

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Тимошен Кирилл Александрович

Пленки фуллерена C₆₀ и его производных на границе жидкость - газ

Научная специальность: 1.4.10. Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Носков Борис Анатольевич

Санкт-Петербург

2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Литературный обзор.....	12
1.1 Свойства фуллеренов	12
1.2 Классификация фуллеренов	14
1.3 Гидратация фуллеренов и образование их водных дисперсий	15
1.4 Пленки фуллеренов на водной поверхности.....	18
1.5 Взаимодействие фуллерена с амфифильными полимерами	22
1.5.1 Взаимодействие с поли-N-изопропилакриламидом (ПНИПАМ)	22
1.5.2 Взаимодействие с поливинилпирролидоном (ПВП)	27
1.6 Производные фуллерена	31
1.6.1 Полигидроксированные фуллерены	31
1.6.2 Карбоксилированные фуллерены	35
1.7 Поверхностные свойства растворов производных фуллерена	41
1.8 Микроагрегаты фуллерена C ₆₀ (стержни и трубки)	43
Глава 2 Экспериментальная часть	48
2.1 Получение и характеристики фуллеренола C ₆₀ (ОН) ₃₀	48
2.2 Получение и характеристики фуллеренола C ₆₀ (ОН) ₂₀	49
2.3 Получение и характеристики карбоксифуллерена C ₆₀ (C(COOH) ₂) ₃	49
2.4 Получение микроагрегатов C ₆₀ различной формы.....	50
2.5 Приготовление растворов и формирование плёнок на водной поверхности .	53
2.6 Определение поверхностного натяжения методом пластинки Вильгельми...	53
2.7 Определение динамической поверхностной упругости методом осциллирующего барьера	55
2.8 Измерения поверхностного давления и динамической поверхностной упругости на приборе KSV NIMA	56
2.9 Определение коэффициента затухания и длины капиллярных волн	57
2.10 Исследование пленок на водной поверхности с помощью микроскопии под углом Брюстера.....	60
2.11 Метод Лэнгмюра-Шеффера для переноса поверхностных плёнок на твёрдую подложку	61
2.12 Применение метода атомно-силовой микроскопии для исследования морфологии пленок, полученных методом Ленгмюра-Шеффера	61
2.13 Применение эллипсометрии для исследования плёнок на водной поверхности	62
2.14 Определение морфологии плёнок с помощью оптической микроскопии	64

2.15 Исследование морфологии плёнок с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)	65
2.16 Исследование морфологии плёнок с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).....	65
Глава 3 Поверхностные свойства растворов производных фуллерена C_{60}	67
3.1 Поверхностные свойства растворов фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$	67
3.2 Поверхностные свойства растворов фуллеренола $C_{60}(OH)_{20}$	78
3.3 Поверхностные свойства растворов карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$.	91
Глава 4 Свойства пленок смеси фуллерена C_{60} с амфифильными полимерами и пленок микроагрегатов C_{60} на водной поверхности	101
4.1 Свойства смешанных пленок фуллерена C_{60} с поли-н-изопропилакриламидом (ПНИПАМ) и поливинилпирролидоном (ПВП)	101
4.2 Свойства микроагрегатов фуллерена C_{60} на водной поверхности	129
.....	130
Заключение	136
Список литературы	139

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Фуллерены обладают уникальными свойствами и могут использоваться в промышленности, например, в микро- и оптоэлектронике, для модификации бетонов, красок, смазочных материалов, или в качестве полимерных наполнителей [1–19]. Также результаты многих исследований показали, что фуллерены можно использовать в медицине в качестве антимикробных, противоопухолевых средств и ингибиторов ферментов [20–28]. Еще одной перспективной областью применения фуллеренов в медицине может быть адресная доставка лекарств в живом организме [29–32].

Одна из проблем при использовании фуллеренов заключается в их сильной склонности к агрегации в водных системах, что затрудняет, в частности, получение однородного монослоя на поверхности воды [33–35]. Метод Ленгмюра-Блоджетт, используемый для переноса пленок на твердую подложку и формирования регулярной структуры, в этом случае оказывается неприменимым, что затрудняет использование в промышленных целях. Трудностью использования фуллеренов в медицинских целях является их крайне низкая растворимость в воде [36]. Для фуллерена C_{60} она составляет $1,3 \times 10^{-13}$ (г/л) при 298 К [37]. Концентрацию фуллеренов в водных системах можно увеличить путем создания водорастворимых комплексов, где фуллерены помещены в матрицу амфифильных соединений [33]. Для этой цели обычно используют комплексы фуллеренов с полимерами [38]. Применяется также химическая модификация, когда гидрофильные фрагменты присоединяются к молекулам фуллеренов с образованием ковалентных связей [39]. К настоящему времени синтезированы различные производные фуллеренов, содержащие, например, гидроксильные [40], карбоксильные группы, фрагменты краун-эфиров, каликсаренов, олигопептидов, полиэтиленгликолей, амфифильных полимерных цепей (конъюгаты фуллеренов и амфифильных полимеров) [41]. Кроме того, ряд исследований посвящен получению микроагрегатов фуллерена различной формы [42,43].

В связи с увеличением числа применений фуллеренов возникает необходимость в формировании тонких организованных пленок этих молекул. Такие пленки должны быть стабильными и однородными. Этого можно достичь, формируя адсорбционные или нанесённые плёнки водорастворимых производных фуллерена, а также смешанные

пленки фуллерена с амфифильными веществами. Такие системы можно использовать для моделирования взаимодействия фуллеренов и их производных с биологическими объектами, например, с биологическими мембранами. С другой стороны, данные о свойствах пленок производных фуллерена, а также пленок комплексов фуллеренов с амфифильными полимерами на водной поверхности необходимы для развития технологий, использующих метод Ленгмюра-Блоджетт при создании регулярных структур на твердой поверхности. На данный момент информация о структуре таких пленок и кинетике релаксационных процессов в этих системах оказывается довольно скудной. Насколько известно из литературы, пленки микроагрегатов фуллеренов на водной поверхности до настоящего времени не изучались.

Цель и задачи работы. Цель данной работы состоит в частичном заполнении отмеченного выше пробела в существующих знаниях о свойствах водных систем, содержащих фуллерены и их производные, т.е. в определении свойств пленок фуллерена C_{60} , его производных, смешанных пленок C_{60} с амфифильными веществами и микроагрегатов фуллерена C_{60} различной формы на водной поверхности.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Определение поверхностного давления и динамической упругости пленок производных фуллерена и его смесей с амфифильными полимерами на водной поверхности;
2. Определение механизма адсорбции водорастворимых производных фуллерена;
3. Определение морфологии поверхностных пленок фуллерена C_{60} , его производных и смешанных пленок, содержащих фуллерен;
4. Оценка изменений микроскопической структуры пленок в процессе их сжатия-растяжения.
5. Определение свойств пленок микроагрегатов фуллерена C_{60} на водной поверхности.

Научная новизна работы. Впервые были определены свойства и морфология адсорбционных пленок карбоксилированного и полигидроксилированных производных фуллерена C_{60} , его смешанных пленок с двумя амфифильными полимерами, а также нанесенных пленок микростержней и микротрубок фуллерена C_{60} на водной

поверхности. Показано, что, хотя адсорбционные пленки исследованных производных фуллеренов макроскопически однородны, они состоят из связанных между собой наноагрегатов. Для растворов фуллеренола $C_{60}(OH)_{20}$ обнаружена аномально высокая динамическая поверхностная упругость (~ 300 мН/м), уменьшающаяся при увеличении числа гидроксильных групп в молекуле. Карбоксифуллерен, в отличие гидроксифуллеренов, характеризуется высокой поверхностной активностью, и образует жидкоподобные слои на межфазной границе. Показано, что смешанный слой фуллерен C_{60} /амфифильный полимер при низких поверхностных давлениях, ниже характеристического значения, соответствующего вытеснению полимера в субфазу, состоит из двух несмешивающихся поверхностных фаз. Высокая устойчивость слоя фуллерена при высоких поверхностных давлениях вплоть до поверхностного давления ~ 70 мН/м связана с гидроксильрованием молекул фуллерена, контактирующих с водой.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается, прежде всего, в определении свойств систем, моделирующих поведение фуллерена C_{60} и его производных у биологических мембран. Хотя многие медицинские применения фуллеренов связаны с переносом этих веществ через клеточные мембраны, механизм этого процесса еще не исследован. Полученные результаты по кинетике адсорбции производных фуллерена, по поверхностной активности этих веществ и по взаимодействию фуллерена с полимерами на межфазной границе дают информацию, необходимую для определения механизма переноса фуллерена и его производных в биологических системах и, тем самым, для оценки эффективности препаратов на основе фуллерена. Кроме того, полученные поверхностные пленки производных фуллеренов на водной поверхности могут быть использованы при создании регулярных пленок Ленгмюра – Блоджетт заданной толщины для оптических устройств.

Содержание работы. Диссертация включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов и заключение. Во введении раскрывается актуальность исследования, характеризуется степень научной разработанности темы, определяются цель и задачи работы, раскрываются теоретическая и практическая значимость. В литературном обзоре описываются химические и физические свойства фуллеренов, их классификация, поведение в водном растворе, рассматриваются свойства пленок чистого фуллерена C_{60} на границе

воздух/газ, его взаимодействие с амфифильными полимерами, а также получение его агрегатов в форме стержней и нанотрубок. В экспериментальной части изложены методики получения производных фуллерена и его агрегатов, их характеристика, методы формирования поверхностных пленок, отбора образцов с целью изучения их морфологии, методы определения поверхностных свойств и структуры нанесенных и адсорбционных пленок. В главе 3 «Поверхностные свойства растворов производных фуллерена C_{60} » описываются свойства адсорбционных пленок химически модифицированного фуллерена. Показано, что производные с гидроксильными группами образуют макроскопически однородный адсорбционный слой с высокой динамической поверхностной упругостью, но их поверхностная активность невелика. При этом слой оказывается достаточно хрупким и содержит большое количество поверхностных микроагрегатов. Поверхностная активность производной фуллерена с карбоксильными группами значительно выше, а адсорбционный слой менее хрупок. В главе 4 «Свойства пленок смеси фуллерена C_{60} с амфифильными полимерами и пленок микроагрегатов C_{60} на водной поверхности» рассматриваются свойства нанесенных пленок, содержащих немодифицированный фуллерен, и пленок микроагрегатов фуллерена C_{60} . Свойства пленок немодифицированного фуллерена C_{60} на границе вода-воздух указывают на его сильную адгезию к воде. Нанесенные слои могут выдерживать высокое поверхностное давление. Динамическая упругость пленок при этом достигает очень высоких значений (~ 400 мН/м). Добавление полимеров приводит к изменению поверхностных свойств и образованию более стабильной пленки. Свойства нанесенных пленок микроагрегатов фуллерена сильно зависят от формы агрегатов. В тексте диссертации частично использованы материалы выпускной квалификационной работы автора диссертации (уровень образования – аспирантура).

Методы и методологии исследования. Для изучения структуры, поверхностных свойств и кинетики адсорбции в ходе работы были использованы классические методы поверхностной тензиометрии вместе с дилатационной поверхностной реологией, а также эллипсометрия и различные виды микроскопии: микроскопия при угле Брюстера, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия.

Степень достоверности и апробация результатов. Все результаты, полученные в рамках диссертации, являются новыми. Их достоверность обеспечивается использованием надежных экспериментальных методов, многократно проверенных при исследовании различных классов систем. Результаты работы опубликованы в четырех статьях и были представлены в виде трех устных и двух стендовых докладов на международных и всероссийских научных конференциях:

- К.А. Timoshen, B.A. Noskov, A.V. Akentiev, N.S. Chirkov, SY Lin, V.P. Sedov, A.A. Borisenkova, I.M. Dubovsky, V.T. Lebedev / “Dynamic surface properties of Fullerenol solutions”, XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019), Saint Petersburg, Russia, 19-23 June 2019.
- Timoshen K.A., Noskov B.A., Akentiev A.V., Chirkov N.S., Lin S.Y., Sedov V.P., Borisenkova A.A., Dubovsky I.M., Lebedev V.T. / “Rheological properties of fullerenol adsorption layers”, Mendeleev 2019, Petergof, Russia, 9-13 September 2019.
- Тимошен К.А., Акентьев А.А., Носков Б.А. / “Динамические поверхностные свойства смешанных пленок полимер/фуллерен C₆₀ на границе жидкость/газ”, Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ "Полимеры-2020", Тверь, Россия, 9 - 13 ноября 2020.
- Носков Б.А., Тимошен К.А., Быков А. Г. / “ Динамические поверхностные свойства лангмюровских пленок фуллерена C₆₀ и его смесей с амфифильными полимерами”, Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы, Казань, Россия, 3 - 6 октября 2022.
- B.A. Noskov, K.A. Timoshen, A.G. Bykov / “Dynamic surface properties of fullerene mixed films with polymers”, p. 275. XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan, Russia, August 22-27 2022.

Публикации в международных журналах:

- B.A. Noskov, K.A. Timoshen, A. V. Akentiev, N.S. Chirkov, I.M. Dubovsky, V.T. Lebedev, S.Y. Lin, G. Loglio, R. Miller, V.P. Sedov, A.A. Borisenkova, Dynamic Surface Properties of Fullerenol Solutions, Langmuir. 35 (2019) 3773–3779.

- V. Akentiev, S.B. Gorniaia, N.A. Isakov, V.T. Lebedev, O.Y. Milyaeva, V.P. Sedov, K.N. Semenov, K.A. Timoshen, B.A. Noskov, Surface properties of fulleranol C₆₀(OH)₂₀ solutions, J Mol Liq. 306 (2020).
- B.A. Noskov, K.A. Timoshen, A.G. Bykov, Langmuir layers of fullerene C₆₀ and its mixtures with amphiphilic polymers, J Mol Liq. 320 (2020) 114440.
- K.A. Timoshen, A.D. Khrebina, V.T. Lebedev, G. Loglio, R. Miller, V.P. Sedov, B.A. Noskov, Dynamic surface properties of carboxyfullerene solutions, J Mol Liq. 372 (2023) 121174.

Положения, выносимые на защиту.

1. Особенности дилатационных реологических свойств адсорбционных пленок химически модифицированных производных фуллерена и нанесенных пленок смесей фуллерена C₆₀ с амфифильными полимерами на водной поверхности;
2. Интерпретация кинетических зависимостей динамической поверхностной упругости растворов химически модифицированных производных фуллерена и его смесей с амфифильными полимерами;
3. Механизм формирования адсорбционных пленок на поверхности растворов химически модифицированных производных фуллерена;
4. Особенности морфологии пленок химически модифицированных производных фуллерена и его смесей с амфифильными полимерами на водной поверхности.
5. Механизм коллапса нанесенных пленок фуллерена на водной поверхности при высоких поверхностных давлениях.
6. Свойства нанесенных пленок нанотрубок и микростержней фуллерена на границе вода – воздух.

Основные научные результаты. В данной работе показано, что поверхностная активность C₆₀(OH)₃₀ невелика. Молекулы фуллеренола C₆₀(OH)₃₀ образуют на границе раствор-воздух макроскопически однородный адсорбционный слой с высокой динамической поверхностной упругостью, который характеризуется нелинейным откликом даже на колебания площади поверхности малой амплитуды. Поверхностные свойства его растворов очень чувствительны к небольшим механическим возмущениям поверхности. Адсорбционный слой на микроуровне неоднороден и содержит

поверхностные микроагрегаты, состоящие из двух-трех слоев молекул фуллеренола. Поверхностные агрегаты $C_{60}(OH)_{30}$ не адсорбируются из объемной фазы, а образуются в поверхностном слое. Медленная адсорбция фуллеренолов определяется электростатическим барьером адсорбции.

Поверхностная упругость растворов $C_{60}(OH)_{20}$ оказывается значительно выше, чем у растворов $C_{60}(OH)_{30}$. Небольшие изменения поверхностного натяжения сопровождаются сильным увеличением динамической поверхностной упругости. Адсорбция $C_{60}(OH)_{20}$ происходит быстрее из-за меньшего заряда молекул и, следовательно, меньшего адсорбционного барьера. Адсорбционный слой $C_{60}(OH)_{20}$ более хрупок, чем слой $C_{60}(OH)_{30}$. Адсорбционный слой $C_{60}(OH)_{20}$ неоднороден на микроскопическом масштабе и содержит поверхностные агрегаты.

Поверхностная активность $C_{60}(C(COOH)_2)_3$ значительно превышает поверхностную активность фуллеренолов. Адсорбция карбоксифуллерена происходит значительно быстрее, кинетические зависимости поверхностных свойств не имеют индукционного периода. Динамическая поверхностная упругость растворов карбоксифуллерена изменяется в течение нескольких часов после образования поверхности, в то время как поверхностное натяжение после первоначального быстрого уменьшения почти не меняется. Адсорбционный слой карбоксифуллерена менее хрупок, чем адсорбционные слои фуллеренолов, и его свойства при внешних механических воздействиях меняются в меньшей степени. Адсорбционный слой $C_{60}(C(COOH)_2)_3$ содержит многочисленные поверхностные агрегаты, размеры и количество которых увеличиваются в процессе адсорбции.

Свойства нанесенных пленок немодифицированного фуллерена C_{60} на границе вода-воздух указывают на его сильную адгезию к воде. Динамическая упругость пленок при этом достигает очень высоких значений. Пленка фуллерена представляет собой мультислои.

Зависимости динамической упругости от поверхностного давления смешанных нанесенных пленок C_{60} с амфифильными полимерами ПВП и ПНИПАМ имеют два локальных максимума и могут быть разделены на две части, для которых поверхностная упругость определяется полимером или фуллереном соответственно. Свойства нанесенных пленок C_{60} и C_{60} /полимер при высоком поверхностном давлении обусловлены сильной адгезией слоев к воде.

Свойства нанесенных слоев нанотрубок фуллерена на водной поверхности сильно отличаются от свойств фуллерена, нанесенного из раствора в толуоле. В первом случае динамическая поверхностная упругость оказывается в несколько раз меньше. На изотермах сжатия возникает область плато, соответствующая двумерному фазовому переходу.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Свойства фуллеренов

Молекула фуллерена полностью состоит из атомов углерода, образующих уникальную структуру в виде, например, полой сферы, эллипсоида или трубки. Наиболее известным и хорошо изученным фуллереном является Бакминстерфуллерен, также известный как C_{60} , который состоит из 60 атомов углерода, расположенных в форме футбольного мяча с шестиугольными и пятиугольными кольцами.

Этот класс соединений был открыт в 1985 году группой исследователей, в которую входили Гарольд Крото из Университета Сассекса, Джеймс Р. Хит, Шон О'Брайен, Роберт Керл и Ричард Смолли из Университета Райса [44]. Они обнаружили эти молекулы в саже, оставшейся после испарения углерода в атмосфере гелия, используя масс-спектрометрию. Спектр сажи состоял из дискретных пиков, соответствующих молекулам, содержащим шестьдесят и семьдесят атомов углерода, которые они назвали «бакиболами». Это название дано в честь американского архитектора Бакминстера Фуллера, использовавшего в дизайне геодезического купола пяти- и шестиугольники. Молекула C_{60} была названа «Бакминстерфуллерен». Суффикс «ен» был добавлен, чтобы указать, что атомы углерода в молекулах фуллеренов соединяются только с тремя другими атомами вместо обычных четырех. В конце концов, название «фуллерен» стало использоваться для обозначения всего семейства молекул. За открытие фуллеренов Крото, Керл и Смолли были удостоены Нобелевской премии по химии в 1996 году.

Фуллерен C_{60} представляет аллотропную модификацию углерода массой 720 а.е.м. В этой молекуле атомы углерода расположены в вершинах шести- и пятиугольников, образующих сферическую поверхность.

Наиболее распространенным фуллереном является Бакминстерфуллерен C_{60} из шестидесяти атомов углерода. Он напоминает футбольный мяч, состоящий из 12 пятиугольников и 20 шестиугольников [44]. Фуллерены удовлетворяют теореме Эйлера, согласно которой полиэдр, имеющий замкнутую структуру из пятиугольников и шестиугольников должен содержать ровно 12 пятиугольников. Следуя этому правилу, самый маленький стабильный фуллерен — это C_{60} . Молекула C_{60} обладает высокой

симметрией [45]. В фуллерене существует два типа связей: одинарные связи C5-C5 ($1,45 \pm 0,015 \text{ \AA}$) в пятиугольниках и двойные связи C5-C6 ($1,40 \pm 0,015 \text{ \AA}$) в шестиугольниках [46]. Каждый атом углерода образует связь с тремя соседними атомами с sp^2 -гибридизацией. Набор орбиталей центрирован в плоскости xy . Таким образом, делокализованные π -электроны стабилизируют сферическую структуру посредством резонанса [47]. Молекула имеет диаметр около 7 \AA . C_{60} конденсируется, образуя твердое тело из слабо связанных молекул. Это кристаллическое состояние называется фуллеритом. В твёрдом состоянии это желтый порошок, который становится розовым при растворении в толуоле. Под воздействием сильного ультрафиолетового излучения C_{60} полимеризуются, образуя связи между соседними шариками. В полимеризованном состоянии C_{60} больше не растворяется в толуоле [48]. Химически молекула фуллерена достаточно стабильна. Для её разрушения требуется температура свыше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. При нагревании фуллеренов до $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ в отсутствие кислорода они превращаются в графит.

Помимо C_{60} , известны фуллерены, содержащие от 30 до 980 атомов углерода с разными свойствами и областями применения. По мере добавления или удаления шестиугольников из базовой структуры футбольного мяча молекула начинает терять свою округлость. C_{70} , который имеет 25 шестиугольников, по форме больше похож на мяч для регби. С потерей округлости приходит и потеря стабильности. Помимо C_{60} и C_{70} , были выделены и подробно изучены C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{86} . Фуллерены имеют крайне низкую растворимость в воде [37]. Хорошими растворителями для них служат сероуглерод, *o*-дихлорбензол, толуол и ксилол [49,50]. Цвет растворов фуллеренов объясняется электронным π - π переходом.

Нерастворимость в водной среде считается основным препятствием для многих применений фуллеренов. Есть несколько методов для увеличения их концентрации в водной фазе: приготовление двухфазных коллоидных растворов, синтез производных фуллеренов, полимеров фуллеренов, инкапсулирование в специальные носители (циклодекстрины, каликсарены, поливинилпирролидон, мицеллы, липосомы и некоторые другие) [51].

1.2 Классификация фуллеренов

Существует много различных классификаций фуллеренов. Среди различных видов фуллеренов можно выделить молекулы, легированные атомами щелочных металлов. C_{60} легко образует соединения с донорами электронов, так как обладает высокой электроотрицательностью. В этом случае атомы щелочных металлов заполняют пространство между атомами C_{60} и отдают валентный электрон соседней молекуле. Если атомами щелочных металлов являются калий (K) или рубидий (Rb), то соответствующие соединения оказываются сверхпроводниками, например, K_3C_{60} , Rb_3C_{60} [52].

Если другие атомы заключены внутри полой оболочки фуллеренов, это приводит к образованию соединений, известных как эндоэдральные фуллерены. Когда атом, заключенный внутри, представляет металл, их называют металлофуллеренами. Большинство полученных эндоэдральных материалов состоят из фуллеренов C_{82} , C_{84} или даже более высокого уровня [53].

Представляющими наибольший практический интерес из всех видов производных фуллеренов являются экзоэдральные фуллерены. Это производные фуллеренов, к которым дополнительные атомы и группы атомов присоединены снаружи фуллеренового каркаса. Поскольку фуллерены обладают сопряженной π -системой электронов, на поверхности молекулы возможны два основных типа первичных химических превращений: реакции присоединения и окислительно-восстановительные реакции, приводящие к ковалентным экзоэдрическим аддуктам и солям соответственно [54].

Ещё одна фундаментальная группа модифицированных фуллеренов - гетерофуллерены. В этих молекулах один или несколько атомов углерода каркаса замещены гетероатомами, например, трехвалентным азотом или атомом бора [55]. Простейшим производным азотсодержащего фуллерена является фуллерен $C_{59}N$ и его димер $(C_{59}N)_2$.

Другим важной модификацией фуллеренов являются углеродные нанотрубки [56,57]. Эти системы состоят из графитовых листов, бесшовно завернутых в цилиндры. Диаметр нанотрубок варьируется от 0,4 до 3 нм для однослойных нанотрубок (ОСНТ) и

от 1,4 до 100 нм для многостенных нанотрубок (МСНТ) [58,59]. Также нанотрубки довольно жесткие и обладают высокой прочностью при растяжении.

1.3 Гидратация фуллеренов и образование их водных дисперсий

Процессы взаимодействия между частицами C_{60} - C_{60} и адсорбции C_{60} на различных поверхностях, имеют фундаментальное значение. Химическая природа поверхности влияет на адсорбцию C_{60} [60]. Взаимодействие фуллерена с окружающими молекулами воды и другими химическими веществами приводит к его превращению из гидрофобной молекулы в сильно отрицательно заряженную полярную форму, которая называется Aqu/C_{60} [61,62]. При формировании Aqu/C_{60} отрицательно заряженные коллоидные агрегаты фуллерена образуются после перемешивания в воде в течение определенного времени [63].

В отличие от поверхностного натяжения жидкости, при измерении поверхностной энергии твердого тела возникают сложности из-за низкой точности определения этой величины на границе твердого тела и флюидной фазы. Уравнение Юнга связывает поверхностную энергию с макроскопическими краевыми углами, которые можно легко измерить с использованием различных жидкостей. Измерение контактного угла обеспечивает точный и воспроизводимый показатель свойств поверхности. Для порошкообразных материалов, таких как C_{60} , прямое определение угла смачивания проблематично, поскольку порошки не имеют гладкой поверхности для размещения капель жидкости. Следовательно, измерения краевого угла позволяют получить только кажущееся среднее значение для гетерогенных порошковых материалов.

При диспергировании C_{60} в воде образуются кинетически стабильные частицы размером от нескольких нанометров до сотен нанометров в диаметре [64,65]. Эти кластеры агрегатов состоят из более мелких частиц диаметром около 4 нм, которые содержат примерно 33 молекулы C_{60} . Считается, что эти агрегаты, представляют собой наиболее стабильные структуры среди гидратированных частиц с наименьшим химическим потенциалом.

Значение свободной энергии гидратации ΔG_{gr} для таких агрегатов составляет 90,5 мДж/м² [66]. Гидрофобные частицы C₆₀ склонны к взаимодействию с водой, что подтверждается значительной свободной энергией гидратации. Сильное сродство молекул воды к порошку C₆₀ экспериментально подтверждается изотермами адсорбции/десорбции паров воды [67]. При попадании в воду крупные частицы разбиваются на более мелкие агрегаты. Одновременные взаимодействия C₆₀-C₆₀ и C₆₀-вода приводят к образованию кинетически стабильных агрегатов C₆₀ с гидратными оболочками. Наличие стабильной гидрофильной оболочки также ослабляет взаимодействие C₆₀ с гидрофобными молекулами неполярных органических растворителей. Фуллерен можно диспергировать в воде путем переноса из органического растворителя с помощью обработки ультразвуком без необходимости использования стабилизаторов или химических модификаций [65].

Для биомедицинских исследований необходимы водные растворы фуллеренов. Помимо экстракции и прямого диспергирования в воде, для растворения можно использовать мицеллы поверхностно-активных веществ, а также ковалентную модификацию фуллеренов [68]. Действительно, присоединение нескольких групп OH приводит к образованию так называемых фуллеренолов, например C₆₀(OH)₁₈ и C₆₀(OH)₂₄, которые гораздо лучше растворимы в воде [69–73]. Также увеличивается растворимость в случае получения производных малоновой кислоты [74,75]. Существование C₆₀(OH)₁₈ и C₆₀(OH)₂₄ в воде в виде агрегатов [69] указывает на значимость гидрофобного эффекта и межмолекулярного притяжения.

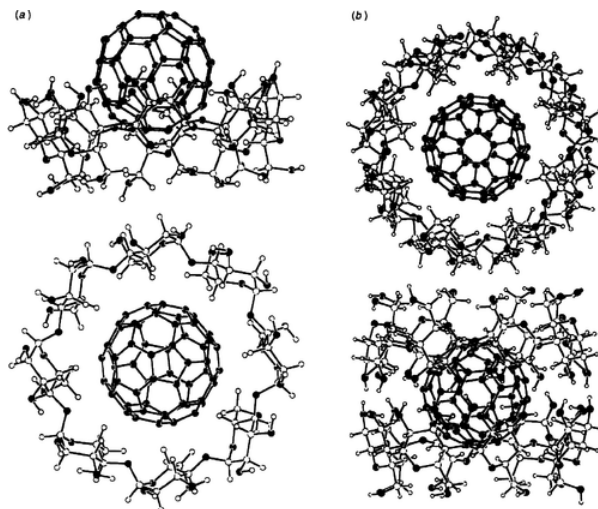


Рисунок 1. Структуры комплексов 1:1 и 2:1 между γ -циклодекстрином и C₆₀ из экспериментов по моделированию [76].

Ковалентная модификация может изменить многие свойства фуллеренов [77]. Поэтому актуальны также и нековалентные методы модификации. Такой подход позволяет избежать изменения химических свойств. В работе [78] сообщалось, что растворение C_{60} в воде может происходить в результате образования комплекса с γ -циклодекстрином. Это дало толчок к исследованию взаимодействий «хозяин + гость» (рисунок 1) [76,79–90]. Гидрофобная полость циклодекстрина близка к размерам молекулы C_{60} . Помимо комплекса 1:1 возможна также ассоциация циклодекстрин-фуллерен 2:1. В работе [90] сообщается об использовании набора тиоэфиров γ -циклодекстрина с дополнительными гидрофильными группами для переноса C_{60} в воду. Кроме гидрофобных взаимодействий, стабильность комплекса также может быть обусловлена переносом заряда с атомов кислорода на C_{60} [79].

Ионные водорастворимые каликсарены также могут быть использованы для переноса молекул C_{60} в воду в виде комплексов хозяин + гость [91,92]. Солюбилизация нерастворимых в воде соединений с помощью комплексов на основе ПАВ является широко используемой процедурой, которая неоднократно применялась к фуллерену. Мицеллы [80,81,93–97] и капли микроэмульсий [98,99] часто использовались для переноса C_{60} в воду как с обработкой ультразвуком, так и без нее. Использование везикул разного заряда также позволяет переносить молекулы C_{60} в водную среду [93,94] Неионные и катионные коллоидные поверхностно-активные вещества также использовались для солюбилизации C_{70} , C_{76} и C_{78} [100]. Одностенные углеродные нанотрубки переносили в воду с помощью додецилбензолсульфоната натрия [101,102] и сульфоната меламина [102].

Положение C_{60} в мицеллярной псевдофазе обсуждалось на основании изучения УФ-видимых спектров [81,93,94]. С одной стороны, гидрофобная полностью углеродная молекула должна располагаться внутри мицеллярного углеводородного ядра. С другой стороны, взаимодействия с переносом заряда высокоэлектронно-акцепторного C_{60} могут привести к его расположению вблизи гидрофильной части мицеллы. При этом многие авторы обнаруживали в растворах ПАВ частицы двух разных размеров. Например, в водных растворах тритона X-100 и его восстановленной формы были зарегистрированы как молекулярные частицы, так и коллоидные частицы с диаметром около 10 нм [80,81]. В растворах ряда неионогенных ПАВ зарегистрированы частицы размером 5,9 – 7,6 и 98 – 180 нм [97].

Это явление отражает протекание двух разных процессов: (1) диспергирование C_{60} в воде, усиленное стабилизацией раздробленных твердых частиц адсорбированными молекулами ПАВ, и (2) солюбилизация одиночных фуллеренов в малых мицеллах ПАВ. Постепенный переход от диспергирования (крупные частицы) к солюбилизации (значительно более мелкие частицы) наряду с увеличением концентрации поверхностно-активного вещества был продемонстрирован в работе [97]. С добавками додецилсульфата натрия были получены только крупные коллоидные частицы (79 – 122 нм) [97]. УФ-видимые спектры демонстрируют различие систем фуллерен-ПАВ, полученных в присутствии кислорода или в атмосфере азота [94].

Другой подход к увеличению концентрации фуллерена в водной системе состоит в использовании водорастворимых полимеров или олигомеров [95,97,103–108]. Например, получение суспензии сахарозы или декстрана в растворе C_{60} в CCl_4 с последующим выпариванием растворителя, перемешиванием в ступке, добавлением воды и центрифугированием позволяло получить водорастворимые фуллерен-углеводные комплексы с суммарной концентрацией C_{60} до $1,3 \times 10^{-4}$ М [104]. Такие процедуры также могут приводить к получению диспергированных в воде агрегатов фуллерена, стабилизированных полимером. Использование натрий карбоксиметилцеллюлозы также позволяет получить суспензию C_{60} в воде с получением частиц размером в десятки нанометров [103].

Эффективными солюбилизаторами (или диспергаторами) фуллерена являются полиэтиленгликоль [105] и поливинилпирролидон (ПВП) [97,106–109]. Физико-химические свойства комплексов фуллерен/ПВП и их возможные медицинские применения рассматривались в работах [110–112].

1.4 Пленки фуллеренов на водной поверхности

Поскольку большинство применений фуллеренов связано с образованием тонких пленок, изучение свойств этих систем представляется актуальной задачей. Одним из возможных подходов к получению структурно упорядоченных фуллереновых ансамблей является получение Ленгмюровских пленок на границе воздух-вода и их последующий перенос на твердые подложки [113]. Однако исследования пленок чистых

фуллеренов на границе воздух-вода выявили образование кластеров различной толщины на водной поверхности, возникающих в результате сильных гидрофобных взаимодействий фуллерен-фуллерен. Впервые образование Ленгмюровских плёнок фуллерена C_{60} на границе жидкость/газ рассматривалось в работе [34]. Сообщалось о существовании моно- и мультислойных пленок на границе жидкость/газ. Для формирования пленок 100 μl 0,05-0,1 мМ раствора C_{60} в бензоле наносили примерно на 400 cm^2 водной поверхности в ванне Ленгмюра. Полностью сжатые монослойные пленки C_{60} были чрезвычайно жесткими и выдерживали поверхностное давление больше 65 мН/м (рисунок 2). Молекулярный радиус, рассчитанный по изотермам сжатия, оказался равным $5,6 \pm 0,7 \text{ \AA}$ [34]. Пленки, полученные при больших объемах нанесения, имели значения порядка $3,5 \text{ \AA}^2$ и становились видимыми невооруженным глазом у краев кюветы, представляя собой желтые кристаллы. В соответствии с этими наблюдениями было сделано предположение об образовании би- или мультислоев C_{60} вместо монослоя при объемах нанесения больше 100 μl . Такие мультислои выдерживали поверхностное давление больше 100 мН/м в течение 8 ч без разрушения пленки. Поведение однослойных и многослойных пленок фуллерена воспроизводилось в разных экспериментах.

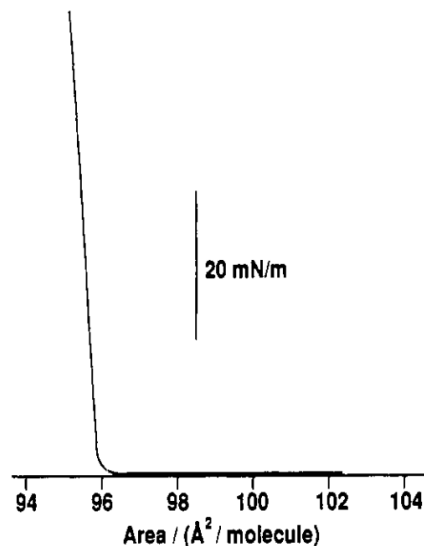


Рисунок 2. Изотерма поверхностного давления пленки фуллерена C_{60} при 25 °C [34].

Авторы другой работы наблюдали образование только мультислойных плёнок [114]. Такие манипуляции, как использование низких начальных поверхностных концентраций, увеличение времени испарения растворителя, использованного для

нанесения, или его объема, повышение температуры не приводят к образованию монослоев фуллерена. На всех изотермах наблюдалось лишь низкое поверхностное давление (<1 мН/м) при площади на молекулу, соответствующей предполагаемому образованию монослоя (рисунок 3).

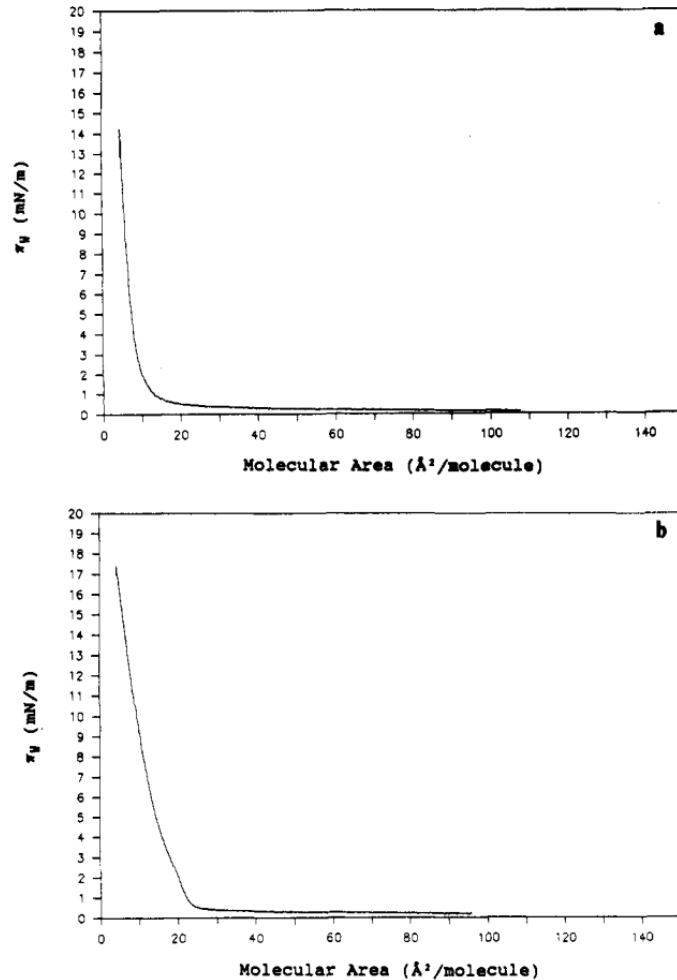


Рисунок 3. Изотермы сжатия плёнок а) C_{60} и б) C_{70} [114].

Значительное поверхностное давление появляется только при нанесении массы фуллерена, эквивалентной пяти и более монослоям (рисунок 4). Изотерма сжатия при этом оказывается линейной. Для мультислойной плёнки можно рассмотреть несколько вариантов её возможной структуры. Во-первых, молекулы могут быть организованы в виде системы относительно однородных монослоев. Во-вторых, они могут образовывать упорядоченные домены (островки), каждый из которых состоит из нескольких слоев. Первая ситуация маловероятна, так как поверхностное давление при глобальных поверхностных концентрациях, соответствующих образованию монослоя фуллерена на водной поверхности, равно нулю.

Изотерма чистого C_{70} в отличие от изотермы C_{60} имеет отчетливый излом, указывающий на двумерный фазовый переход. Характер изотермы сжатия в области этого излома меняется при изменении температуры. Излом становится более заметным при увеличении поверхностного давления и уменьшении температуры. Результаты по нанесенным пленкам фуллеренов на водной поверхности указывают на сильную адгезию пленки к воде [141].

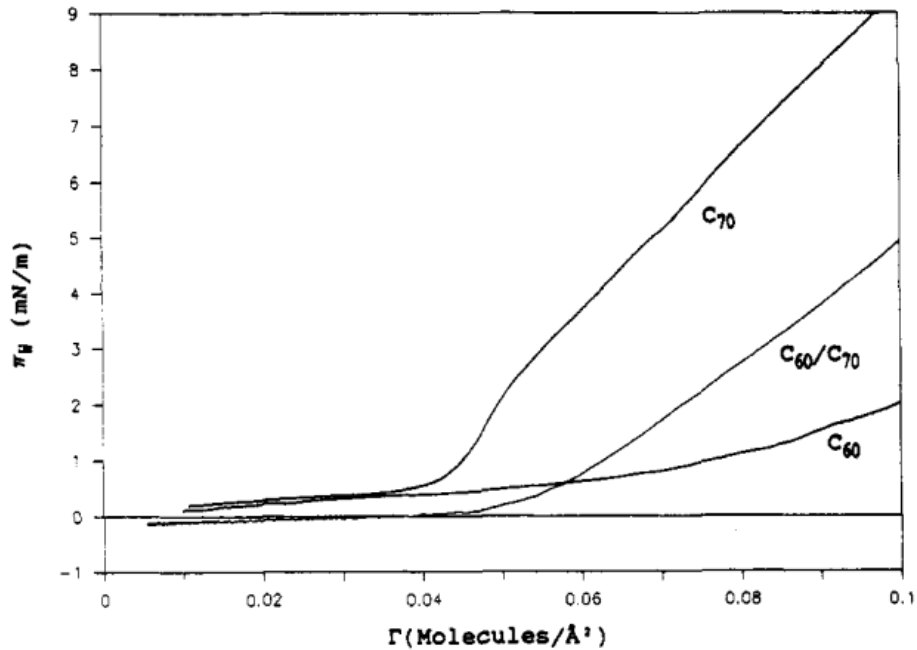


Рисунок 4. Зависимости поверхностного давления от средней поверхностной плотности [114].

Для преодоления проблем, связанных с агрегацией молекул фуллерена на границе жидкость/газ используются два подхода. Первый заключается во включении фуллеренов в матрицу амфифильного соединения для получения смешанных Ленгмюровских пленок. Для этой цели использовались жирные кислоты или спирты с длинной цепью [115]. Следует отметить, что ожидаемая защита не всегда эффективна, и агрегация фуллеренов остается проблемой. Амфифильные молекулы, содержащие полость, способную включать фуллерен, такие как краун-эфиры [116] или каликсарены [117], оказались наиболее подходящими матрицами для получения фуллеренсодержащих композитных Ленгмюровских пленок.

Второй подход заключается в химической модификации молекулы фуллерена, как правило, путем ковалентного присоединения гидрофильной головной группы амфифильного соединения для получения аддукта. В этом случае многие свойства

фуллеренов, важные для их применения, сохраняются при низкой степени функционализации. Присоединение гидрофильной головной группы к ядру фуллерена приводит к значительному улучшению характеристик пленки на водной поверхности. Полярная головная группа отвечает за притяжение к водной субфазе, тем самым предотвращая трехмерную агрегацию и позволяя получать монослои на границе воздух-вода [118]. Однако в большинстве случаев при контакте ядер фуллеренов друг с другом в сжатых Ленгмюровских пленках происходит их необратимая агрегация, и монослой не возвращается в исходное растянутое состояние. Образующиеся пленки также оказываются жесткими, что затрудняет их перенос на твердые подложки. В качестве примера можно привести производные фуллерена, несущие дендритные ответвления глюкозы [119]. Дендритная часть достаточно объемная, чтобы предотвратить контакт между соседними фуллеренами при сжатии пленки, поэтому необратимая агрегация, обычно наблюдаемая для амфифильных производных фуллерена, не происходит. Фуллерены могут также присоединяться к разветвленной оболочке диблочной структуры [120]. В этом случае звенья фуллерена погружены в середину дендритной структуры, которая способна обеспечить плотный изолирующий слой вокруг ядер фуллерена, тем самым предотвращая необратимую трехмерную агрегацию.

1.5 Взаимодействие фуллерена с амфифильными полимерами

Многие из уникальных свойств фуллеренов не могут быть использованы на практике из-за низкой растворимости в воде. Один из способов решения этой проблемы заключается в формировании комплексов или конъюгатов фуллеренов с амфифильными полимерами, например, с поли-N-изопропилакриламидом (ПНИПАМ), поливинилпирролидоном (ПВП) и полиэтиленгликолем (ПЭГ).

1.5.1 Взаимодействие с поли-N-изопропилакриламидом (ПНИПАМ)

Конъюгат C₆₀-ПНИПАМ проявляет быстрый и обратимый температурно-зависимый переход растворимое/нерастворимое вещество в узком диапазоне температур в области низшей критической температуры растворения (НКТР), индуцированный фазовым переходом цепи ПНИПАМ, связанной с C₆₀.

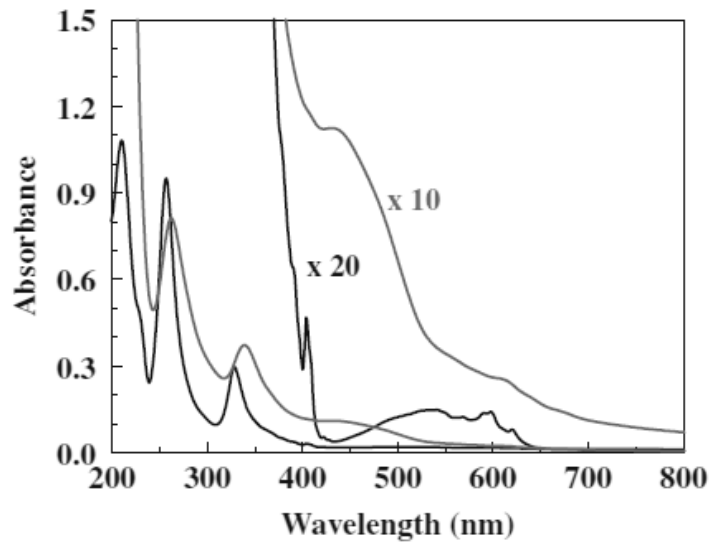


Рисунок 5. Спектры поглощения в УФ-видимой области комплекса C_{60} -ПНИПАМ в водной среде и чистого C_{60} в гексане при 20 °С [121].

Измерения мутности и динамического рассеяния света (ДРС) показали, что ниже НКТР C_{60} -ПНИПАМ образует мицеллоподобную структуру, где молекула C_{60} является внутренним ядром, тогда как выше НКТР мицеллы агрегируются, в результате чего раствор становится мутным. Ниже своей НКТР полимер гидратируется и расширяется в воде. Выше НКТР ПНИПАМ превращается в компактную форму за счет дегидратации и меж- и внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий [122,123]. НКТР полимера сильно зависит от длины его цепи и концевых групп [124,125]. ПНИПАМ с более длинной цепью или более гидрофобной концевой группой имеет более низкую НКТР. При сравнении спектров поглощения комплекса C_{60} /ПНИПАМ и чистого фуллерена в гексане была обнаружена характерная полоса поглощения в районе 430 нм (рисунок 5). Из-за присутствия карбонильной группы ПНИПАМ взаимодействует с C_{60} , образуя комплекс с переносом заряда [121]. Измерения динамического рассеяния света показали, что размер частиц комплекса C_{60} /ПНИПАМ увеличивался с увеличением длины цепи ПНИПАМ. Методом ДРС была получена зависимость диаметра и ζ -потенциала комплексов C_{60} -ПНИПАМ от их молекулярной массы [121]. Размер частиц комплекса C_{60} -ПНИПАМ увеличивается пропорционально молекулярному весу полимерного фрагмента, так как при использовании более длинных цепей ПНИПАМ, количество фрагментов фуллерена, взаимодействующих с полимером, увеличивается. Комплекс с большим числом полимерных звеньев и, соответственно, с большим

размером частиц обладает более высокой устойчивостью в водной системе. ζ -потенциал комплексов C_{60} -ПНИПАМ смещается от отрицательного к более нейтральному значению с увеличением длины цепи полимера. Предполагается, что C_{60} приобретает заряд за счет переноса заряда из атомов кислорода в воде. Таким образом, отрицательное значение дзета-потенциала комплекса вызвано фрагментами C_{60} . Стабильность рассматриваемых комплексов достигается за счёт стерического отталкивания адсорбированных на фуллерене цепей ПНИПАМ. В то же время длинные цепи ПНИПАМ приводили к увеличению стабильности дисперсии комплекса. Подобно поведению дисперсии конъюгатов C_{60} /ПНИПАМ в водных растворах, водная дисперсия C_{60} с ПНИПАМ демонстрировала быстрые и обратимые изменения степени агрегации в ответ на изменение температуры в области НКТР [121].

Также исследовалось влияние обратимых температурных изменений на профиль кривой поглощения [121]. Раствор нагревался, а затем остужался. При нагревании он мутнел и затем становился прозрачным при охлаждении. При этом на кривой оптического пропускания (рисунок 6) возникал гистерезис, причем для конъюгата с 4 полимерными звеньями он был больше, чем для конъюгата с 20.

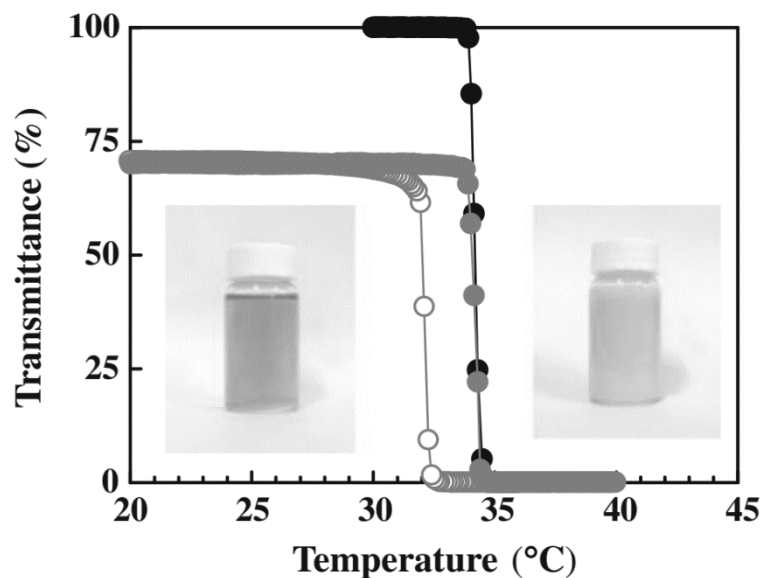


Рисунок 6. Температурная зависимость оптического пропускания при 600 нм комплекса C_{60} /ПНИПАМ в водных средах в интервале температур от 20 °C до 40 °C [121].

