commun. – 2007. – **28**. – P. 88–95.
8. De Geest B.G., Déjugnat C., Verhoeven E., Suhorukov G.B., Jonas A.M., Plain J., Demeester J., De Smedt S.C. // J. of Controlled Release – 2006. – **116**. – P. 159–169.
9. Picart C., Lavalle Ph., Hubert P., Cuisinier F.J.G., Decher G., Schaaf P., Voegel J.C. // Langmuir. – 2001. – **17**, 23. – P. 7414–7424.
10. Zelikin A.N., Quinn J.F., Caruso F. // Biomacromolecules. – 2006. – **7**. – P. 27–30.
11. Schuetz P., Caruso F. // Adv. Funct. Mater. – 2003. – **13**, N 12. – P. 929–937.
12. Балабушевич Н.Г., Сухоруков Г.Б., Ларионова Н.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2002. – **43**, № 6. – С. 374–377.
13. Yu A., Wang Y., Barlow E., Caruso F. // Adv. Materials. – 2005. – **17**. – P. 1737–1741.
14. Antipov A.A., Suhorukov G.B. // Adv. in Colloid and Interface Sci. – 2004. – **111**. – P. 49–61.
15. De Geest B.G., Sanders N.N., Suhorukov G.B., Deteester J., De Smedt S.C. // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36. – P. 636–649.
16. Caruso F., Caruso R.A., and Muhlwald H. // Science. – 1998. – **282**. – P. 1111–1114.
17. Дезинфекционные средства. Справочник. Ч. 1. / Под ред. А.А. Монисова, М.Г.Шандалы. – М.: ТОО «Рарогъ», 1996.
18. Биостойкость материалов. Справочник. / Под ред. Б.В.Бочарова, А.А.Герасименко, И.А.Коровина. – М.: АН СССР, 1986.
19. Гуревич Е.С., Рухадзе Е.Г., Фрост А.М. Защита от биообрастания. – М.: Наука, 1989.
20. Иванов В.М., Семенов К.А., Прохорова Г.В., Симонов Е.Ф. Натрий (Аналитическая химия элементов). – М.: Наука, 1986. – 255 с.
21. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. / Под ред. Б.А. Порай-Кошица. Пер. с англ. – Л.: Химия, 1964. – 180с.
22. Salomaki M., Loikas K., Kankare J. // Anal. Chem. – 2003. – **75**, N 21. – P. 5895 -5904.
23. Allgen L. // J. of Polym. Sci. – 1954. – **14**, N 75. – P. 281–286.
24. Целлюлоза и ее применение / Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. Пер. с англ. В 2 томах. Том 2. – М.: Мир, 1974 – 510с.
25. Химическая энциклопедия. В 5 томах. Том 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623с.
26. Калмыкова Е.Н., Ермолаева Т.Н., Яремин С.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2002. – **43**, № 6. – С. 399–403.
27. Айлер Р. Химия кремнезёма / Пер. с англ. В 2 томах. – М.: Мир, 1982. — 1127с.

Надійшла до редакції 22 червня 2008 р.

Исследование процесса адсорбции полиэлектролитов методом пьезокварцевого микровзвешивания

Н.В. Гузенко, А.Л. Габчак, Е.М. Пахлов

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины
17, Генерала Наумова, Киев, 03164, Украина

В работе методом пьезокварцевого микровзвешивания исследован процесс образования многослойных полиэлектролитных пленок на примере пары противоположно заряженных полианиона (натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы) и поликатиона (полигексаметиленгуанидин гидрохлорида). Установлено, что при нанесении четырех двойных слоев полиэлектролитов происходит снижение частоты колебаний кварцевого резонатора на 1000 Гц, что соответствует приросту массы сформированной полимерной пленки, равному 0,05 г/м².

Investigation of polyelectrolyte adsorption process by quartz crystal microbalance method

N.V. Guzenko, A.L. Gabchak, E.M. Pakhlov

O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine
17, General Naumov str., Kyiv, 03164, Ukraine

The process of multilayer polyelectrolyte coating formation have been investigated by quartz crystal microbalance method using the couple of oppositely charged polyanion – carboxymethylcellulose sodium salt and polycation – polyhexamethylenguanidine hydrochloride. Vibration frequency reduction of quartz crystal resonator, equal to 1000 Hz, was found to occur at four double layer coating, which corresponds to 0,05 g/m² of mass increase of polymer coating formed.