Конъюгаты C_{60} /ПНИПАМ в воде были изучены с помощью метода гельпроникающей хроматографии (ГПХ) [126]. FI-4 и FI-20 – обозначения конъюгатов

C_{60} с олигомерами ПНИПАМ, содержащими 4 и 20 мономеров, соответственно. На хроматограмме для FI-4 имеется два пика (рисунок 7). Второй пик принадлежит так называемому унимеру – конъюгату C_{60} -ПНИПАМ с олигомером, содержащим 4 мономера, а первый пик указывает на существование агрегатов с более высокой молекулярной массой. Предполагается, что FI-4 может формировать структуры ядро-оболочка с сердечником из фуллерена и оболочкой ПНИПАМ. Данная структура существует ниже НКТР.

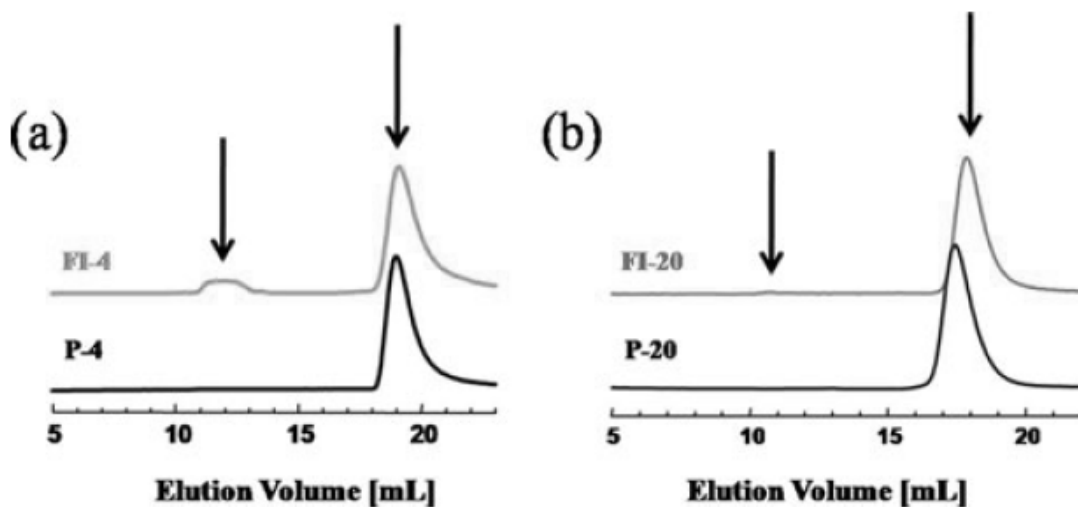


Рисунок 7. Кривые ГПХ для (а) FI-4 и (б) FI-20 [126].

При температуре 25 $^{\circ}C$ в воде сосуществуют унимеры и мицеллоподобные агрегаты типа ядро-оболочка. В отличие от FI-4, хроматограмма для FI-20 содержит только один пик (рисунок 7). Это означает, что с увеличением длины цепи ослабляется тенденция к формированию агрегатов типа ядро-оболочка. Это происходит из-за того, что при увеличении длины полимерной цепи, ослабляются взаимодействия между молекулами фуллерена. В то же время усиливается тенденция к обёртыванию полимером молекул фуллерена посредством образования комплекса с переносом заряда через карбонильную группу ПНИПАМ на поверхность молекулы фуллерена.

Влияние длины цепи полимера на температурный фазовый переход было исследовано посредством анализа зависимостей оптического пропускания от температуры для разных концентраций конъюгатов.

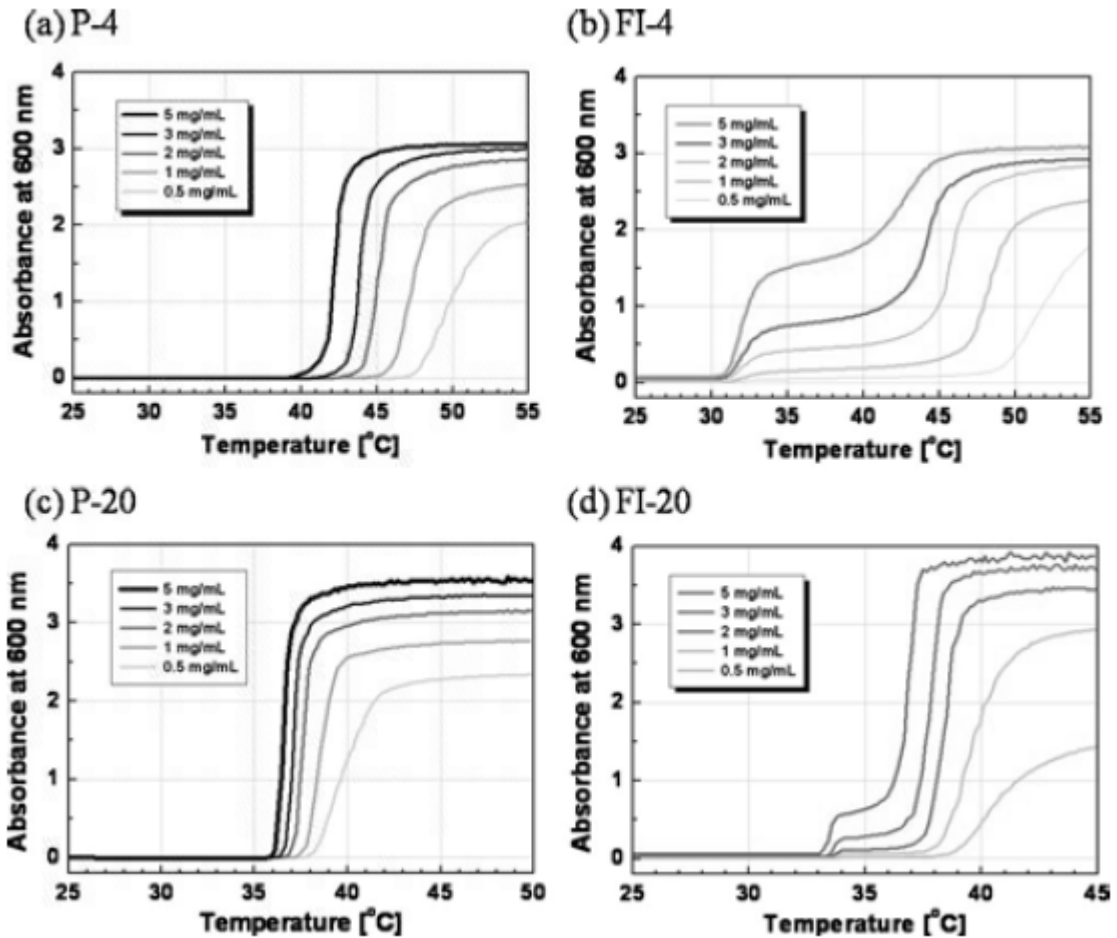


Рисунок 8. Зависимости оптического пропускания от температуры для FI-4 (b) и FI-20 (d) [126].

На этой зависимости наблюдается два фазовых перехода (рисунок 8). Температура первого перехода почти не зависит от концентрации. В то же время температура второго перехода сильно зависит от концентрации конъюгата. Это говорит о том, что первый и второй фазовый переходы связаны с сосуществованием уномеров и мицелл, соответственно. Изменения полосы поглощения на зависимостях оптического пропускания для первого перехода больше для FI-4, чем для FI-20. Со вторым переходом ситуация противоположная – величина поглощения для FI-20 больше, чем для FI-4. Это означает, что НКТР ПНИПАМ, синтезированного методом радикальной полимеризации с переносом атомов, сдвигается в сторону меньших температур при увеличении числа звеньев полимерной цепи.

1.5.2 Взаимодействие с поливинилпирролидоном (ПВП)

В разбавленных растворах смеси поливинилпирролидона (ПВП) и фуллерена C_{60} возникают сильные межмолекулярные взаимодействия [127]. Исследования разбавленных водных растворов комплексов поливинилпирролидон/фуллерен C_{60} ПВП методом статического (СРС) и динамического рассеяния света показали наличие сильных межмолекулярных взаимодействий, эффективных на расстояниях около 45–50 нм. В этих растворах хорошо различаются два диапазона концентраций. Выше критической концентрации флуктуации в растворах затруднены и в экспериментах по ДРС наблюдается только один, диффузионный, режим. При разбавлении эта единая структура распадается на крупные фрагменты и постепенно появляется медленная мода, связанная с дальнедействующими флуктуациями концентрации. Угловая и концентрационная зависимости коэффициента диффузии медленной моды свидетельствуют о наличии сильных межмолекулярных взаимодействий.

C_{60} ПВП представляет комплекс с переносом заряда. Фуллерен является акцептором, а полимер – донором электронов. Перенос осуществляется через N–C=O фрагмент ПВП на поверхность ядра C_{60} [128]. Анализ данных ДРС показывает, что размер агрегатов чистого фуллерена в воде больше, чем молекулы ПВП (К-25, 28 кДа). Это способствует эффективной адсорбции полимера на агрегатах C_{60} . Раствор чистого ПВП в воде имеет ζ -потенциал – 7,1 мВ. Раствор чистого фуллерена в воде без добавления полимера – (– 15 мВ). При добавлении полимера к раствору фуллерена наблюдается заметное изменение данной величины – (– 18,8 мВ), что объясняется переносом электронов с N–C=O фрагмента полимера на поверхность фуллерена при образовании комплекса. Развёртка сигнала ζ -потенциала для комплекса фуллерена с ПВП приводит к получению трёх различных значений: – 3,68 мВ, – 18,44 мВ, – 29,62 мВ (рисунок 9). Первое значение соответствует ПВП, связанному с инкапсулированным C_{60} . Второе относится – к ПВП, растворённому в воде, третье – к слою полимера (<8нм), образующемуся вокруг ядра фуллерена в растворе.

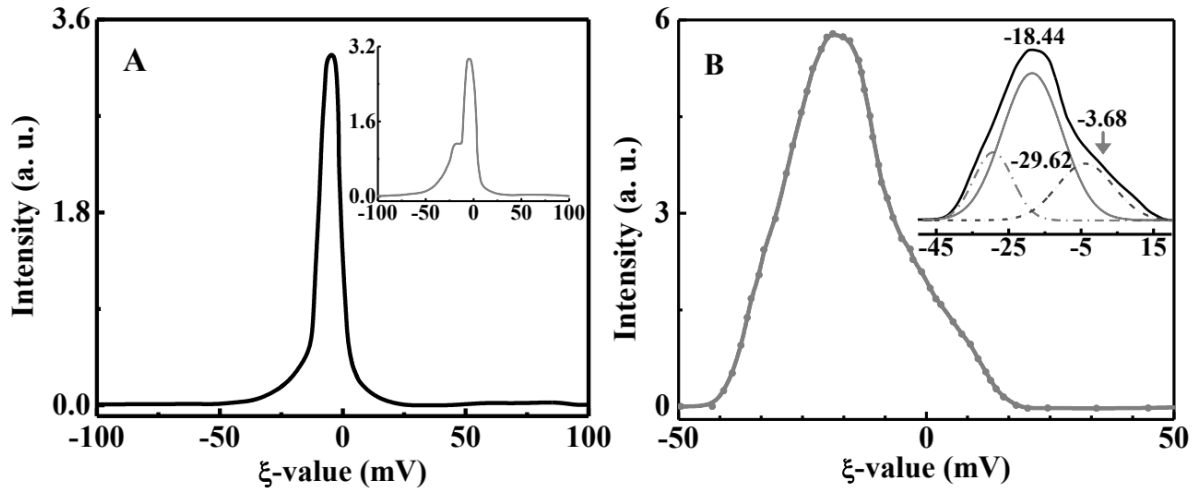


Рисунок 9. Распределение ζ -полос в наножидкости 40,0 г/л ПВП (А) до и (В) после добавления 4,0 мкМ C_{60} в воду, с распределением в чистом образце 4,0 мкМ C_{60} в воде на вставке А. Вставка В описывает развертку сигнала на три составляющие [128].

Методами просвечивающей электронной микроскопии обнаружено, что кластеры C_{60} имеют форму близкую к сфероидам размером от 200 до 250 нм [128]. При добавлении ПВП сфероидальная структура сохраняется, размеры кластеров несколько увеличиваются до 200-300 нм. Кластеры фуллерена с ПВП имеет структуру ядра-оболочки с толщиной полимерной оболочки 30-50 нм и фуллереновым сердечником диаметром 200-250 нм.

Механизм растворения в воде комплексов C_{60} -ПВП можно представить следующим образом. В ПВП, диспергированном в слабополярном растворителе (н-бутаноле) (рисунок 10а), происходит перенос электронов $N \rightarrow O$ по группе $O=C-N$ в лактамовом кольце, поскольку кислород является более электроотрицательным, чем азот. Это процесс кето-енольной таутомерии (рисунок 10б) с образованием реакционноспособной формы ПВП (рисунок 10с). В результате при добавлении к электронно-дефицитному C_{60} молекула ПВП, богатая электронами, легко адсорбируется на поверхности C_{60} , образуя полимерный поверхностный слой. Это схематически показано на схеме (рисунок 11), где реакционноспособное лактамное кольцо (рисунок 11а) при объединении с частицей C_{60} (рисунок 11б) образует комплекс C_{60} -ПВП (рисунок 11с). В этой модели ПВП адсорбируется на молекулярной поверхности агрегата C_{60} , а затем образует с ним взаимосвязанную сеть. Обогащенная электронами поверхность, т. е. поверхность с отрицательным зарядом, в конечном итоге возникает

из-за удержания электронов C=O п на поверхности C₆₀. В дальнейшем гибридная структура (рисунок 11d) приобретает поверхностно-модифицированную молекулу C₆₀ со стабильным адгезивным поверхностным слоем ПВП при полном удалении растворителя и сушке при низком давлении. Сушка облегчает удаление растворителя за счет переноса электрона в пирролидоновом кольце (рисунок 11с). Адсорбированный гидрофильный поверхностный слой ПВП на поверхности C₆₀ (рисунок 11d) способствует процессу сольubilизации в воде через атом N пирролидоновой группы с образованием водной наножидкости C₆₀-ПВП (рисунок 11e). При растворении высушенной массы в воде, которая также выступает здесь как нуклеофил, в ней происходит перенос электрона N → O по фрагментам O=C-N< в пирролидоновом кольце. В результате электроны молекул окружающей воды (O₂ n-электронами) присоединяются к O=C-N< фрагменту пирролидонового соединения и тем самым способствует растворению C₆₀ в воде в виде стабильной наножидкости.

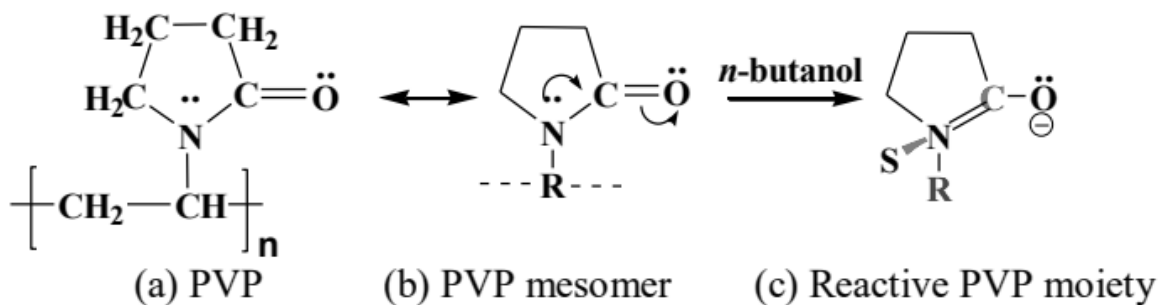


Рисунок 10. Создание реактивного центра (а) ПВП в н-бутаноле в результате мезомерии в (b) лактамном кольце, так что оно служит (c) эффективным донором электронов. R - часть углеродной цепи PVP и S - н-бутанол, который слабо связан с атомами азота [128].

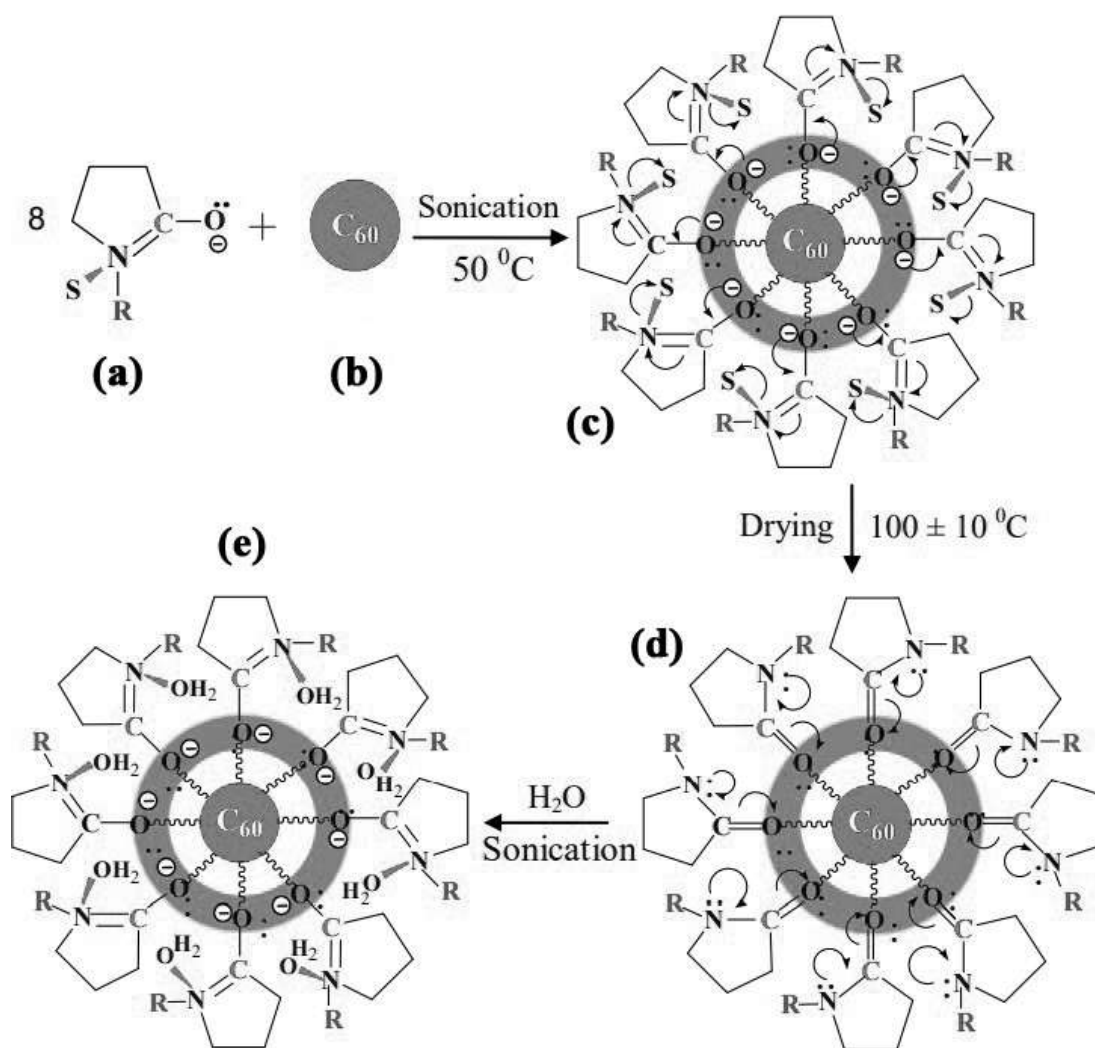


Рисунок 11. Модель адсорбции (а) донора электронов ПВП на (б) зарождающейся поверхности C₆₀ при образовании (с) инкапсулированной молекулы C₆₀ в н-бутаноле. Высушенная масса (д) образует (е) водную наножидкость C₆₀ при повторном диспергировании в воде. Фактическое число молекул ПВП, адсорбированных на поверхности C₆₀, может быть больше представленного на рисунке [128].

Представление о конформации кластеров комплексов C₇₀-ПВП в водном растворе было получено с помощью комбинации методов динамического и статического рассеяния света [129]. Кластеры имеют относительно большие размеры (в среднем ~100 нм) и рыхлую сетчатую структуру, где фуллерены служат точками соединения двух и более молекул ПВП. Кластеры C₇₀-ПВП стабильны и не распадаются при разбавлении.

В этой системе имеют место два диффузионных процесса. Медленная диффузия связана с движением крупных кластеров C₇₀-ПВП, тогда как быстрая диффузия связана с присутствием одиночных молекул полимера или небольших комплексов C₇₀-ПВП, содержащих одну цепь ПВП. Молярная масса и размер кластеров C₇₀-ПВП

увеличиваются с увеличением содержания фуллерена. Однако при постоянном содержании фуллерена увеличение молярной массы матричного ПВП не влияет на массу и размер кластеров. Разбавление растворов C₇₀-ПВП также не оказывает влияния. Цепи ПВП насыщаются фуллереном, и молекулы фуллерена перестают растворяться в воде. При меньшей концентрации фуллерена в растворах могут существовать свободные молекулы ПВП. Размер и молярная масса кластеров увеличиваются с увеличением содержания фуллерена в комплексе. Однако если содержание фуллерена поддерживается постоянным, ни на один из параметров кластера не влияет увеличение молярной массы матричного ПВП.

1.6 Производные фуллерена

К настоящему времени синтезировано много различных производных фуллеренов, например, фуллеренолы, содержащие гидроксильные группы [40], а также молекулы, содержащие карбоксильные группы (карбоксифуллерены), фрагменты краун-эфиров, гидрофильных порфиринов, каликсаренов, олигопептидов, полиэтиленгликолей, и амфифильные полимерные цепи (конъюгаты фуллеренов и амфифильных полимеров) [33].

1.6.1 Полигидроксилированные фуллерены

Полигидроксилированные фуллерены, или фуллеренолы, занимают особое место в относительно небольшой группе водорастворимых производных фуллеренов. Фуллеренолы имеют относительно простую структуру, и их растворимость можно изменить от почти нуля до примерно 60 г/л при комнатной температуре за счет увеличения числа гидроксильных групп [130]. Они характеризуются высокой адгезией к металлам и полупроводникам, образуют на их поверхности тонкие пленки, благодаря чему могут найти применение в микро- и оптоэлектронике [131]. С другой стороны, фуллеренолы улучшают механические свойства материалов и применяются в качестве модификаторов бетонов и красок [40]. Наиболее важными, вероятно, являются медицинские применения фуллеренолов. Их антиоксидантные свойства известны уже более 20 лет [132,133]. Кроме того, обнаружено их радиозащитное действие [134].

Фуллеренолы имеют достаточно простую структуру (рисунок 12), характеризуются низкой токсичностью и широкими возможностями для последующей модификации, что делает их удобными для практического использования.

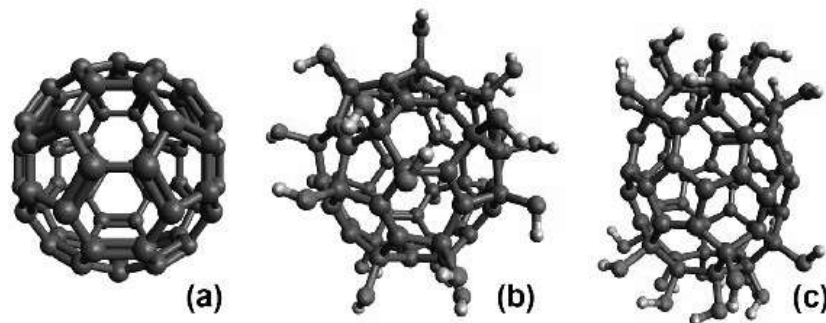


Рисунок 12 . Структуры а) фуллерена C_{60} ; б) фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$ с равномерно распределёнными гидроксильными группами; в) фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$ с гидроксильными группами, распределёнными на полюсах [135].

Термин “фуллеренол” включает в себя различные типы соединений. Во-первых, фуллеренолами можно назвать производные всех фуллеренов (C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{90} и других), а не только самого распространённого фуллерена C_{60} . Во-вторых, фуллеренолы могут содержать не только гидроксильные группы, но и карбонильные группы ($=O$) $C_n(OH)_xO_y$ или солевые группы, например, $C_n([OH)_xO_y](ONa)_z$ [40].

Несмотря на интенсивные исследования фуллеренолов в течение более двух десятилетий, полученная информация о свойствах фуллеренолов и их водных растворов, прежде всего поверхностных свойствах, представляется недостаточной. До сих пор сведения о зависимости этих свойств от числа гидроксильных групп в молекуле оказываются сильно ограниченными. Основная информация в литературе относится, прежде всего, к фуллеренолу $C_{60}(OH)_{24}$.

Одним из основных свойств фуллеренолов оказывается их растворимость в воде, и, следовательно, возникает вопрос о влиянии на неё числа гидроксильных групп. В работе [130] с помощью численных методов были исследованы молекулы фуллеренолов с числом OH-групп 8, 16, 24, 36 и 44. В водном растворе молекулы воды и фуллеренола связаны водородными связями двух типов: (1) атом кислорода фуллеренола взаимодействует с атомом водорода воды и (2) атом водорода фуллеренола взаимодействует с атомом кислорода воды. Образование водородных связей можно отнести к наиболее важным взаимодействиям в водных растворах фуллеренолов. Длина обоих типов водородной связи составляет около 0,19 нм. Это соответствует сильному

взаимодействию между молекулами, т.е. молекулы фуллеренола сильно гидратированы в водном растворе.

На основании данных по функциям радиального распределения молекул воды в гидратной оболочке фуллеренолов с различным числом ОН-групп, была дана оценка приближению молекул воды к фуллеренолу. Наименьшие расстояния, при которых функция радиального распределения отлична от нуля, наблюдались для производных с 8 и 44 гидроксильными группами. В молекуле $C_{60}(OH)_{44}$ ОН-группы расположены достаточно близко друг к другу. Предполагается, что большее расстояние ОН-ОН в молекуле фуллеренола приводит к увеличению гидратации.

Исходя из рассчитанных зависимостей свободной энергии Гиббса, энтальпийного и энтропийного факторов от числа гидроксильных групп было обнаружено, что наиболее эффективна гидратация в случае $C_{60}(OH)_8$, когда энергия Гиббса на одну водородную связь составляет 28 кДж/моль^{-1} . По мере увеличения числа ОН-групп эта энергия плавно уменьшается, достигая 12 кДж/моль^{-1} в случае $C_{60}(OH)_{44}$. Таким образом, вклад каждой ОН-группы в энергию системы уменьшается при увеличении их количества. Очевидно, что растворимость фуллеренолов увеличивается с увеличением числа гидроксильных групп.

Растворимость фуллеренолов изучалась не только посредством компьютерного моделирования. Семёновым и соавторами экспериментально определялась зависимость растворимости и плотности водных растворов фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$ от температуры [131]. Было показано, что плотность насыщенного раствора фуллеренола монотонно возрастает с ростом температуры. Эта зависимость имеет характерный s-образный вид (рисунок 13).

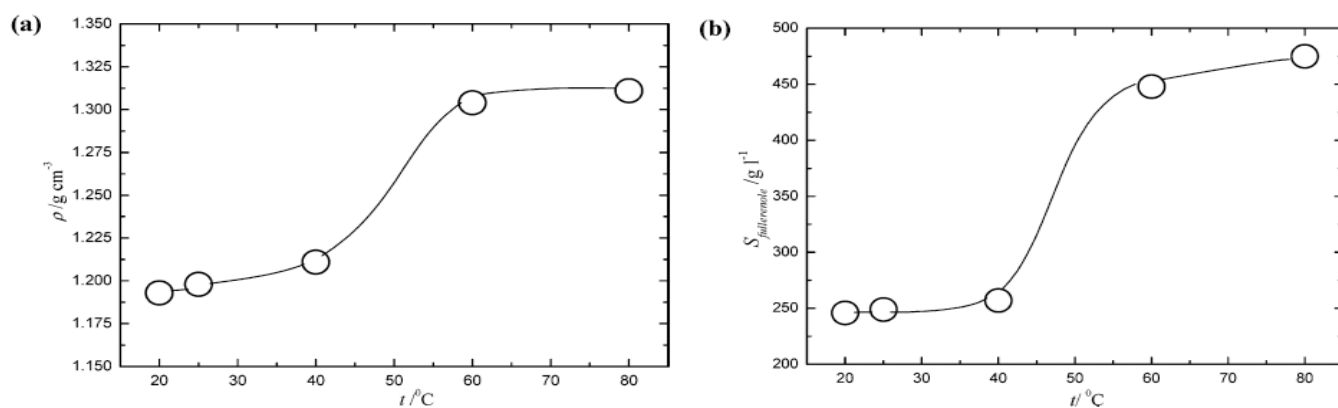
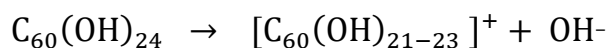


Рисунок 13. Температурные зависимости плотности раствора (а) и растворимости фуллеренола в воде (б) в интервале температур от 20 до 60 $^{\circ}\text{C}$ [131].

Полученную зависимость плотности раствора от температуры можно объяснить снижением плотности воды и плотности фуллеренола, увеличением растворимости более плотного фуллеренола в менее плотной воде, а также ослаблением ван-дер-ваальсовых сил. Зависимость растворимости от температуры также имеет s-образный вид и характеризуется монотонным увеличением растворимости фуллеренола с ростом температуры. Таким образом, растворимость фуллеренолов оказывается очень высокой. При сходных значениях массовой концентрации и массовой доли растворимость фуллеренола соответствуют значениям растворимости для таких солей, как хлорид натрия. Более того, растворимость фуллеренола в воде значительно возрастает с увеличением температуры выше 50 $^{\circ}\text{C}$ и превышает растворимость хлорида натрия при тех же концентрациях.

Размер ассоциатов фуллеренола в водном растворе быстро увеличивается с ростом концентрации, что было подтверждено ДРС. В растворе не было обнаружено неассоциированных частиц. Это говорит о том, что даже в сильно разбавленных растворах возникают ассоциаты. Из результатов исследования электрохимических свойств растворов фуллеренолов вытекает, что общепринятый суффикс “ол”, присущий спиртам, оказывается не совсем правильным. В частности, из зависимости рН растворов фуллеренола $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ от молярной концентрации (рисунок 14) вытекает следующий механизм диссоциации [136]:



Кроме того, даже разбавленные растворы оказываются сильнощелочными. С увеличением молярной концентрации скорость роста рН уменьшается. $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ ведет

себя как электролит средней силы при умеренных концентрациях (0,001 М - 0,07 М) и как умеренно сильный электролит при более низких концентрациях.

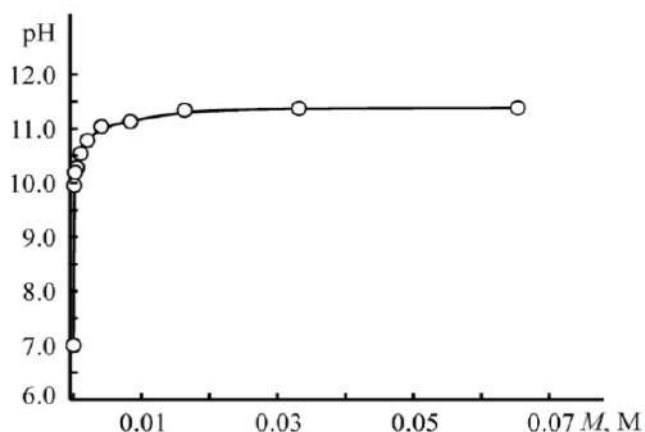


Рисунок 14. Зависимость pH растворов фуллеренолов $C_{60}(OH)_{24}$ от их молярной концентрации [136].

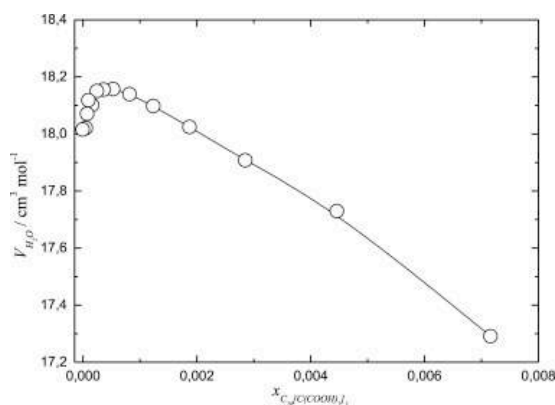
1.6.2 Карбоксилированные фуллерены

Среди различных производных фуллеренов карбоксифуллерены также привлекают к себе значительное внимание в связи с их обширными медицинскими применениями. Так, например, было показано, что способность взаимодействовать с ферментами позволяет C_3 -трис-малонил- C_{60} -фуллерену и D_3 -трис-малонил- C_{60} -фуллерену ингибировать образование цитруллина и NO, тем самым влияя на релаксацию гладкой мускулатуры сосудов [137]. Эти производные могут также ингибировать токсичность акриламида в клетках нейробластомы человека. Согласно работе [138], цитотоксичность акриламида, включая процессы апоптоза, тесно связана с уровнем восстановленного глутатиона (GSH) в клетках трижды клонированной сублинии клеточной линии нейробластомы (SH-SY5Y). Авторы предположили, что карбоксифуллерен подавляет токсичность, поддерживая содержание GSH. Кроме того, в этой работе подчеркивается преимущество карбоксифуллерена по сравнению с фуллеренолом в процессе ингибирования. Карбоксифуллерен также является эффективным радиозащитным средством. В работе [139] сообщается о защитных эффектах карбоксифуллерена в облученных клетках мышей. Авторы обнаружили, что карбоксифуллерен ослабляет радиационно-опосредованное снижение эндогенных антиоксидантов, таких как супероксиддисмутаза и GSH, и снижает уровень малонового

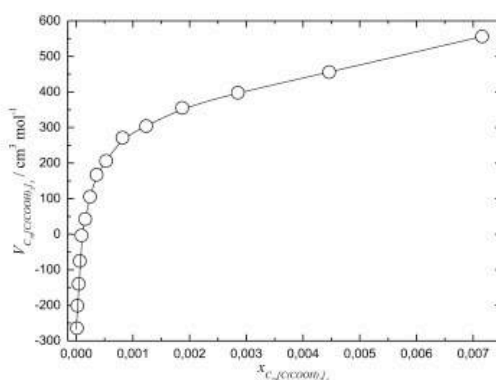
диальдегида. Полученные данные свидетельствуют о перспективности карбоксифуллерена как радиопротектора с высокой эффективностью и низкой токсичностью. В других работах описано применение производных карбоксифуллерена в качестве антиоксидантов [140–142], цитопротекторов [143] и противомикробных средств [108], модификаторов мембран [144], ингибиторов стрептококковой инфекции [145] и церебральной ишемии [146]. Также было показано, что местное применение карбоксифуллерена способно ингибировать окислительные повреждения в биологических организмах [147]. Наряду с этим, карбоксифуллерены защищают кератиноциты человека от апоптоза, индуцированного ультрафиолетом В [148].

Экспериментальные и теоретические данные о физико-химических свойствах карбоксилированных фуллеренов и фазовых равновесиях в системах, содержащих эти производные фуллеренов, сильно ограничены. В настоящее время имеется небольшое количество работ посвященных физико-химическому изучению водных растворов карбоксифуллеренов, в которых содержится информация о таких параметрах как показатели преломления, электропроводность, средние и парциальные молярные объемы компонентов растворов, распределение по размерам в водных растворах, а также фазовые равновесия в бинарных и тройных системах, содержащих карбоксифуллерены. [149–155].

В работах [149,152] были рассчитаны средние молярные объемы карбоксилированных фуллеренов $C_{70}[(C(COOH)_2)_3]$ и $C_{60}[(C(COOH)_2)_3]$ и парциальные молярные объемы компонентов раствора (карбоксилированный фуллерен и вода). Концентрационные зависимости парциальных молярных объемов компонентов растворов в области разбавленных растворов карбоксилированного C_{70} имеют довольно сложный характер: в диапазоне молярных долей 0,002–0,003 парциального молярного объема карбоксифуллерена приближается к молярному объему твердого вещества $C_{70}[(C(COOH)_2)_3]$, а в диапазоне молярных долей 10^{-5} – 10^{-4} значения этой величины становятся отрицательными (рисунок 15).



3.1



3.2

Рисунок 15. Зависимости парциальных объемов компонентов растворов – H_2O (рис. 3.1) и $\text{C}_{70}[(\text{C}(\text{COOH})_2)_3]$ (рис. 3.2) от мольной доли карбоксифуллерена [149].

Таким образом, добавление первых порций C_{70} -карбоксифуллерена чрезвычайно уплотняет и структурирует раствор.

Температурные зависимости растворимости карбоксилированных фуллеренов в воде, представленные на (рисунок 16), показывают следующее: 1) растворимость карбоксилированных фуллеренов чрезвычайно высока (сотни $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$); 2) зависимость растворимости от температуры немонотонна; 3) диаграммы растворимости состоят из двух ветвей: низкотемпературные ветви соответствуют кристаллизации $\text{C}_{60}[(\text{C}(\text{COOH})_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в случае бинарной $\text{C}_{60}[(\text{C}(\text{COOH})_2)_3] - \text{H}_2\text{O}$ системы) и $\text{C}_{70}[(\text{C}(\text{COOH})_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в случае бинарной системы $\text{C}_{70}[(\text{C}(\text{COOH})_2)_3] - \text{H}_2\text{O}$); высокотемпературные ветви соответствуют кристаллизации негидратированных карбоксилированных фуллеренов. На диаграммах растворимости имеется одна невариантная точка, соответствующая одновременному насыщению обеими твердыми фазами [149].

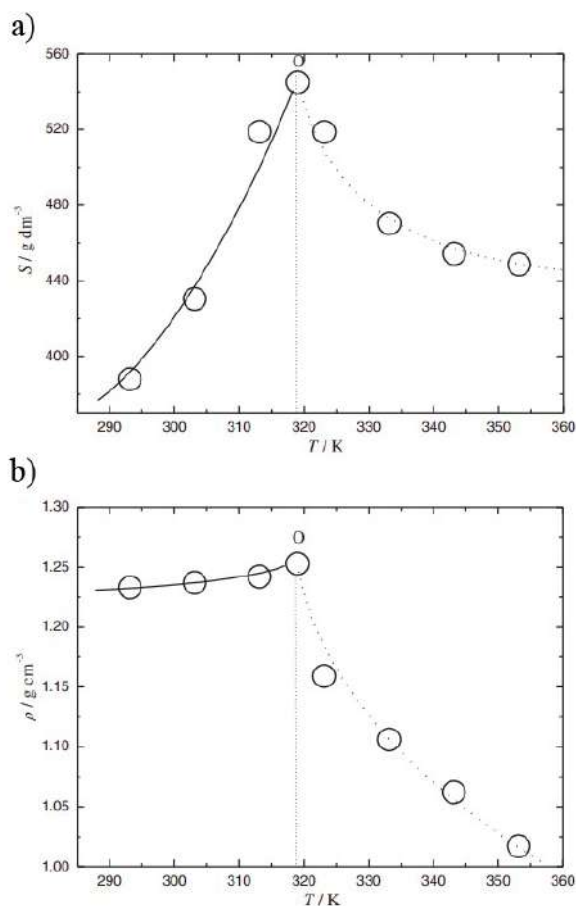


Рисунок 16. Температурная зависимость а) растворимости (S) и б) плотности (ρ) водных растворов C_{70} -карбоксифуллерена. Сплошная линия соответствует кристаллизации $C_{70}[C(COOH)_2]_3 \cdot 6H_2O$, пунктирная линия соответствует кристаллизации $C_{70}[C(COOH)_2]_3$. О — инвариантная точка, соответствующая одновременному насыщению обеими твердыми фазами [149].

Из экспериментальных и расчетных данных были сделаны следующие выводы о размерах ассоциатов карбоксифуллеренов в водных растворах: 1) во всех исследованных растворах карбоксилированных фуллеренов не обнаружено молекул мономера, даже в разбавленном растворе; (2) для описания процесса ассоциации может быть использована модель последовательной иерархической ассоциации. Авторы [149] считают, что сферические молекулы мономера последовательно образуют сферические ассоциаты четырех типов. Сначала образуются агрегаты первого типа, затем они образуют ассоциаты второго типа и т.д. Ассоциаты четвертого типа соответствуют коллоидной системе. Для подтверждения микрогетерогенности растворов с высокой концентрацией малоновых производных (>10 г·дм⁻³) авторы готовили пленки кристаллизацией $C_{60}[(C(COOH)_2)_3]$ из водных растворов при изотермическом испарении воды из раствора (капля раствора наносилась на поверхность силикатного стекла). На

микрофотографии (рисунок 17) видны сферические образования (очаги кристаллизации) с линейными размерами, соответствующими ассоциатам третьего типа [151].

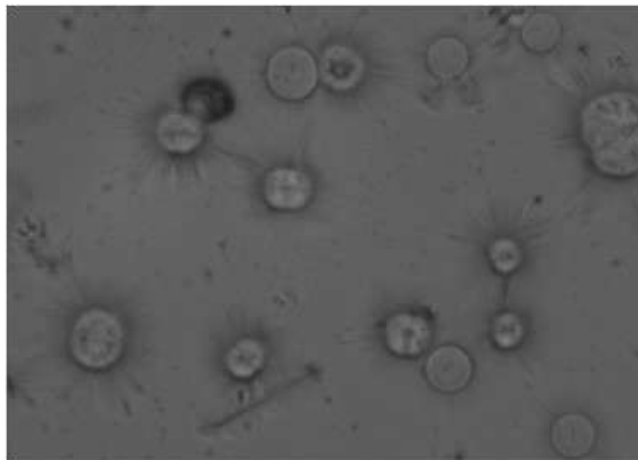


Рисунок 17. Микрофотография кристаллов производного трисмалоната в оптическом поляризационном микроскопе (тысячекратное увеличение). Концентрация исходного раствора равнялась $C = 10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ [151].

Авторы работы [149] также провели исследование бинарной системы, содержащей водорастворимый карбоксилированный фуллерен $C_{70}[C(\text{COOH})_2]_3$. На основе полученных данных были выявлены три состояния ассоциатов $C_{70}[C(\text{COOH})_2]_3$ в растворе: (1) в первом случае водные растворы $C_{70}[C(\text{COOH})_2]_3$ состоят из кластеров с линейными размерами в десятки нанометров и незначительного количества гидратированных молекул мономера, эти растворы стабильны; (2) водные растворы $C_{70}[C(\text{COOH})_2]_3$ дополнительно состоят из кластеров второго порядка с линейными размерами в сотни нанометров; (3) раствор состоит из кластеров второго и третьего порядка с линейными размерами порядка нескольких микрометров. При этом из растворов исчезают кластеры первого порядка. В этом случае растворы теряют диффузионную устойчивость. Из полученных данных сделан вывод, что практически только ассоциаты первого типа карбоксилированного фуллерена участвуют в диффузионных процессах. Другие типы ассоциатов недостаточно лабильны для эффективного массопереноса (второй и третий типы ассоциатов). Уменьшение коэффициентов диффузии с ростом концентрации $C_{60}[C(\text{COOH})_2]_3$ можно объяснить тем, что относительная массовая доля ассоциатов первого типа уменьшается с ростом концентрации и одновременно концентрация более массивных частиц увеличивается.

Авторы работы [152] получили экспериментальные данные по вязкости водных растворов $C_{60}[C(\text{COOH})_2]_3$ (рисунок 18). Видно, что динамическая вязкость уменьшается

с увеличением концентрации в разбавленных растворах и становятся почти постоянной в более концентрированных растворах ($w > 0,1$) при обеих температурах (298,15 и 323,15 K).

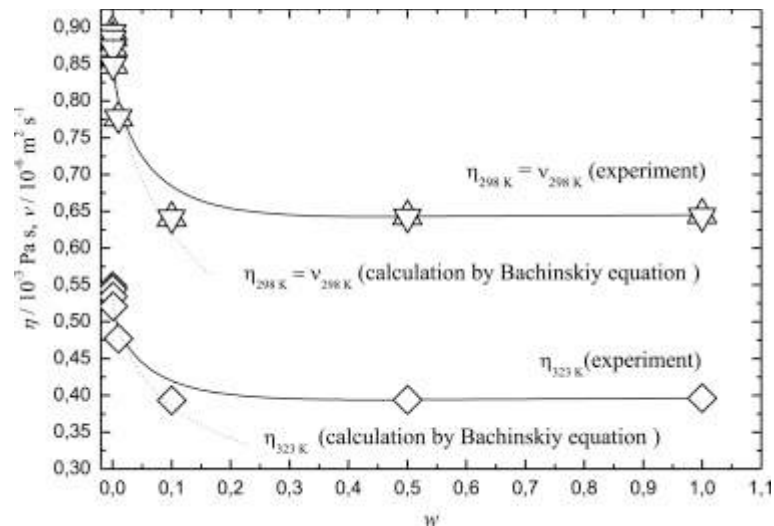


Рисунок 18. Динамическая (η) (верхняя кривая) и кинематическая (ν) (нижняя кривая) вязкости водных растворов трисмалоната C_{60} при 298,15 и 323,15 K. w - массовая доля $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ в водном растворе [152].

В результате получилось достаточно хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных в сравнительно разбавленных водных растворах карбоксилированного фуллерена. В диапазоне концентраций от 0 до 0,1 % масс. происходит быстрое уменьшение η с ростом концентрации. Такое уменьшение функции $\eta(w)$ даже в разбавленных растворах нетипично для растворов с высокой молекулярной массой. В более концентрированных растворах (от 0,1 до 1,0 % масс.) расхождение между экспериментом и расчетом увеличивается. Эти факты можно объяснить следующим образом: (1) разрушение водородных связей между молекулами растворителя может уменьшить η (в разбавленных растворах это влияние сильнее); 2) увеличение концентрации основных структур, участвующих в массопереносе (в направлении, перпендикулярном вектору скорости слоев жидкости), может увеличивать η (в более концентрированных растворах это влияние усиливается). В диапазоне концентраций $1,0 \geq w \geq 0,1$ % масс. эти два фактора имеют примерно одинаковую значимость, и функция $\eta(w)$ проходит через «мягкий» минимум.

1.7 Поверхностные свойства растворов производных фуллерена

Для модификации фуллерена могут быть использованы алифатические аминокислоты. Так, в работе [156] исследовались поверхностные свойства производных фуллерена, модифицированных кислотными остатками аргинина и L-лизина. Полученные результаты показали, что C_{60} -аргинин обладает большей поверхностной активностью и более быстрой адсорбционной кинетикой, чем C_{60} -лизин. Эти различия можно объяснить большим числом аминокислотных остатков, присоединенных к молекуле фуллерена в первом случае. Важная особенность свойств адсорбционных слоев конъюгатов C_{60} -аргинин и C_{60} -лизин заключается в значительно большей динамической упругости в первом случае. Поверхностная упругость 200 мН/м и выше характерна для компактной упаковки сильно взаимодействующих наночастиц на межфазной границе. Сжатие примерно в два раза адсорбционного слоя C_{60} -аргинин с упругостью 220 мН/м приводило к уменьшению этой величины до 140 мН/м. При этом поверхностное натяжение также уменьшилось до 60 мН/м. Даже небольшое последующее расширение поверхности примерно на 10% приводило к увеличению поверхностного натяжения до первоначального значения (до сжатия).

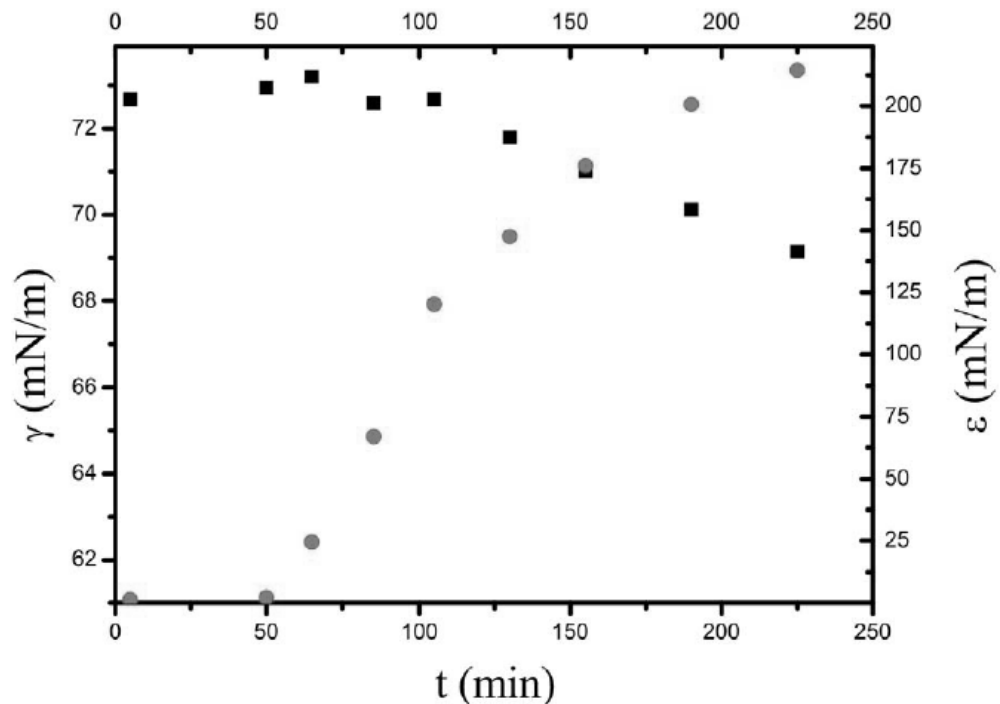


Рисунок 19. Зависимости поверхностного натяжения и динамической поверхностной упругости от времени жизни поверхности для раствора C_{60} -аргинин с концентрацией 0,5 г/л [156].

Прямые измерения квазистатической поверхностной упругости при медленном сжатии поверхности исследованных растворов C_{60} -аргинин приводят к значительно меньшим значениям (~ 10 мН/м), чем динамическая поверхностная упругость для тех же адсорбционных слоев, измеренная методом осциллирующего барьера. Наблюдаемые различия можно объяснить образованием упругой динамической сетки молекул производных фуллерена или их агрегатов со временем релаксации механических напряжений, значительно превышающим 10 секунд.

Исследование адсорбционного слоя конъюгата C_{60} -аргинин с помощью микроскопа при угле Брюстера подтверждает его более высокую жесткость по сравнению со слоями конъюгата C_{60} -лизин. 60-процентное сжатие адсорбционного слоя на поверхности раствора конъюгата C_{60} -аргинин с концентрацией 0,1 г/л приводит к появлению большого количества ярких пятен на поверхности (рисунок 20а). Эти пятна, по-видимому, представляют собой участки мультислоев, образующиеся при разрушении слоя при сжатии. Резкое расширение поверхности разрушает непрерывный адсорбционный слой, приводя к образованию макроскопических трещин (рисунок 20б). Небольшие агрегаты свободно перемещаются в этих трещинах, что указывает на то, что они не покрыты сплошной пленкой. Подобные трещины можно наблюдать после разрушения адсорбционного слоя конъюгата C_{60} -аргинин тонкой палочкой (рисунок 20 с).

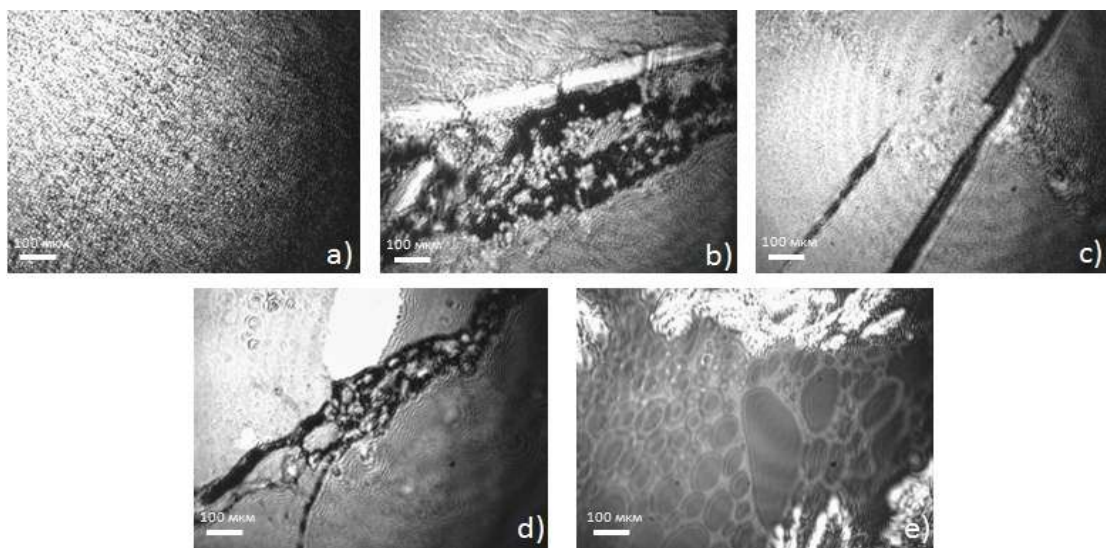


Рисунок 20. Изображения адсорбционной пленки конъюгата C_{60} -аргинин, полученные с помощью микроскопа при угле Брюстера для раствора с концентрацией 0,1 г/л [156].

Амфифильная природа фуллеренолов с относительно небольшим количеством гидроксильных групп приводит к их поверхностной активности. В частности, фуллеренолы с низким числом гидроксильных групп могут образовывать нерастворимые монослои на водной поверхности. Пленки фуллеренола $C_{60}(OH)_{12}$ на водной поверхности исследовались группой авторов [157]. Результаты эксперимента по отражению нейтронов подтвердили монослойную природу пленок. Также с помощью атомно-силовой микроскопии была определена морфология плёнок Ленгмюра-Блоджетт. Толщина плёнки оказалась равной $12 \pm 2 \text{ \AA}$ (рисунок 21b), что хорошо согласуется с диаметром молекулы фуллеренола (13 \AA). При этом площадь, приходящаяся на молекулу в монослое составляет $190 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$. Результаты применения атомно-силовой микроскопии подтверждают, что пленка оказывается достаточно однородным монослоем и характеризуется лишь небольшими случайными флуктуациями толщины (рисунок 21a).

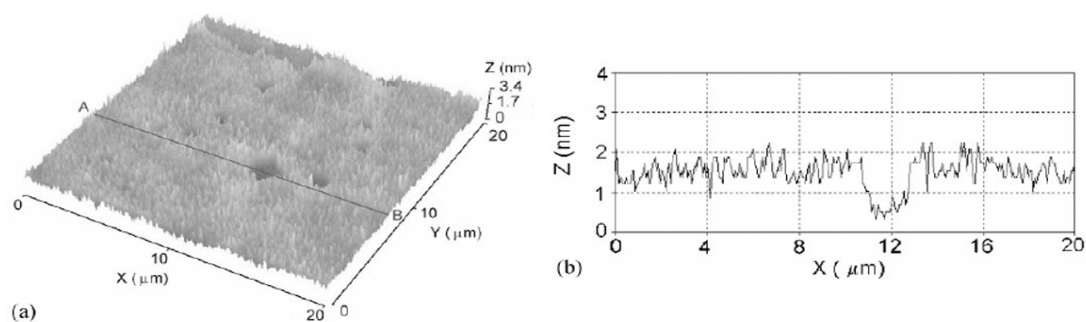


Рисунок 21. (a) АСМ-изображение пленки $C_{60}(OH)_{12}$, перенесенной на поверхность слюды, (b) соответствующий профиль пленки [157].

1.8 Микроагрегаты фуллерена C_{60} (стержни и трубки)

Тонкие монокристаллические волокна, состоящие из C_{60} или “наноусы” C_{60} ($C_{60}(НУ)$), были обнаружены в коллоидном растворе цирконат-титаната свинца (ЦТС) с добавлением C_{60} [158]. $C_{60}(НУ)$ относятся к категории фуллереновых нановолокон (ФНВ). ФНВ представляют тонкие волокна, состоящие из C_{60} , C_{70} , эндоэдральных фуллеренов или других молекул фуллеренов с функциональными группами. ФНВ имеют диаметр менее 1000 нм, а их соотношение длины и диаметра больше трех.

ФНВ могут иметь монокристаллическую, поликристаллическую, аморфную полимерную структуру. C_{60} (НУ) представляют кристаллические ФНВ и обычно оказываются монокристаллическими. C_{60} (НУ) также называют фуллереновыми наностержнями или фуллереновыми нанопроволоками [159–164]. С момента их открытия было опубликовано много работ по созданию одномерных наноструктур на основе молекул фуллеренов, обладающих уникальными свойствами. ФНВ имеют широкий диапазон длины от нескольких микрометров до нескольких миллиметров и более.

Цирконат-титанат свинца (ЦТС)— это известный сегнетоэлектрический керамический материал, который широко используется в датчиках и исполнительных механизмах. В золе ЦТС, содержащем C_{60} , были замечены мелкие волокнистые осадки. Эти волокнистые структуры были идентифицированы как монокристаллические волокна, состоящие из C_{60} , и названы наносуами C_{60} [165]. Раствор ЦТС содержал толуол в качестве растворителя C_{60} и изопропиловый спирт в качестве растворителя алкоксидов металлов. Был проведен контрольный эксперимент с использованием изопропилового спирта и раствора C_{60} в толуоле, где образовалась граница раздела между раствором C_{60} и изопропиловым спиртом в прозрачной стеклянной бутылке [42]. Мелкие осадки C_{60} появились на границе жидкость-жидкость и выросли в длинные нанокристаллы C_{60} длиной около 1 мм. Этот метод приготовления C_{60} (НУ) получил название «метод межфазного осаждения жидкость-жидкость (МОЖЖ) [42].

Авторы [166] впервые синтезировали нанотрубки C_{60} (C_{60} (НТ)), используя отверстия пористой мембраны из оксида алюминия в качестве шаблона. Полученные C_{60} (НТ) были поликристаллическими. Первые монокристаллические нанотрубки, состоящие из C_{60} или C_{70} , были получены методом МОЖЖ авторами [167,168]. Ниже представлены микрофотографии этих структур (рисунок 22). На ПЭМ-изображении видно, что C_{60} (НТ) имеют внешний диаметр около нескольких сотен нанометров и внутренний диаметр от нескольких десятков нанометров до нескольких сотен нанометров. Увеличенное изображение (рисунок 22(b)) указывает на однородность и прямолинейность C_{60} (НТ).

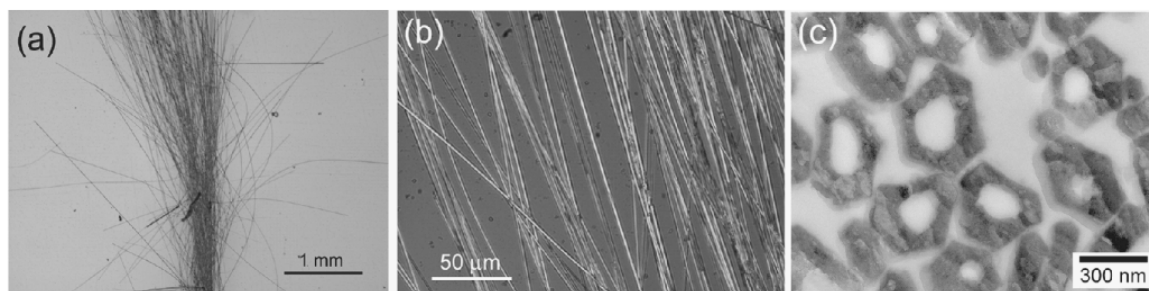


Рисунок 22. Нанотрубки C_{60} , приготовленные методом межфазного осаждения жидкость-жидкость. (a) и (b) - оптические микрофотографии, (c) - изображение поперечного сечения ПЭМ [169].

Метод МОЖЖ имеет следующие достоинства:

- (1) Синтез можно проводить при комнатной температуре на воздухе.
- (2) Различные элементы могут быть легированы в нановолокна в растворе.
- (3) Нет необходимости в дорогостоящем экспериментальном оборудовании.
- (4) Могут быть получены многокомпонентные ФНВ, состоящие из различных типов молекул фуллеренов.
- (5) Диаметр ФНВ можно изменять, меняя виды растворителей и температуру роста.
- (6) Методом МОЖЖ можно получать не только ФНВ, но и тонкодисперсные порошки и нанолисты фуллерена [170].

Рост $C_{60}(НУ)$ заметно усиливается при освещении комнатным светом [171]. Кроме того, оказалось, что росту $C_{60}(НУ)$ значительно способствовало облучение раствора светом с длиной волны от 600 до 625 нм [172].

$C_{60}(НУ)$ готовятся по методу МОЖЖ следующим образом: 5 мл насыщенного раствора в C_{60} толуоле наливается в прозрачную стеклянную бутылку, к нему осторожно добавляется 5 мл изопропилового спирта так, чтобы образовалась граница раздела жидкость-жидкость. Температура жидкости устанавливается ниже 21 °С. Мелкие кристаллы фуллерена зарождаются на границе раздела жидкость-жидкость. Стеклянную бутылку закрывают крышкой и хранят в течение нескольких дней или более для выращивания $C_{60}(НУ)$ при температуре ниже 25 °С в инкубаторе. $C_{60}(НУ)$, полученные по этой методике, оказываются сплошными [172].

Нанотрубки, состоящие из фуллеренов (C_{60} и C_{70}), могут быть изготовлены аналогичным образом. Типичная процедура получения фуллереновых нанотрубок C_{70} заключается в следующем: готовится 2 мл насыщенного раствора C_{70} в пиридине и

помещается в прозрачную стеклянную бутылку, к раствору пиридина осторожно добавляется 6 мл изопропилового спирта для образования границы раздела жидкость-жидкость при температуре около 10 °С, после чего бутылка в течение нескольких дней выдерживается при 10°С в инкубаторе [168].

Синтез C_{60} (НТ) оказывается более сложным, чем C_{60} (НУ). В этом случае монокристаллические C_{60} (НТ) могут быть синтезированы с использованием модифицированного метода, описанного в работах [43,169,173–175]. Готовится насыщенный раствор C_{60} в пиридине. Свежий раствор имеет фиолетовый цвет, но постепенно становится коричневым. Изменение цвета является обязательным условием синтеза, значительно ускоряющегося при освещении УФ-видимым светом. 3 мл коричневого раствора C_{60} помещается в прозрачную стеклянную емкость емкостью 50 мл, добавляется 27 мл изопропилового спирта (ИПС), интенсивно перемешивается в ультразвуковой ванне в течение 1 мин и выдерживается в инкубаторе при 10 °С. C_{60} (НТ) появляются на дне бутылки через несколько дней [43].

Процесс зародышеобразования и роста C_{60} (НТ) был тщательно исследован на предмет влияния светового освещения и температуры [43]. В результате образование C_{60} (НТ) заметно улучшилось при освещении исходного раствора C_{60} в пиридине видимым (436 нм) или ультрафиолетовым излучением (УФ, 302 нм). При освещении раствора УФ C_{60} (НТ) формировались за один день при всех соотношениях объема раствора в пиридине к объему изопропилового спирта (1:10, 1:9, 1:8, 1:7, 1:6) при температуре 5 °С, в то время как для более высоких температур роста 10°С и 15°С требовалось больше времени для инкубации.

Если раствор C_{60} в пиридине освещался видимым светом с длиной волны 436 нм, то для получения C_{60} (НТ) требовалось больше времени, чем в случае облучения УФ. Таким образом, зарождение C_{60} (НТ) определяется пересыщением и размером кластера молекул C_{60} в растворе. Средний диаметр C_{60} (НТ) также изменяется в зависимости от объемного соотношения раствора C_{60} в пиридине и ИПС, т.е. более тонкие волокна C_{60} получали с уменьшением количества ИПС, добавляемого к раствору C_{60} в пиридине.

Процедура синтеза C_{60} (НТ) была значительно улучшена за счет изменения длины волны света, которым освещается исходный раствор C_{60} в пиридине. Наибольший выход

(30–38 мг/л) C_{60} (НТ) был получен при освещении раствора светом с длиной волны 370 нм, что соответствует максимальному пику поглощения твердого C_{60} [169]. Однако высокие выходы (21–27 мг/л) C_{60} (НТ) были получены и в диапазоне длин волн 600–800 нм, где поглощение меньше.

Метод МОЖЖ также можно применять для изготовления нанолистов из C_{60} [170]. Нанолисты C_{60} различных размеров были синтезированы с использованием раствора C_{60} в CCl_4 и спиртов (изопропиловый спирт, этанол, метанол). Диаметр полученных структур изменяется в зависимости от вида спирта от 2,5 мкм (C_{60} в CCl_4 /этанол) до 500 нм (C_{60} в CCl_4 /метанол). Межфазная граница жидкость-жидкость, образованная насыщенным раствором C_{60} и спиртом, обеспечивает образование центров зародышеобразования. Гетерогенные центры зародышеобразования могут образоваться не только на границе раздела жидкость-жидкость. Поверхность твердых материалов, таких как кремний, стекло или металлические подложки, может быть местом зарождения нанокристаллов фуллерена. Например, нанокристаллы C_{60} получали испарением раствора фуллерена на подложках из молибдена, кремния или стекла, а толстые столбчатые кристаллы C_{60} получали на подложке из KBr с использованием раствора C_{60} в бензоле [176,177]. Авторы [178] синтезировали частицы C_{60} , напоминающие по форме цветы, на кремниевых подложках путем выпаривания капель раствора C_{60} в толуоле.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Получение и характеристики фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$

Фуллеренол $C_{60}(OH)_X$ ($X = 30 \pm 2$) был получен в Санкт-Петербургском институте ядерной физики имени Б. П. Константинова и в дальнейшем использовался без очистки. Для простоты далее он будет обозначаться как $C_{60}(OH)_{30}$. В ИК-спектре (рисунок 23) присутствуют полосы, доказывающие наличие гидроксильных групп, прикрепленных к ядру фуллерена. Использовался инфракрасный спектрометр с Фурье-преобразованием (FSM 1201 LLS «Мониторинг», Россия).

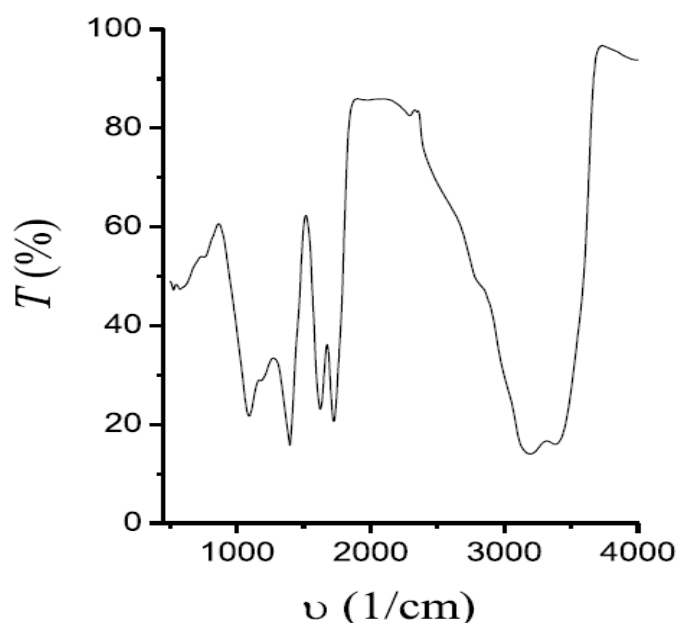


Рисунок 23. ИК-спектр фуллеренолов $C_{60}(OH)_X$ ($X = 30 \pm 2$).

Полоса при 1620 см^{-1} соответствует валентным колебаниям С-О; слабые полосы при 1081 и 1390 см^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям связанных групп С-О-Н. Полоса при 1724 см^{-1} относится к колебаниям связей С-С в фуллеренолах, а интенсивная полоса при 3281 см^{-1} должна быть связана с колебаниями гидроксильной группы, связанной с ядром.

2.2 Получение и характеристики фуллеренола $C_{60}(OH)_{20}$

Синтез фуллеренола $C_{60}(OH)_{20}$ проводили по схеме, аналогичной схеме синтеза более гидрофильного $C_{60}(OH)_{30}$, Термический анализ (лабораторная трубчатая печь СНОЛ 0,2/1250 с программируемым термостатом, СНОЛ Терм, Россия) показал, что молекулы фуллеренолов содержат 20 ± 1 гидроксильную группу.

2.3 Получение и характеристики карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$

Получение карбоксифуллерена осуществляли по методике, описанной в [179]. Полученный карбоксифуллерен охарактеризован методами ИК-спектрии на фурье-спектрометре (ФСМ 1201 ЛЛС «Мониторинг», Россия) и термического анализа с помощью прибора СНОЛ 0,2/1250 («Снол-Терм», Россия). ИК-спектр (рисунок 24) имеет полосу при $623,5 \text{ см}^{-1}$, соответствующую внеплоскостным деформационным колебаниям одинарной связи О-Н связи. Полоса при 1137 см^{-1} соответствует колебаниям полярной ковалентной связи С - О. Валентные колебания связи С = О соответствуют полосе 1720 см^{-1} .

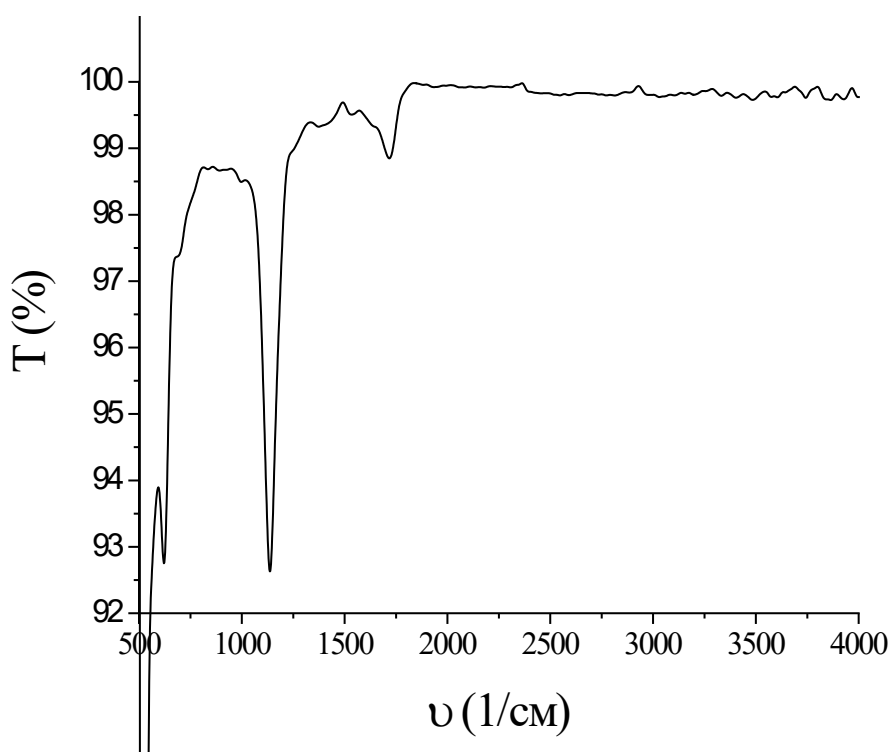


Рисунок 24. ИК-спектр карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$.

Содержание карбоксильных групп n определяли по результатам термогравиметрического анализа по следующей зависимости:

$$n = \frac{720}{x} \frac{m}{y} \quad (1)$$

где x и y — потери массы в % при температурах 170 и 570 °С соответственно, m — молекулярная масса заместителя.

Из $x = 9,0$ и $y = 25,3$ следует, что $n = 5,7 \approx 6$.

Таким образом, химическая формула исследуемого карбоксифуллерена приблизительно может быть записана как $C_{60}(C(COOH)_2)_3$, хотя возможны и небольшие примеси $C_{60}(C(COOH)_2)_2$.

2.4 Получение микроагрегатов C_{60} различной формы

Стержнеобразные агрегаты фуллерена или микростержни (MCC_{60}) были получены по методу МОЖЖ в соответствии с методикой, описанной в работе [180]. Готовилось 40 мл насыщенного раствора C_{60} в толуоле и помещалось в стакан на 100 мл. К раствору C_{60} осторожно добавляли 40 мл изопропилового спирта с помощью пипетки при температуре около 21 °С, не допуская смешивания двух растворителей. При этом начинали образовываться коричневые осадки.

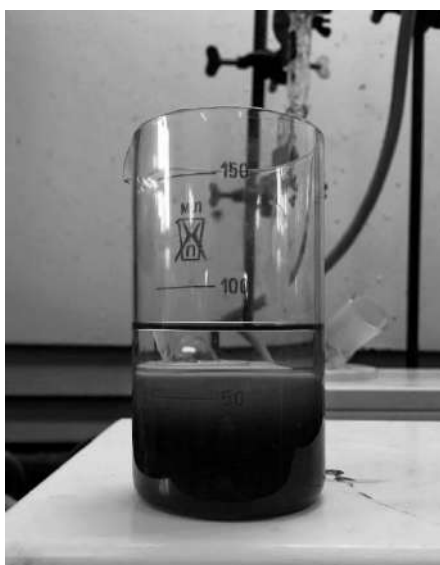


Рисунок 25. Реакционная смесь во время синтеза MCC_{60} .

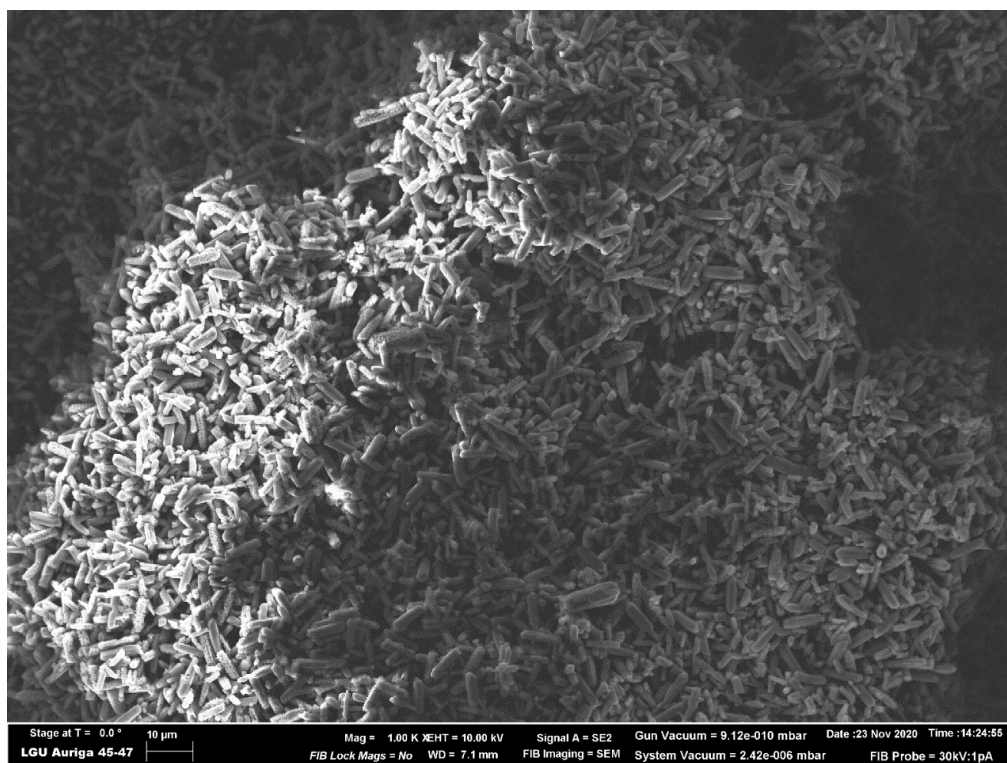


Рисунок 26. СЭМ-микрофотография MCC_{60} , полученных по методу МОЖЖ.

Смесь оставляли неподвижной в течение нескольких дней. Мелкий коричневый осадок на дне химического стакана отфильтровывался с использованием бумажного фильтра и сушился при комнатной температуре. Форма полученных агрегатов была подтверждена методом сканирующей электронной микроскопии.

Трубнообразные агрегаты фуллерена или нанотрубки C_{60} (HTC_{60}) были также получены методом МОЖЖ на основе методики, описанной в работе [181]. Готовился насыщенный раствор C_{60} в пиридине (растворимость – 0,89 г/л). Растворение происходило при 5 °С. Нерастворенный C_{60} удалялся фильтрацией (размер пор фильтра - 450 нм). Приготовленный раствор подвергался воздействию видимого света. Свежий раствор фуллерена в пиридине имел фиолетовый цвет. Готовым к синтезу он считался, когда цвет изменялся на коричневый. Далее поверх раствора фуллерена медленно добавлялся избыток изопропанола (соотношение по объему 1:10). Смесь готовилась при температуре 5 °С. Растворы спирта и C_{60} охлаждались до 5 °С перед смешиванием. Полученная смесь обрабатывалась ультразвуком в течение 1 минуты, встряхивалась 10 раз вручную и снова обрабатывалась ультразвуком в течение 1 минуты, после чего хранилась при 5 °С в течение нескольких дней. Форма полученных агрегатов

подтверждалась методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (рисунок 27 и рисунок 28).

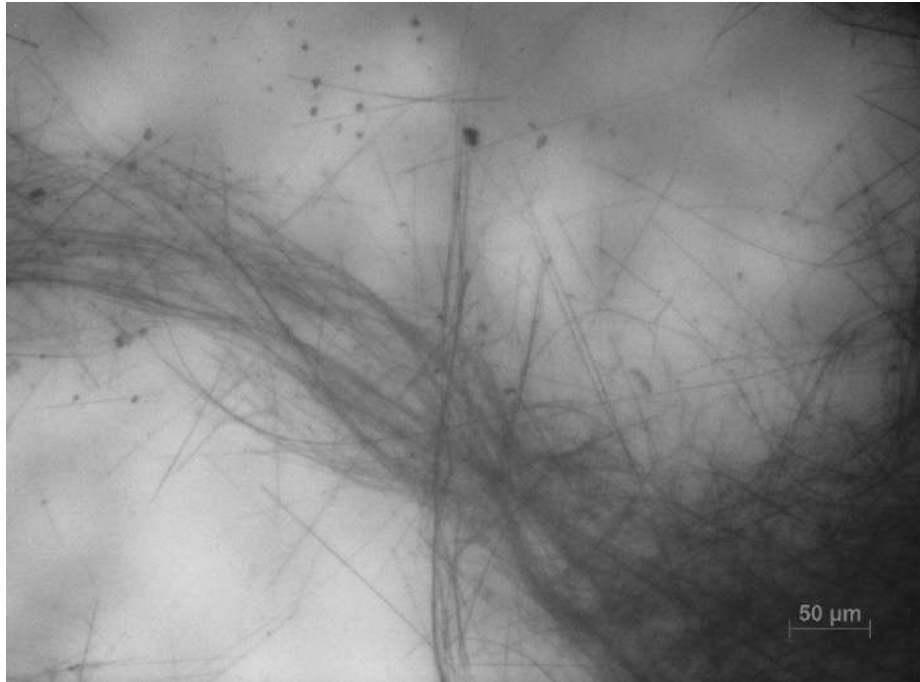


Рисунок 27. Микрофотография НТС₆₀, полученных методом МОЖЖ.

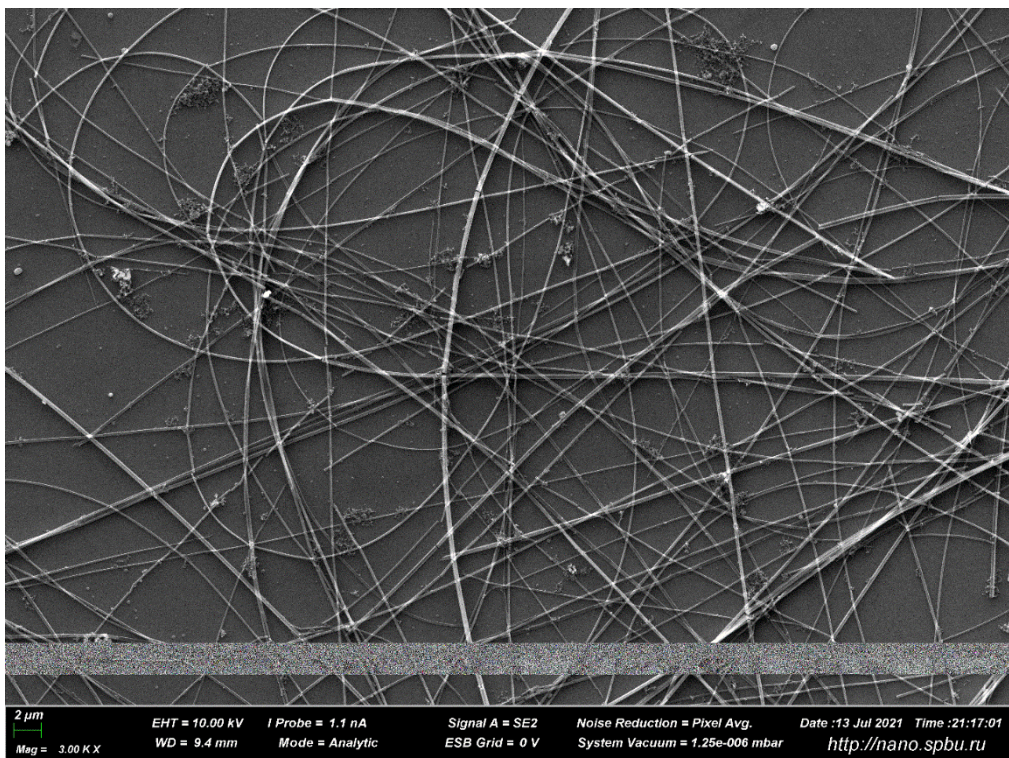


Рисунок 28. СЭМ-микрофотография НТС₆₀, полученных методом МОЖЖ.

2.5 Приготовление растворов и формирование плёнок на водной поверхности

Все растворы фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{60}(OH)_{20}$ и карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$ готовились в трижды дистиллированной воде. Перегонный аппарат, сделанный из стекла, применялся на двух последних стадиях дистилляции. В случае обнаружения агрегатов в объеме раствор подвергался обработке в ультразвуковой ванне в течение часа непосредственно перед началом измерений. Растворы полимеров (ПВП и ПНИПАМ) также готовились в трижды дистиллированной воде. Растворы полимеров подвергались перемешиванию на магнитной мешалке в течение 30 минут перед измерениями. Для формирования нанесённых плёнок использовались растворы фуллерена, MSS_{60} в толуоле, полимеров (ПВП и ПНИПАМ) в этаноле и дисперсия HTC_{60} в растворе смеси пиридина и изопропилового спирта в соотношении 1:10. Растворители подвергались предварительной перегонке. Все нанесённые плёнки, кроме HTC_{60} , формировались путём постепенного прикапывания раствора на поверхность жидкости шприцом компании Гамильтон (Швейцария). Измерения поверхностных свойств начинались через 5 мин после нанесения пленки – времени, необходимого для испарения растворителя. Нанесённые плёнки HTC_{60} формировались путём отбора 1мл их дисперсии дозатором и её последующего прикапывания на поверхность жидкости. Измерения начинались спустя 15 мин после формирования поверхности.

2.6 Определение поверхностного натяжения методом пластинки Вильгельми

Поверхностное натяжение измеряли методом пластинки Вильгельми. При измерении поверхностного натяжения этим методом в жидкость помещалась пластинка, толщина которой мала по сравнению с периметром её горизонтального сечения. Жидкость, смачивая пластинку, образовывала по периметру цилиндрический развёрнутый мениск. Пластинка устанавливалась таким образом, чтобы положение её нижней грани совпадало с уровнем жидкости в кювете (рисунок 29).

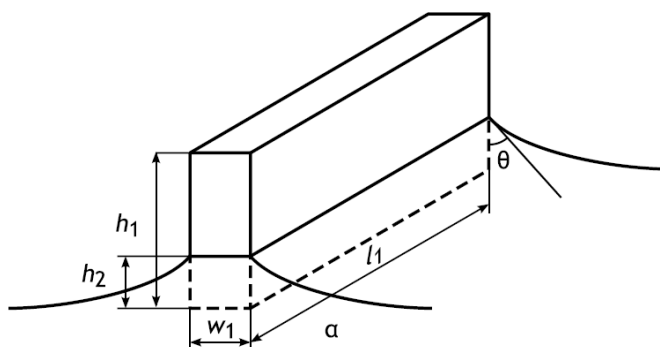


Рисунок 29. Вытягивание пластинки Вильгельми, частично погружённой в жидкость.

Образование мениска обусловлено эффективной силой поверхностного натяжения, которая стремится втянуть пластинку в глубину жидкости. Суммарную силу, необходимую для того, чтобы удержать частично погружённую пластинку в жидкости можно рассчитать по уравнению

$$F_{\gamma} = P\gamma \cos \theta + gl_1w_1h_1\rho_1 - gl_1w_1h_2\rho_{\alpha} \quad (2)$$

где ρ_1 , ρ_{α} – плотности пластинки и раствора, соответственно; h_2 – глубина погружения пластинки в жидкость; g – ускорение свободного падения, w_1 , l_1 , h_1 – толщина, длина и высота пластинки, соответственно.

Второе слагаемое правой части данного уравнения представляет вес пластинки, а третье – силу Архимеда, действующую на её погруженную часть. Разность между силами, удерживающими пластинку на одном и том же уровне в положениях, когда её нижний край находится на уровне жидкости и когда она находится на глубине h_2 , равна

$$\Delta F = P\gamma \cos \theta - gl_1w_1h_2\rho_{\alpha} \quad (3)$$

Таким образом, при $h_2 = 0$ разность сил определяется следующим образом

$$\Delta F = P\gamma \cos \theta \quad (4)$$

Существует множество разновидностей метода, отличающихся различными способами определения ΔF . В данной работе эта величина определялась с помощью электронных весов в момент, когда глубина погружения $h_2 = 0$.

2.7 Определение динамической поверхностной упругости методом осциллирующего барьера

Этот метод определения динамической поверхностной упругости основан на регистрации колебаний поверхностного натяжения исследуемой жидкости в кювете (ванне Ленгмюра). Перед измерениями исследуемый водный раствор, в некоторых случаях после предварительной обработки в ультразвуковой ванне, помещался в кювету. Непосредственно перед началом измерений поверхность обновлялась с помощью водоструйного насоса и пипетки Пастера, после чего возбуждались колебания барьера, которые фиксировались на компьютере.

Комплексная динамическая поверхностная упругость измерялась при фиксированной частоте 0,1 Гц. Колебания площади поверхности раствора в ванне Ленгмюра, изготовленной из политетрафторэтилена (ПТФЭ), создавались подвижным барьером из ПТФЭ, скользящим по полированным краям кюветы. Подвижная часть генератора механических колебаний была соединена с барьером стальным стержнем. Барьер скользил назад и вперед вдоль ванны Ленгмюра и производил колебания поверхности жидкости с требуемой относительной амплитудой (2,5%, 5%, 7,5%). Индуцированные колебания поверхностного натяжения γ измерялись методом пластинки Вильгельми, описанным выше. Комплексная динамическая поверхностная упругость ε рассчитывалась по следующему соотношению

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\delta\gamma}{\delta \ln A} \quad (5)$$

где $\delta\gamma$ и δA – приращения поверхностного натяжения и площади поверхности, соответственно.

Если известен сдвиг фазы между колебаниями площади поверхности и поверхностного натяжения, то можно определить действительную и мнимую части динамической упругости поверхности, которая в общем случае является комплексной величиной.

2.8 Измерения поверхностного давления и динамической поверхностной упругости на приборе KSV NIMA

Измерения поверхностного давления и динамической поверхностной упругости растворов комплексов фуллерена с ПНИПАМ, а также смешанных плёнок фуллерена с ПВП и ПНИПАМ проводились также на приборе ISR (KSV NIMA, Финляндия) (рисунок 30). Колебания площади поверхности жидкости во фторопластовой кювете (1) возбуждались посредством возвратно-поступательного движения двух фторопластовых барьеров (2) вдоль поверхности кюветы. Поверхностное давление определялось пластинкой Вильгельми (3), подвешенной на электронных весах (4). Колебания поверхностного натяжения записывались в памяти ПК и выводились на экран монитора (5). Дилатационная поверхностная упругость рассчитывалась также как и в случае стандартного метода осциллирующего барьера, описанного выше. Частота осцилляции двух используемых барьеров составляла 30 МГц. При измерениях барьеры колебались в противофазе.

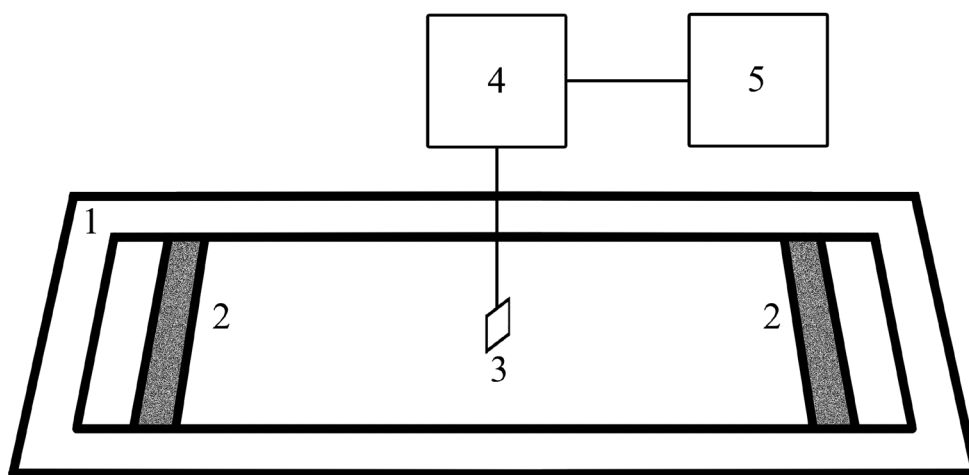


Рисунок 30. Схема прибора KSV NIMA (Финляндия): 1 – фторопластовая кювета, 2 – фторопластовые барьеры, 3 – платиновая пластинка, 4 – электронные весы, 5 – ПК.

Исследуемый раствор заливался во фторопластовую кювету (1) площадью $690 \times 75 \text{ мм}^2$. В случае нанесённых плёнок, исследуемое вещество наносилось микрошприцом компании Гамильтон (Швейцария) прикапыванием на поверхность воды или раствора полимера. Изменение поверхностной концентрации могло происходить также за счёт

движения барьеров (2) навстречу друг другу с постоянной скоростью до минимальной площади поверхности, составляющей $30 \times 75 \text{ мм}^2$.

2.9 Определение коэффициента затухания и длины капиллярных волн

Капиллярные волны возбуждались на поверхности жидкости во фторопластовой кювете. Примерно посередине кюветы было закреплено металлическое лезвие в специальном зажиме микролифта, с помощью которого можно плавно менять расстояние между лезвием и поверхностью жидкости в интервале 0,5 – 10 мм. Когда между жидкостью и лезвием создается переменное электрическое поле, на поверхности жидкости возбуждаются капиллярные волны с частотой, соответствующей частоте переменного напряжения. В используемой экспериментальной установке переменное синусоидальное напряжение заданной частоты со стандартного прецизионного генератора низкой частоты ГЗ–110 подается на специальную схему генерации высоковольтных импульсов. Эта схема состоит из усилителя мощности, повышающего трансформатора и полупериодного выпрямителя. Синусоидальный сигнал поступает на вход этой схемы. Выпрямитель подавляет сигнал в течение половины периода. В результате на выходе возникает периодический сигнал высокого напряжения (около 400 В) такой же частоты. Один выход этой схемы соединён с лезвием, другой соединён с платиновой проволокой, погруженной в жидкость. Это позволяет создать переменное электрическое поле в зазоре между поверхностью жидкости и лезвием.

Луч лазера, установленного на подвижном оптическом столике, проходит через полупрозрачное зеркало, отражается от зеркала 3 и падает вертикально вниз на поверхность жидкости (рисунок 31). Отраженный луч попадает на датчик смещения, пройдя через систему зеркал 3–4. В том случае, если по поверхности жидкости распространяются капиллярные волны, отраженный луч совершает гармонические колебания вдоль поверхности датчика 5, который преобразует оптический сигнал в переменное напряжение. Частота возникающего электрического сигнала равна частоте капиллярных волн. Амплитуда синусоидального сигнала пропорциональна амплитуде волн A при малых отклонениях формы поверхности жидкости от плоскости.

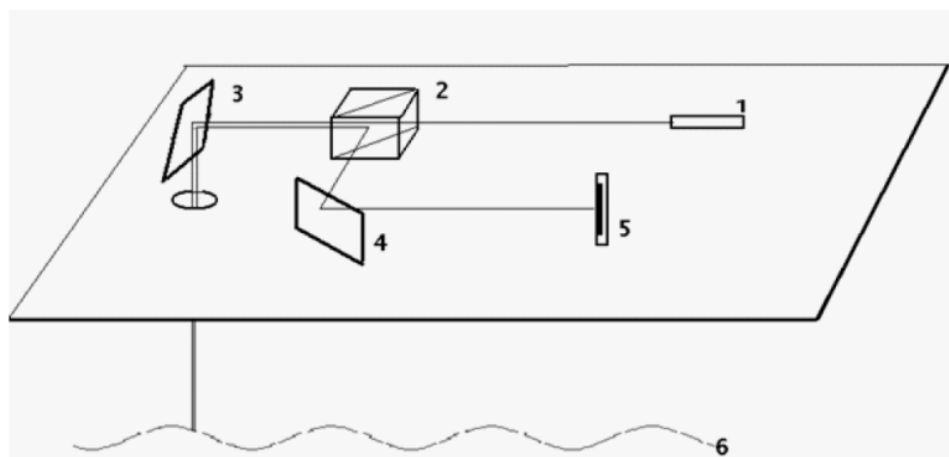


Рисунок 31. Оптическая схема установки для определения характеристик капиллярных волн: 1 – лазер, 2 – полупрозрачное стекло, 3 и 4 – зеркала, 5 – датчик положения луча, 6 – поверхность жидкости.

Для улучшения соотношения сигнал–шум сигнал усиливается селективным усилителем. Его функция заключается в том, чтобы вырезать из широкополосного спектра сигнала узкую полосу в окрестности заданной частоты капиллярных волн. В результате на выходе селективного усилителя сигнал I определяется соотношением

$$I = KA \exp(-\alpha X) \quad (6)$$

где K – коэффициент пропорциональности; X - расстояние между проекцией лезвия на поверхность жидкости и точкой падения лазера на эту поверхность; A - амплитуда.

Точку падения луча на поверхность жидкости можно приближать и удалять от лезвия, генерирующего капиллярные волны, с помощью перемещения столика посредством вращения микровинта, на котором крепится вся оптическая схема. Таким образом, можно менять расстояние X . В том случае, если коэффициент пропорциональности не зависит от X , то коэффициент затухания капиллярных волн α можно рассчитать по соотношению

$$\alpha = - \left(\frac{d \ln(I)}{dX} \right) \quad (7)$$

Если электрический сигнал с выхода селективного усилителя подать на вход Y осциллографа, а на вход X осциллографа подать синусоидальный сигнал с генератора

ГЗ–110 (рисунок 32), то можно наблюдать фигуру Лиссажу на экране, которая будет представлять собой эллипс, так как частота двух сигналов одинакова. При перемещении оптического столика луч лазера проходил через точки на поверхности жидкости, для которых фаза сигнала генератора и усилителя совпадают или отличаются на число кратное π . В этом случае эллипс сплющивается, и на экране можно наблюдать линию. Такие точки на поверхности жидкости удалены друг от друга на целое число длин волн.

Сигнал с входа селективного усилителя подается также на компьютерный осциллограф-самописец МР–370. Он записывает зависимость сигнала от расстояния X в виде csv-файла в память компьютера и представляет эту зависимость в виде графика на экране монитора.

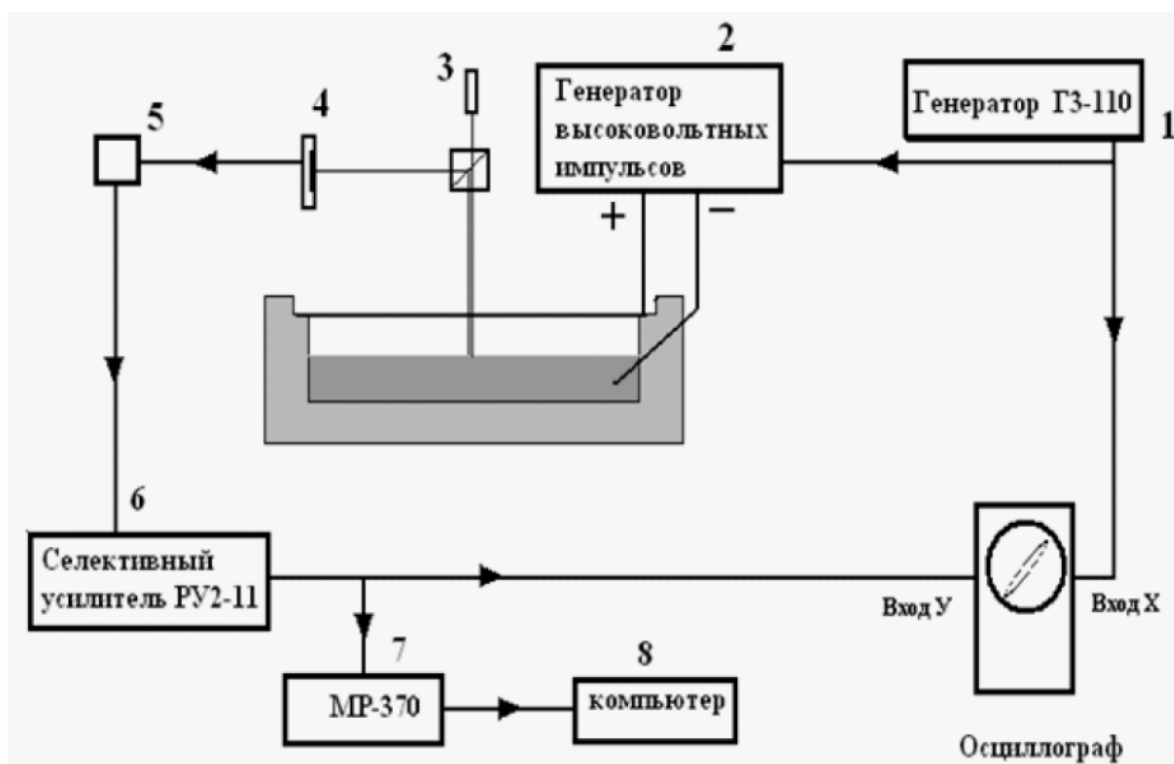


Рисунок 32. Электрическая схема установки для измерения характеристик капиллярных волн. 1 – прецизионный генератор сигнала низкой частоты ГЗ–110, 2 – генератор высоковольтных импульсов, 3 – лазер, 4 – оптический датчик положения луча лазера, 5 – предварительный усилитель, 6 – селективный усилитель РУ2–11, 7 – двухканальный компьютерный осциллограф – самописец МР–370, 8 – компьютер.

Затем с помощью программы MATLAB рассчитывались коэффициент затухания и длина капиллярных волн. Все измерения динамических поверхностных свойств

начинались после очистки поверхности с использованием подвижного барьера и пипетки Пастера, соединенной с насосом.

2.10 Исследование пленок на водной поверхности с помощью микроскопии под углом Брюстера

Микроскопия под углом Брюстера представляет разновидность оптической микроскопии, в которой для формирования изображения используется линейно поляризованное излучение, падающее на отражающую поверхность под углом Брюстера. Принципиальная схема установки изображена на схеме (рисунок 33). Углом Брюстера называется такой угол падения, при котором отражённый луч будет полностью поляризован в плоскости, перпендикулярной плоскости падения.

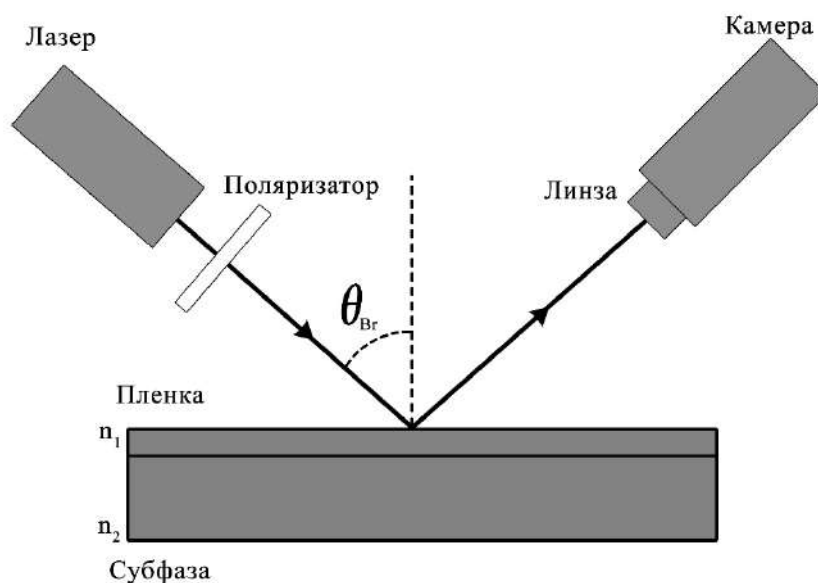


Рисунок 33. Принципиальная схема микроскопии под углом Брюстера.

В этом случае использование поляризатора позволяет исключить попадание отраженного луча на фотодетектор. Небольшие изменения показателя преломления адсорбционной пленки или нанесенной пленки на поверхности жидкости приводят к изменению угла Брюстера, и, следовательно, макроскопические неоднородности поверхности жидкости становятся видимыми. Морфология адсорбционных слоев производных фуллеренов была исследована *in situ* с помощью углового микроскопа,

работающего при угле Брюстера, ВAM1 (NFT, Геттинген, Германия), снабженного 10 мВ He-Ne лазером. Исследуемый раствор помещали в ванну Ленгмюра и уравнивали при комнатной температуре. Измерения проводились во фторопластовой ванне Лэнгмюра с барьером.

2.11 Метод Лэнгмюра-Шеффера для переноса поверхностных плёнок на твёрдую подложку

Для переноса адсорбционной или нанесенной пленки с водной поверхности на твердую подложку применялся метод Ленгмюра-Шеффера. В качестве подложки использовались пластинки слюды со свежей поверхностью. Для получения свежей поверхности пластинка слюды расщеплялась непосредственно перед использованием. С помощью пинцета пластинка помещалась параллельно плоскости кюветы с исследуемым раствором, и затем касалась поверхности. Далее избыточная жидкость удалялась фильтровальной бумагой, и образец помещался в эксикатор для сушки на несколько суток. Высушенные образцы исследовались с помощью атомно-силовой микроскопии.

2.12 Применение метода атомно-силовой микроскопии для исследования морфологии пленок, полученных методом Ленгмюра-Шеффера

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) – это вид зондовой микроскопии, в основе которого лежит взаимодействие острого зонда и исследуемой поверхности. На расстоянии около одного ангстрема между атомами образца и атомом зонда, прикрепленного кантилеверу, возникают силы отталкивания, а на больших расстояниях – силы притяжения. Кантилевер перемещаясь вдоль исследуемой поверхности, регистрирует ее рельеф. В качестве зондов используются иглы, острие которых имеет радиус порядка нескольких десятков нм.

Для исследования морфологии поверхности образцов в данной работе использовались приборы, работающие в полуконтактном режиме. В данном случае возбуждаются вынужденные колебания кантилевера вблизи резонанса с амплитудой 10

– 100 нм. При сканировании образца в данном режиме регистрируется изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера.

Все образцы исследовались на приборе NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия).

2.13 Применение эллипсометрии для исследования плёнок на водной поверхности

Эллиптически поляризованный свет может быть представлен как сумма двух линейно поляризованных компонент, векторы напряженности электрического поля которых колеблются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях Р и S. Эти компоненты напряженности E_p и E_s можно представить в виде

$$E_s = |E_s|e^{i\delta_s}, E_p = |E_p|e^{i\delta_p} \quad (8)$$

где δ_s , δ_p – фазовые углы для данных компонент вектора напряженности электрического поля.

Отражение света от поверхности приводит к изменению фазы и амплитуды двух компонент света, изменения которых зависят от оптических свойств изучаемой поверхности, и может характеризоваться двумя эллипсометрическими углами

$$\tan \Psi = \frac{|E_p^r|/|E_s^r|}{|E_p^i|/|E_s^i|}, \Delta = (\delta_p^r - \delta_s^r) - (\delta_p^i - \delta_s^i) \quad (9)$$

где r и i - индексы отраженного и падающего лучей, соответственно.

Углы Ψ и Δ связаны с комплексными коэффициентами отражения двух компонент эллиптически поляризованного света R_p и R_s

$$R_p = \frac{|E_p^r|}{|E_p^i|} e^{i(\delta_p^r - \delta_p^i)}, R_s = \frac{|E_s^r|}{|E_s^i|} e^{i(\delta_s^r - \delta_s^i)} \quad (10)$$

Используя эти величины, можно записать основное уравнение эллипсометрии

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (11)$$

Отношение коэффициентов отражения зависит от таких параметров, как угол падения Θ , длина волны λ , показатели преломления соприкасающихся фаз и поверхностной пленки, толщина этой плёнки h . Точный вид зависимостей эллипсометрических углов от приведенных параметров определяется в рамках модели для конкретной исследуемой системы. Таким образом, можно вычислить показатель преломления n_f и толщину плёнки h , используя измеренные значения эллипсометрических углов Ψ и Δ .

В случае, когда на поверхности однокомпонентного раствора находится тонкий изотропный слой адсорбированного вещества постоянной плотности, поверхностная концентрация Γ может быть рассчитана по уравнению [182]

$$\Gamma = \frac{h \cdot (n_f - n_0)}{dn/dC} \quad (12)$$

где n_0 и n – показатели преломления растворителя и раствора, соответственно; C – концентрация растворенного компонента.

В этом случае разность углов Δ для раствора и чистого растворителя ($\Delta_s = \Delta - \Delta_0$) примерно пропорциональна поверхностной концентрации [183].

В данной работе измерения кинетических зависимостей эллипсометрических углов проводились на нуль-эллипсометре Multiskop (Optrel GBR, Германия). Источником излучения в данном приборе служит He-Ne лазер с длиной волны 632,8 нм (рисунок 34).

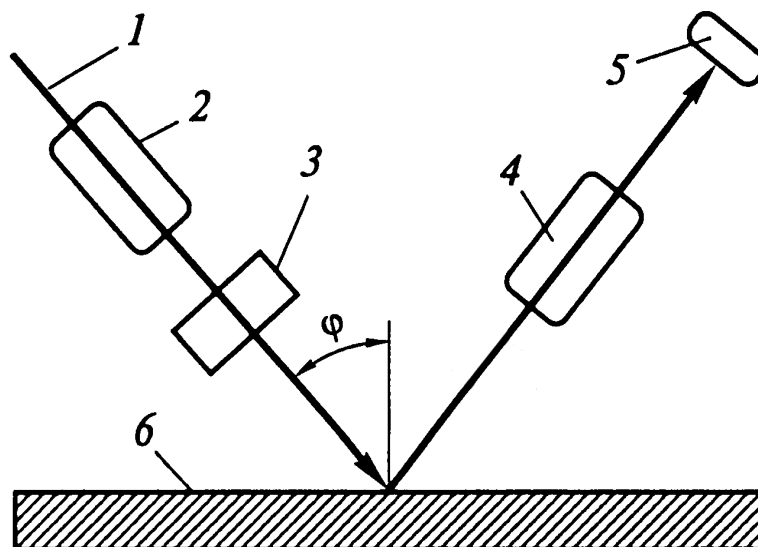


Рисунок 34. Принципиальная схема нуль-эллипсометра.

Луч лазера (1), проходя через поляризатор (2), меняет поляризацию на линейную. Далее луч проходит через компенсатор (3), представляющий собой кристалл толщиной в $\frac{1}{4}$ длины волны и обладающий свойством двулучепреломления, меняет поляризацию на эллиптическую. Далее луч отражается от изучаемой поверхности (6) и, проходя через анализатор (4), попадает на детектор (5). Для определения эллипсометрических углов находятся положения поляризатора и анализатора, соответствующие минимуму интенсивности света на детекторе. В данной работе измерения проводились при угле падения 50° , близком к углу Брюстера.

2.14 Определение морфологии плёнок с помощью оптической микроскопии

Оптический микроскоп использует систему линз для создания увеличенных изображений небольших объектов. Объект помещается на предметный столик и может наблюдаться непосредственно через окуляр микроскопа. Камера используется для захвата изображения микрообъекта (микрофотография). Ряд объективов с разным увеличением обычно устанавливаются на турели, что позволяет поворачивать их на место и обеспечивает возможность увеличения изображения. В данной работе исследование пленок на водной поверхности проводилось посредством их наблюдения в кювете Ленгмюра с подвижными барьерами. Образцы агрегатов фуллерена в форме

трубок исследовались посредством наблюдения капли образца, нанесенной между двух предметных стекол. Изучение образцов проводилось на приборе Carl Zeiss Axio Scope A1.

2.15 Исследование морфологии плёнок с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Просвечивающая электронная микроскопия предполагает изучение тонких образцов с помощью пучка электронов, проходящих сквозь них и взаимодействующих с ними. Электроны, прошедшие сквозь образец, фокусируются на устройстве формирования изображения: флюоресцентном экране, фотопластинке или сенсоре ПЗС-камеры (прибора с зарядовой связью). В данной работе с помощью этого метода исследовались агрегация в объеме раствора фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$ и на поверхности раствора ПВП, на которую нанесена плёнка чистого фуллерена. Медная решетка, покрытая тонкой нитроцеллюлозной пленкой, использовалась в качестве подложки. Образцы для исследования готовились путём распределения капли исследуемого раствора фуллеренола по субстрату или в результате использования метода Ленгмюра–Шефера. Затем образцы сушились в эксикаторе в течение нескольких дней.

2.16 Исследование морфологии плёнок с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Сканирующий электронный микроскоп — это тип электронного микроскопа, который создает изображения образца путем сканирования поверхности сфокусированным пучком электронов. Электроны взаимодействуют с атомами в образце, создавая различные сигналы, содержащие информацию о топографии поверхности и составе образца. Электронный луч сканируется в виде растрового изображения, а положение луча комбинируется с интенсивностью обнаруженного сигнала для создания изображения. В наиболее распространенном режиме СЭМ вторичные электроны, испускаемые атомами, возбужденными электронным пучком, обнаруживаются с помощью детектора вторичных электронов (детектор Эверхарта–Торнли). Количество вторичных электронов, которые можно обнаружить, и,

следовательно, интенсивность сигнала, зависит, среди прочего, от топографии образца. Некоторые РЭМ могут достигать разрешения выше 1 нанометра. В данной работе измерения образцов агрегатов фуллерена C_{60} проводилось на Сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 40VP.

Глава 3 Поверхностные свойства растворов производных фуллерена C_{60}

3.1 Поверхностные свойства растворов фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$

Применение ПЭМ позволило обнаружить заметное количество плотных компактных агрегатов в разбавленных водных растворах $C_{60}(OH)_{30}$ [184]. На микрофотографии пленки фуллеренола на поверхности нитроцеллюлозы, образованной в результате высыхания капли раствора фуллеренола с концентрацией 0,2 г/л (рисунок 35), можно заметить систему из соединенных между собой темных пятен неправильной формы. Количество пятен увеличивается в направлении от правого верхнего угла к левому нижнему углу. Это направление втягивания капли раствора в процессе высыхания. Хотя верхний правый угол микрофотографии оказывается более ярким и однородным, даже в этой части изображения можно наблюдать несколько пятен более темных, чем светлые тонкие вытянутые области между ними. Характерный размер пятен в этой области составляет около 20 нм. Морфология пленки в правом верхнем углу, вероятно, соответствует монослою $C_{60}(OH)_{30}$ с трещинами, образовавшимися в процессе сушки. Средняя толщина слоя увеличивается в направлении к нижнему правому углу, где темные пятна могут соответствовать пятнам мультислоев. На некоторых микрофотографиях можно было наблюдать относительно плотные агрегаты со средним размером около 100 нм. Эти редкие агрегаты не могут влиять на поверхностные свойства исследуемых растворов.

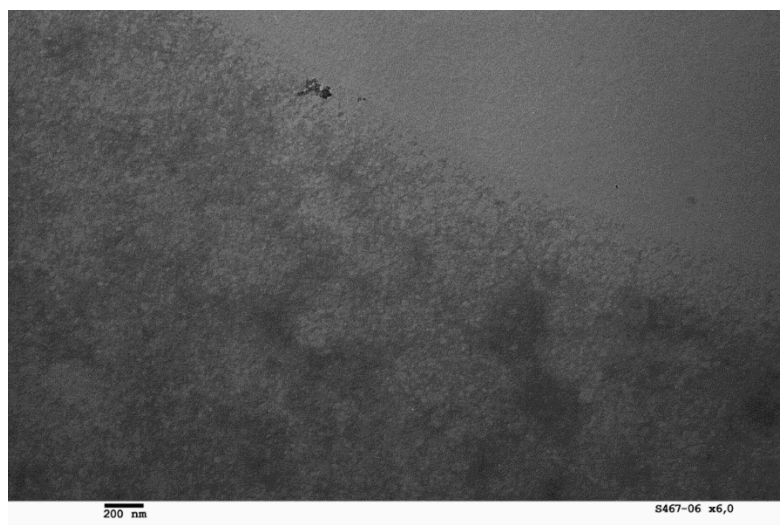


Рисунок 35. ПЭМ-микрофотография пленки фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$ на поверхности слоя нитроцеллюлозы.

Поверхностное давление раствора фуллеренола с концентрацией 0,1 г/л равно нулю в пределах погрешности в течение более суток после образования поверхности и начинает заметно увеличиваться с возрастом поверхности только при более высоких концентрациях (рисунок 36), как и динамическая поверхностная упругость (рисунок 37). При концентрации 0,5 г/л наблюдается индукционный период, когда поверхностная упругость почти не меняется в течение примерно двух часов, а затем значительно увеличивается. Этот эффект косвенно свидетельствует о неоднородности адсорбционного слоя в начале адсорбции, когда адсорбированные молекулы образуют небольшие островки поверхностной конденсированной фазы, а поверхностная упругость начинает возрастать только при увеличении размера и/или числа островков, и они начинают взаимодействовать [185]. Поверхностные свойства медленно растут в течение примерно суток, проходят максимум и затем уменьшаются (рисунок 36 и 37). Если поверхностное давление не превышает 9 мН/м, то поверхностная упругость при амплитуде колебаний 7,5 % и частоте 0,1 Гц может достигать высоких значений примерно до 140 мН/м при концентрациях выше 0,2 г/л. Немонотонные изменения поверхностных свойств, по-видимому, вызваны перерывом в колебаниях площади поверхности. Начало снижения поверхностных свойств совпадает с возобновлением колебаний после перерыва. Снижение поверхностного давления и динамической поверхностной упругости под влиянием колебаний площади поверхности является характерным признаком адсорбированных слоев твердых наночастиц и не наблюдается при адсорбции обычных ПАВ, амфифильных макромолекул и мягких наночастиц [186,187].

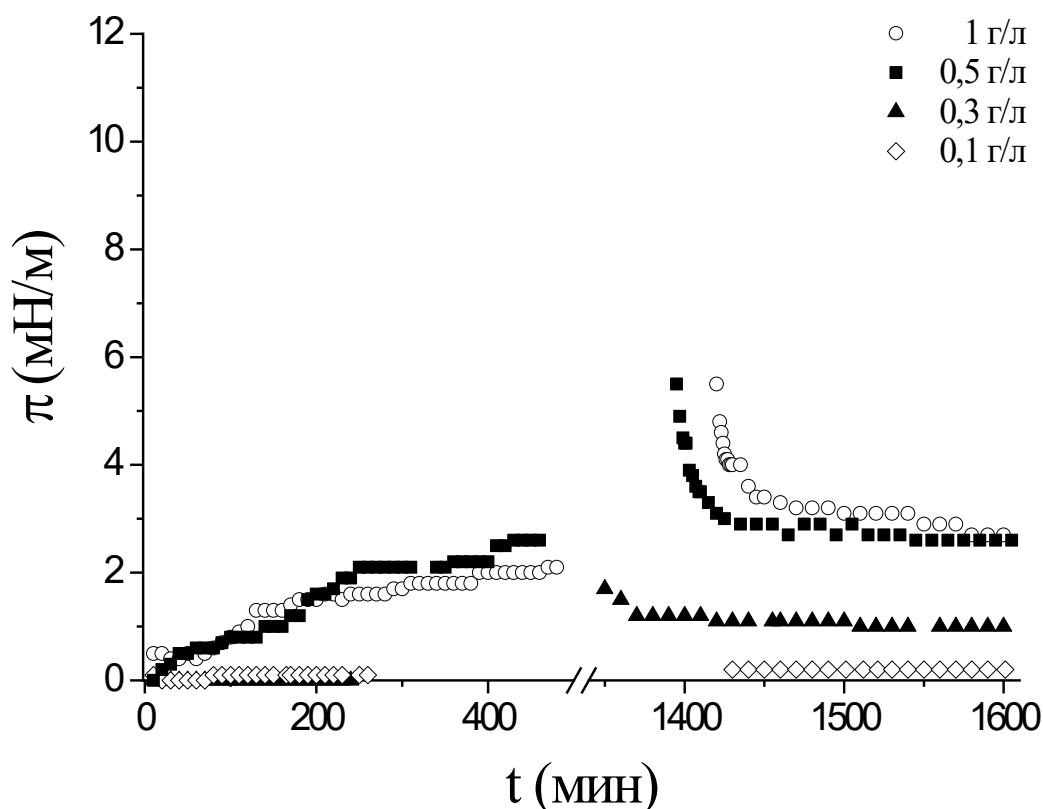


Рисунок 36. Кинетические зависимости поверхностного давления при различных концентрациях растворов фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$.

Этот эффект обусловлен частичным разрушением структуры хрупкого адсорбционного слоя под действием внешних механических воздействий, приводящих к образованию отдельных участков мультислоев и снижению поверхностной упругости. Сопутствующее уменьшение количества гидрофобных групп в ближней области поверхностного слоя может приводить к увеличению поверхностного натяжения. Сильное падение поверхностных свойств после максимума не наблюдалось для слоев производных фуллерена с аргинином и лизином, где ядро фуллерена окружено тонкой короной аминокислотных остатков [156]. Обнаруженная особенность пленок фуллеренола свидетельствует о большей чувствительности адсорбционного слоя к механическим возмущениям. Этот эффект был слабее для комплексов наночастиц кремнезема с противоположно заряженным поверхностно-активным веществом, где можно предположить большее притяжение между частицами в поверхностном слое [186].

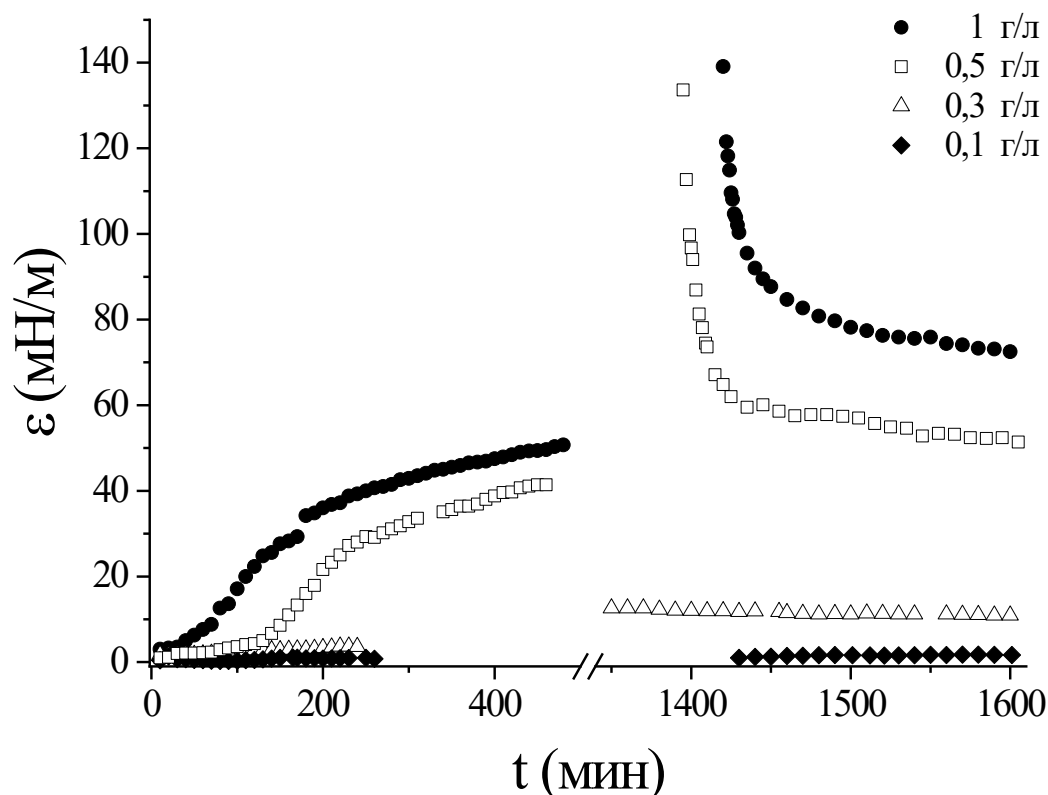


Рисунок 37. Кинетические зависимости динамической поверхностной упругости при различных концентрациях растворов фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$.

Сжатие адсорбированного слоя в кювете Ленгмюра приводит к резкому увеличению поверхностного давления и динамической поверхностной упругости с последующей релаксацией. При приближении к равновесию поверхностные свойства не достигают своих значений до сжатия, что свидетельствует об увеличении стационарной поверхностной концентрации. Релаксация поверхностных свойств, вероятно, вызвана не десорбцией адсорбированных фуллеренолов, а некоторой структурной перестройкой, приводящей к более плотной упаковке в поверхностном слое. Замена раствора фуллеренола в субфазе на чистую воду не приводит к заметным изменениям свойств поверхности, что свидетельствует о необратимости адсорбции.

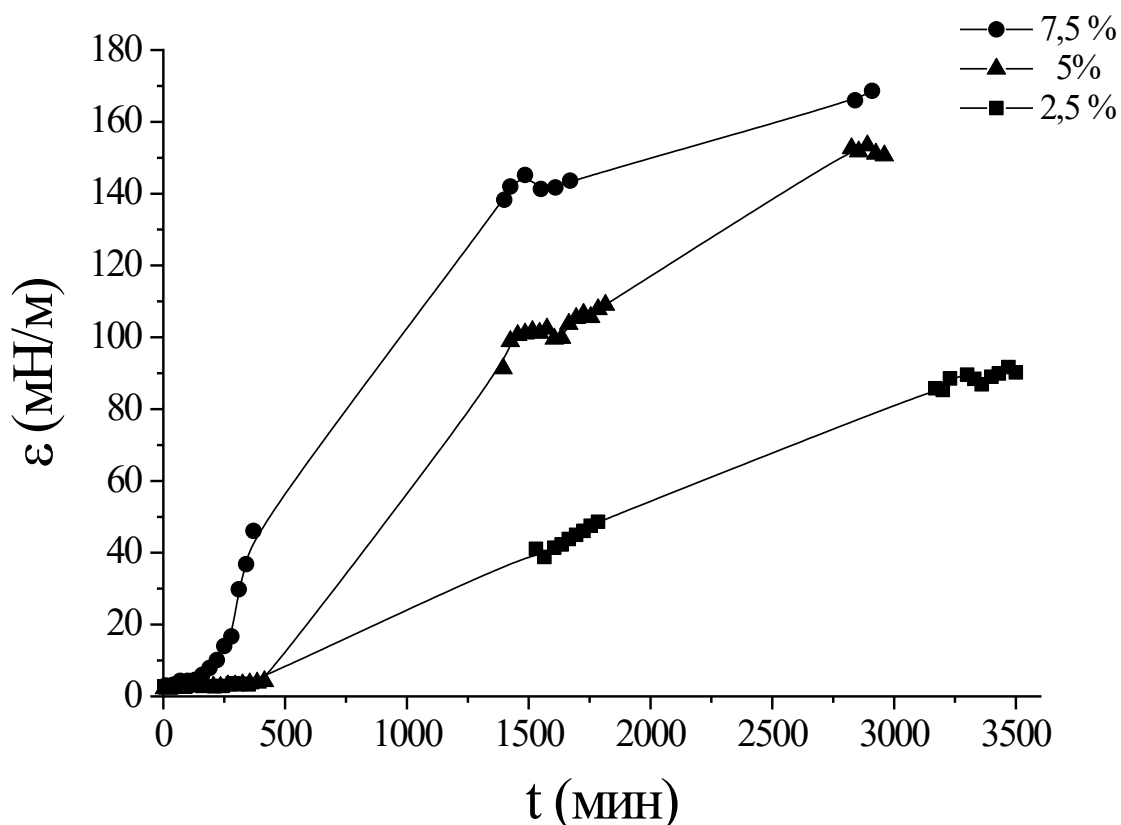


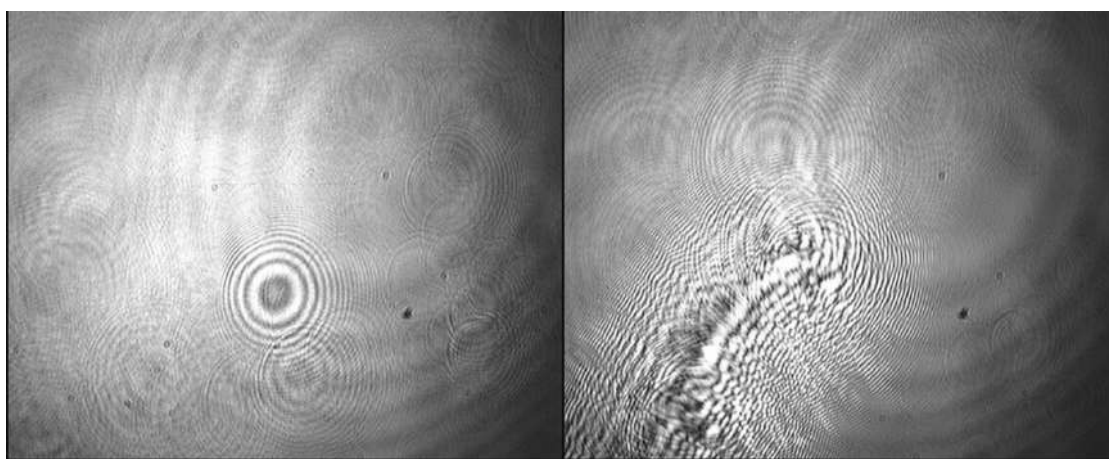
Рисунок 38. Кинетические зависимости динамической поверхностной упругости раствора фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$ при концентрации 0,2 г/л и при различных амплитудах колебаний.

Динамическая поверхностная упругость сильно снижается с увеличением амплитуды колебания площади поверхности от 2,5 до 7,5 %, а диапазон амплитуд колебаний, соответствующий линейному отклику системы на растяжение поверхности, соответствует меньшим деформациям (рисунок 38). Довольно неожиданно, что поверхностное давление также уменьшается, когда амплитуда достигает 7,5 %. Эти результаты, очевидно, представляют следствие значительных структурных перестроек в адсорбционном слое даже при незначительных внешних возмущениях. Колебания большей амплитуды приводят к более сильному разрушению адсорбционного слоя, к большему количеству трещин и многослойных агрегатов в нем, и тем самым к меньшей динамической упругости поверхности и меньшему поверхностному давлению.

Высокая чувствительность адсорбционного слоя к малым механическим возмущениям приводит к тому, что полное время колебаний площади поверхности оказывает влияние на кинетические зависимости динамической поверхностной упругости. Она увеличивается быстрее в течение нескольких часов после формирования

поверхности, если колебания площади прерываются между измерениями, примерно на каждые 30 минут. Влияние времени колебаний площади поверхности на кинетические зависимости поверхностных свойств может быть более сложным при более длительных измерениях.

Предполагаемая микроскопическая неоднородность адсорбционных пленок $C_{60}(OH)_{30}$ не влияет на их макроскопическую морфологию, и микроскопия при угле Брюстера показывает только однородную поверхность растворов фуллеренолов даже через 48 часов после формирования поверхности (рисунок 39а). Резкое сжатие поверхности не приводит к видимым деформациям адсорбционного слоя, но легкое касание поверхности тонкой палочкой приводит к заметным изменениям морфологии поверхности сразу после возмущения (рисунок 39б). Адсорбированный слой восстанавливает свою однородность в течение следующих нескольких минут, что указывает на жидкоподобные свойства пленки.



а)

б)

Рисунок 39. Изображения адсорбционной пленки фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$, полученные с помощью микроскопа при угле Брюстера, при концентрации раствора 1 г/л: а) через 48 часов после формирования поверхности; б) после возмущения поверхности тонкой палочкой.

Поверхностная концентрация фуллеренолов после формирования поверхности увеличивается быстрее, чем динамическая поверхностная упругость и поверхностное натяжение. Эллипсометрический угол Δ , примерно пропорциональный поверхностной концентрации, равен равновесному значению в пределах погрешности через примерно 7 часов после образования поверхности при концентрации 0,2 г/л (рисунок 40). Это

означает, что небольшие изменения общей поверхностной концентрации при приближении к равновесию могут привести к значительным изменениям поверхностной упругости за счет структурных перестроек в поверхностном слое.

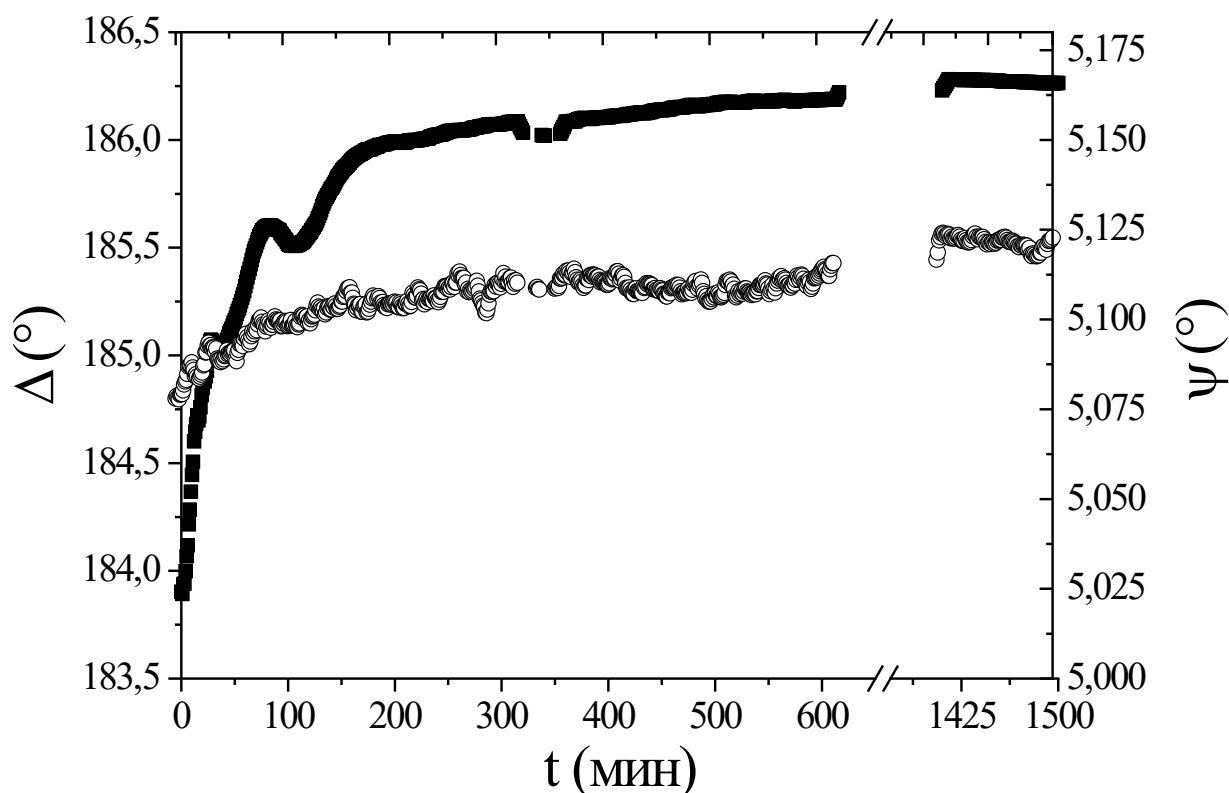


Рисунок 40. Кинетические зависимости эллипсометрических углов Δ (квадраты) и ψ (кружки) для раствора фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$ при концентрации 0,2 г/л.

Эллипсометрический сигнал колеблется более трех часов после образования поверхности (рисунок 40). Эти хаотические изменения сигнала можно связать с макроскопической неоднородностью адсорбционного слоя, вероятно, за счет формирования многослойных образований, а также с текучестью слоя на первой стадии адсорбции. Движение макроскопических участков адсорбционного слоя разной плотности вблизи пятна лазерного луча эллипсометра на поверхности жидкости может приводить к этим флуктуациям, которые достаточно резко исчезают при достижении поверхностной плотностью некоторого критического значения, когда адсорбционный слой становится неподвижным.

Из кинетических зависимостей эллипсометрических углов (рисунок 40) видно, что характерное время адсорбции составляет порядка нескольких часов и значительно

превышает характерное время τ диффузии ПАВ из объемной фазы на поверхность. Последнюю величину можно оценить по следующему соотношению [188]

$$\tau = \frac{\left(\frac{\Gamma}{c}\right)^2}{D} \quad (1)$$

где c — объемная концентрация; Γ — поверхностная концентрация; D — коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии фуллеренола $C_{60}(\text{OH})_{30}$ можно рассчитать, зная радиус частицы R , по уравнению Стокса – Эйнштейна. Радиус для $C_{60}(\text{OH})_{30}$ составляет 6,5 Å [131], что приводит к значению $D = 3,29 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$. Если сделать предположение, что молекулы фуллеренола образуют монослой с плотной упаковкой на границе раздела, то для поверхностной концентрации можно использовать следующее соотношение

$$\Gamma = \frac{m}{\lambda \pi R^2} \quad (2)$$

где $m = 1230$ а.е.м. — масса молекулы фуллеренола; $\lambda = 1,102$ — коэффициент, соответствующий наиболее плотной упаковке окружностей в плоскости.

Расчеты по соотношениям (1) и (2) дают $\tau = 0,15$ с при $c = 0,2$ г/л. Это лишь приблизительная оценка, основанная на предположении об образовании компактного монослоя фуллеренола на границе раздела при адсорбции отдельных молекул. Однако нарушение первого предположения не может привести к изменению τ более чем на порядок. Предположение об адсорбции отдельных молекул также представляется разумным, поскольку концентрацией крупных агрегатов можно пренебречь. В то же время расчетное значение на несколько десятичных порядков меньше оценки из экспериментальных данных (рисунок 40) и, следовательно, свидетельствует о том, что адсорбция фуллеренола не контролируется диффузией. Обнаруженное замедление адсорбции может быть вызвано электростатическим барьером адсорбции из-за отрицательного заряда $C_{60}(\text{OH})_{30}$. Первые адсорбированные молекулы создают электрическое поле, приводящее к отталкиванию адсорбирующихся молекул, также несущих отрицательный заряд.

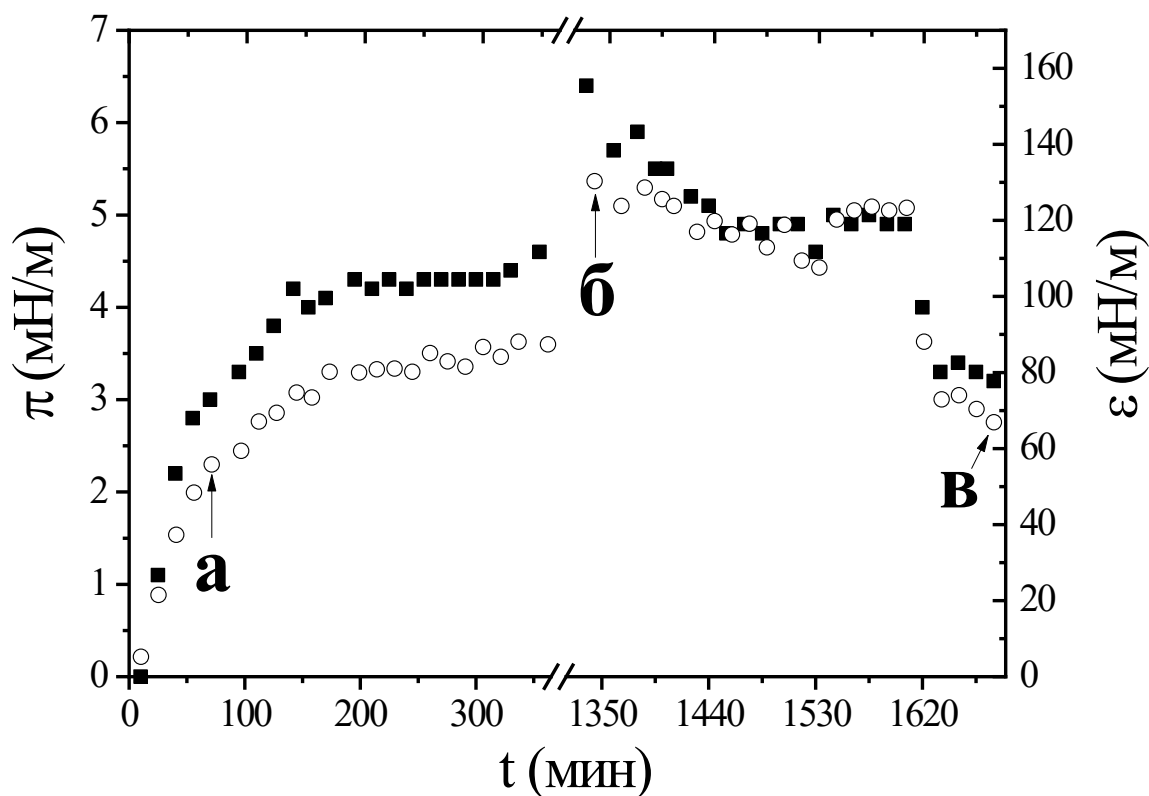
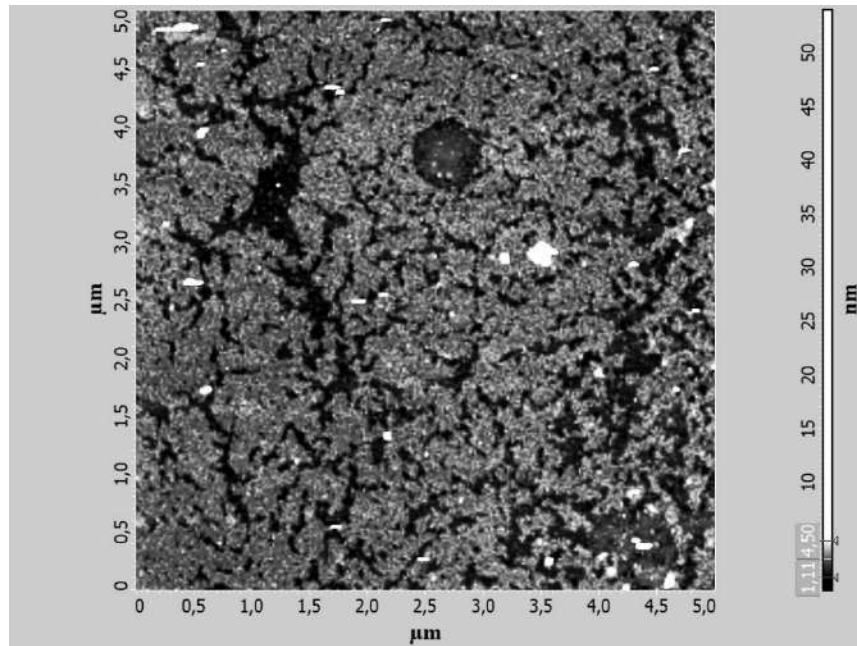


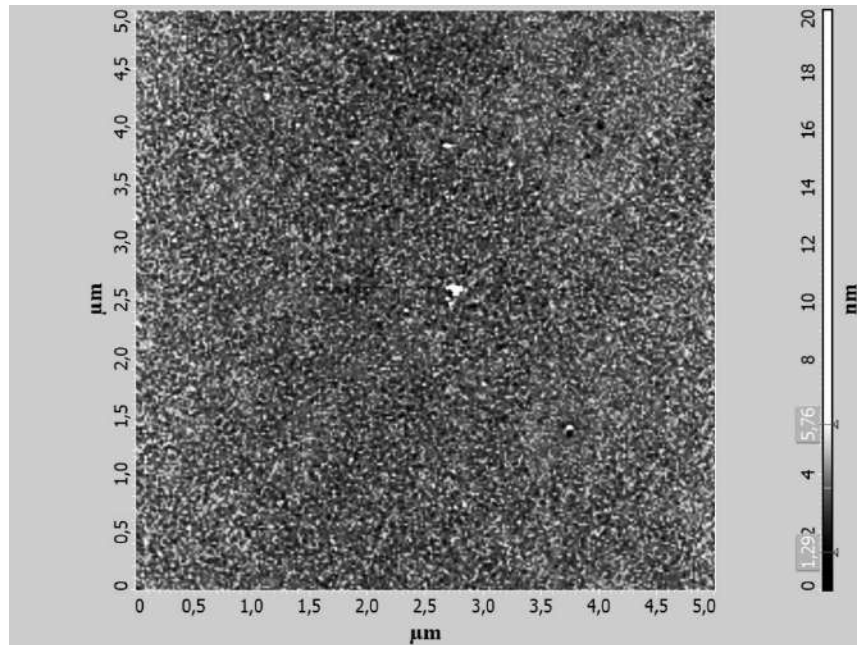
Рисунок 41. Кинетические зависимости поверхностного давления (квадраты) и динамической поверхностной упругости (кружки) для раствора фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$ при концентрации 0,5 г/л. Буквами и тонкими стрелками указаны моменты переноса пленки на поверхность слюды методом Ленгмюра-Шеффера.

Для исследования структуры адсорбционных пленок фуллеренола их переносили с поверхности жидкости на свежесколотую поверхность слюды методом Ленгмюра-Шеффера и исследовали методом АСМ. Стрелками на кинетической зависимости (рисунок 41) показаны значения поверхностных свойств в момент переноса слоя с поверхности раствора с концентрацией 0,5 г/л. Для полученных образцов представлены соответствующие АСМ-изображения (рисунок 42). Примерно через час после формирования поверхности пленка состоит из взаимосвязанных агрегатов толщиной 2 – 3 нм и отдельных пустых участков на поверхности слюды (рисунок 42а). АСМ не позволяет надежно оценить ширину агрегатов, но она больше толщины, и поэтому поверхностные агрегаты представляют собой отдельные участки би- и трилоев. Прямое сравнение изображений АСМ с микрофотографией ПЭМ (рисунок 35) затруднено из-за разных физических принципов двух методов. С другой стороны, толщина поверхностных агрегатов на АСМ-изображении (рисунок 42а), вероятно, больше, чем

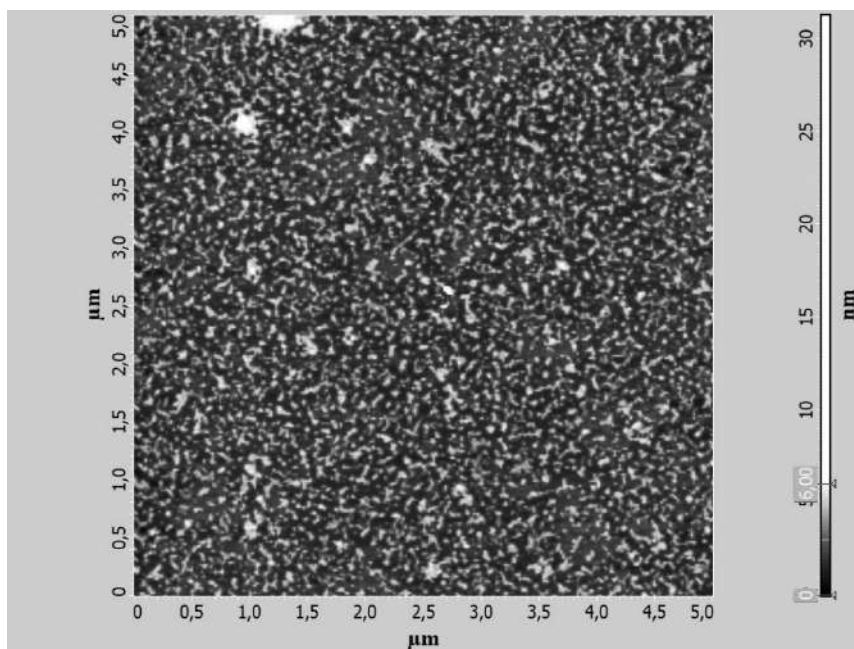
толщина серых пятен на микрофотографии ПЭМ (рисунок 35), указывая на различие в объектах на этих рисунках. Поэтому можно предположить, что агрегаты в адсорбционном слое на границе жидкость-газ не адсорбируются из объемной фазы, а образуются в поверхностном слое в результате перегруппировок адсорбированных молекул.



а)



б)



в)

Рисунок 42. АСМ-изображения различных образцов пленки фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$: а) через 70 мин после формирования поверхности; б) через 16 часов после формирования поверхности без колебаний; в) после непрерывных колебаний в течение 75 минут.

Примерно через сутки после формирования поверхности адсорбционный слой уплотняется (рисунок 42б), но сохраняет основные черты структуры. Пленка состоит из большого количества мелких агрегатов с некоторыми пустотами между ними. В этом случае динамическая поверхностная упругость примерно в два раза выше значения, соответствующего АСМ-изображению (рисунок 42а). Если адсорбционный слой подвергается непрерывным колебаниям площади поверхности более часа, сплошная структура слоя разрушается на куски и в слое наблюдаются трещины разной ширины и плотные участки между ними (рисунок 42в), в соответствии с выводами из измерений динамической поверхностной упругости. В этом случае поверхностная упругость падает примерно со 125 до 65 мН/м, и также уменьшается поверхностное давление (рисунок 41).

Хотя поверхностная активность фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$ невелика и он не снижает существенно поверхностное натяжение при низких концентрациях, его молекулы образуют на границе раствор-воздух макроскопически однородный адсорбционный слой с высокой динамической упругостью поверхности до 170 мН/м. Несмотря на относительно низкую молекулярную массу фуллеренола, свойства поверхности его растворов больше напоминают свойства дисперсий твердых наночастиц, чем растворов

ПАВ, и очень чувствительны к небольшим механическим возмущениям поверхности. В результате адсорбционный слой характеризуется нелинейным откликом даже на незначительные колебания площади поверхности. Эти колебания могут привести к разрушению сплошной структуры поверхности и образованию трещин между плотными участками слоя. АСМ показывает, что адсорбционный слой на микроуровне неоднороден и состоит из взаимосвязанных поверхностных микроагрегатов, состоящих из двух-трех слоев молекул фуллеренолов. Связи между различными агрегатами относительно слабые и могут разрушаться даже при незначительных механических воздействиях, хотя высокая поверхностная упругость означает, что в целом структура характеризуется значительной реакцией на деформацию. Поверхностные агрегаты не адсорбируются из объемной фазы, а образуются в поверхностном слое в результате структурных перестроек адсорбированных молекул. Медленная адсорбция фуллеренолов контролируется электростатическим барьером.

3.2 Поверхностные свойства растворов фуллеренола $C_{60}(OH)_{20}$

Диапазон исследованных концентраций фуллеренола $C_{60}(OH)_{20}$ совпадает с соответствующим диапазоном для растворов фуллеренола с 30 гидроксильными группами [189]. Кинетические зависимости поверхностного натяжения и динамической поверхностной упругости растворов $C_{60}(OH)_{20}$ при концентрации 0,5 г/л, частоте колебаний 0,1 Гц и амплитуде колебаний 2,5 % (рисунок 43) показывают, что поверхностное натяжение изменяется медленно и достигает примерно 70 мН/м через 6 часов после образования поверхности.

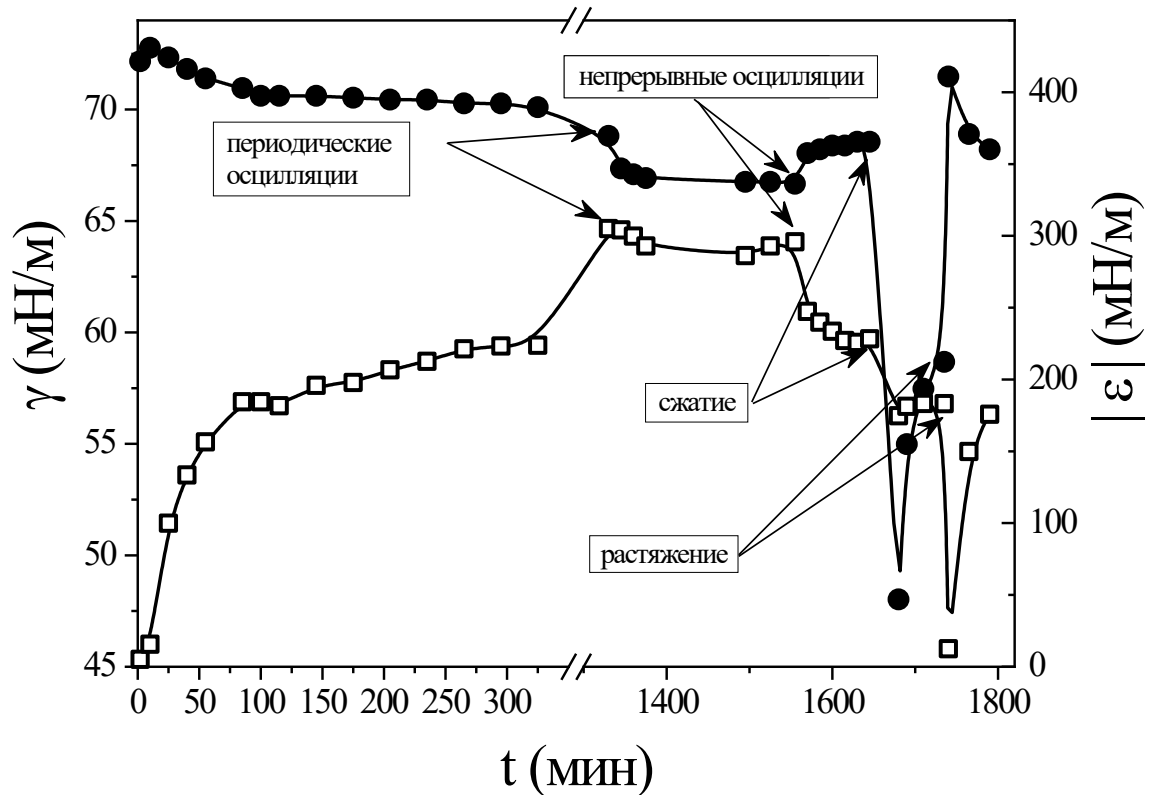
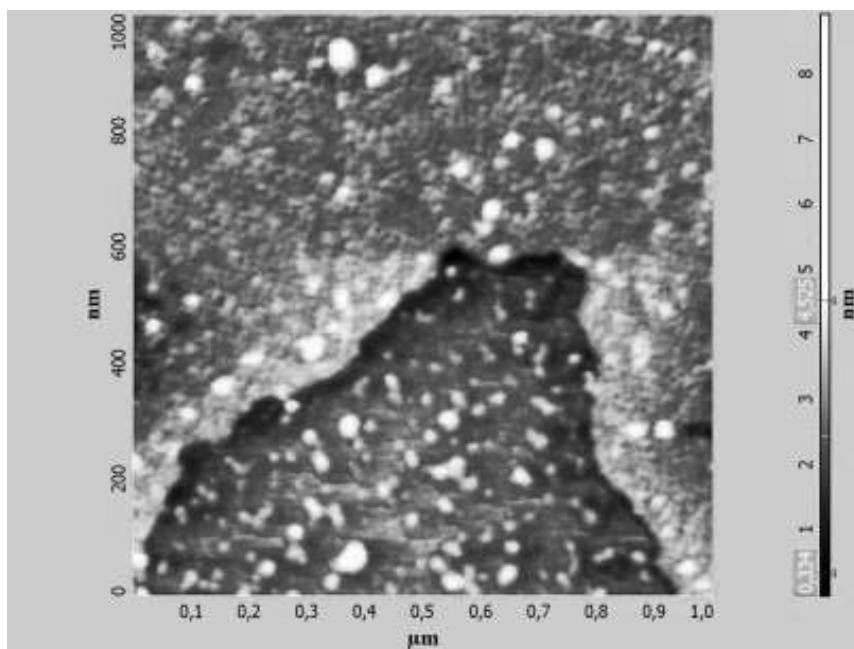


Рисунок 43. Кинетические зависимости поверхностного натяжения (кружки) и динамической поверхностной упругости (квадраты) растворов $C_{60}(OH)_{20}$ с концентрацией 0,5 г/л и амплитудой колебаний 2,5 %. Тонкими стрелками отмечены моменты включения периодических колебаний площади поверхности после перерыва, включения непрерывных колебаний площади поверхности, резкого сжатия и растяжения поверхности соответственно.

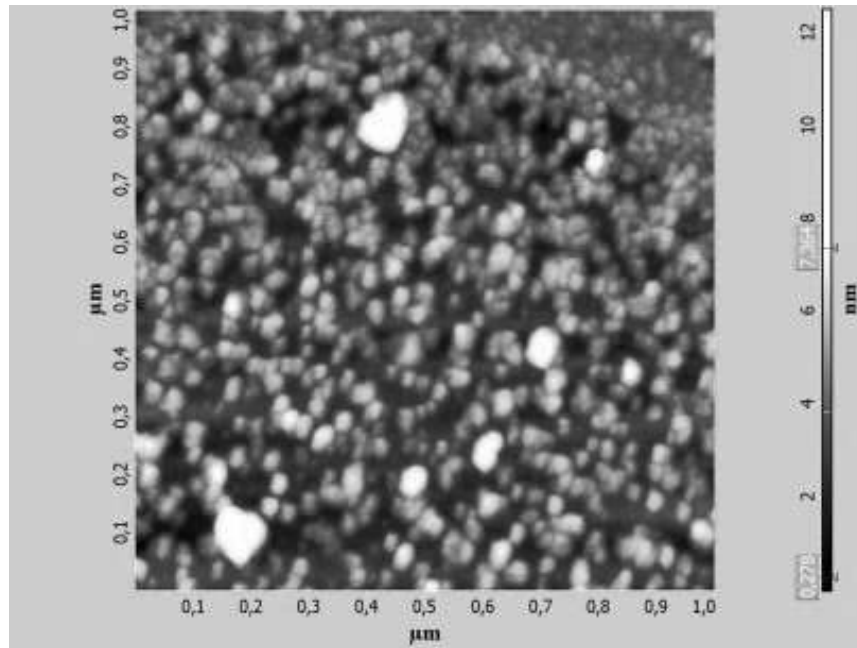
Подобные медленные изменения поверхностного натяжения недавно наблюдались для растворов фуллеренолов с меньшим и большим числом гидроксильных групп, а также для растворов производных фуллерена с аминокислотами [156,157]. Индукционный период в начале адсорбции в этом случае свидетельствует о неоднородности адсорбционного слоя [185]. В этом случае адсорбированные молекулы слипаются, образуя небольшие не взаимодействующие между собой островки на границе раздела, и поверхностное натяжение заметно не меняется. При увеличении количества и размеров островков они начинают взаимодействовать, и поверхностное давление и динамическая поверхностная упругость начинают увеличиваться. В случае растворов $C_{60}(OH)_{20}$ с концентрацией 0,5 г/л, в отличие от растворов более гидрофильного $C_{60}(OH)_{30}$, поверхностная упругость близка к нулю только в первые минуты после образования поверхности. После этого она начинает увеличиваться, достигает около 180 мН/м через

час и около 300 мН/м через 22 часа (рисунок 43). Эти значения значительно превышают динамическую поверхностную упругость растворов $C_{60}(OH)_{30}$ из-за более высокой гидрофобности фуллеренола $C_{60}(OH)_{20}$.

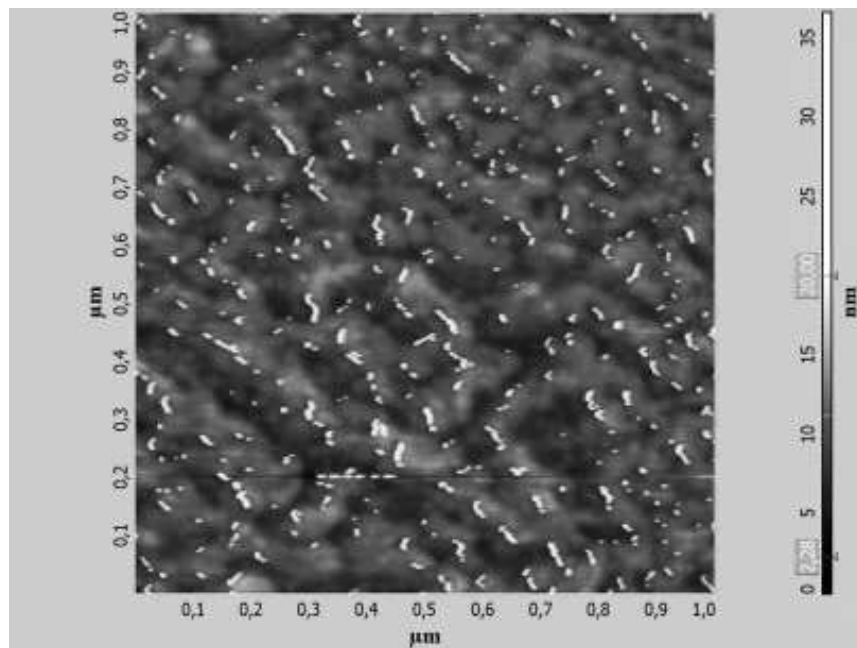
Через шесть часов после формирования поверхности, когда поверхностная упругость достигала около 220 мН/м, адсорбционную пленку $C_{60}(OH)_{20}$ переносили с поверхности раствора на поверхность слюды методом Ленгмюра – Шеффера и исследовали методом АСМ (рисунок 44). Видно, что пленка фуллеренола состоит более чем из одного молекулярного слоя (рисунок 44а). Каждый слой образован плотно упакованными молекулами и отдельными дискообразными агрегатами диаметром от нескольких нанометров до примерно пятидесяти нанометров. Толщина слоев составляет от 0,5 до 1 нм и, таким образом, близка к размеру молекул фуллеренола. Толщина поверхностных агрегатов выше и достигает 3 нм. Полученная высокая динамическая поверхностная упругость характерна для поверхностных пленок плотноупакованных твердых наночастиц на водной субфазе и, вероятно, является следствием образования жестких мультислоев [186,190].



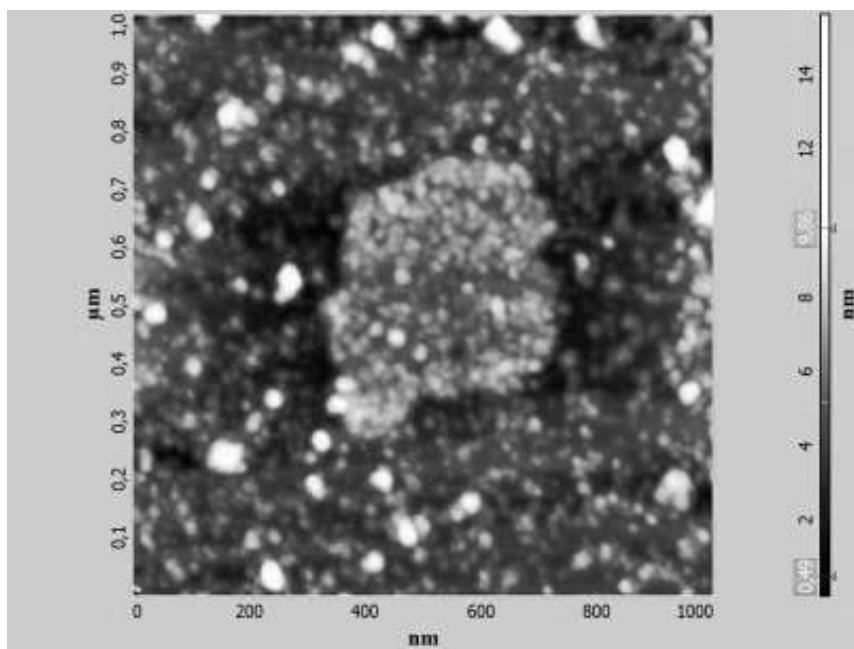
а)



b)



B)



г)

Рисунок 44. АСМ-изображения образцов пленки $C_{60}(OH)_{20}$, перенесенных на поверхность слюды: а) через 6 часов после формирования поверхности; б) через час после включения незатухающих колебаний; в) через час после сжатия поверхности г) через час после расширения поверхности до исходной поверхности.

После выключения непрерывных колебаний поверхностная упругость продолжала увеличиваться в течение последующих шестнадцати часов без внешних механических воздействий (рисунок 43). Большие изменения поверхностной упругости за двадцать два часа измерений сопровождалась лишь незначительным уменьшением поверхностного натяжения примерно на 3 мН/м. После этого адсорбционная пленка переносилась на поверхность слюды перед дальнейшими измерениями. В этом случае АСМ-изображения слоя близки к результатам для меньших времен жизни поверхности и свидетельствуют лишь о незначительном снижении концентрации агрегатов. Последующее включение периодических колебаний площади поверхности (пять периодов колебаний каждые 15 минут) не приводило к заметным изменениям поверхностной упругости. После этого включались непрерывные колебания площади поверхности, и динамическая поверхностная упругость начинала снижаться и достигала около 220 мН/м. Непрерывные колебания площади поверхности вызвали также увеличение поверхностного натяжения примерно на 1 мН/м. Такой отклик адсорбционного слоя на колебания площади поверхности ранее не наблюдался для растворов стандартных ПАВ, амфифильных полимеров и водных дисперсий мягких

наночастиц, но характерен для водных дисперсий твердых наночастиц [183,186,191–193]. Наблюдаемые изменения поверхностных свойств могут быть связаны с частичным разрушением хрупкого слоя фуллеренола механическими возмущениями поверхности жидкости. Аналогичное поведение наблюдалось для растворов $C_{60}(OH)_{30}$, но не наблюдалось для растворов производных фуллерена с аргинином и лизином [156], что свидетельствует о высокой чувствительности морфологии пленок гидроксिलированных производных фуллерена к поверхностным колебаниям. Данные АСМ подтверждают это предположение. На АСМ-изображении слоя, перенесенного на поверхность слюды после выключения непрерывных колебаний, видно большое количество отдельных агрегатов и незаполненных участков между ними, предположительно образовавшихся под действием этих колебаний (рисунок 44б). Поверхностный слой становится более рыхлым, а динамическая поверхностная упругость снижается примерно на 25 % по сравнению со значениями до включения незатухающих колебаний.

Сжатие пленки фуллеренола на 50 % привело к резкому падению поверхностного натяжения до 47 мН/м и динамической поверхностной упругости до 175 мН/м (рисунок 43). Последующая релаксация в течение часа привела лишь к незначительному увеличению поверхностной упругости до 183 мН/м, но к более значительному увеличению поверхностного натяжения до 60 мН/м. Такое поведение отличается от соответствующих результатов для растворов $C_{60}(OH)_{30}$, где увеличение площади поверхности приводило к увеличению динамической поверхностной упругости. Этот эффект для растворов $C_{60}(OH)_{30}$ связан со структурными перестройками, приводящими к более плотной упаковке в поверхностном слое. В случае адсорбционной пленки $C_{60}(OH)_{20}$ АСМ-изображения свидетельствуют об образовании удлиненных агрегатов после сжатия (рисунок 44в). Их характерная длина составляет примерно 100 нм, а толщина превышает 10 нм. Эти размеры примерно на один десятичный порядок выше, чем у поверхностных агрегатов до сжатия. Одновременное образование некоторых областей пониженной плотности между вытянутыми агрегатами может объяснить снижение динамической упругости поверхности после сжатия, несмотря на увеличение общей поверхностной концентрации. Можно предположить, что наблюдаемые агрегаты образуются в ходе локального разрушения адсорбционного слоя при сжатии, что приводит к образованию отдельных участков мультислоев. Подобная морфология

адсорбционной пленки наблюдалась ранее в смешанных растворах полистиролсульфоната натрия и бромида додецилтриметиламмония при повышении концентрации ПАВ выше некоторого критического значения [194].

Последующее растяжение поверхности в ванне Ленгмюра до исходной площади приводит к резкому увеличению поверхностного натяжения до значения для чистой воды и одновременному падению динамической поверхностной упругости практически до нуля (рисунок 43). После этого поверхностная упругость возвращается к значениям до расширения менее чем за час, а поверхностное натяжение приближается к значению для невозмущенной поверхности. Предположительно адсорбционный слой после растяжения распадается на отдельные островки (поверхностные агрегаты), которые не взаимодействуют друг с другом и тем самым практически не влияют на поверхностные свойства. Постепенно эти крупные агрегаты начинают расходиться по поверхности, и этот процесс может сопровождаться дальнейшей адсорбцией фуллерена, что приводит к уменьшению поверхностного натяжения и увеличению динамической поверхностной упругости. АСМ дает возможность наблюдать большое количество агрегатов в поверхностном слое через час после растяжения поверхности (рисунок 44г), напоминающих поверхностные агрегаты, которые появлялись через час после включения незатухающих колебаний (рисунок 44б).

Уменьшение концентрации фуллеренола приводит к замедлению изменений поверхностных свойств. Снижение поверхностного натяжения не более чем на 1 мН/м происходит в течение 30 часов после формирования поверхности при концентрации $C_{60}(OH)_{20}$ менее 0,5 г/л.

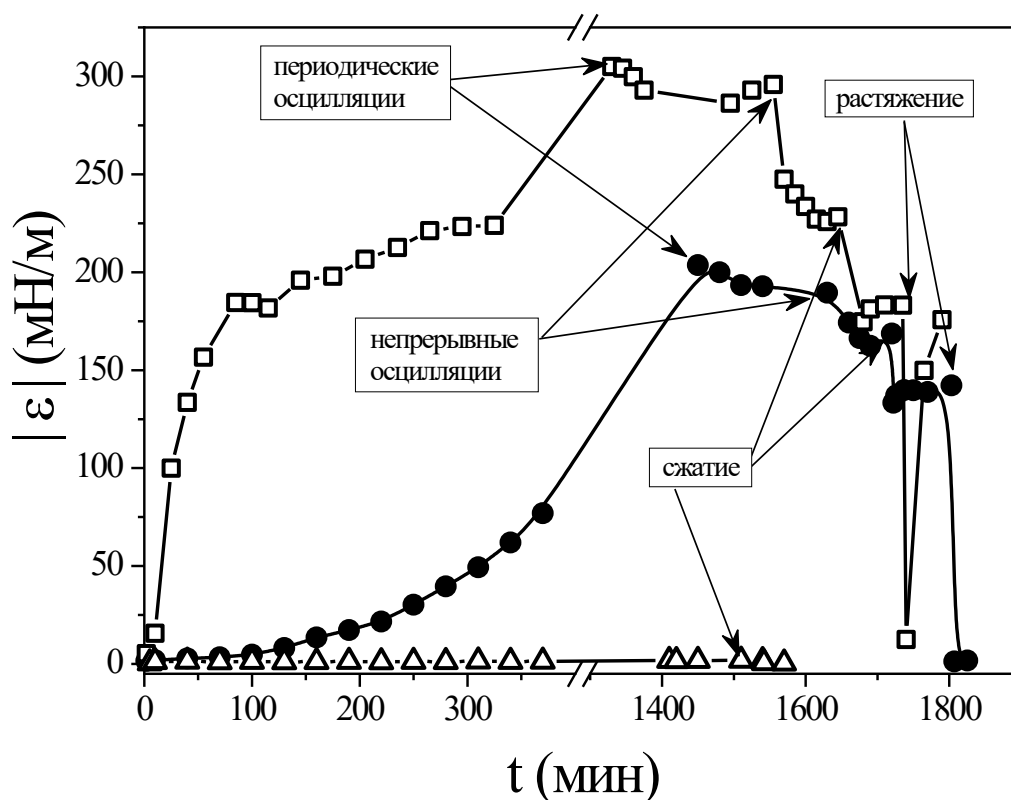


Рисунок 45. Кинетические зависимости динамической поверхностной упругости растворов $C_{60}(OH)_{20}$ при амплитуде колебаний 2,5 % и концентрациях: 0,5 (квадраты), 0,1 (кружки), 0,03 г/л (треугольники). Тонкими стрелками показано включение периодических колебаний площади поверхности, непрерывных колебаний площади поверхности и резкого сжатия и растяжения поверхности соответственно.

Динамическая поверхностная упругость раствора с концентрацией 0,03 г/л в пределах погрешности равна нулю (рисунок 45). При концентрации 0,1 г/л наблюдался относительно длительный индукционный период. Динамическая поверхностная упругость была близка к нулю в течение двух часов и затем медленно увеличивалась, достигая примерно 75 мН/м через 7 часов и 200 мН/м в последующие 17 часов без колебаний площади поверхности. Включение колебаний привело к небольшому снижению, около 10 мН/м, менее чем за час. Переход к непрерывным колебаниям привел к уменьшению на 20 %, как и в случае последующего сжатия поверхности. При концентрации 0,5 г/л поверхностная упругость приближается к 305 мН/м через 22 часа после формирования поверхности.

Динамическая поверхностная упругость исследованных растворов $C_{60}(OH)_{20}$ достигает стационарных значений примерно через 24 часа после образования

поверхности, в отличие от растворов $C_{60}(OH)_{30}$, когда поверхностные свойства изменялись в течение нескольких дней после образования новой поверхности. Поверхностные свойства растворов $C_{60}(OH)_{20}$ изменяются в течение более суток только в результате внешних механических воздействий на адсорбционный слой.

Индукционный период уменьшается, а динамическая поверхностная упругость изменяется быстрее при увеличении амплитуды колебаний от 2,5 до 7,5 % (рисунок 46). Наблюдаемые различия предположительно обусловлены усилением конвекции в растворе под действием поверхностных колебаний с большей амплитудой. Включение колебаний после периода покоя приводит к более быстрому и сильному падению поверхностной упругости при более высоких амплитудах колебаний за счет более сильного разрушения хрупкого адсорбционного слоя.

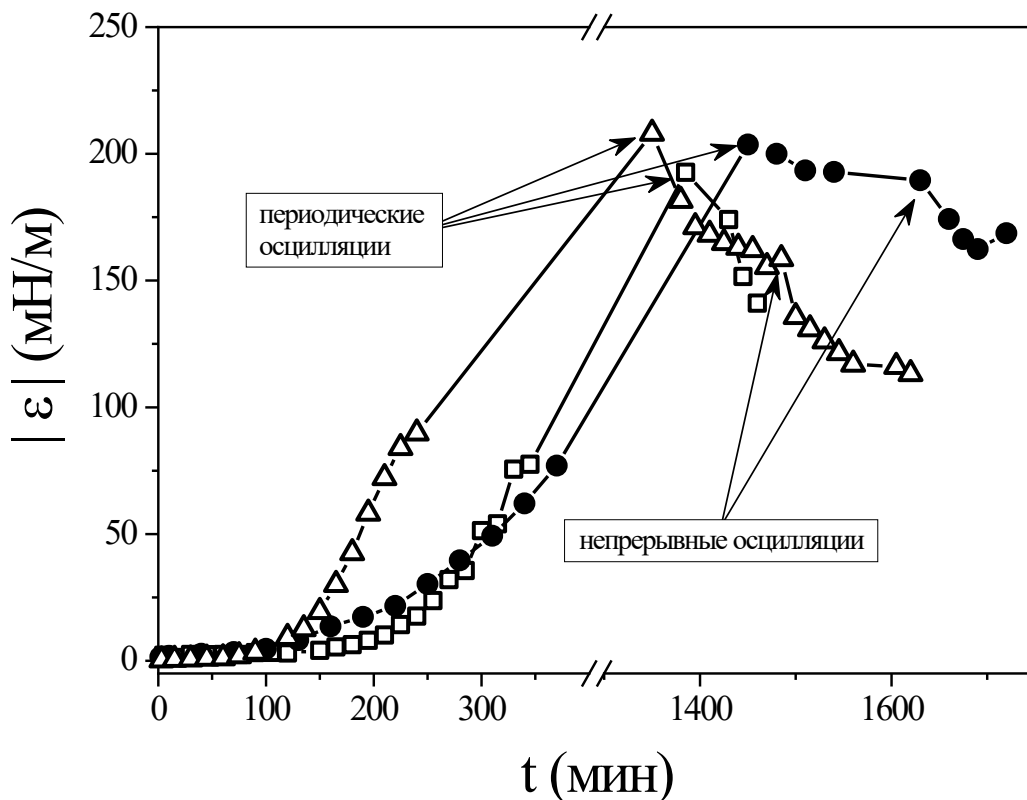


Рисунок 46. Кинетические зависимости динамической поверхностной упругости растворов $C_{60}(OH)_{20}$ при концентрации 0,1 г/л и относительных амплитудах колебаний площади поверхности: 2,5 % (кружки), 5 % (квадраты) и 7,5 % (треугольники). Тонкие стрелки указывают на включение периодических и непрерывных колебаний площади поверхности.

Эллипсометрический угол Δ , примерно пропорциональный поверхностной концентрации, быстрее приближается к стационарным значениям, чем поверхностное натяжение и динамическая поверхностная упругость как для растворов $C_{60}(OH)_{20}$, так и для $C_{60}(OH)_{30}$ (рисунок 47). Основные изменения эллипсометрического угла происходят примерно в течение часа после образования поверхности и все изменения после этого близки к пределам погрешности при концентрации 0,5 г/л. Время приближения к равновесию увеличивается при уменьшении концентрации.

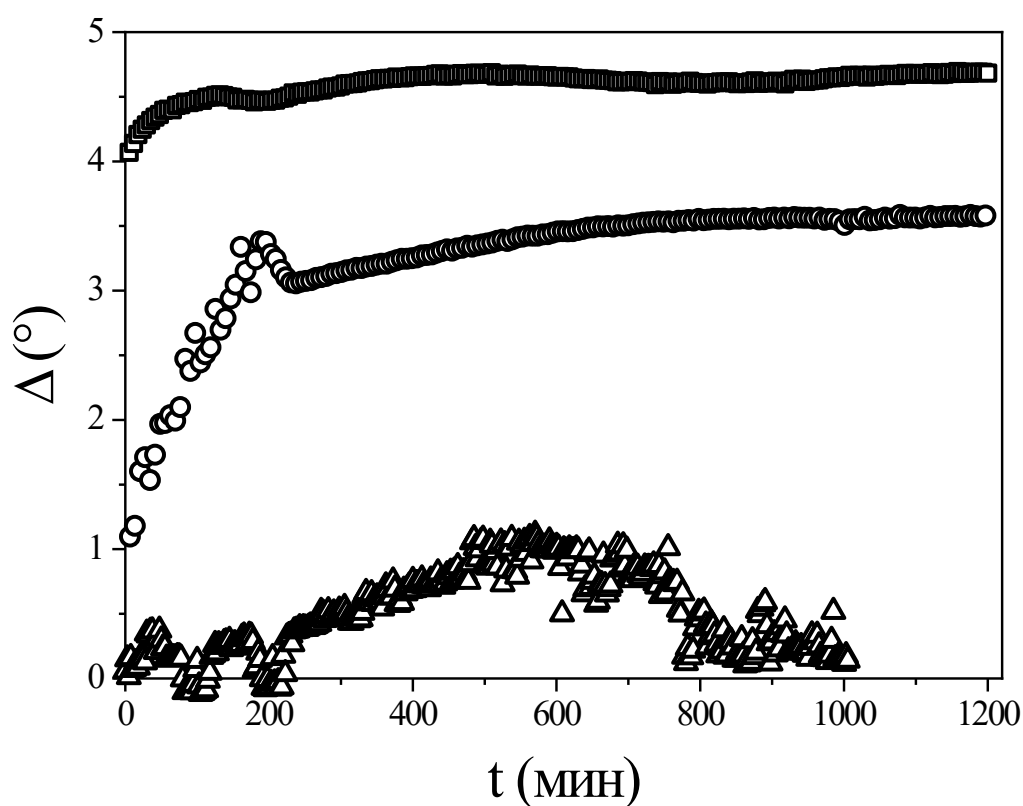
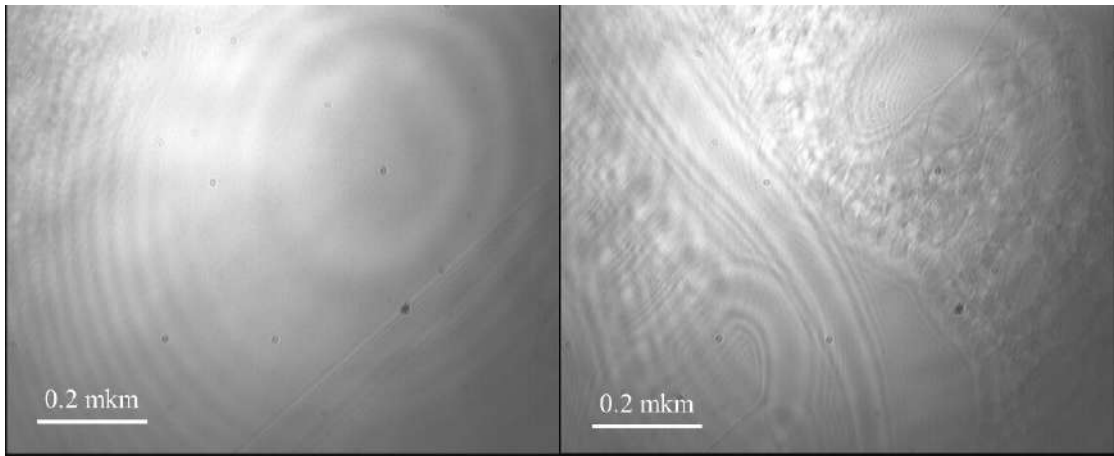


Рисунок 47. Кинетические зависимости эллипсометрического угла Δ при разных концентрациях раствора $C_{60}(OH)_{20}$: 0,5 (кружки), 0,1 (квадраты) и 0,03 г/л (треугольники).

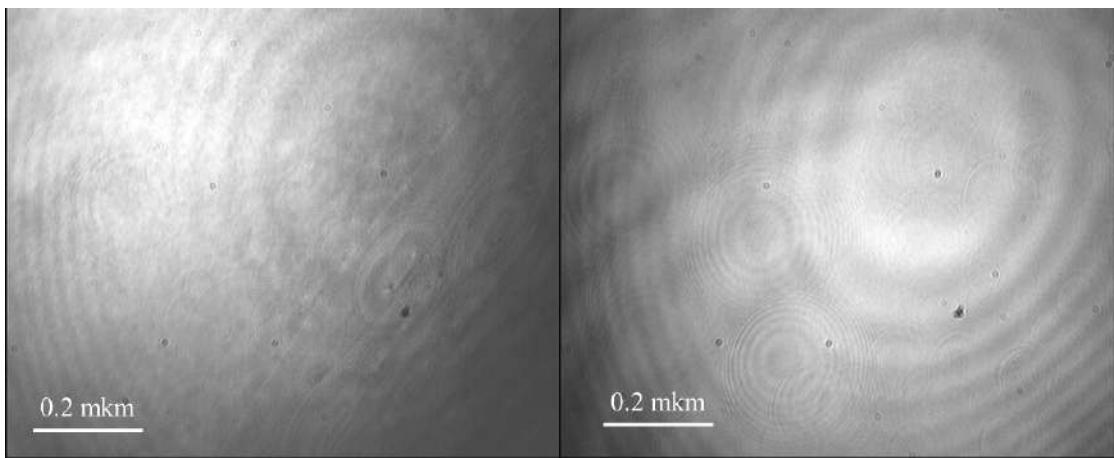
Наблюдаемые различия между скоростями относительных изменений эллипсометрического угла и динамической поверхностной упругости означают, что незначительные изменения поверхностной концентрации при приближении к равновесию могут приводить к значительным структурным изменениям в адсорбционном слое и тем самым к заметным изменениям реологических поверхностных свойств. Значения Δ на кинетической зависимости (рисунок 47) выше

соответствующих результатов для растворов $C_{60}(OH)_{30}$, что свидетельствует о более высокой поверхностной концентрации более гидрофобного фуллеренола. При концентрации 0,03 г/л Δ близок к нулю и наблюдаются лишь некоторые колебания этого угла.



а)

б)



в)

г)

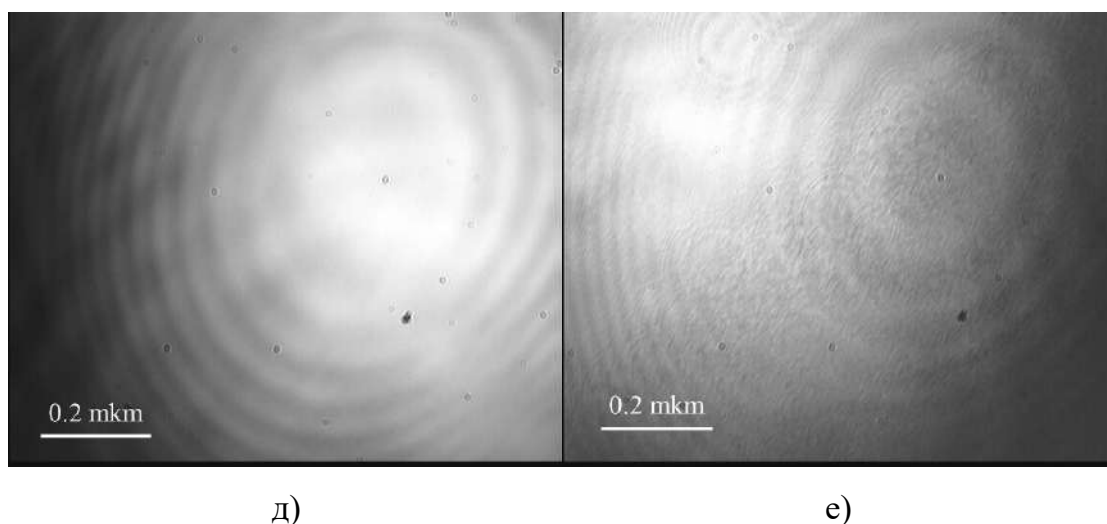


Рисунок 48. Изображения, полученные с помощью микроскопа при угле Брюстера, для адсорбционной пленки $C_{60}(OH)_{20}$ через: а) 1 мин; б) 15 мин; в) 2,5 часа и г) через 10 часов после образования поверхности. Изображение д) было получено при сжатии поверхности на 50 % и е) при последующем расширении поверхности до исходной площади. Концентрация раствора 0,03 г/л.

Тем не менее, усреднение по времени приводит к отличным от нуля значениям, свидетельствующим о формировании адсорбционного слоя. Наблюдаемые флуктуации могут быть связаны с макроскопической неоднородностью адсорбционного слоя и его подвижностью при малой поверхностной концентрации.

Неоднородность адсорбционного слоя $C_{60}(OH)_{20}$ при концентрации 0,03 г/л также наблюдалась с помощью микроскопии при угле Брюстера, в то время как при более высоких концентрациях через несколько минут после формирования поверхности образовался макроскопически однородный адсорбционный слой, и его морфология не изменилась (рисунок 48). Образование поверхностных агрегатов можно наблюдать уже через минуту после образования поверхности (правый угол изображения (рисунок 48а)). За 15 мин почти все поле покрывается агрегатами, находящимися в постоянном движении (рисунок 48б). В этом случае поверхностное давление и поверхностная упругость близки к нулю (рисунок 43, рисунок 45), но эллипсометрический угол Δ отличается от значения для воды (рисунок 47). Участки поверхности, свободные от поверхностных агрегатов, постепенно уменьшаются и практически исчезают через два с половиной часа после формирования поверхности (рисунок 48в), но адсорбционный слой сохраняет свою подвижность. Через десять часов поверхность становится макроскопически однородной (рисунок 48г). Эта стадия адсорбции соответствует

постоянным значениям поверхностной упругости, но при этом небольшим изменениям эллипсометрического угла (рисунок 47). Морфология слоя практически не меняется при сжатии поверхности на 50 % (рисунок 48д). При этом подвижность поверхности уменьшается, но поверхностные свойства не изменяются. Сразу после растяжения поверхности до исходной площади видны как участки, покрытые слоем фуллеренола (нижний правый угол (рисунок 48е)), так и участки, свободные от адсорбционного слоя (левый верхний угол (рисунок 48е)), но через 10-15 минут слой становится более однородным.

Таким образом, фуллеренол $C_{60}(OH)_{20}$ образует макроскопически однородный слой на границе раствор-воздух подобно более гидрофильному фуллеренулу $C_{60}(OH)_{30}$. В обоих случаях небольшие изменения поверхностного натяжения (около 5 мН/м) сопровождаются сильным увеличением динамической упругости поверхности. В то же время поверхностная упругость значительно выше у растворов $C_{60}(OH)_{20}$ и составляет около 300 мН/м против 135 мН/м у растворов $C_{60}(OH)_{30}$ при концентрации 0,5 г/л. Жесткий адсорбционный слой легко переносится на твердую поверхность методами Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера. Кинетика адсорбции быстрее для растворов $C_{60}(OH)_{20}$, вероятно, из-за меньшего заряда молекул и, следовательно, меньшего адсорбционного барьера. Поверхностные свойства растворов фуллеренолов очень чувствительны к небольшим механическим возмущениям поверхности раздела. Адсорбционный слой $C_{60}(OH)_{20}$ более хрупок, чем слой $C_{60}(OH)_{30}$, и поверхностное сжатие приводит к падению динамической поверхностной упругости примерно на 25 % в первом случае, тогда как во втором случае поверхностная упругость увеличивается после сжатия. Непрерывные колебания площади поверхности также приводят к снижению упругости поверхности в результате частичного разрушения адсорбционного слоя. Атомно-силовая микроскопия позволяет проследить разрушение адсорбционного слоя при механических воздействиях и показывает, что этот слой не является монослоем молекул фуллеренолов. Он также неоднороден на микроскопическом масштабе, а содержит небольшие поверхностные агрегаты. Микроскопия под углом Брюстера показывает, что при низких концентрациях $C_{60}(OH)_{20}$ адсорбционный слой содержит отдельные макроскопические поверхностные агрегаты в начале адсорбции, но становится более гомогенным через несколько часов после образования поверхности.

3.3 Поверхностные свойства растворов карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$

Поверхностная активность карбоксифуллерена значительно выше, чем фуллеренолов [195]. В то время как поверхностное давление водных растворов фуллеренолов не превышает 7 мН/м и слабо зависит от количества гидроксильных групп в молекуле, для растворов карбоксифуллеренов в том же диапазоне концентраций эта величина достигает примерно 30 мН/м. (рисунок 49). В отличие от фуллеренола карбоксифуллерен ведет себя как обычное поверхностно-активное вещество с умеренной поверхностной активностью.

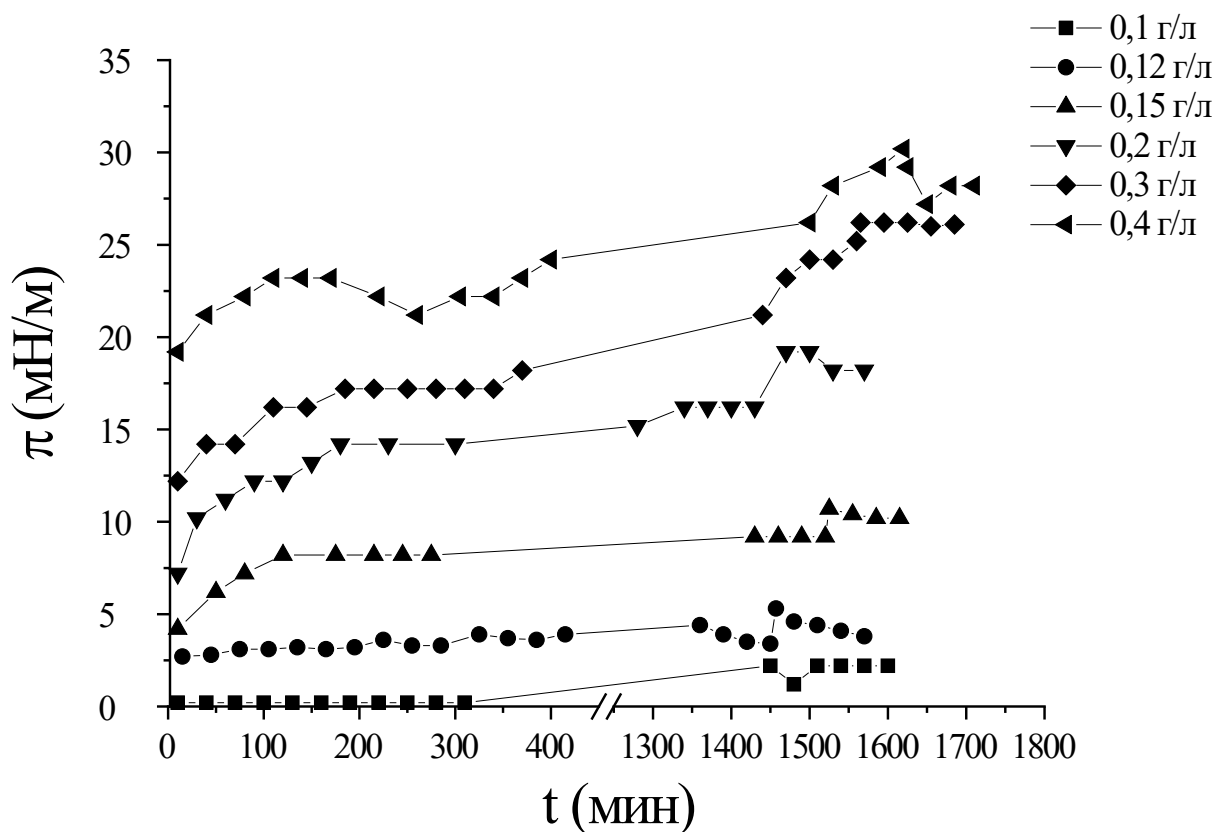


Рисунок 49. Кинетические зависимости поверхностного давления при различных концентрациях растворов карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$.

Скорость адсорбции карбоксифуллерена определяется его концентрацией. Незначительное повышение поверхностного давления при концентрации 0,1 г/л происходит только через сутки после образования поверхности, тогда как основные изменения поверхностного давления при концентрациях выше примерно 0,3 г/л происходят в течение 1-2 мин после образования новой поверхности, т.е. происходят при временах жизни поверхности, недоступных для применяемого метода (рисунок 49).

По истечении этого времени можно наблюдать только медленные и слабые изменения поверхностного давления. Увеличение поверхностного давления растворов фуллеренолов происходит медленнее в начале адсорбции из-за электростатического адсорбционного барьера и быстрее при более длительном времени. Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что кинетика адсорбции карбоксифуллерена контролируется диффузией, по крайней мере, на первой стадии адсорбции. Индукционный период никогда не наблюдался для растворов карбоксифуллеренов.

В отличие от поверхностного давления, поверхностная упругость увеличивается значительно дольше даже при самой высокой исследованной концентрации (рисунок 50).

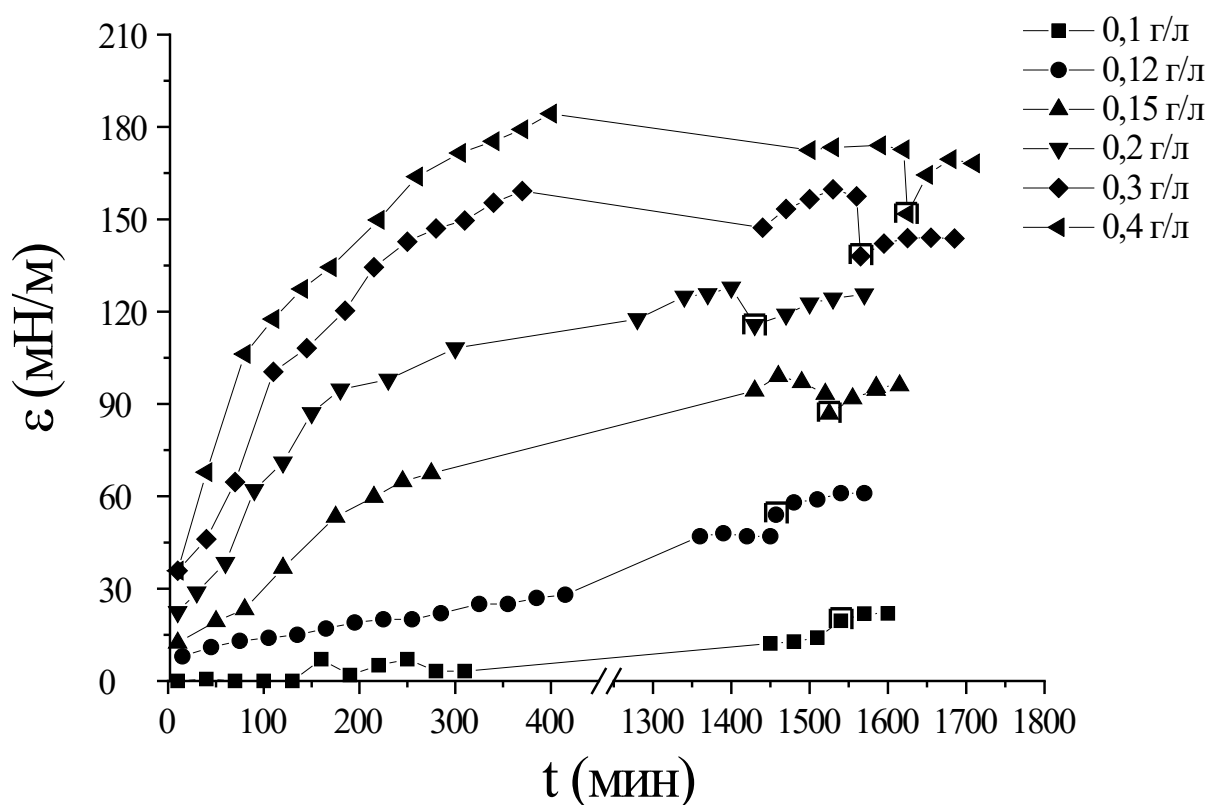


Рисунок 50. Кинетические зависимости динамической поверхностной упругости при различных концентрациях растворов карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$. Отмеченные точки при временах жизни поверхности более 1400 мин соответствуют резкому сжатию поверхности на 25 %.

Поверхностная упругость достигает примерно 18 мН/м даже при концентрации 0,1 г/л и увеличивается примерно до 180 мН/м при более высоких концентрациях. Последнее значение превышает результаты для растворов фуллеренола с 30

гидроксильными группами, но значительно ниже, чем для растворов фуллеренола с 20 гидроксильными группами. Эти различия могут быть связаны в основном с вариациями поверхностной плотности производных фуллерена. Упаковка молекул карбоксифуллерена в поверхностном слое предположительно является промежуточной между упаковкой двух исследованных фуллеренолов с разным числом гидрофильных групп. Поверхностная упругость (180 мН/м) выше, чем типичные значения для адсорбционных слоев мягких наночастиц, но меньше, чем у слоев жестких наночастиц кремнезема, где эта величина может достигать 300 мН/м [186,190]. Меньшие значения для адсорбционных слоев карбоксифуллерена предположительно могут быть связаны не с меньшей жесткостью отдельных частиц, а с особенностями упаковки наночастиц в поверхностных агрегатах. Быстрый рост поверхностного давления в начале адсорбции сопровождается лишь умеренными изменениями поверхностной упругости, и эта величина изменяется сильнее, когда поверхностная концентрация приближается к своему равновесному значению. Это возможно, если приближение к равновесию сопровождается значительными изменениями структуры слоя при незначительных изменениях величины адсорбции.

Реакция адсорбционных пленок карбоксифуллерена на механические воздействия также отличается от реакции пленок фуллеренола. В отличие от последнего случая и слоев некоторых жестких наночастиц, колебания малой амплитуды не оказывали заметного влияния на измеряемые поверхностные свойства. Даже резкое сжатие поверхности растворов карбоксифуллеренов приводило лишь к небольшим изменениям динамической упругости поверхности при относительно высоких концентрациях ($\geq 0,2$ г/л, Рисунок 50). Соответствующие изменения при более низких концентрациях и изменения поверхностного давления заметно не выходили за пределы погрешности в отличие от отклика на растяжение свойств адсорбционных пленок фуллеренолов, которые оказались разрушенными внешними механическими воздействиями. Тем не менее, поверхностная упругость растворов карбоксифуллеренов несколько снижалась при сжатии поверхности при концентрациях выше 0,2 г/л, что свидетельствует о частичном разрушении структуры слоя, предположительно за счет образования в слое трещин, как и в случае адсорбционных пленок фуллеренолов.

Эллипсометрические данные подтверждают предположение о том, что изменения динамической поверхностной упругости в основном являются результатом структурных изменений адсорбционного слоя, а не значительного увеличения количества адсорбированного вещества. Эллипсометрический угол Δ , напрямую связанный поверхностной концентрацией, почти не меняется уже примерно через час после формирования поверхности при концентрации 0,3 г/л, когда можно наблюдать заметные изменения динамической поверхностной упругости (рисунок 51).

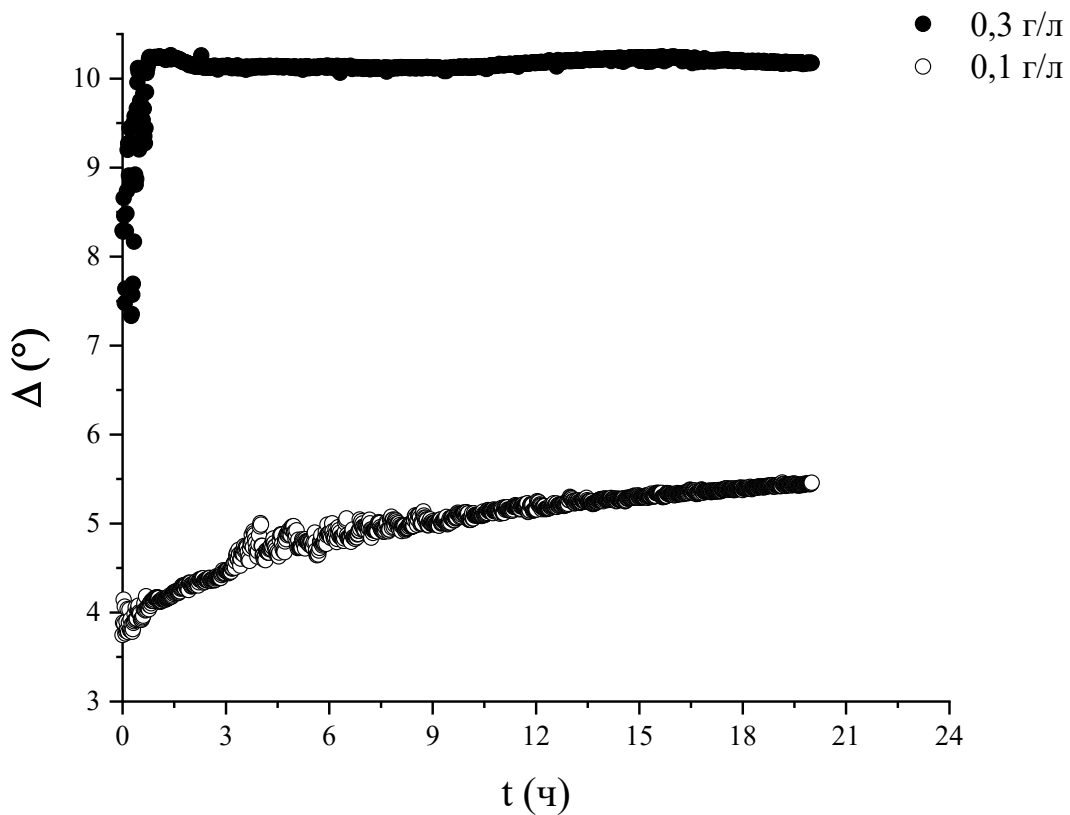
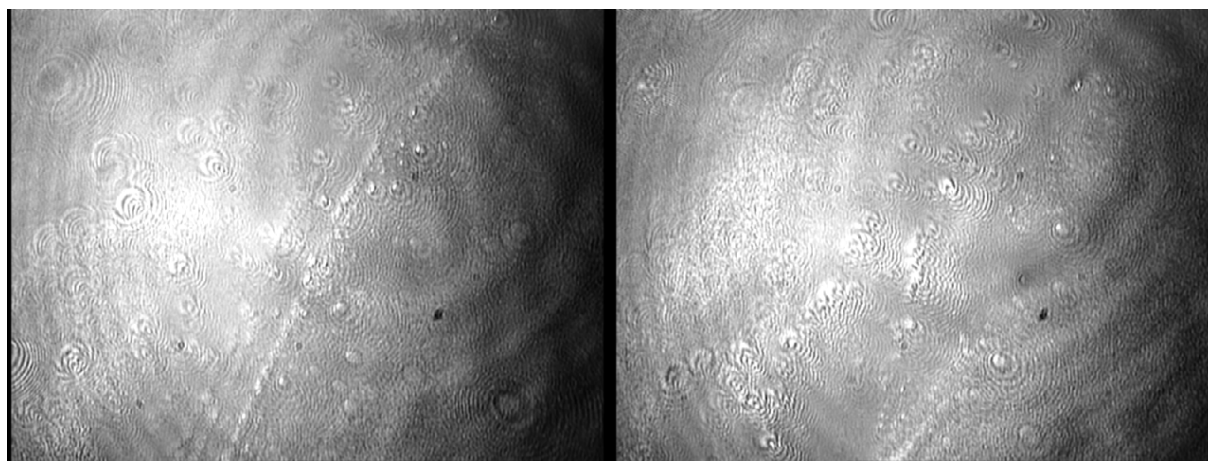


Рисунок 51. Кинетические зависимости эллипсометрического угла Δ для при разных концентрация раствора карбоксифуллера $C_{60}(C(COOH)_2)_3$.

Это означает, что незначительные изменения поверхностной концентрации после начального роста могут сопровождаться заметным увеличением динамической поверхностной упругости в результате перестройки структуры поверхностного слоя. При концентрации 0,1 г/л наблюдается заметное увеличение эллипсометрического угла, а поверхностное давление и динамическая поверхностная упругость близки к нулю в пределах погрешности (рисунок 49, рисунок 50). В этом случае адсорбционный слой предположительно неоднороден и содержит островки относительно плотной

поверхностной фазы карбоксифуллерена. Процесс адсорбции приводит к увеличению поверхностной концентрации, но поверхностное давление начинает отклоняться от нуля только тогда, когда увеличение размера и/или числа островков приводит к взаимодействию между ними. Флуктуации эллипсометрического сигнала на первой стадии адсорбции подтверждают предположение об образовании неоднородной поверхности (рисунок 51). Хаотическое движение участков адсорбционного слоя разной поверхностной плотности в пятне лазерного луча на поверхности жидкости за счет текучести слоя может приводить к хаотическим изменениям сигнала, которые достаточно резко исчезают, когда адсорбционный слой становится неподвижным.

Хотя чувствительность микроскопии при угле Брюстера может быть недостаточной и не позволяет наблюдать неоднородность адсорбционного слоя, она подтверждает жидкоподобную природу пленки карбоксифуллерена. Слой макроскопически однороден более суток после формирования поверхности (рисунок 52). В отличие от пленок фуллеренола, небольшое механическое возмущение пленки карбоксифуллерена тонкой иглой не приводит к заметному изменению морфологии поверхности из-за быстрого восстановления исходной макроскопической структуры.



а)

б)

Рисунок 52. Изображения, полученные с помощью микроскопа при угле Брюстера, пленки карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$ с концентрацией раствора 0,3 г/л: а – через 5 мин после формирования поверхности; б) после возмущения поверхности тонким стержнем.

Микроскопическую морфологию адсорбционных пленок карбоксифуллерена можно оценить методом атомно-силовой микроскопии после переноса слоя на поверхность свежесколотой слюдяной пластины. Если примерно через 10 мин после

образования поверхности перенести пленку при концентрации раствора 0,4 г/л, то на поверхности слюды можно наблюдать практически сплошную пленку с внедренными в нее отдельными агрегатами (рисунок 53а). Диаметр агрегатов составляет 20 – 30 нм, а их высота 2 – 3 нм указывает на то, что они представляют собой не монослой, а би- и трислой. (диаметр одиночной молекулы карбоксифуллерена составляет примерно 1,3 нм [155]). Такая морфология поверхностных агрегатов предположительно является результатом трансформации первичных мицелл, образующихся в объеме жидкости. Такие мицеллы (агрегаты размером 40-80 нм) наблюдали в водных растворах водорастворимых производных малоновой кислоты C_{60} [196].

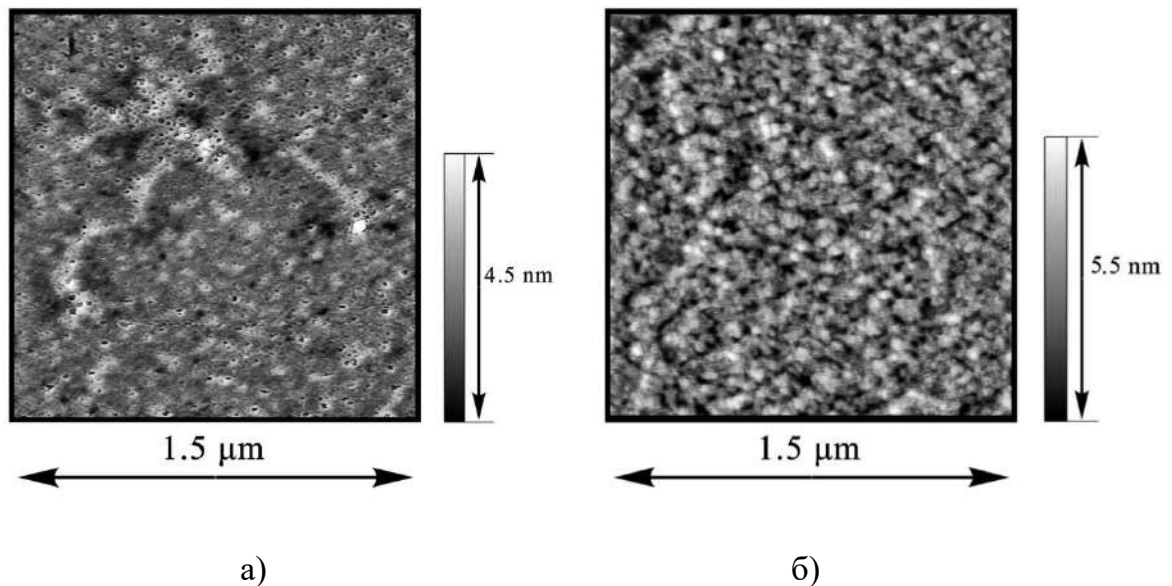


Рисунок 53. АСМ-изображения различных образцов пленки карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$: (а) через 10 и (б) через 470 мин после формирования поверхности.

Морфология слоя существенно меняется при переносе его на поверхность слюды через 470 мин после формирования поверхности. При этом появляются более крупные агрегаты диаметром до 50 нм и высотой до 4 нм. Таким образом, эти объекты становятся ближе к мицеллярным агрегатам, наблюдаемым в воде. Поверхностная концентрация агрегатов увеличивается, и они вступают в контакт при более длительном времени адсорбции. Эти изменения морфологии поверхности сопровождаются заметным увеличением динамической поверхностной упругости при небольшом увеличении поверхностного давления и общей поверхностной концентрации и, предположительно, связаны с ростом поверхностных агрегатов в процессе адсорбции.

Сжатие адсорбционной пленки карбоксифуллерена не приводит к его полному растворению. Изотерма сжатия после адсорбции из раствора с концентрацией 0,3 г/л в течение 17 часов состоит из двух участков с разным наклоном (рисунок 54). Второе и третье сжатия после соответствующих растяжений пленки приводят к различным изотермам, которые характеризуются большим наклоном и небольшим гистерезисом.

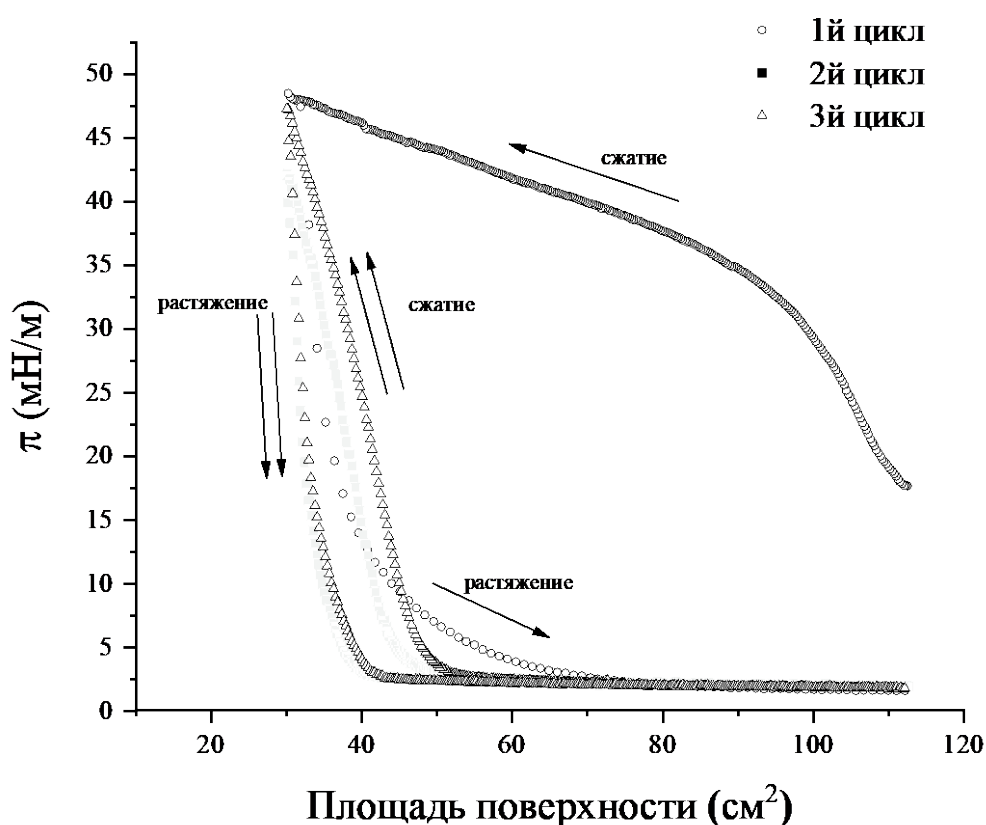


Рисунок 54. Изотермы поверхностного давления адсорбционных пленок карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$.

Наклон первой части изотермы первого сжатия близок к наклонам изотерм второго и третьего сжатия, и эта часть изотермы соответствует предположительно сжатию пленки без ее заметного растворения. Вторая часть первой изотермы с небольшим наклоном может быть связана с частичным растворением пленки карбоксифуллерена. Совпадение второй и третьей изотерм сжатия свидетельствует о том, что растворение прекратилось, и в поверхностном слое предположительно присутствуют только устойчивые агрегаты, не растворяющиеся в дальнейшем после первого сжатия.

Карбоксифуллерен также может быть нанесен на водную субфазу из концентрированного раствора в воде или из раствора в этаноле. В этом случае растворение карбоксифуллерена в объемной фазе, по-видимому, ограничивается значительным десорбционным барьером. Образование стабильных поверхностных агрегатов карбоксифуллерена может привести к увеличению барьера.

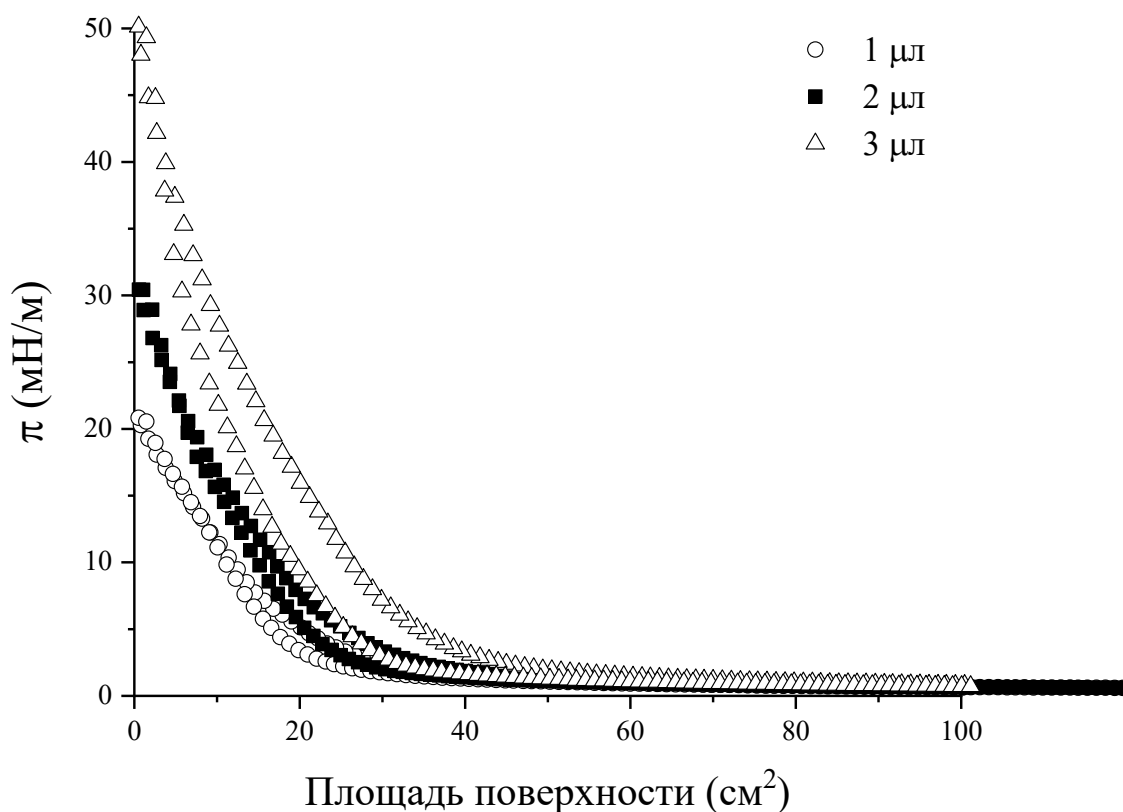


Рисунок 55. Изотермы поверхностного давления нанесенных пленок карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$ при различных объемах нанесения раствора с концентрацией раствора 2 г/л.

Начальный рост поверхностного давления при сжатии поверхности соответствует расчетным поверхностным концентрациям 300 – 400 молекул на nm^2 в зависимости от объема нанесения. Такие высокие концентрации означают, что нанесение пленки сопровождается растворением карбоксифуллерена в субфазе и только часть его остается на поверхности. Соответствующие изотермы сжатия с большим наклоном аналогичны изотермам второго и третьего сжатия адсорбционной пленки, которая предположительно содержит в этом случае только устойчивые поверхностные агрегаты (рисунок 55).

Концентрированный раствор, который наносится на водную поверхность, по-видимому, содержит агрегаты, и они с большей вероятностью могут оставаться на границе раздела, чем отдельные молекулы, но образование агрегатов непосредственно в поверхностном слое также возможно. Основное различие между изотермами сжатия для нанесенной и адсорбированной пленок заключается в разных начальных поверхностных давлениях (рисунок 54, рисунок 55). Если для нанесенной пленки эта величина близка к нулю, то увеличение поверхностного давления для адсорбированной пленки начинается примерно с 2 мН/м для второго и третьего циклов сжатия/растяжения. В результате наблюдаются небольшие различия в наклонах изотерм при более высоких поверхностных давлениях.

Применение АСМ показывает, что сжатие нанесенной пленки сопровождается ростом поверхностных агрегатов и увеличением их поверхностной концентрации (рисунок 56).

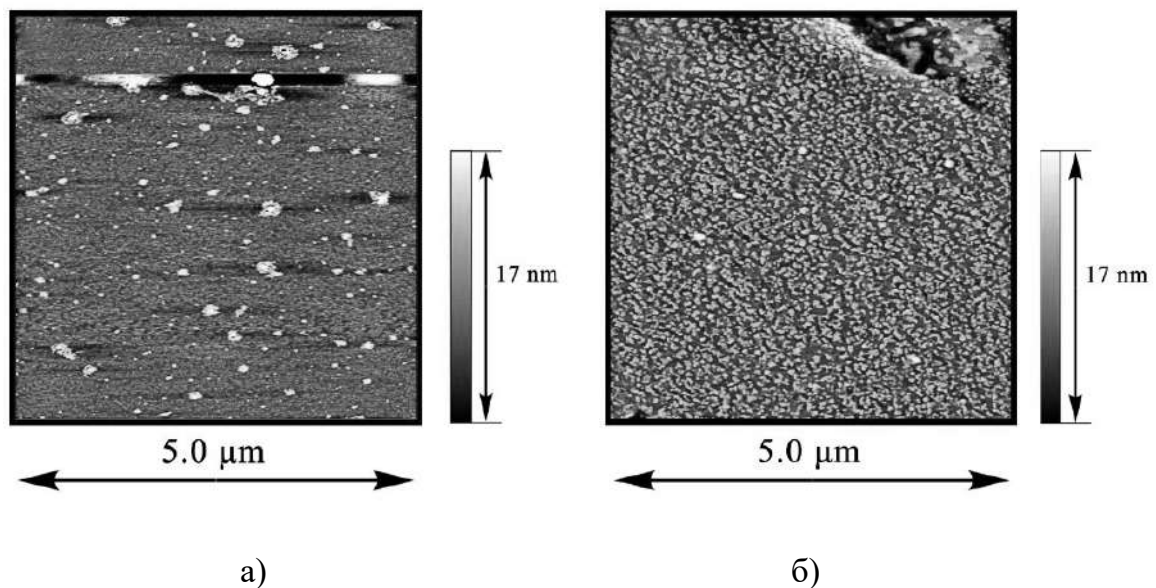


Рисунок 56. АСМ-изображения пленки карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$, нанесенной из раствора в этиловом спирте с концентрацией 0,06 г/л. Объем нанесения - 3 мл, поверхностное давление 15 мН/м (а) и 27 мН/м (б).

Размер и морфология поверхностных агрегатов карбоксифуллерена в нанесенной и адсорбированной пленке близки (рисунок 53б, рисунок 56б). В то же время эти агрегаты значительно меньше, чем в нанесенных пленках фуллерена C_{60} , достигающих

до 100 нм в Z-направлении. Это различие, по-видимому, вызвано очень высокой гидрофобностью C_{60} , что приводит к его чрезвычайно низкой растворимости в воде.

Поверхностная активность карбоксифуллерепа $C_{60}(C(COOH)_2)_3$ близка к обычным поверхностно-активным веществам и значительно превышает поверхностную активность фуллеренолов. Адсорбция карбоксифуллерепа происходит значительно быстрее, чем фуллеренолов, и кинетические зависимости поверхностных свойств в первом случае не имеют индукционного периода. Динамическая поверхностная упругость растворов карбоксифуллеренов значительно изменяется в течение нескольких часов, когда поверхностное натяжение после первоначального быстрого уменьшения изменяется лишь медленно. Этот этап формирования адсорбционного слоя предположительно связан со структурными изменениями в поверхностном слое при незначительных изменениях адсорбированного количества за счет образования поверхностных агрегатов. Адсорбционный слой карбоксифуллерепа менее хрупок, чем адсорбционные слои фуллеренола, и его свойства меняются при внешних механических воздействиях в меньшей степени, чем у слоев фуллеренолов. Изображения микроскопии при угле Брюстера адсорбционных слоев карбоксифуллерепа указывают на их жидкоподобную природу. При деформации слоя тонкой иглой восстановление его морфологии происходит очень быстро и не прослеживается применяемыми методами. На АСМ-изображениях видно, что адсорбционный слой содержит многочисленные поверхностные агрегаты, размеры и количество которых увеличиваются в процессе адсорбции. Первое сжатие адсорбированного слоя приводит к его частичному растворению. Изотермы сжатия практически одинаковы для второго и третьего циклов сжатия/растяжения слоя из-за высокой устойчивости оставшихся поверхностных агрегатов в адсорбционном слое.

Глава 4 Свойства пленок смеси фуллерена C_{60} с амфифильными полимерами и пленок микроагрегатов C_{60} на водной поверхности

4.1 Свойства смешанных пленок фуллерена C_{60} с поли-н-изопропилакриламидом (ПНИПАМ) и поливинилпирролидоном (ПВП)

Для пленок C_{60} , нанесенных на поверхность воды из различных объемов раствора толуола с концентрацией 0,5 мг/мл, зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу фуллерена A , типична для систем без поверхностных фазовых переходов (рисунок 57) [197].

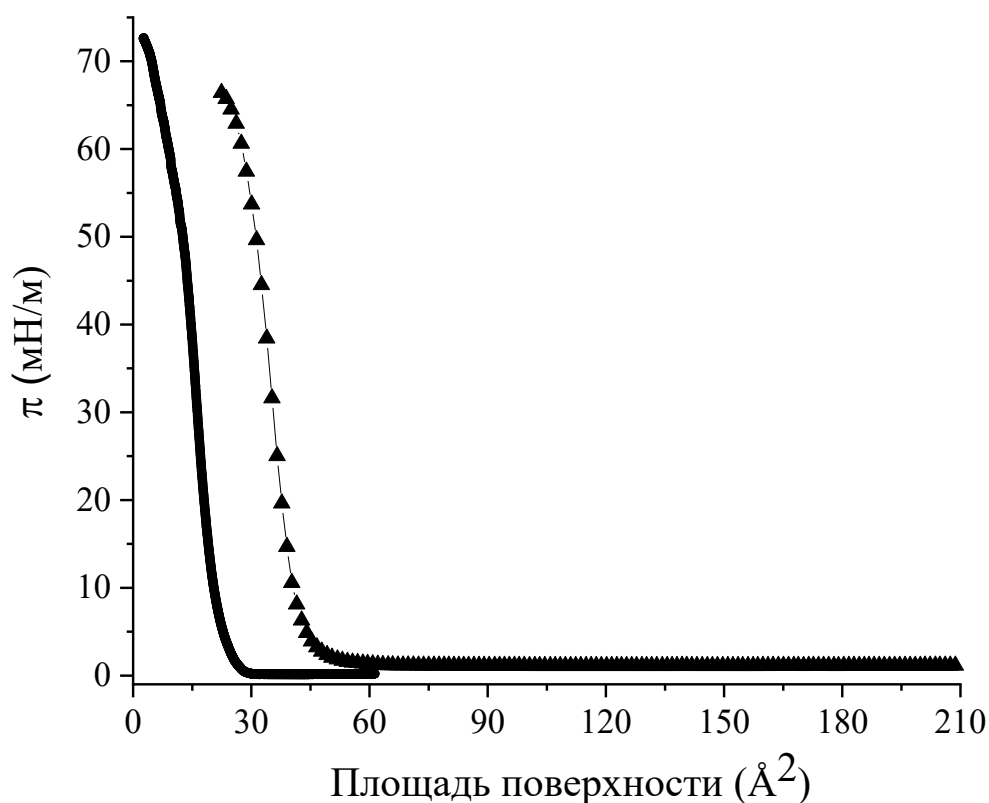


Рисунок 57. Изотермы поверхностного давления пленки чистого фуллерена, нанесенной из раствора в толуоле с концентрацией 0,5 мг/мл при объеме нанесения 100 (квадраты) и 200 мкл (треугольники).

Поверхностное давление монотонно возрастает при сжатии без каких-либо особенностей. Зависимости линейны в ограниченных диапазонах поверхностных давлений, но наклон изотерм постепенно уменьшается при увеличении поверхностного

давления. Для пленки C_{60} с объемом нанесения 100 мкл, линейная область соответствует поверхностному давлению примерно от 10 до 45 мН/м, а ее экстраполяция к нулевому поверхностному давлению дает площадь на молекулу 0,22 нм². Это значение намного меньше, чем 0,87 нм² для плотно упакованного монослоя C_{60} [198], т.е. фуллерен не образует на поверхности монослоя. Сжатые мультислой фуллерена характеризуются высокой когезией, и не растягиваются после резкого увеличения площади между барьерами в кювете Ленгмюра, что приводит к сильному гистерезису изотерм сжатия-растяжения.

Модуль динамической поверхностной упругости также является гладкой функцией площади, приходящейся на молекулу, или поверхностного давления, но с максимумом при поверхностных давлениях, близких к 25 мН/м (рисунок 58).

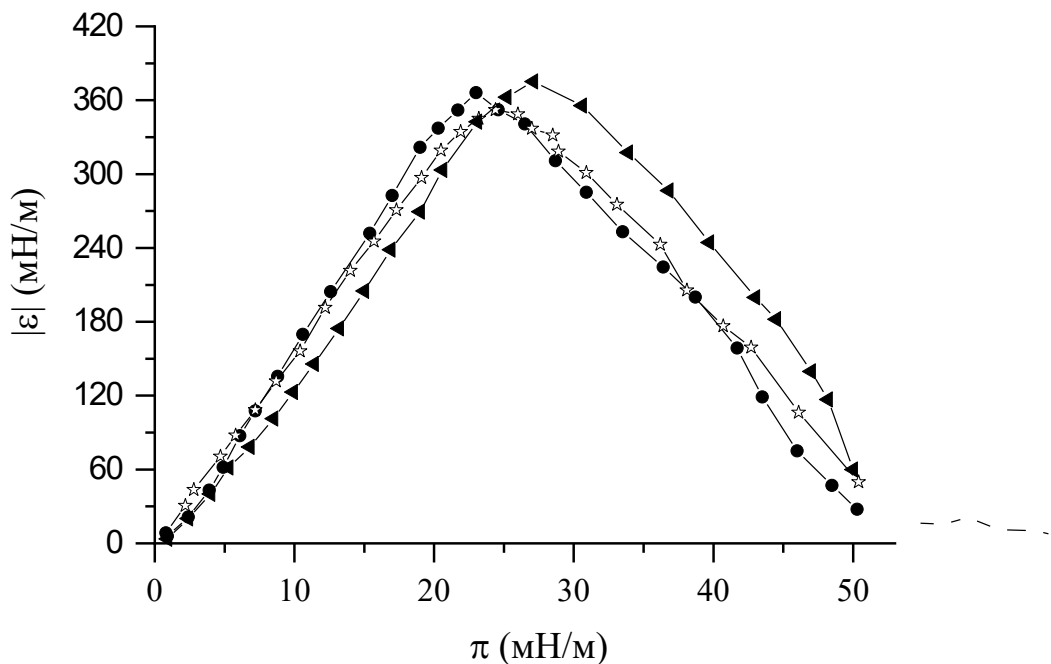


Рисунок 58. Зависимость модуля динамической поверхностной упругости от поверхностного давления для нанесенных пленок C_{60} . Кружки, треугольники и звездочки соответствуют разным экспериментам.

Максимальная поверхностная упругость (~ 370 мН/м) значительно выше типичных значений для нанесенных и адсорбционных пленок полимеров, но близка к результатам для монослоев твердых наночастиц [156,199]. Следует отметить, что воспроизводимость изотерм поверхностной упругости пленок C_{60} несколько хуже, чем

для других систем, что, по-видимому, связано с недостаточной воспроизводимостью размеров и формы агрегатов фуллерена в поверхностном слое. Немонотонная зависимость динамической поверхностной упругости от поверхностного давления является типичным признаком систем со структурной перестройкой в поверхностном слое [183,192,199,200]. Например, максимум упругости монослоев твердых наночастиц возникает в результате коллапса монослоя [199,201,202]. Пленка C_{60} не является монослоем; поэтому механизм её перестройки при увеличении поверхностного давления может отличаться от соответствующего механизма для монослоев как нерастворимых ПАВ, так и твердых наночастиц. Резкое снижение динамической поверхностной упругости при высоких поверхностных давлениях свидетельствует о том, что структура пленки становится менее устойчивой к механическим возмущениям в этой области (рисунок 58).

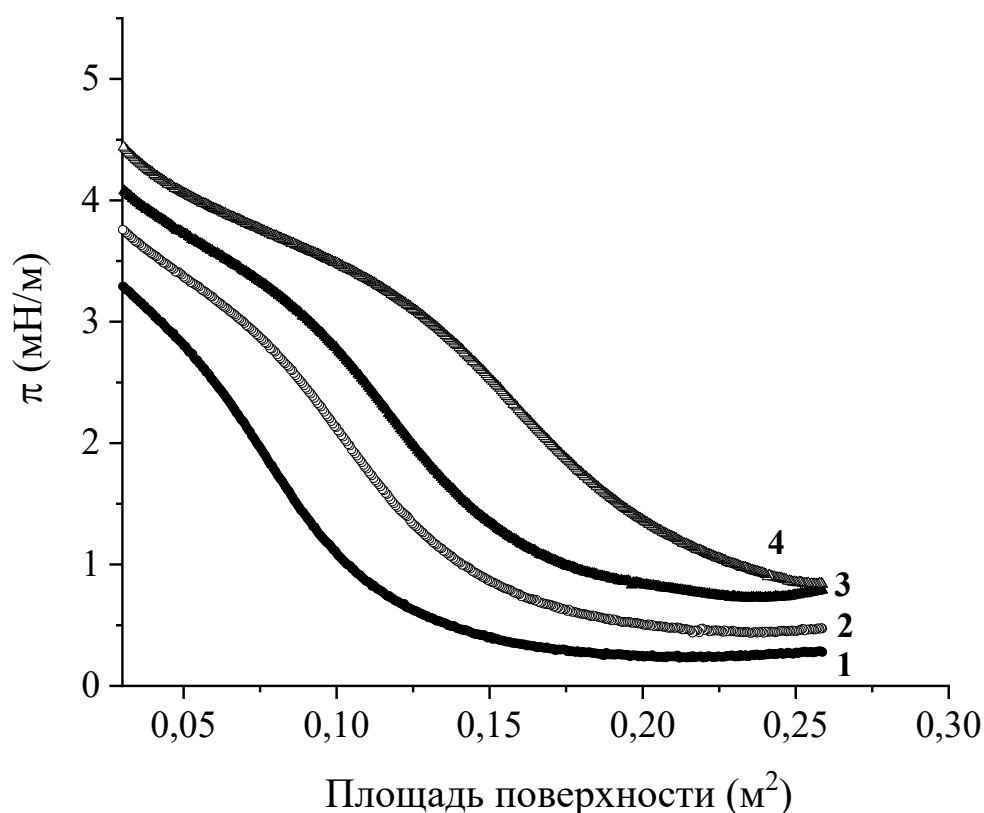


Рисунок 59. Изотермы поверхностного давления пленки ПВП с объемом нанесения 50 (1), 100 (2), 200 (3) и 300 (4) мкл из раствора в этаноле с концентрацией 0,5 мг/мл.

Свойства нанесенных пленок ПВП на поверхности воды совершенно иные. Сжатие пленки приводит к небольшому, но резкому увеличению поверхностного давления примерно до 3 мН/м и несколько более слабому увеличению при дальнейшем сжатии (рисунок 59). Соответствующая немонотонная зависимость динамической поверхностной упругости от поверхностного давления характерна для растворов линейных гибких полимеров. Модуль поверхностной упругости достигает локального максимума около 4,5 мН/м и приближается к низким значениям (~ 1 мН/м) при более высоких поверхностных давлениях (рисунок 60).

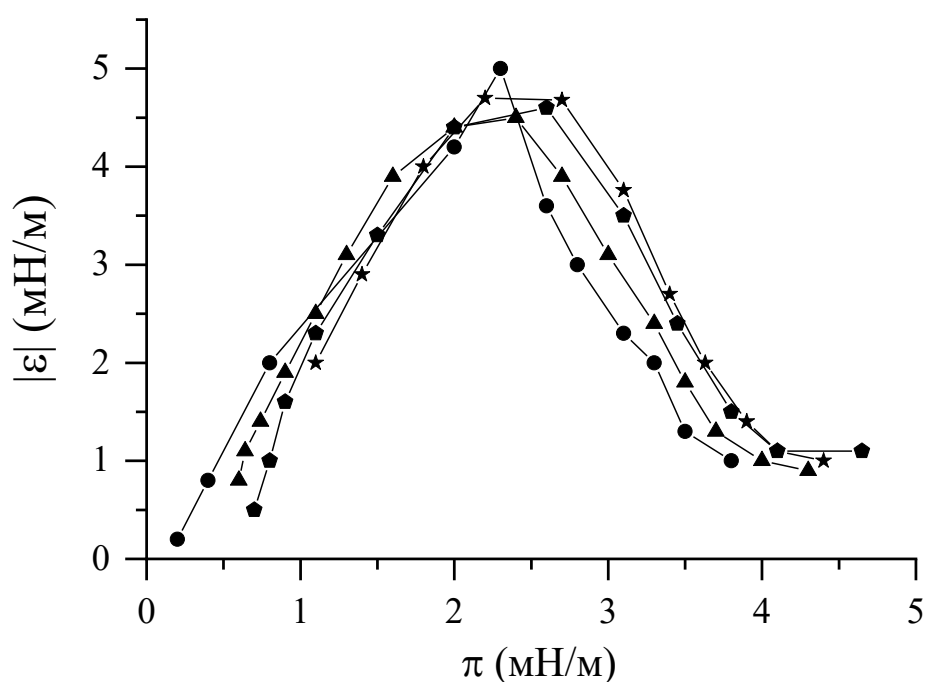


Рисунок 60. Зависимость модуля динамической поверхностной упругости от поверхностного давления для нанесенных пленок ПВП. Кружки, треугольники, пятиугольники и звездочки соответствуют разным экспериментам.

Максимум динамической поверхностной упругости пленок полимеров возникает в результате образования петель и хвостов макромолекул, образующих дальнюю область поверхностного слоя [183,192,203–205]. При низких поверхностных давлениях адсорбированные макромолекулы имеют почти плоскую конформацию в поверхностном слое, и поверхностная упругость увеличивается с увеличением поверхностной концентрации и поверхностного давления. Постепенно появляются петли и хвосты, поверхностные напряжения релаксируют за счет обмена сегментами между дальней и ближней областями поверхностного слоя, и поверхностная упругость

начинает снижаться. Последующее многократное сжатие пленки не приводит к заметным изменениям поверхностной упругости в результате последовательного вытеснения полимерных сегментов из ближней области поверхностного слоя. Если ПВП адсорбируется на границе раствор-воздух из раствора, динамическая поверхностная упругость как функция возраста поверхности или поверхностного давления достигает максимума примерно 4,5 мН/м и падает примерно до 1 мН/м при приближении к равновесию [204].

Качественно такая же зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу, как и для пленок ПВП наблюдается для нанесенных пленок ПНИПАМ на поверхности воды (рисунок 61).

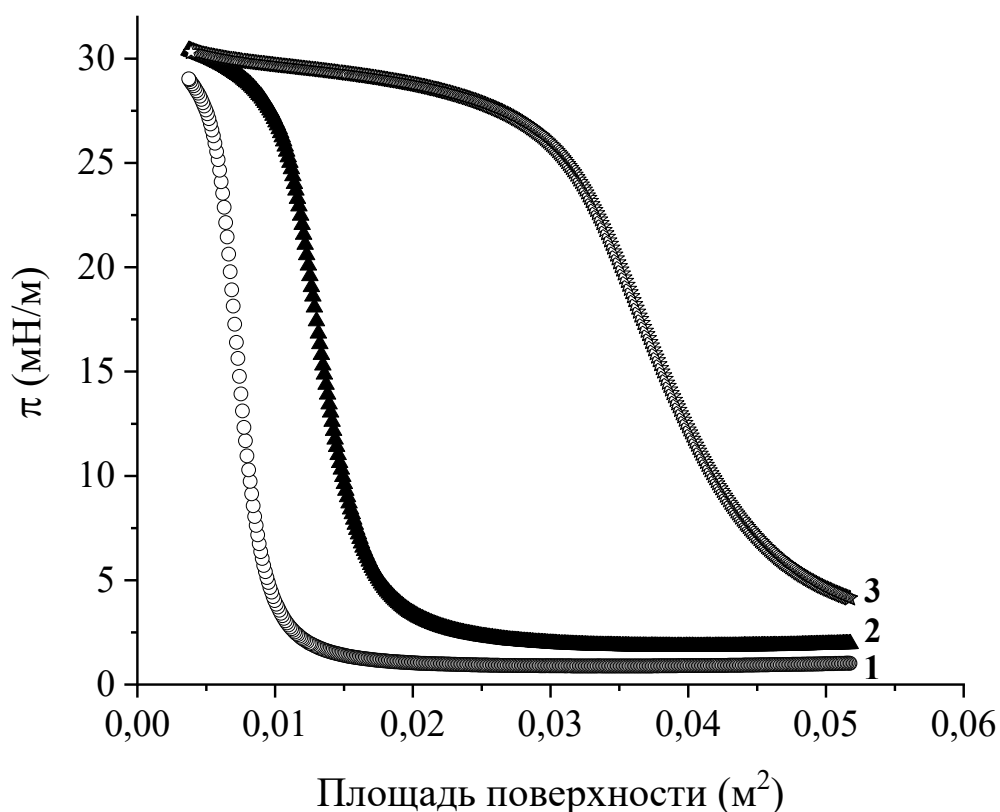


Рисунок 61. Изотермы поверхностного давления нанесенных пленок ПНИПАМ с объемом нанесения 50 (1), 100 (2), 300 (3) мкл раствора в этаноле с концентрацией 0,5 мг/мл.

При этом поверхностное давление возрастает до значительно более высоких значений, примерно 28 мН/м, и мало изменяется при дальнейшем сжатии. Зависимость

динамической поверхностной упругости пленок ПНИПАМ от поверхностного давления имеет значительно более высокий пик (~ 55 мН/м), чем у ПВП (рисунок 62). Динамическая поверхностная упругость при высоких поверхностных давлениях (> 30 мН/м) находится в диапазоне 1 – 3 мН/м. На кинетических зависимостях динамической поверхностной упругости растворов ПНИПАМ также возникает максимум (~ 55 мН/м), после чего эта величина приближается к 2 – 3 мН/м при больших временах жизни поверхности [192].

Отметим, что максимальное значение динамической поверхностной упругости пленок амфифильных полимеров зависит от количества гидрофобных групп, приходящихся на полимерный сегмент, что влияет на взаимодействие сегмент-вода и сегмент-сегмент в пленке.

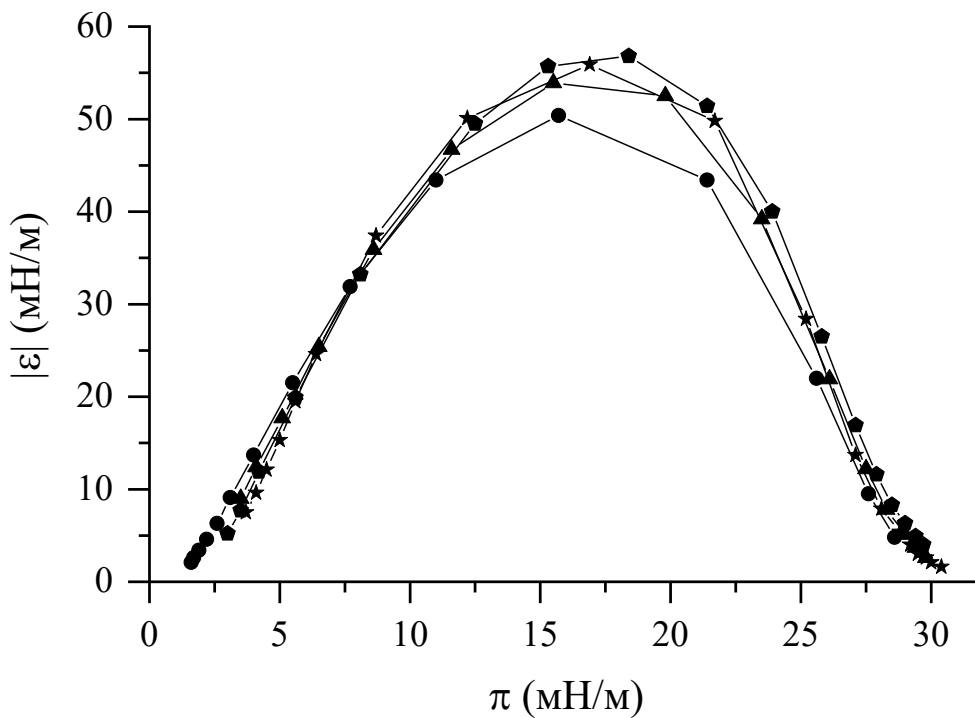


Рисунок 62. Зависимость модуля динамической поверхностной упругости от поверхностного давления для нанесенных пленок ПНИПАМ. Кружки, треугольники, пятиугольники и звездочки соответствуют разным экспериментам.

Изотермы поверхностного давления нанесенных смешанных пленок ПВП и фуллерена C_{60} имеют некоторые особенности, отсутствующие в соответствующих результатах для индивидуальных веществ (рисунок 63). Для смешанных нанесенных пленок ПВП/ C_{60} поверхностное давление возрастает от нуля до характерного значения 3

мН/м, после чего практически не меняется, а затем резко возрастает примерно до 70 мН/м, как и для слоев чистого фуллерена (рисунок 57). Протяженность области плато поверхностного давления зависит от молярного соотношения фуллерена и полимера в слое. Соответствующая зависимость дилатационной динамической поверхностной упругости от поверхностного давления близка к зависимости для нанесенных пленок фуллерена и имеет локальный максимум около 270 мН/м (Рисунок 64).

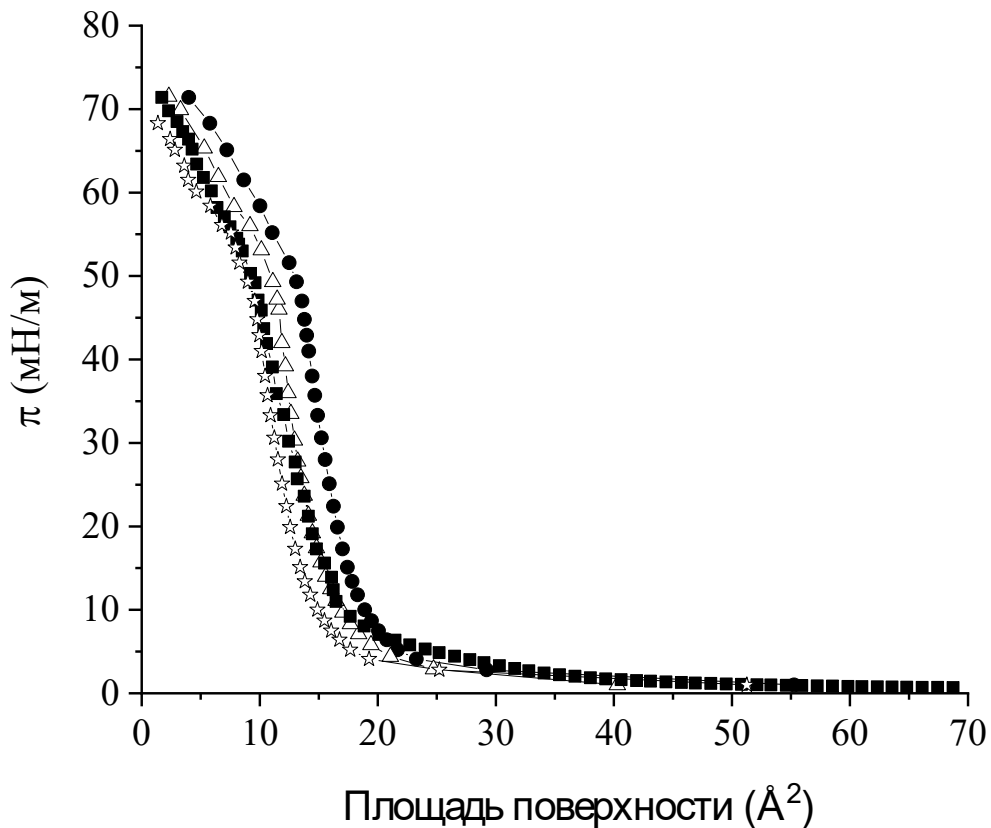


Рисунок 63. Зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу фуллерена для смешанных нанесенных пленок ПВП/ C_{60} при молярных соотношениях полимер:фуллерен 3,2 (кружки), 2,4 (треугольники), 1,6 (пятиугольники), 0,8 (звездочки).

В то же время имеется второй небольшой локальный максимум (менее 10 мН/м) при низких поверхностных давлениях (< 3 мН/м). Поэтому вся зависимость состоит из двух частей, соответствующих двум максимумам поверхностной упругости. Первая часть при поверхностных давлениях менее 4 мН/м близка к соответствующей зависимости для нанесенных пленок ПВП с небольшим локальным максимумом (рисунок 62). Вторая часть, за локальным минимумом при поверхностных давлениях

около 4 мН/м, практически совпадает с изотермой поверхностной упругости для пленок фуллерена C_{60} (рисунок 58). Таким образом, зависимость на Рисунок 64 не содержит указаний на взаимодействие двух компонентов в нанесенной пленке, и две части этой зависимости можно связать со свойствами ПВП и C_{60} по отдельности. Изотермы поверхностного давления (рисунок 63) также можно разделить на две части, соответствующие ПВП и C_{60} : первый рост поверхностного давления с последующей областью псевдоплато (первая часть) и сильный рост после области псевдоплато (вторая часть).

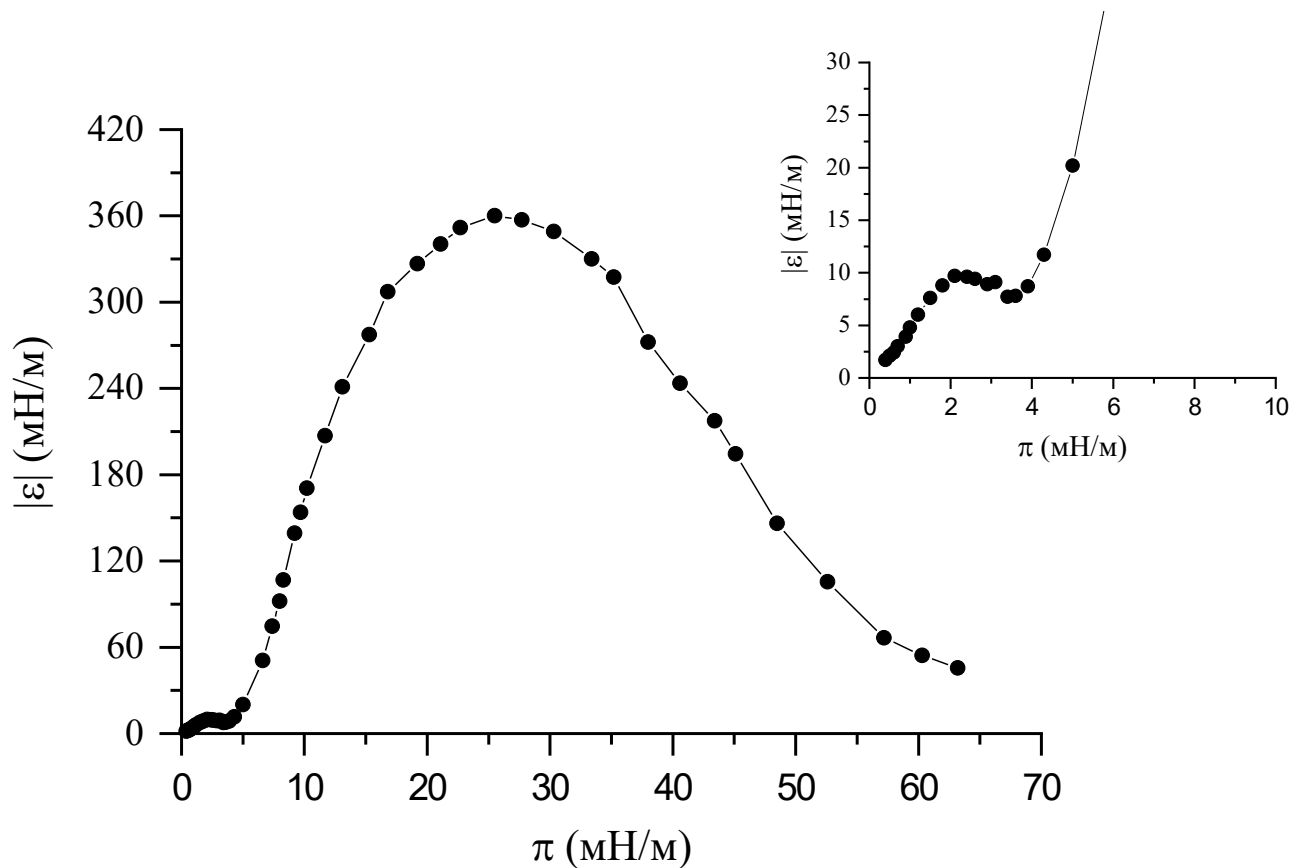


Рисунок 64. Зависимость модуля поверхностной упругости от поверхностного давления для смешанных слоев ПВП/ C_{60} . На водную поверхность наносили последовательно 100 мл раствора фуллерена в толуоле и 50 мл раствора ПВП в этаноле с концентрациями 0,5 и 0,25 мг/л соответственно.

Результаты для смешанных нанесенных пленок ПНИПАМ/ C_{60} близки к результатам для пленок ПВП/ C_{60} , но более высокие поверхностное давление и упругость пленок ПНИПАМ позволяют провести более детальное исследование. Изотерму поверхностного давления и зависимость динамической упругости от поверхностного давления для пленок ПНИПАМ/ C_{60} также можно разделить на две части. Начальный

рост поверхностного давления вместе с последующим псевдоплато составляет первую часть изотермы, а резкий рост до высоких значений – вторую ее часть (рисунок 65). Основное отличие от результатов для пленок ПВП/C₆₀ состоит в высоком поверхностном давлении псевдоплато (~ 28 мН/м), совпадающем с соответствующими результатами для слоев чистого ПНИПАМ (рисунок 62).

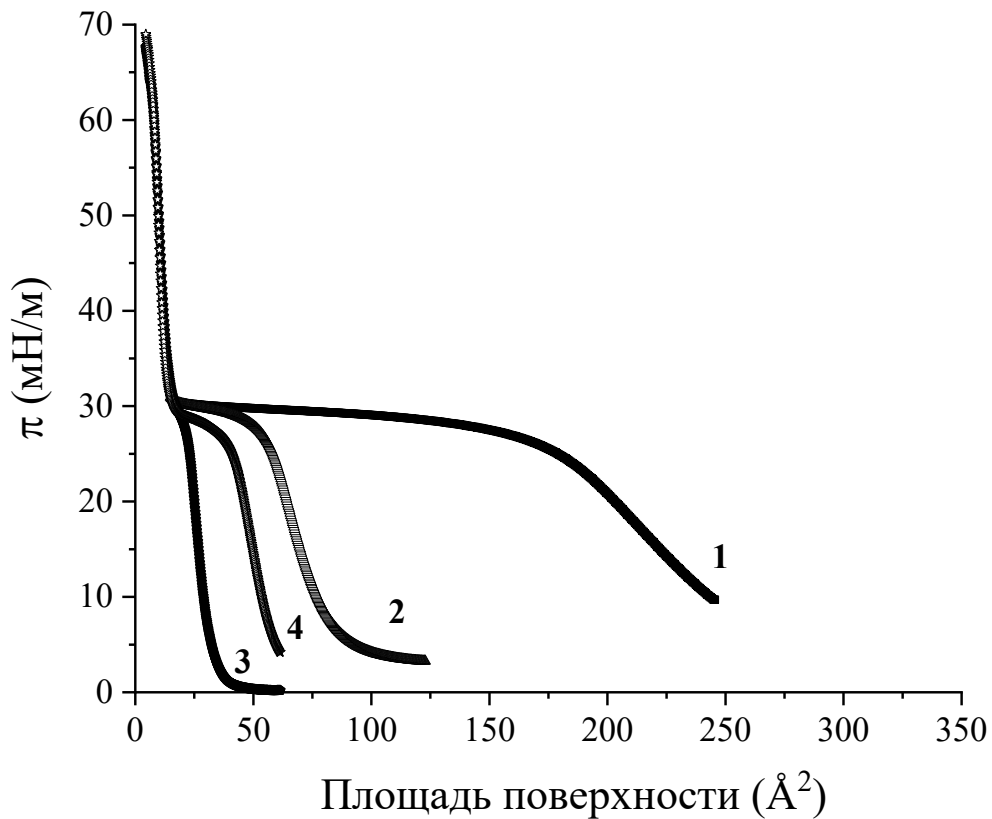


Рисунок 65. Зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу фуллерена, для смешанных нанесенных пленок ПНИПАМ/C₆₀ с мольным соотношением полимер:фуллерен 12,8 (1), 6,4 (2), 1,6 (4), 0,8 (3).

Зависимость динамической упругости от поверхностного давления нанесенных пленок ПНИПАМ/C₆₀ состоит из тех же двух областей, соответствующих первому и второму пикам, которые разделены локальным минимумом (рисунок 66). Первое максимальное значение меньше второго, но в отличие от слоев ПВП/C₆₀ разница невелика. Если отношение молярных концентраций ПНИПАМ и фуллерена выше примерно 3, то первая часть изотермы практически совпадает с соответствующими результатами для пленок чистого ПНИПАМ. Максимальное значение составляет

примерно 55 мН/м, а значение последующего локального минимума примерно 3 мН/м. После минимума динамическая упругость резко возрастает до второго максимума.

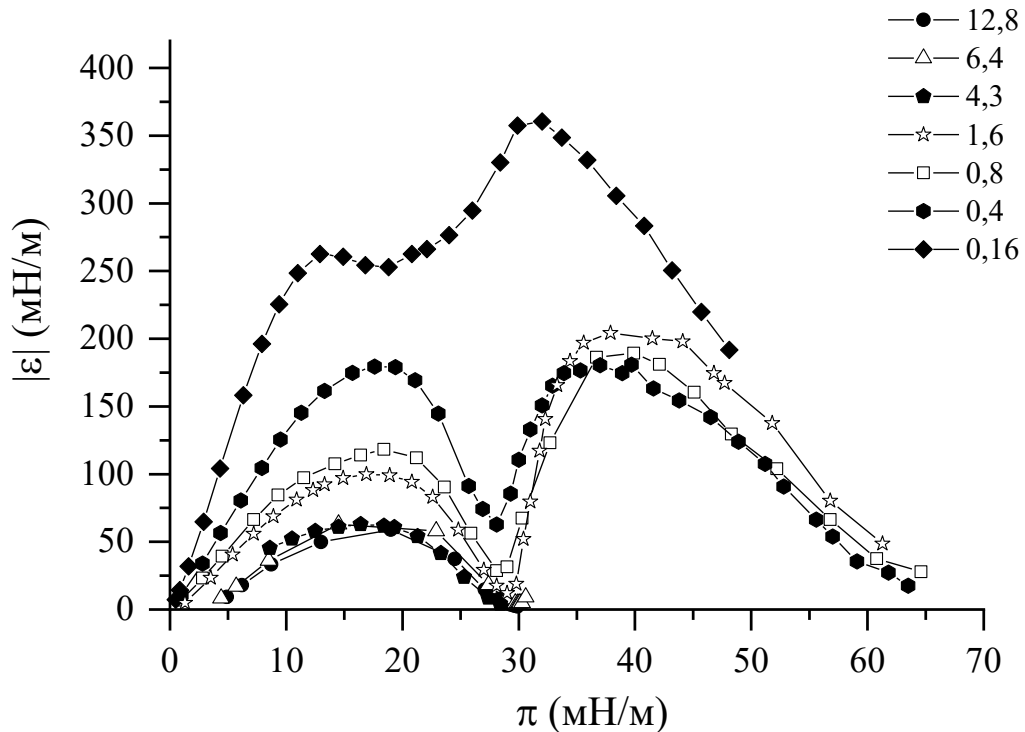


Рисунок 66. Зависимость модуля поверхностной упругости от поверхностного давления для смешанных нанесенных пленок ПНИПАМ/ C_{60} при мольных соотношениях полимер:фуллерен 12,8 (кружки), 6,4 (треугольники), 4,3 (пятиугольники), 1,6 (звездочки), 0,8 (квадраты), 0,4 (пятиугольники), 0,16 (ромбы).

Это максимальное значение меньше, чем для пленок чистого C_{60} (рисунок 58), и соответствует более высокому поверхностному давлению, чем максимум упругости для C_{60} . Полученные результаты показывают, что фуллерен слабо влияет на первую часть зависимости, определяемую в основном полимером. При приближении к минимуму упругости вся пленка сильно сжимается, и полимер, по-видимому, выдавливается из поверхностного слоя. При этом поверхностное давление выше значения, соответствующего максимуму упругости пленки чистого фуллерена, и наблюдается резкий переход от первой ветви кривой ко второй ветви, соответствующей сильно сжатой пленки фуллерена за пределами области максимума упругости пленки чистого C_{60} . Динамическая поверхностная упругость после этого перехода начинает уменьшаться и не достигает максимального значения для пленки чистого фуллерена. В то же время ПНИПАМ, по-видимому, все же влияет на свойства пленки в этой области,

и поверхностная упругость снижается более плавно, чем для пленки чистого C_{60} (Рисунок 66). Увеличение мольного отношения C_{60} /ПНИПАМ приводит к постепенному увеличению динамической поверхностной упругости первого максимума и минимума. Если это отношение превышает примерно 10, то невозможно различить две части зависимости, и найденные зависимости оказываются близкими к результатам для пленок чистого C_{60} .

Переход от первой ко второй части зависимости поверхностной упругости от поверхностного давления сопровождается увеличением вклада высших гармоник в колебания поверхностного натяжения. Для первой ветви этот вклад не превышает примерно 5 %.

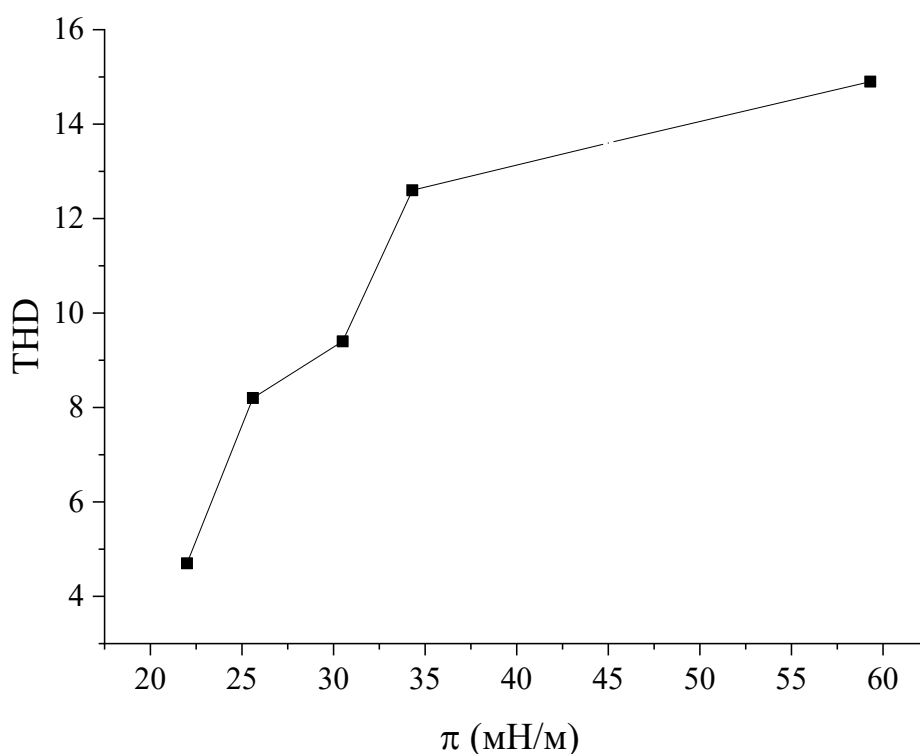


Рисунок 67. Зависимость полного вклада высших гармоник в колебания поверхностного натяжения для смешанных нанесенных пленок ПНИПАМ/ C_{60} при мольном соотношении полимер:фуллерен 3,2.

В переходной области между двумя частями зависимости вклад высших гармоник значительно увеличивается (рисунок 67). Во второй части этой зависимости вклад высших гармоник достигает примерно 15 %, что свидетельствует о неоднородности

нанесенной пленки и обменных процессах между локальными элементами поверхностной структуры с характерными временами, сравнимыми с периодом колебаний [200].

Эллипсометрические результаты указывают на макроскопическую неоднородность нанесенных пленок фуллерена даже при низких поверхностных давлениях. Оба эллипсометрических угла Δ и Ψ изменяются со временем случайным образом. Это может происходить, если характерный размер макроскопических поверхностных агрегатов (фуллереновых островков) сравним с поперечным сечением лазерного луча в эллипсометре (~ 1 мм) и агрегаты хаотично движутся вдоль границы раздела.

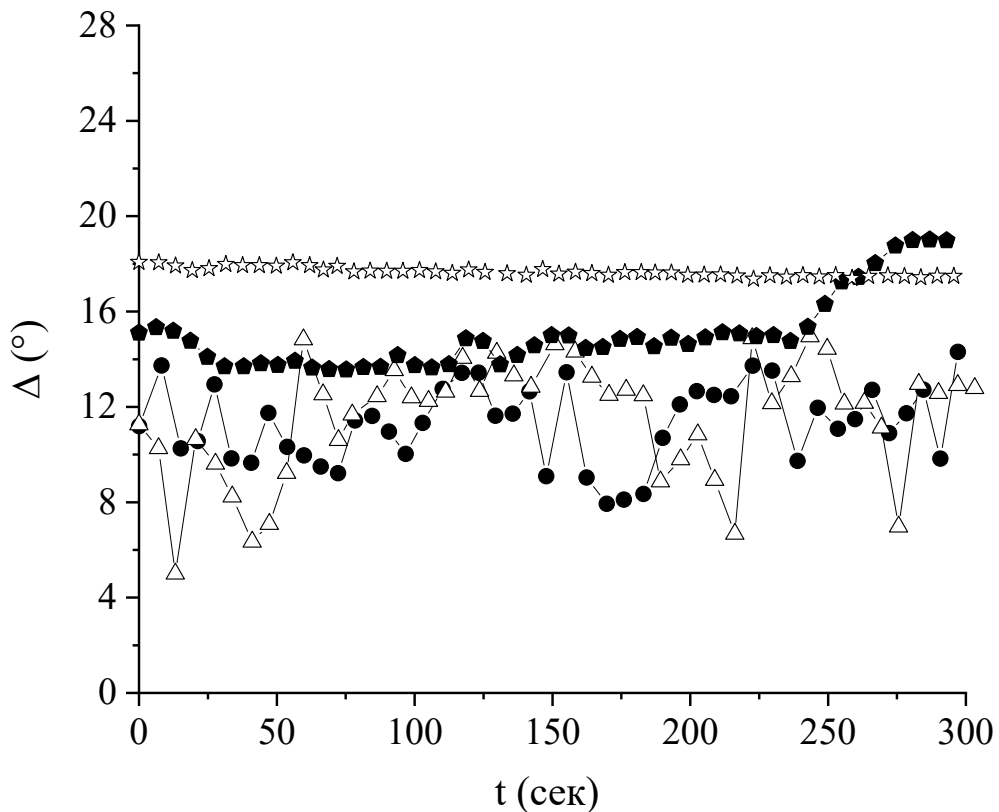


Рисунок 68. Зависимость эллипсометрического угла Δ от возраста поверхности t для нанесенных пленок фуллерена C_{60} при различных поверхностных давлениях: кружки – 0,5 мН/м, треугольники – 1 мН/м, пятиугольники – 6,6 мН/м, звездочки – 63,1 мН/м.

На зависимости эллипсометрического угла Δ (рисунок 68) видно, что амплитуда колебаний угла Δ увеличивается в начале сжатия. Если поверхностное давление

превышает примерно 3 мН/м, флуктуации становятся более плавными, а среднее по времени значение Δ увеличивается. Это свидетельствует о замедлении движения поверхностных агрегатов и увеличении средней толщины нанесенной пленки при сжатии. Флуктуации прекращаются при поверхностных давлениях выше 50 мН/м, что указывает на то, что слой становится неподвижным. Близкое поведение смешанных нанесенных пленок фуллерена C_{60} и амфифильных полимеров указывает на то, что полимеры не оказывают заметного влияния на размер и подвижность микроскопических поверхностных агрегатов (рисунок 69).

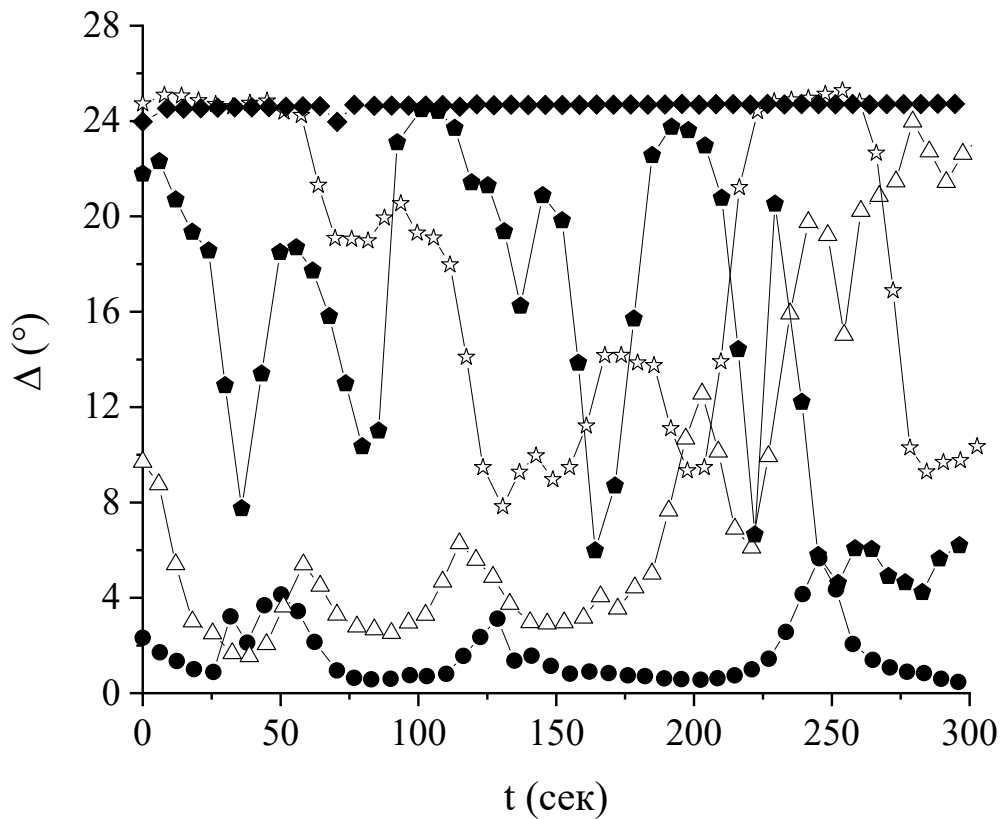


Рисунок 69. Зависимость эллипсометрического угла Δ от возраста поверхности для смешанных нанесенных пленок ПВП/ C_{60} при различной площади на одну молекулу фуллерена: кружки – 1,1 мН/м, треугольники – 2,5 мН/м, пятиугольники – 4,9 мН/м, звездочки – 52,8 мН/м, ромбы – 65,5 мН/м.

Следует отметить, что эллипсометрические углы в основном определяются поверхностной концентрацией фуллерена, а вклад полимеров в углы гораздо меньше, чем фуллерена из-за значительной разницы их показателей преломления [206]. Постоянство эллипсометрических углов во времени не означает, что слой становится

однородным. Измерения эллипсометрических углов в разных частях нанесенной пленки в кювете Ленгмюра могут привести к разным значениям и даже разным кинетическим зависимостям Δ (рисунок 70).

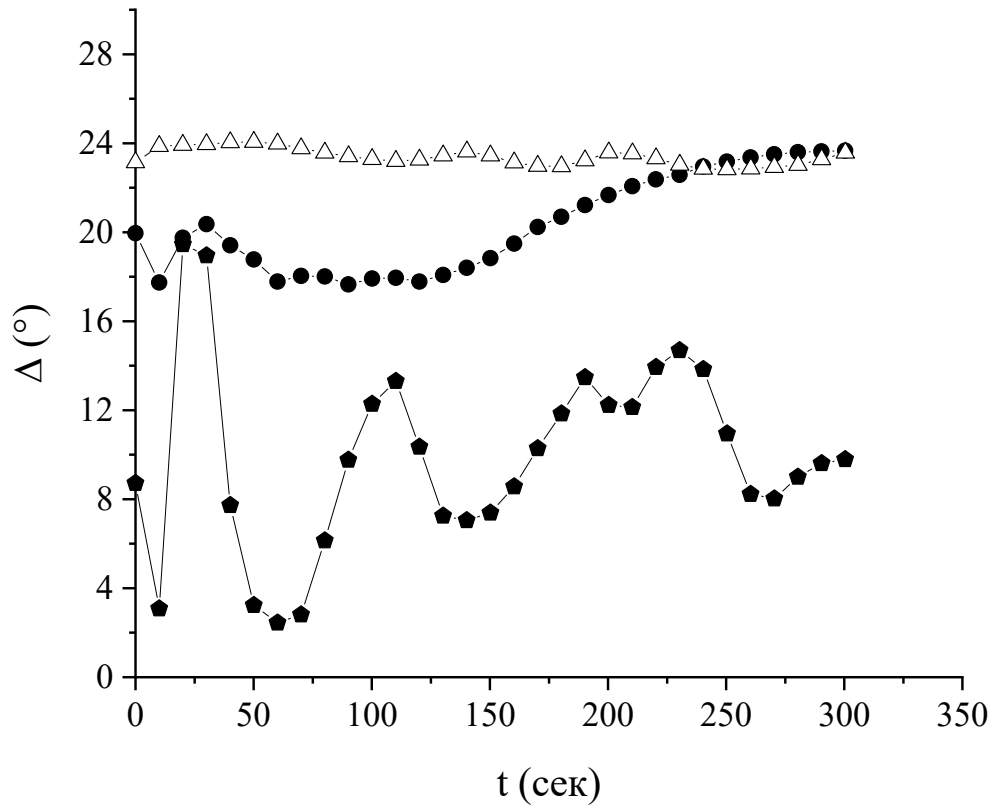


Рисунок 70. Зависимость эллипсометрического угла Δ от возраста поверхности для смешанных нанесенных пленок ПНИПАМ/ C_{60} в ванне Ленгмюра при поверхностном давлении 0,6 мН/м и мольном соотношении ПНИПАМ: C_{60} - 0,16 в разных областях пленки.

Микроскопия под углом Брюстера позволяет увидеть макроскопические поверхностные агрегаты фуллерена C_{60} при относительно низких поверхностных концентрациях (рисунок 71), которые непрерывно перемещаются вдоль границы раздела. Яркость агрегатов меняется вдоль их поверхности, что свидетельствует об изменении толщины нанесенной пленки. Увеличение поверхностной концентрации фуллерена при сжатии приводит к уменьшению незаполненной поверхности между ними, и при площади поверхности примерно $0,3 \text{ нм}^2$ на молекулу видны лишь небольшие отверстия в почти сплошном слое (рисунок 71).

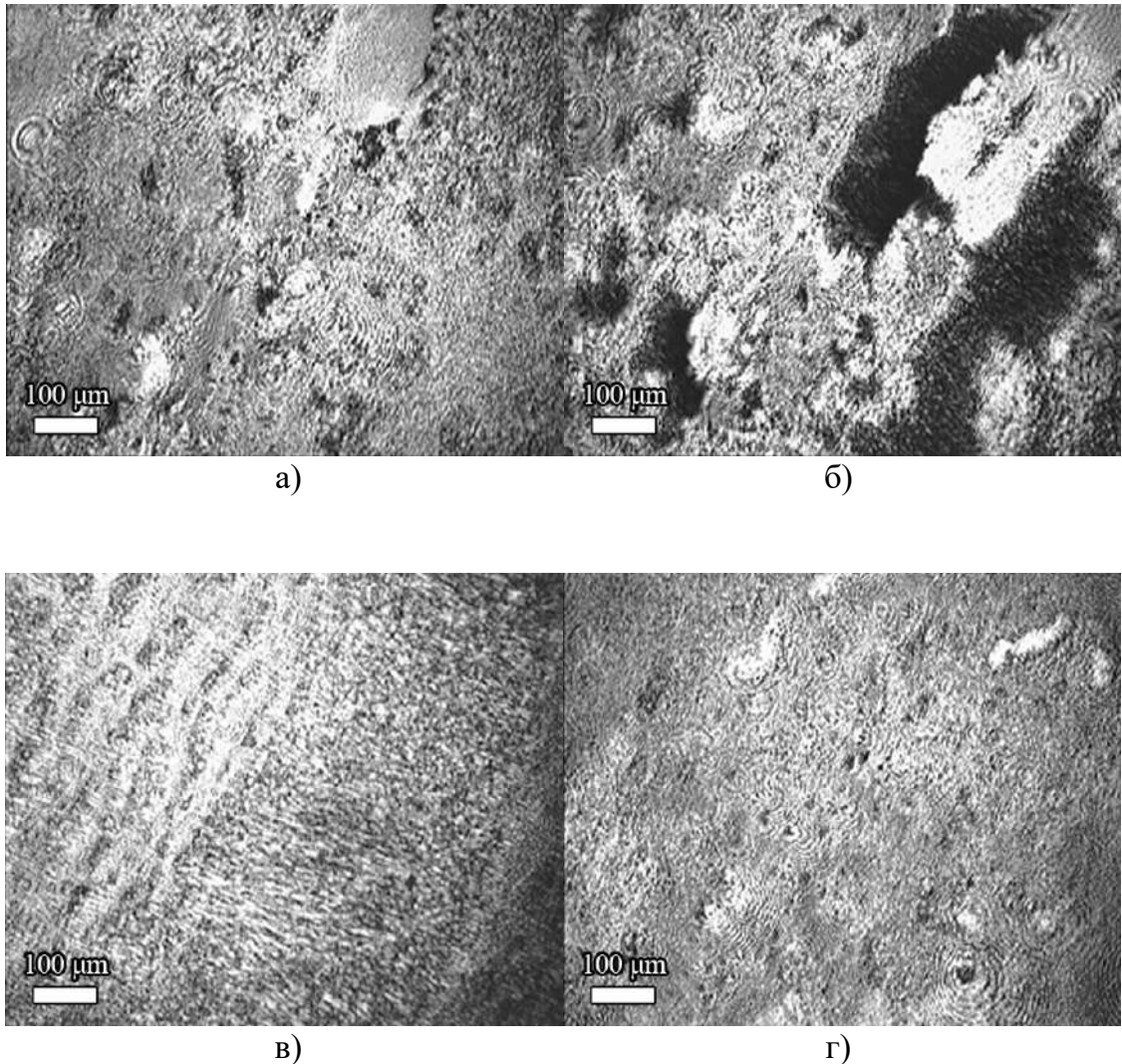


Рисунок 71. Изображения, полученные с помощью микроскопа при угле Брюстера, для нанесенной пленки фуллерена C_{60} при значениях площади на одну молекулу фуллерена $0,68$ (а), $0,3$ (б), $0,19$ (в) и $0,12 \text{ нм}^2$ (г).

Движение агрегатов останавливается при площади, приходящейся на одну молекулу, примерно $0,3 \text{ нм}^2$, но это не вызывает заметных изменений изображений, полученных микроскопией при угле Брюстера (рисунок 71), и поверхность остается сильно неоднородной. При площади на молекулу менее примерно $0,15 \text{ нм}^2$ в слое можно увидеть полосатые узоры, которые предположительно вызваны коллапсом слоя.

Аналогичное поведение наблюдается для смешанных нанесенных пленок C_{60} с амфифильными полимерами (рисунок 72). Единственное заметное отличие в этом случае состоит в том, что прекращение движения агрегатов вдоль поверхности происходит при больших площадях, приходящихся на одну молекулу фуллерена, за счет вклада полимера в поверхностное давление.

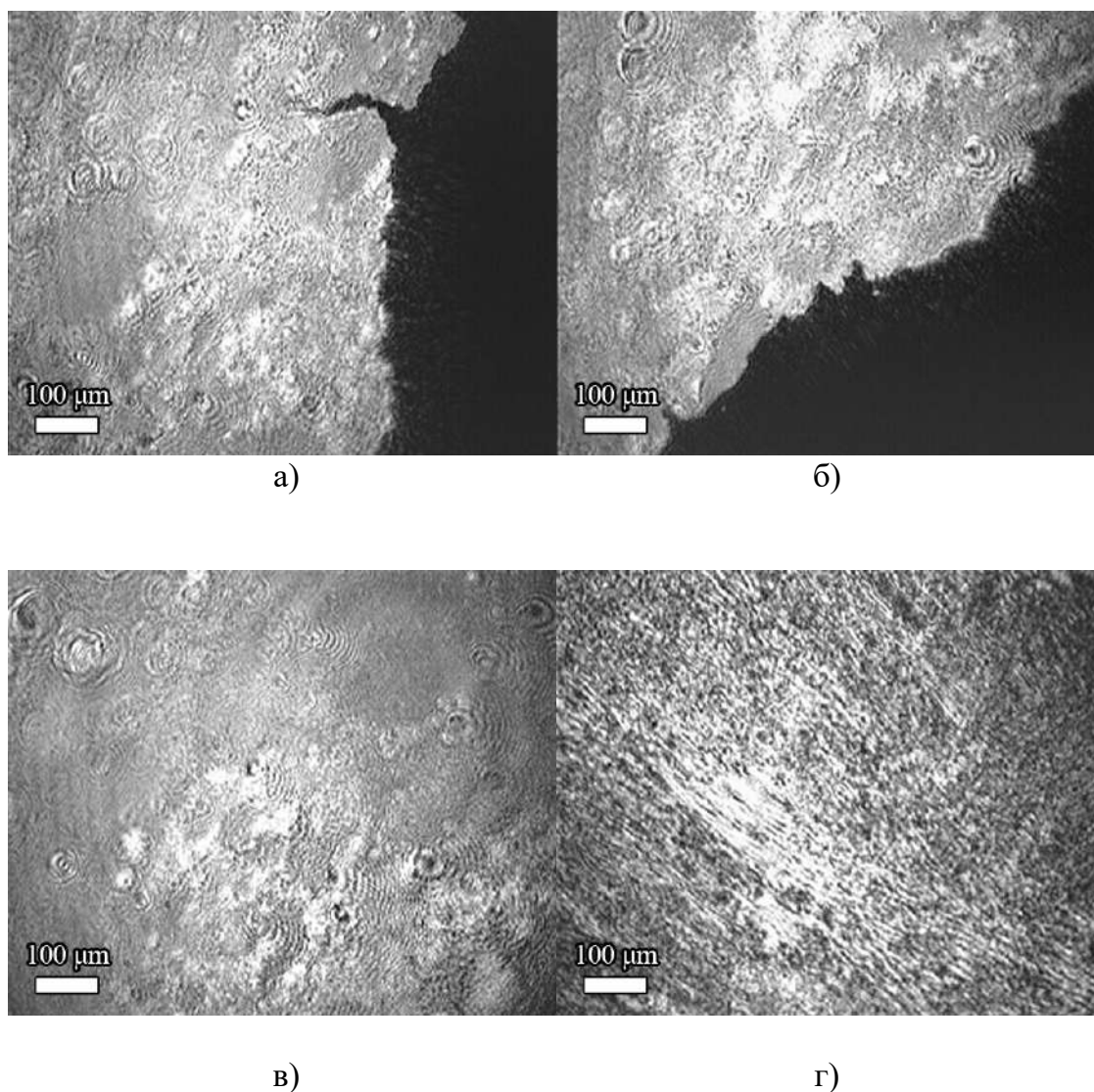


Рисунок 72. Изображения, полученные с помощью микроскопа при угле Брюстера, для смешанной нанесенной пленки ПНИПАМ/ C_{60} со значениями площади на одну молекулу фуллерена, 0,91 (а), 0,61 (б), 0,19 (в) и 0,15 (г) nm^2 и при молярном отношении ПНИПАМ: C_{60} , равном 3,2.

Неоднородность макроскопических поверхностных агрегатов можно увидеть и при малом увеличении с помощью стандартной оптической микроскопии (рисунок 73). Яркость поверхностей островков изменяется в зависимости от их толщины. Края

островков не гладкие, что указывает на то, что они образованы твердоподобной поверхностной фазой. Сжатие поверхности приводит к уменьшению площади, не покрытой слоем фуллерена, и пустая поверхность практически исчезает при площади примерно $0,3 \text{ нм}^2$ на молекулу фуллерена.

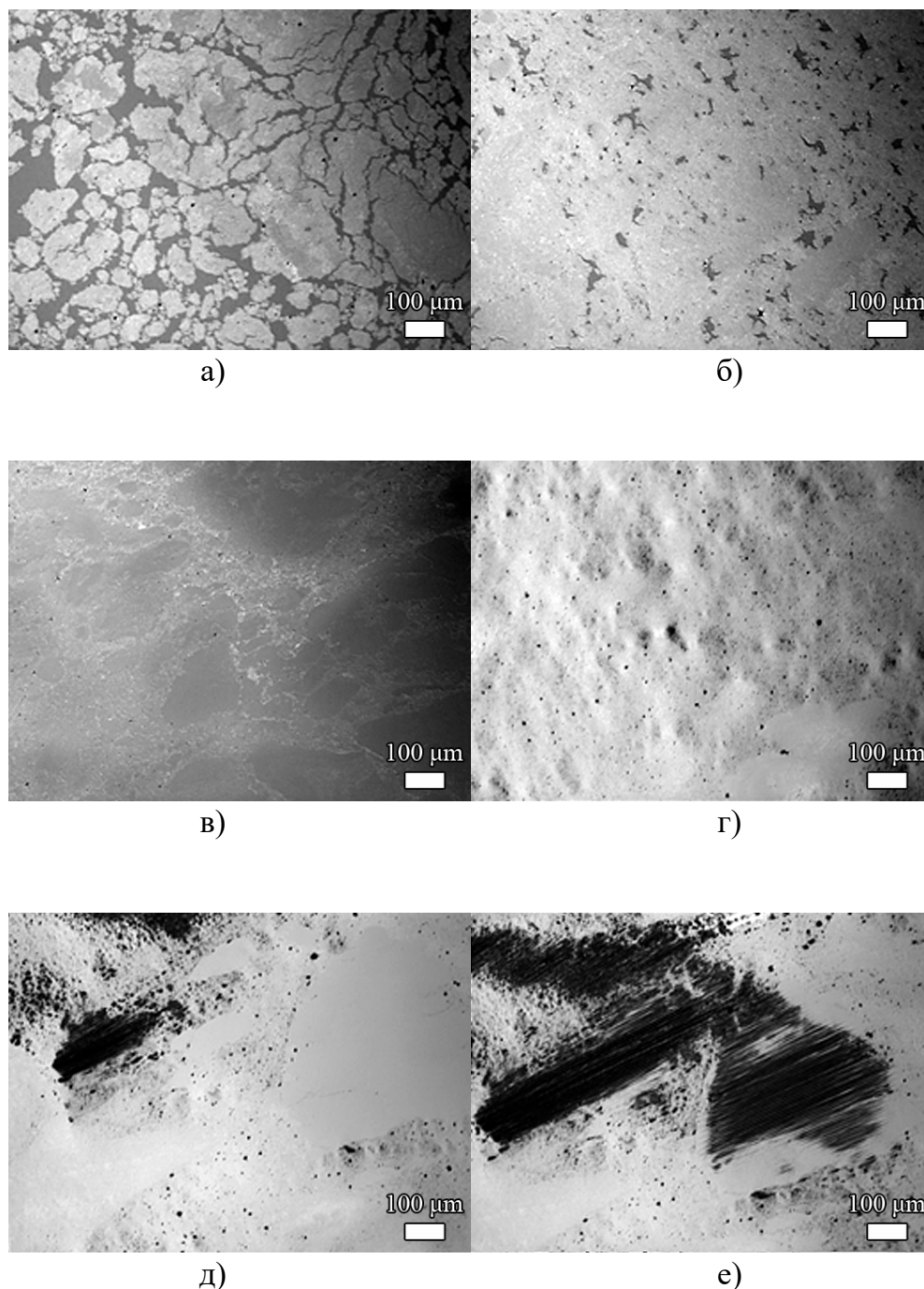


Рисунок 73. Микрофотографии нанесенной пленки фуллерена C_{60} со значениями площади на одну молекулу фуллерена $0,68$ (а), $0,46$ (б), $0,3$ (в), $0,19$ (г), $0,16$ (д) и $0,12 \text{ нм}^2$ (е).

При более сильном сжатии относительно светлые области чередуются с более темными, что указывает на начало коллапса слоя (рисунок 73г). Если площадь на молекулу меньше примерно $0,2 \text{ нм}^2$, на микрофотографиях можно увидеть почти черные пятна (рисунок 73е, рисунок 73д). При большем увеличении видно, что эти пятна состоят из почти параллельных темных линий (рисунок 74). Линии представляют складки в пленке фуллерена.

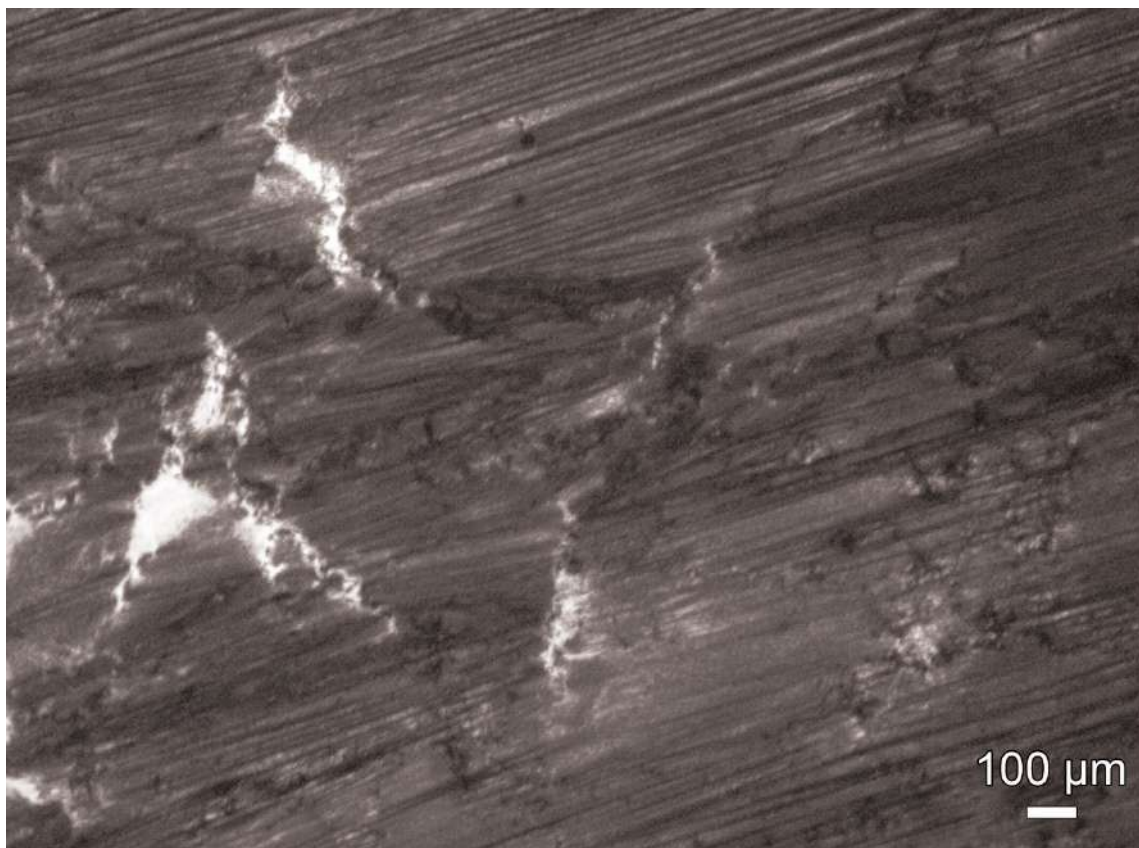


Рисунок 74. Микрофотография слоя фуллерена C_{60} при площади поверхности, приходящейся на молекулу фуллерена $0,15 \text{ нм}^2$.

Расстояние между линиями (длина волны) варьируется в пределах $2 - 20 \text{ мкм}$ и зависит от положения черного пятна в слое. Пятна распределены в слое неоднородно в начале его разрушения и соответствуют локальным областям относительно высоких поверхностных напряжений. Первоначально они возникают рядом с движущимися барьерами и появляются в других частях слоя только после его разрушения. Их площадь уменьшается. Если сжатие прекращается, то их площадь уменьшается из-за постепенной релаксации локальных поверхностных напряжений и (рисунок 75). Увеличение поверхностного давления до 70 мН/м увеличивает количество и площадь черных пятен, и они становятся видимыми невооруженным глазом. Таким образом, коллапс пленки

C_{60} , в отличие от коллапса слоя нерастворимых ПАВ, происходит в широком диапазоне поверхностных давлений примерно от 30 до 70 мН/м.

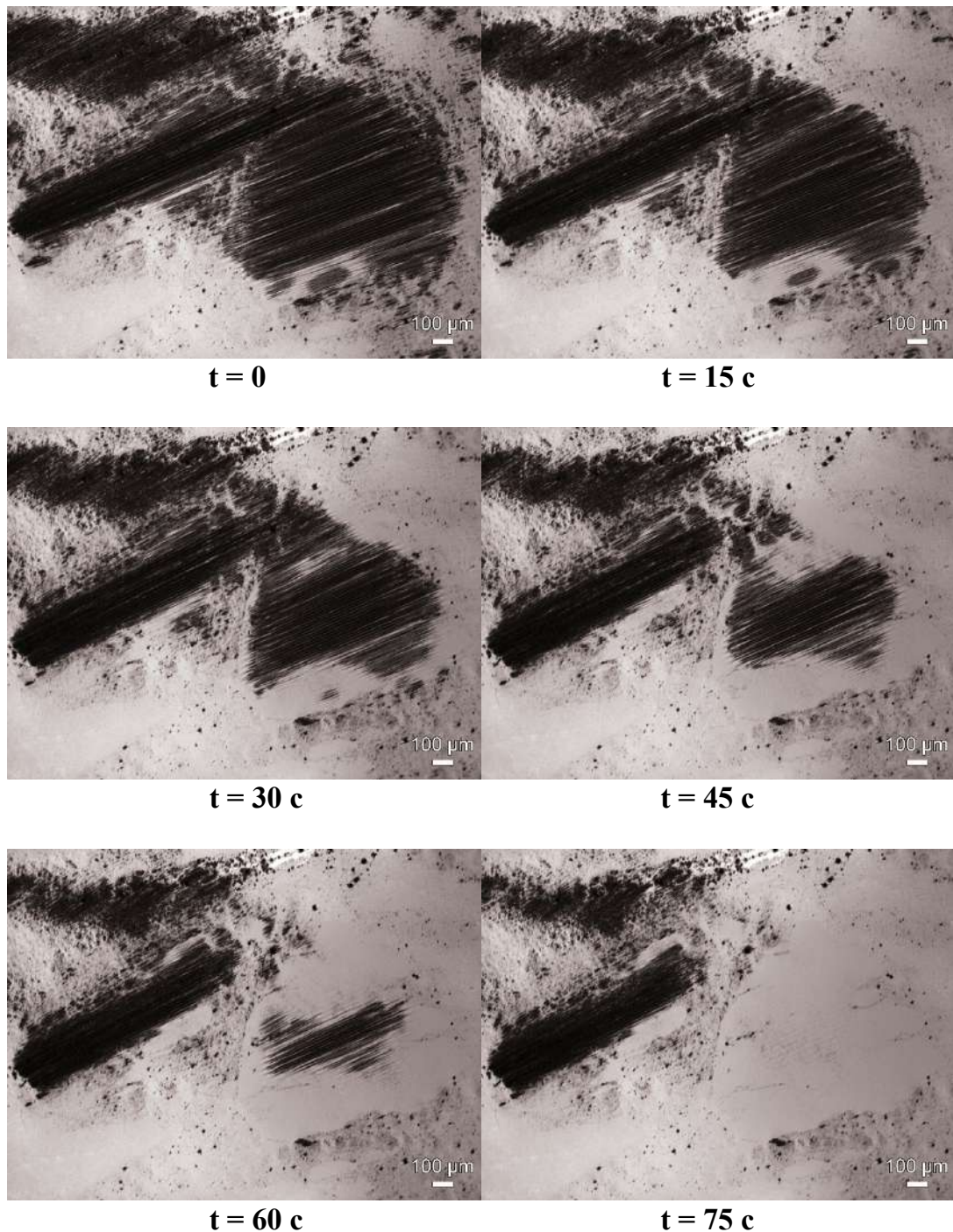
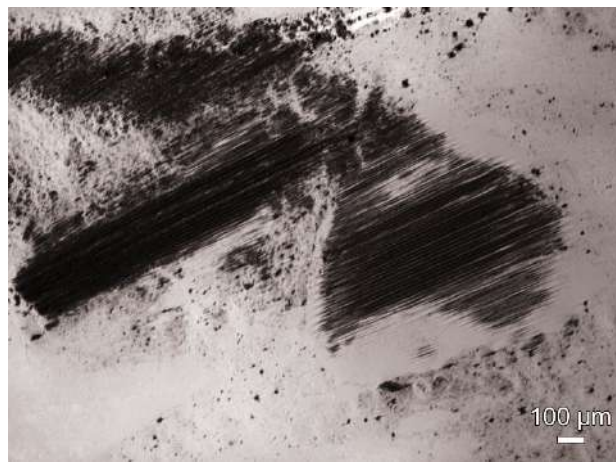


Рисунок 75. Изменение во времени черного пятна в нанесенной пленке фуллерена при площади поверхности, приходящейся на молекулу фуллерена $0,19 \text{ нм}^2$, после прекращения сжатия поверхности.

Дальнейшее резкое растяжение пленки фуллерена приводит к образованию многочисленных трещин в слое с последующей сегментацией (рисунок 76). Основные

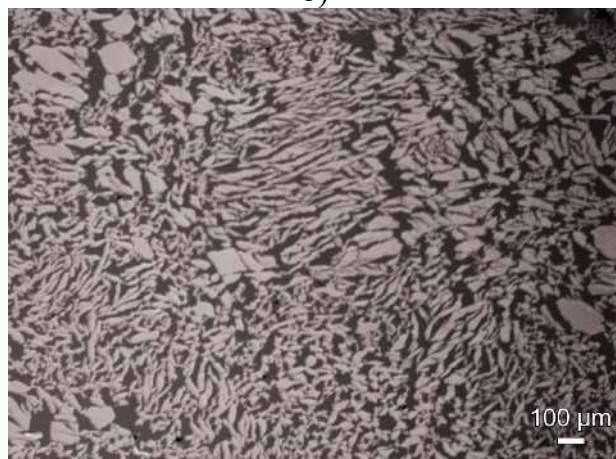
особенности коллапса смешанных пленок фуллерена C_{60} и амфифильных полимеров заметно не отличаются от результатов для пленок C_{60} (рисунок 77).



а)



б)



в)

Рисунок 76. Микрофотографии нанесенной пленки фуллерена C_{60} в процессе растяжения при площади на молекулу 0,15 (а), 0,19 (б) и 0,3 nm^2 (в).

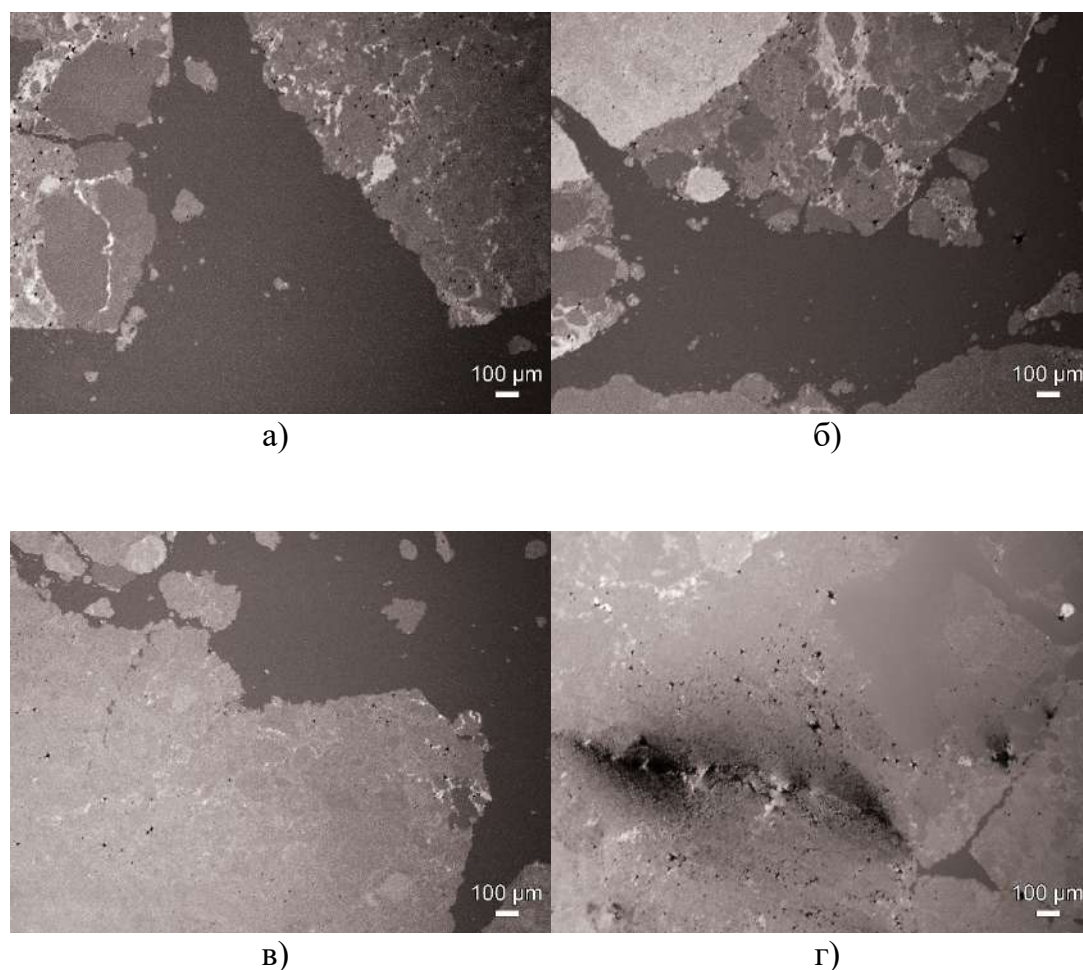


Рисунок 77. Микрофотографии смешанных нанесенных пленок ПНИПАМ/ C_{60} со значениями площади на одну молекулу фуллерена 0,91 (а), 0,61 (б), 0,27 (в) и 0,15 (г) нм^2 и при мольном соотношении ПНИПАМ: C_{60} , равном 3,2.

Применение АСМ для нанесенных пленок C_{60} , перенесенных с поверхности воды на слюдяную пластину, показывает, что они сильно неоднородны на микроуровне. При низких поверхностных концентрациях они в основном представляют смесь моно-, би- и трислоев (рисунок 78). При увеличении поверхностного давления, помимо этих относительно тонких пленок, также можно увидеть области более крупных поверхностных агрегатов. При этом большую часть площади занимают агрегаты с размерами примерно 40-60 нм в диаметре и примерно 20-40 нм в Z – направлении. Более крупные агрегаты с размерами 100-200 нм в диаметре и 50-120 нм Z – направлении занимают лишь небольшую часть АСМ-изображения. Следует отметить, что такие большие агрегаты не наблюдались для пленок чистого полимера, но типичны для слоев пленок с фуллереном [35]. Увеличение поверхностной концентрации при сжатии приводит к увеличению площади, занимаемой крупными агрегатами на АСМ-

изображениях, и при поверхностных давлениях выше примерно 50 мН/м крупные агрегаты предположительно занимают почти всю площадь в кювете Ленгмюра между барьерами. При этом незаполненная поверхность между агрегатами уменьшается, а общая плотность слоя увеличивается (рисунок 78).

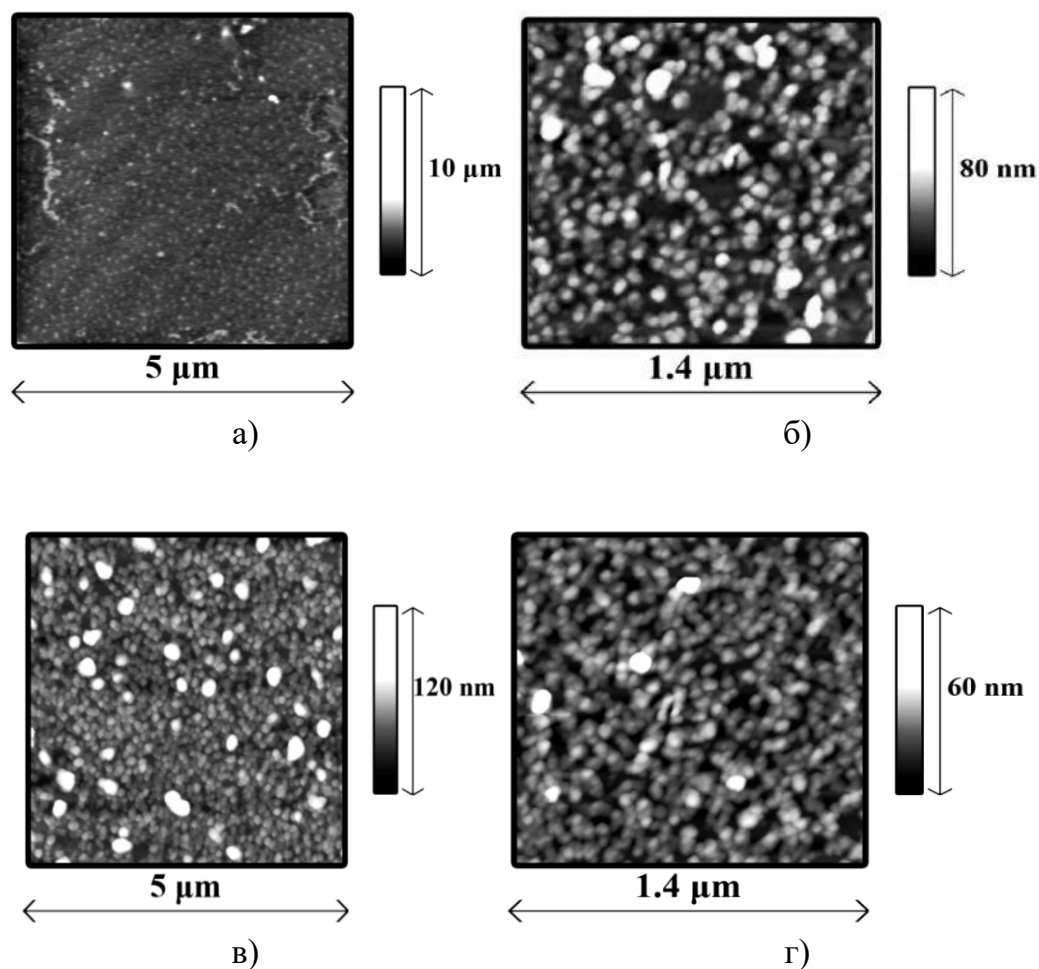


Рисунок 78. АСМ-изображения нанесенной пленки фуллерена C₆₀ при поверхностном давлении 5 (а), 30 (б), 45 (в) и 60 (г) мН/м.

Добавление в пленку амфифильных полимеров не приводит к существенному изменению его микроморфологии, а АСМ-изображения смешанных пленок близки к изображениям для чистой пленки C₆₀ с увеличением количества крупных поверхностных агрегатов при высоких поверхностных концентрациях (рисунок 79). Смешанные пленки C₆₀/полимер немного более гладкие, а свободной поверхности между микроагрегатами в среднем немного меньше. Можно предположить, что полимеры вносят вклад в формирование оболочки поверхностных микроагрегатов.

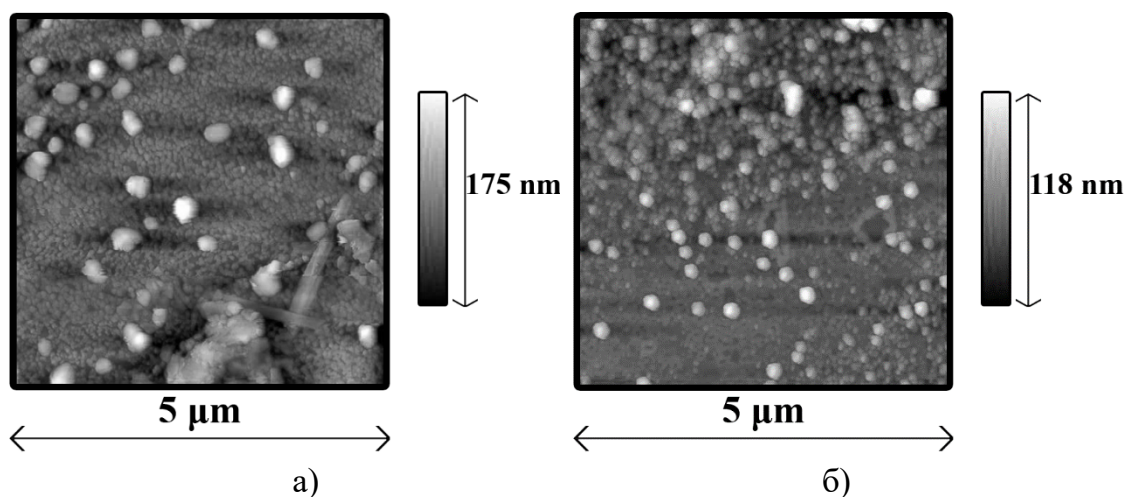


Рисунок 79. АСМ-изображения нанесенных пленок C_{60} /ПНИПАМ (А) и C_{60} /ПВП (Б) при поверхностном давлении 60 мН/м.

Полученные результаты подтверждают высокую устойчивость к механическим деформациям пленок фуллерена C_{60} на водной субфазе. Эти пленки могут выдерживать поверхностное давление до 70 мН/м, а их упругость может достигать очень высоких значений, примерно до 370 мН/м. Хотя поверхностная упругость снижается при сильном сжатии поверхности, морфология пленки фуллерена не меняется заметно со временем после прекращения сжатия даже при поверхностных давлениях до 70 мН/м. Такое поведение обусловлено сильной адгезией поверхностной пленки фуллерена к воде.

Свойства смешанных пленок C_{60} и амфифильных полимеров являются дополнительным свидетельством такой сильной адгезии. Зависимости модуля динамической упругости от поверхностного давления с двумя локальными максимумами для смешанных нанесенных пленок показывают, что они состоят из двух отдельных поверхностных фаз (рисунок 63, рисунок 65). В диапазонах поверхностных давлений от нуля до примерно 4 мН/м для пленок ПВП/ C_{60} и от нуля до 29 мН/м для пленок ПНИПАМ/ C_{60} поверхностные свойства типичны для пленок амфифильных полимеров. Например, если молярное отношение ПНИПАМ/ C_{60} выше 3, зависимости модуля поверхностной упругости от поверхностного давления для смешанных пленок совпадают с зависимостями для нанесенных пленок чистого полимера. Если это отношение уменьшается, площадь, покрытая фуллереном, увеличивается при том же поверхностном давлении, и поверхностная упругость растет, что приводит к более

высокому пику. Этот эффект является следствием значительной разницы в упругости двух сосуществующих поверхностных фаз. В этом случае сжатие и растяжение пленки приводит к незначительной деформации более упругой фазы фуллерена и значительно большей относительной деформации полимерной фазы при той же общей деформации поверхности, что согласуется с соотношением Лукассена [207]

$$\frac{1}{|\epsilon|} = \frac{F_1}{|\epsilon_1|} + \frac{F_2}{|\epsilon_2|} \quad (1)$$

где F_1 и F_2 — доли площадей двух поверхностных фаз с модулями упругости ϵ_1 и ϵ_2 соответственно.

Если поверхностное давление превышает примерно 29 мН/м, поверхностные свойства определяются фуллереном, и зависимость модуля динамической упругости от поверхностного давления для смешанных пленок близка к данным для пленок чистого C_{60} (рисунок 57 и 65). ПНИПАМ может лишь незначительно влиять на эту зависимость при поверхностных давлениях выше примерно 50 мН/м (рисунок 66). Эти результаты показывают, что хотя ПНИПАМ является амфифильным полимером с высокой поверхностной активностью, он вытесняется фуллереном из ближней области поверхностного слоя при сжатии поверхности. Этот процесс может привести к увеличению длины и количества петель и хвостов, проникающих в объемную фазу, в то время как C_{60} все еще образует пленку на поверхности воды. Вытеснение полимера можно увидеть с помощью стандартной оптической микроскопии и микроскопии под углом Брюстера (рисунок 72, рисунок 75). Промежутки между твердоподобными микроскопическими агрегатами, т. е. площадь, покрытая полимером, постепенно уменьшаются, и в итоге виден только сплошной плотный слой. На АСМ-изображении видно, что сплошная фаза состоит в основном из агрегатов фуллерена (рисунок 78).

Появление полос на микрофотографиях (рисунок 71 и 74) при сильном сжатии напоминает аналогичные изменения для монослоев твердых микро- и наночастиц при высоких поверхностных давлениях и свидетельствует о разрушении слоя [208–211]. Коллапс монослоя нерастворимых поверхностно-активных веществ на границе жидкость-газ происходит самопроизвольно, если поверхностное давление превышает определенное значение, известное как давление коллапса [212–214]. Это значение обычно выше поверхностного давления, соответствующего равновесию между

монослоем и трехмерными агрегатами на границе раздела. Поэтому коллапс можно описать как переход от устойчивого метастабильного состояния слоя к неустойчивому, сопровождающийся образованием трехмерных агрегатов [213]. Коллапсированные структуры различаются для разных систем и могут состоять из двухслойных пластинок или толстых и высоких гребней на границе раздела [212]. В случае многокомпонентных монослоев, таких как монослои легочных сурфактантов, этот процесс усложняется и может привести к переходу части слоя в субфазу [214]. Коллапс монослоев низкомолекулярных ПАВ обычно приводит к излому или плато на изотерме поверхностного давления при определенном давлении коллапса. При сравнении микрофотографий видно, что это не так для пленок C_{60} и полимер/ C_{60} . Полученные результаты ближе к изотермам поверхностного давления для монослоев твердых микро- и наночастиц, когда определение определенного давления коллапса затруднено из-за более плавных изотерм сжатия [208–211, 215–218].

Хотя обнаружение изломов на изотермах сжатия слоев твердых частиц не всегда возможно, по оптическим микрофотографиям (например, рисунок 71 и 73), обычно можно выявить образование трехмерных структур в пленках на границе жидкость-газ [208, 209, 211, 217]. Механизм разрушения монослоев твердых частиц может существенно различаться в зависимости от размера частиц [211], формы и степени амфифильности [210, 217]. Внеплоскостные деформации необратимы для монослоев слабо амфифильных микрочастиц, а увеличение степени амфифильности приводит к обратимому образованию морщин и складок при сжатии монослоя. Разрушение монослоев микрочастиц полистирола обычно происходит путем выгибания монослоя [199, 201, 202, 219]. В случае микрочастиц кремнезема механизм коллапса может зависеть от степени их гидрофобности и ионной силы субфазы [210]. Более гидрофобные частицы образуют морщины и складки, исчезающие при растяжении монослоя, тогда как монослои менее гидрофобных частиц подвергаются обратимому или необратимому коллапсу за счет вытеснения частиц в объемную фазу.

Хотя нанесенная пленка фуллерена не является монослоем, на оптических микрофотографиях (рисунок 71 и 73) видно образование темных линий при поверхностных давлениях выше значений, соответствующих максимальной динамической поверхностной упругости. Эти линии характерны для разрушенных монослоев различных микро- и наночастиц [208–211] и могут свидетельствовать об

аналогичных процессах в пленках фуллеренов. Увеличение поверхностного давления может привести к перераспределению молекул фуллерена между различными поверхностными агрегатами и окружающим их слоем. В то же время узоры в пленке указывают на процесс образования мезо- или макроскопических складок в монослое, которые становятся видимыми при незначительном увеличении или даже невооруженным глазом. Обмен молекулами между складками и окружающей пленкой может способствовать снижению динамической поверхностной упругости при поверхностных давлениях выше примерно 25 мН/м (рисунок 57, 63 и 65). Темные линии на микрофотографиях (рисунок 71, рисунок 73) могут быть короче, чем в слоях других микро- и наночастиц, и не обязательно быть перпендикулярными направлению сжатия. По-видимому, это является следствием неоднородности слоя, в котором присутствуют участки различной прочности.

Отчетливые темные линии (рисунок 71 и 73) нельзя отнести к выбросу частиц в субфазу, так как в этом случае изображения обычно размыты [210]. Такие изображения (рисунок 71 и 73) возникают для слоев наночастиц золота, когда уплотнение слоя приводит к сморщиванию [208] или когда сшитые наночастицы золота начинают образовывать складки [211]. Отчетливые складки в пленках фуллерена означают, что амплитуда складок превышает вариации толщины невозмущенного слоя и может превышать 50 нм. При сильном сжатии слой в основном состоит из наноагрегатов фуллерена с диаметром в диапазоне 40 – 60 нм. Следовательно, складки предположительно образованы этими агрегатами, а не более мелкими молекулами фуллерена (рисунок 80). Добавление в слой амфифильных полимеров не приводит к видимым изменениям характера складок.

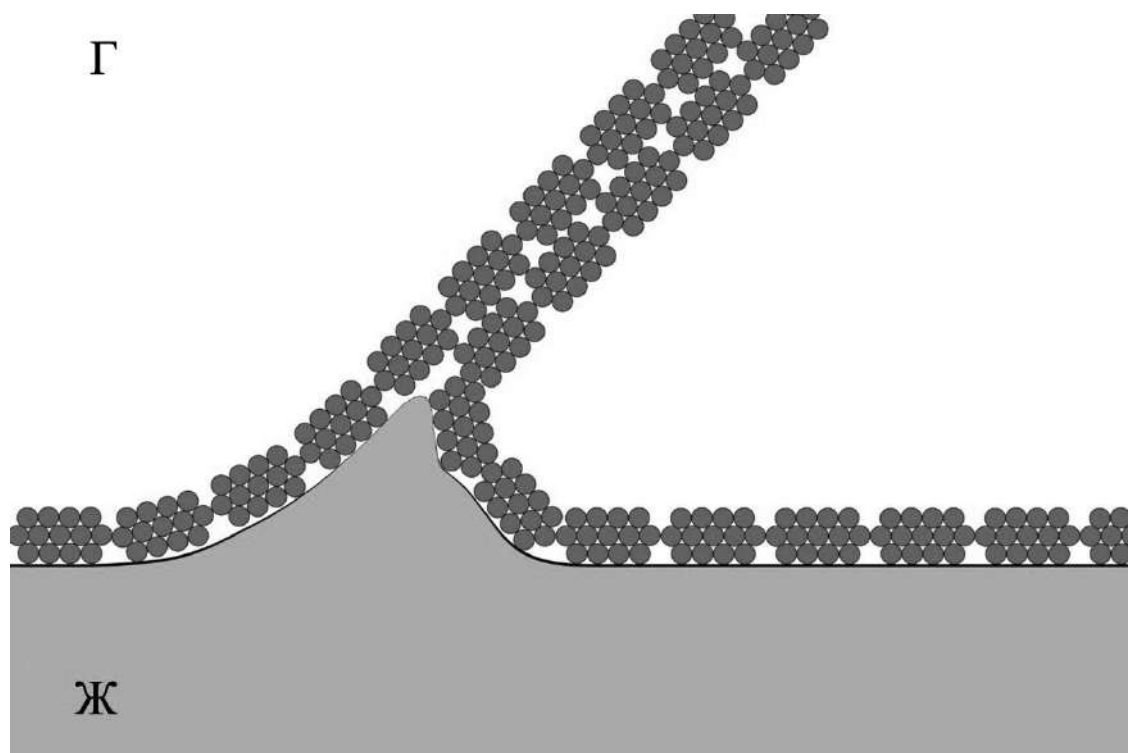


Рисунок 80. Схема разрушения пленки агрегатов фуллерена при изгибе и образовании складок.

Коллапс нанесенной пленки фуллерена начинается как локальное возникновение складок при относительно низких поверхностных давлениях (≥ 30 мН/м) и развивается при значительно более высоких поверхностных давлениях до 70 мН/м. Даже в сильно сжатом состоянии пленка состоит из крупных складок и отдельных участков неразрушенного слоя. Образование такой сложной структуры можно объяснить неоднородностью пленки и сильной адгезией к воде. Притяжение молекул фуллерена к воде, по-видимому, ослабевает на границах относительно однородных участков слоя, где и начинается возникновение складок. Дефекты структуры нанесенной пленки и неоднородное распределение поверхностных напряжений могут объяснить кажущееся противоречие между началом разрушения слоя при относительно невысоких поверхностных давлениях и способностью слоя выдерживать поверхностные давления до 70 мН/м. Поведение смешанных пленок фуллерена C_{60} и амфифильных полимеров также подтверждает сильное притяжение молекул фуллерена к воде. Это сильное взаимодействие не согласуется с гидрофобным эффектом, который обычно приводит к вытеснению гидрофобных частиц из воды. Спектроскопические данные двух групп показывают, что погружение молекул C_{60} в воду приводит к гидроксигированию ее поверхности [220,221]. Хотя точный механизм гидроксигирования недостаточно ясен,

он объясняет стабилизацию агрегатов C_{60} в воде. Можно предположить, что в мультислое на границе вода-воздух, ближайший к воде монослой фуллерена также гидроксيليруется, по крайней мере, частично, что приводит к образованию водородных связей между водой и образующимся фуллеренолом, тем самым создавая сильное притяжение. Неоднородность пленок фуллерена может приводить к затруднению образования фуллеренолов на некоторых небольших участках слоя, где начинается образование складок.

Таким образом, свойства нанесенных пленок фуллерена C_{60} на границе вода-воздух указывают на сильную адгезию слоев к воде. Слои могут выдерживать поверхностное давление до 70 мН/м. Динамическая упругость пленок достигает примерно 370 мН/м при поверхностных давлениях, близких к 25 мН/м, а затем постепенно снижается. Эллипсометрические измерения и микроскопия при угле Брюстера показывают, что слой имеет переменную толщину. По данным АСМ, это в первую очередь бислой или трислой при низком поверхностном давлении, но он может содержать крупные агрегаты с размером Z-размера примерно до 100 нм. Количество этих высоких агрегатов увеличивается по мере увеличения поверхностного давления, но большинство поверхностных агрегатов имеют размеры примерно 40-60 нм в плоскости X-Y и примерно 20-40 нм в направлении Z. Локальный максимум поверхностной упругости может свидетельствовать о начале разрушения слоя. Этот вывод подтверждается оптическими микрофотографиями, фиксирующими начало образования мезо- и макроскопических складок в слое при поверхностных давлениях выше 30 мН/м. Это поведение похоже на поведение мультислоев наночастиц золота. Макроскопическая морфология некоторых участков нанесенной пленки фуллерена не меняется даже при поверхностных давлениях, близких к 70 мН/м, и эти участки сосуществуют с многочисленными складчатыми структурами. Зависимости динамической упругости от поверхностного давления смешанных нанесенных пленок C_{60} с амфифильными полимерами ПВП и ПНИПАМ имеют два локальных максимума и могут быть разделены на две части, где поверхностная упругость определяется полимером или фуллереном. Например, динамическая упругость смешанных пленок ПНИПАМ/фуллерен почти совпадает с динамической упругостью нанесенных пленок чистого ПНИПАМ при поверхностных давлениях примерно до 29 мН/м, если молярное

соотношение ПНИПАМ/фуллерен больше 3. При более низких молярных соотношениях только видно косвенное влияние фуллерена на динамическую упругость. Если поверхностное давление превышает 29 мН/м, то динамическая упругость поверхности определяется в основном фуллереном. Полимер слабо влияет на упругость поверхности только при высоких поверхностных давлениях (> 50 мН/м). Свойства нанесенных пленок C_{60} и смешанных пленок C_{60} /полимер при высоком поверхностном давлении обусловлены сильной адгезией слоев к воде.

4.2 Свойства микроагрегатов фуллерена C_{60} на водной поверхности

Агрегаты фуллерена различной формы (стержни и трубки) были получены по методу МОЖЖ. Микроагрегаты в форме стержней представляют относительно большие частицы диаметром около 2 и длиной 15-20 мкм (рисунок 81 и 82). Хотя они при переводе их в жидкую фазу сохраняют свою форму, при их нанесении на водную поверхность из раствора в толуоле не удалось добиться успешного переноса, что, по-видимому, связано с переходом в объемную фазу и с последующей седиментацией относительно больших частиц MCC_{60} , в результате чего поверхностные свойства определяются примесью других агрегатов фуллерена меньшего размера или молекул фуллерена.

Таким образом, изотерма сжатия и зависимость поверхностного давления от динамической поверхностной упругости не сильно отличаются от результатов для пленки чистого C_{60} (рисунок 84). Применение метода АСМ также не позволило обнаружить частицы в форме микростержней на поверхности (рисунок 85).

В отличие от MCC_{60} диаметр HTC_{60} оказывается значительно меньше, при сравнимой длине. Эти частицы лучше наносятся на поверхность жидкости и образуют пленку на водной поверхности, как и чистый фуллерен и его смеси с амфифильными полимерами. В начальный момент времени после нанесения 1 мл дисперсии HTC_{60} на поверхность жидкости и испарения растворителя на поверхности, по-видимому, находятся отдельно плавающие нанотрубки, которые не взаимодействуют между собой (рисунок 86). При этом поверхностное давление равно нулю.

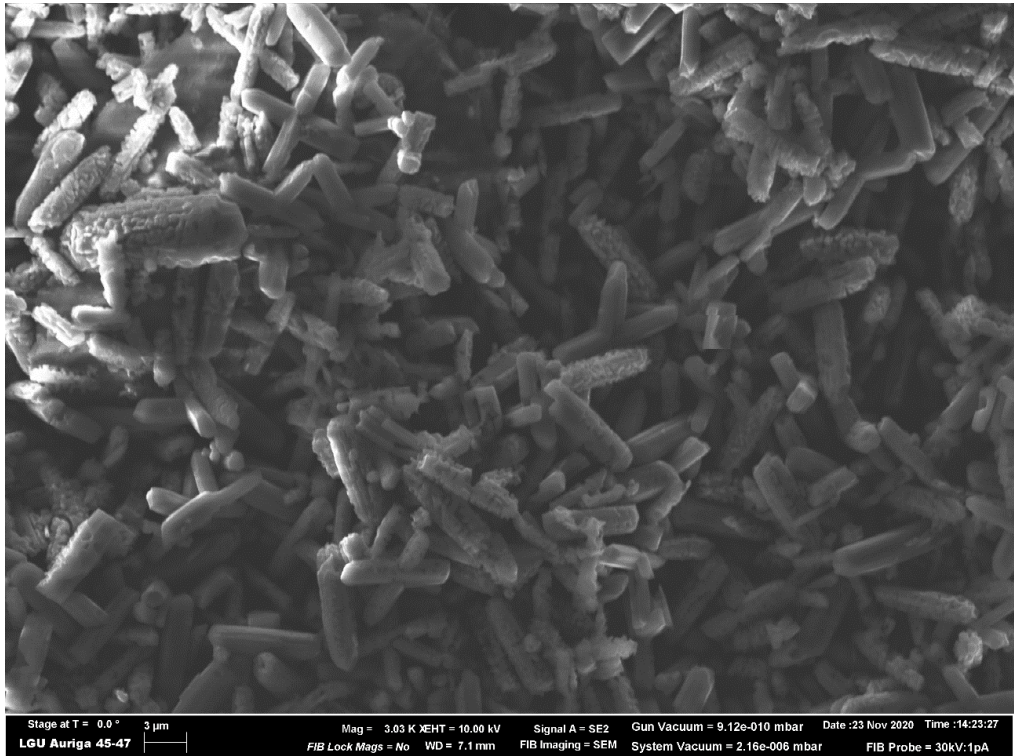


Рисунок 81. СЭМ-изображения порошка МСС₆₀.

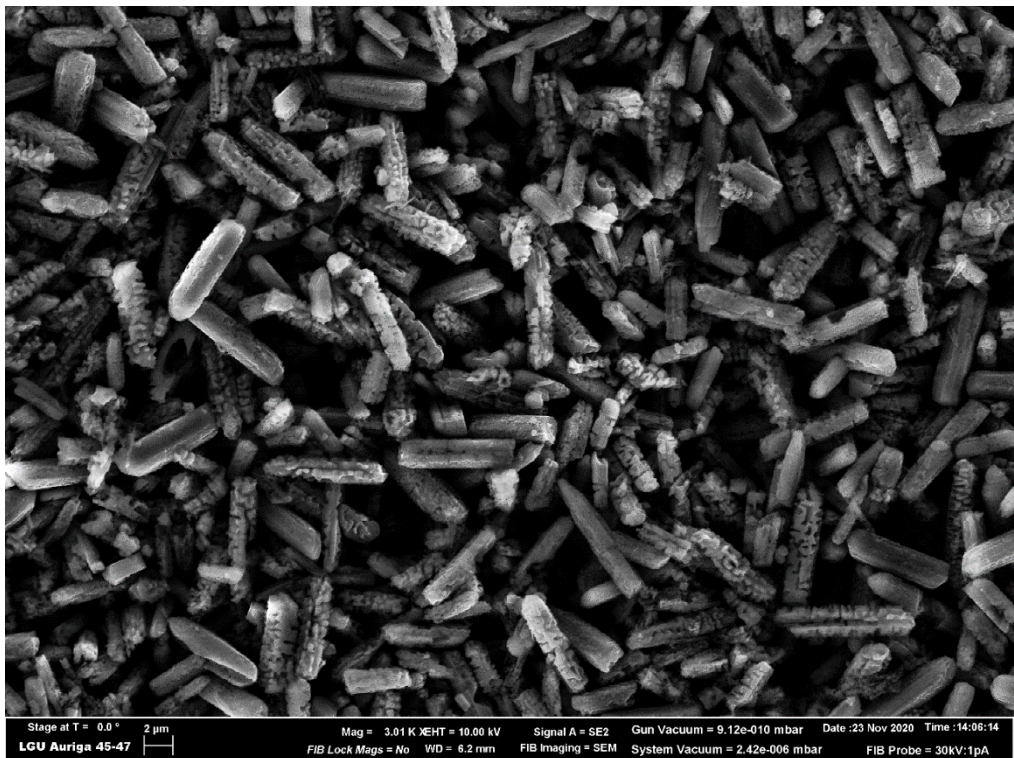


Рисунок 82. СЭМ-изображения порошка МСС₆₀, переведенных в толуол.

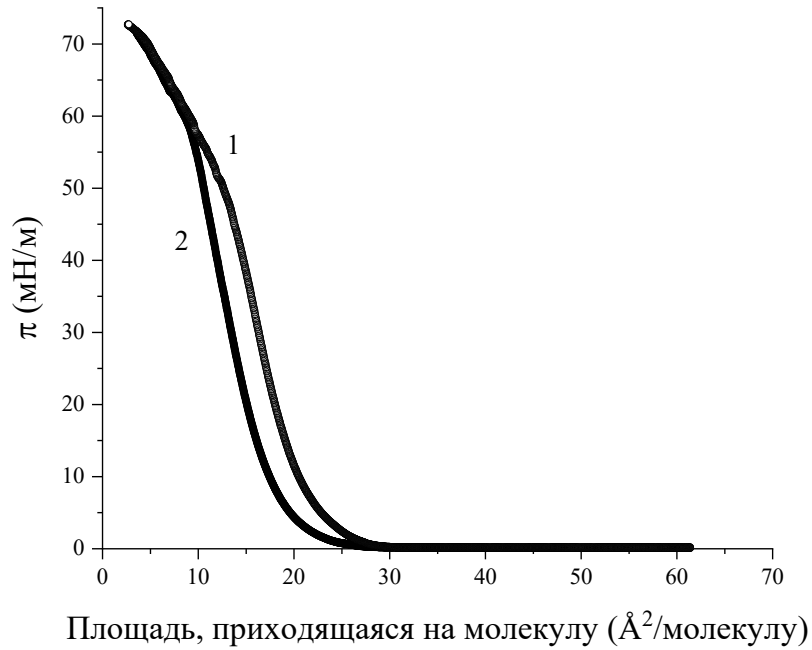


Рисунок 83. Изотермы сжатия нанесенных пленок чистого фуллерена C_{60} (1) и MCC_{60} (2). Объем нанесения – 100 $\mu\text{л}$.

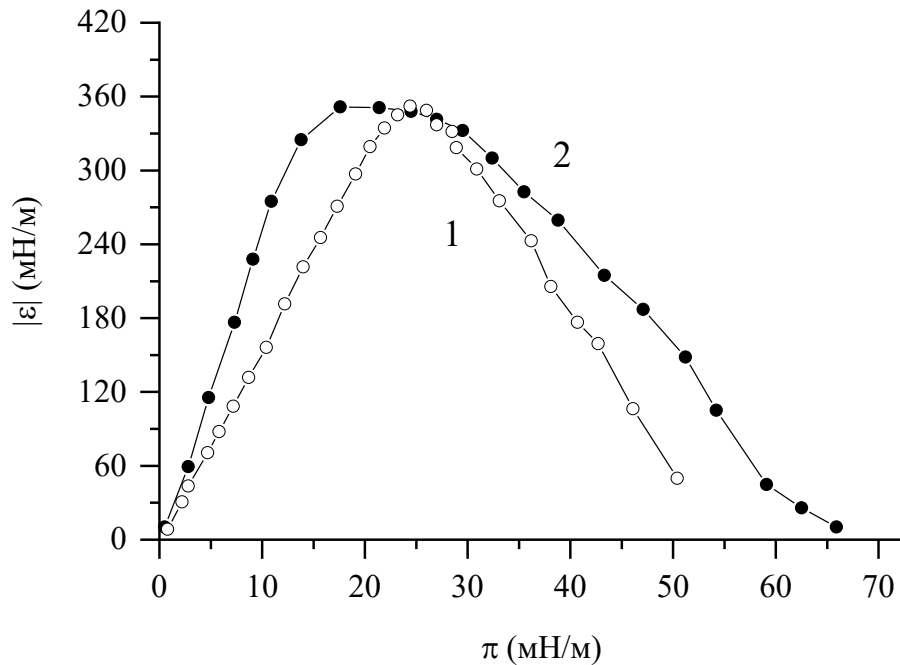


Рисунок 84. Зависимости динамической поверхностной упругости от поверхностного давления нанесенных пленок чистого фуллерена C_{60} (1) и MCC_{60} (2). Объем нанесения – 100 $\mu\text{л}$.

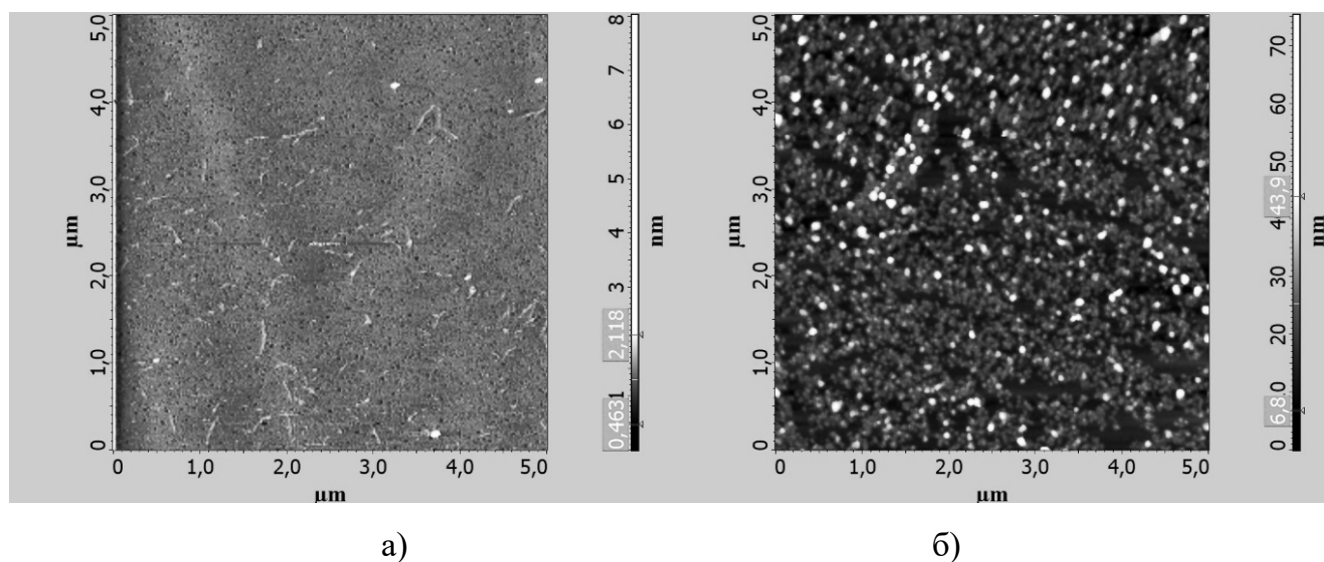


Рисунок 85. АСМ-изображения нанесенной пленки МСC₆₀ при поверхностном давлении 5 (А), 60 (Б) мН/м.

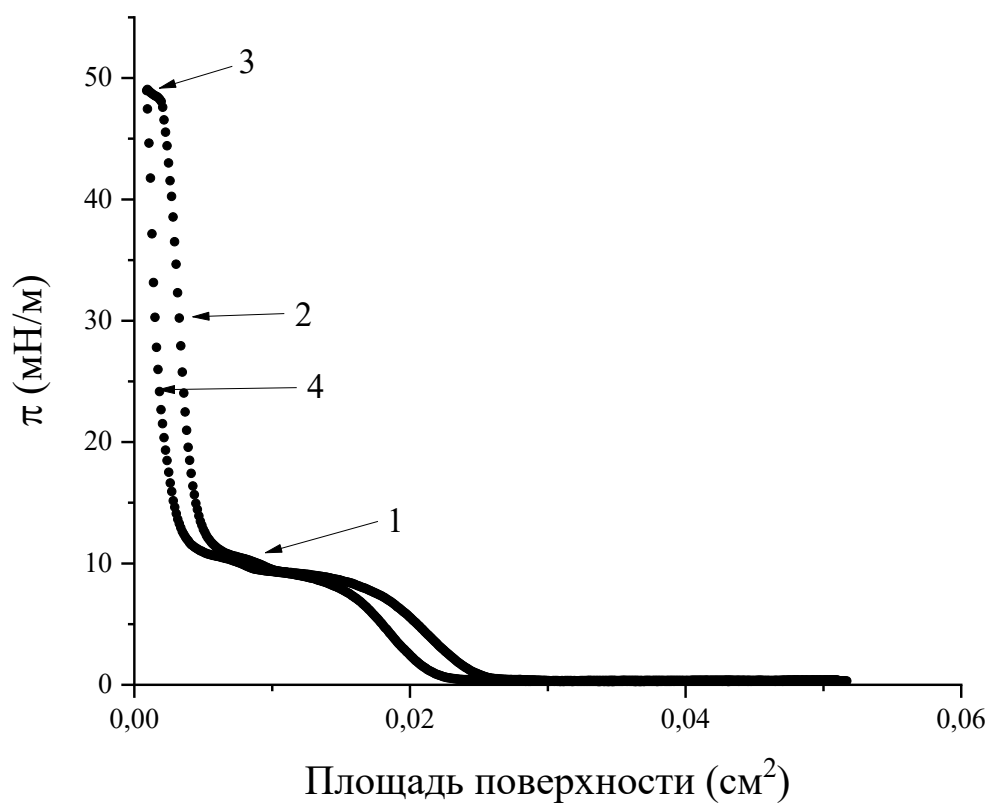


Рисунок 86. Изотермы сжатия и растяжения нанесенного слоя дисперсии НТС₆₀ на водной поверхности.

В этом случае пленку частиц на водной поверхности можно характеризовать как монослой. По мере сжатия частицы НТС₆₀ сближаются и начинают взаимодействовать, что приводит к росту поверхностного давления, начиная примерно с площади 0,025 см². СЭМ-изображения, полученные после переноса пленки с водной поверхности на поверхность кремниевой пластинки (рисунок 87), показывают, что на начальном участке изотермы сжатия (рисунок 86, область плато, участок 1) число контактов частиц НТС₆₀ относительно невелико. Нанесенная пленка оказывается микрогетерогенной: в области плато изотермы сжатия в ней сосуществуют участки с различной степенью перекрытия нанотрубок. Концентрированные области пленки с относительно большим числом контактов между нанотрубками можно рассматривать как отдельную поверхностную фазу. Тогда область плато изотермы сжатия соответствует двумерному фазовому переходу. В этой области поверхностное давление примерно постоянно, а динамическая поверхностная упругость близка к нулю (рисунок 88).

Дальнейшее сжатие пленки приводит постепенно к образованию сплошной концентрированной поверхностной фазы с большим числом контактов между нанотрубками (рисунок 86, участок 2 на изотерме сжатия). В этом случае поверхностное давление и поверхностная упругость быстро растут при сжатии (рисунок 88). При поверхностном давлении около 35 мН/м поверхностная упругость достигает максимального значения. При дальнейшем увеличении поверхностного давления нанотрубки, по-видимому, начинают разрушаться. Если поверхностное давление достигает примерно 48 мН/м (рисунок 86, участок 3), то СЭМ изображения указывают на образование относительно коротких нанотрубок. При этом число пересечений нанотрубок увеличивается (рисунок 90), и поверхностная пленка представляет полислой. Быстрый рост поверхностного давления прекращается (рисунок 86), поверхностное давление почти не меняется при дальнейшем сжатии пленки, а поверхностная упругость падает (рисунок 88). Это состояние можно характеризовать как коллапс пленки НТС₆₀. На изотерме растяжения пленки снова можно наблюдать двумерный фазовый переход, соответствующий образованию поверхностной фазы с относительно низкой концентрацией нанотрубок (рисунок 86, участок 4).

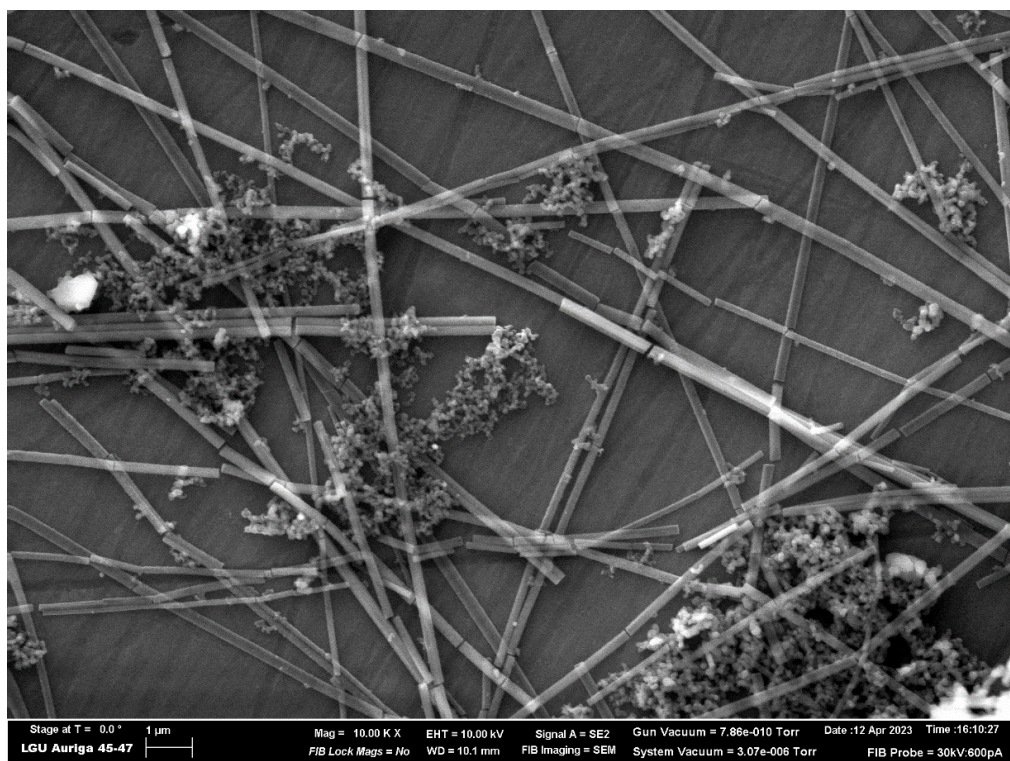


Рисунок 87. СЭМ-изображение пленки НТС₆₀ в области плато изотермы сжатия (участок 1).

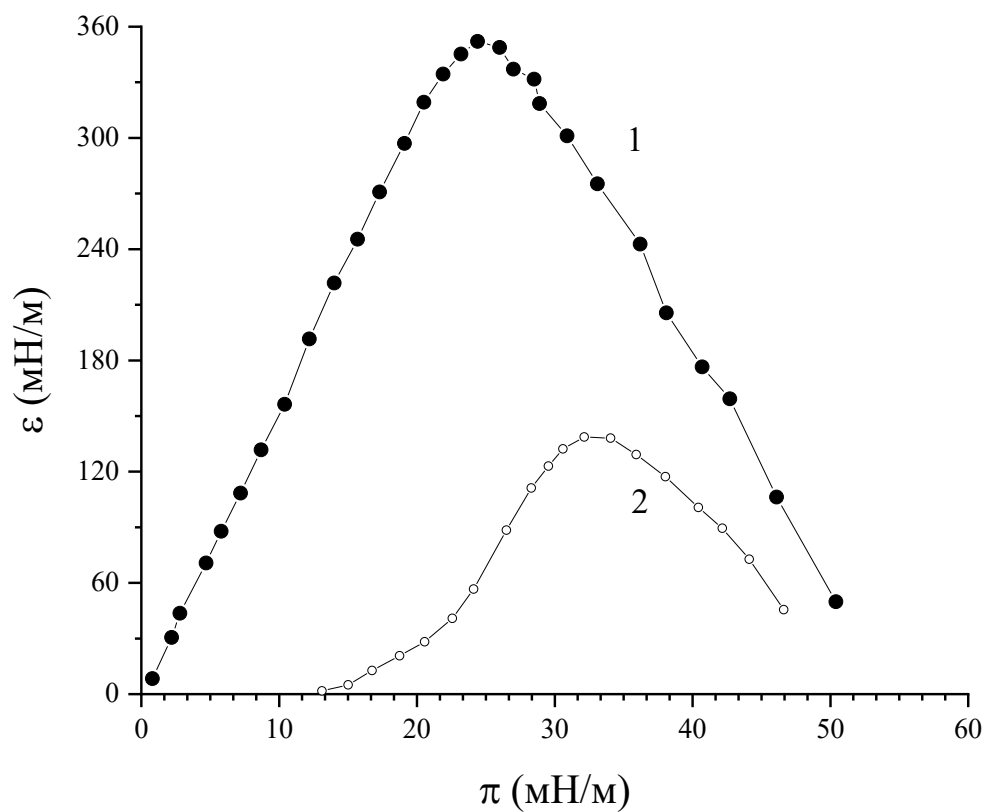


Рисунок 88. Зависимость динамической поверхностной упругости от поверхностного давления для пленки фуллерена C₆₀ (1) и НТС₆₀ (2).

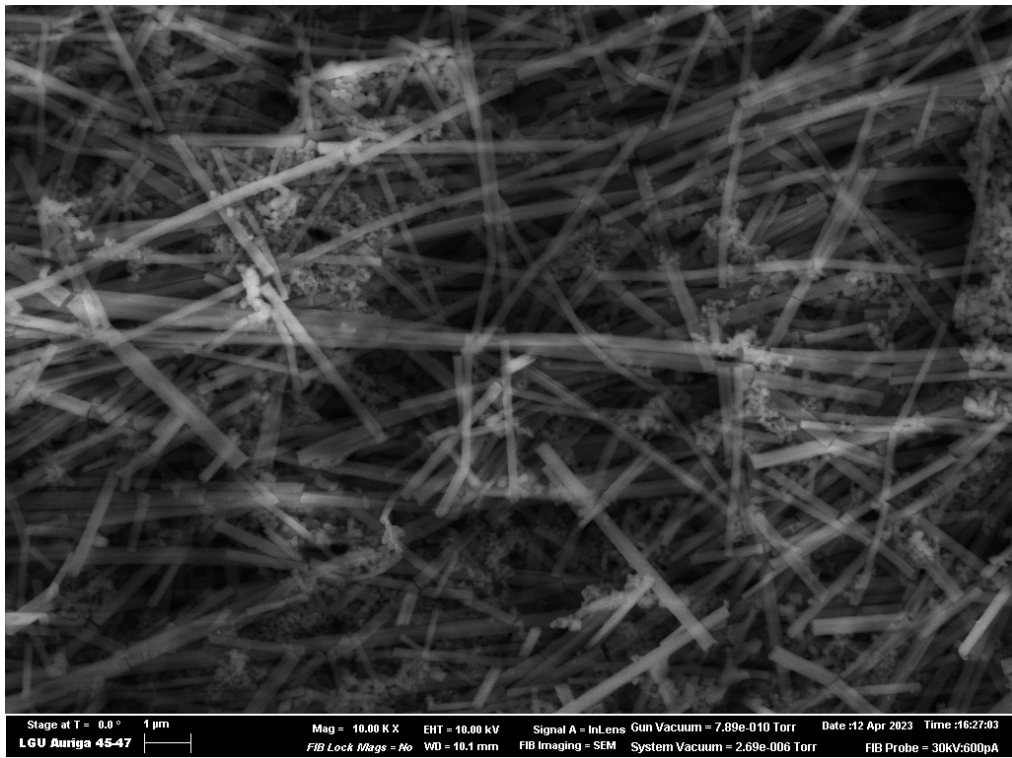


Рисунок 89. СЭМ-изображение пленки НТС₆₀ для участка 2 изотермы сжатия.

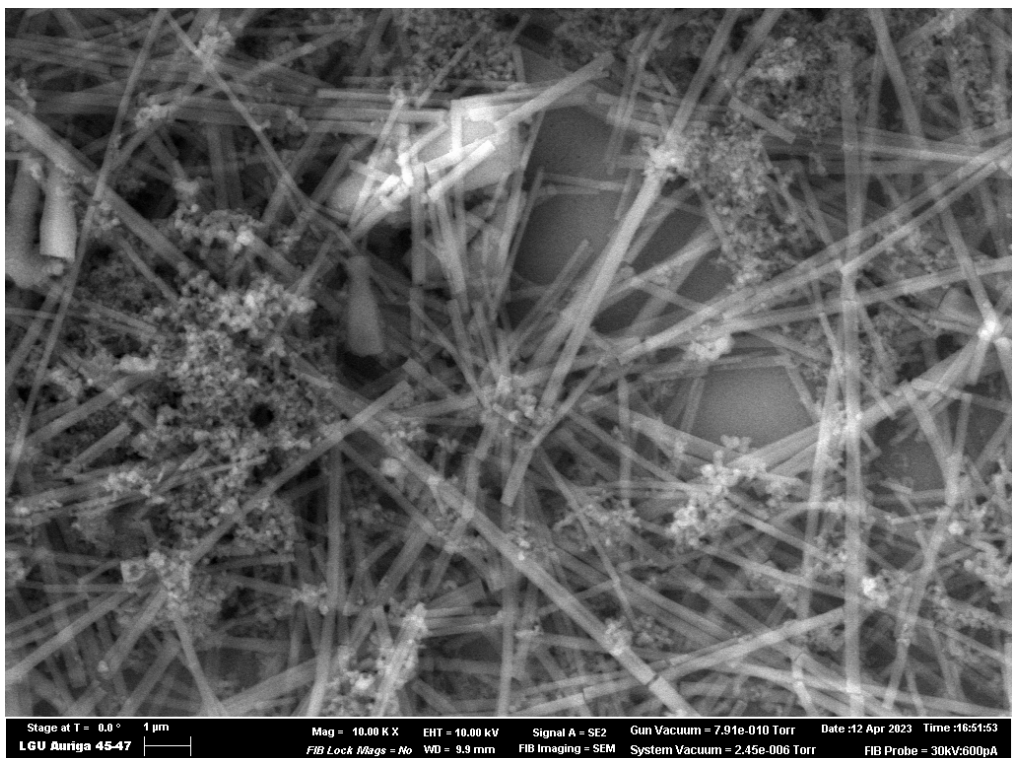


Рисунок 90. СЭМ-изображение пленки НТС₆₀ для участка 3 изотермы сжатия.

Заключение

В данной работе показано, что молекулы фуллеренола $C_{60}(OH)_{30}$ образуют на границе раствор-воздух макроскопически однородный адсорбционный слой с высокой динамической поверхностной упругостью вплоть до 170 мН/м. В то же время поверхностная активность $C_{60}(OH)_{30}$ невелика. Он снижает поверхностное натяжение при низких концентрациях ($<0,3$ г/л) только до 71 мН/м. Несмотря на относительно низкую молекулярную массу фуллеренола. $C_{60}(OH)_{30}$, поверхностные свойства его растворов больше напоминают свойства дисперсий твердых наночастиц, чем растворов ПАВ, и очень чувствительны к небольшим механическим возмущениям поверхности. Адсорбционный слой $C_{60}(OH)_{30}$ характеризуется нелинейным откликом даже на колебания площади поверхности малой амплитуды (3 мм (2.5 %)). Эти колебания могут привести к разрушению сплошной структуры слоя и к образованию трещин между плотными участками. АСМ показывает, что адсорбционный слой на микроуровне неоднороден и содержит поверхностные микроагрегаты, состоящие из двух-трех слоев молекул фуллеренола. Поверхностные агрегаты $C_{60}(OH)_{30}$ не адсорбируются из объемной фазы, а образуются в поверхностном слое в результате структурных перестроек адсорбированных молекул. Медленная адсорбция фуллеренолов определяется электростатическим барьером адсорбции.

Фуллеренол $C_{60}(OH)_{20}$ также образует макроскопически однородный слой на границе раствор-воздух. Небольшие изменения поверхностного натяжения (около 5 мН/м) сопровождаются сильным увеличением динамической поверхностной упругости вплоть до 300 мН/м. Поверхностная упругость растворов $C_{60}(OH)_{20}$ оказывается значительно выше, чем у растворов $C_{60}(OH)_{30}$. Адсорбция $C_{60}(OH)_{20}$ происходит быстрее из-за меньшего заряда молекул и, следовательно, меньшего адсорбционного барьера. Адсорбционный слой $C_{60}(OH)_{20}$ более хрупок, чем слой $C_{60}(OH)_{30}$. Сжатие поверхности в 2 раз приводит к падению динамической поверхностной упругости примерно на 25 % в первом случае, тогда как во втором случае поверхностная упругость увеличивается после сжатия. Непрерывные колебания площади поверхности также приводят к снижению упругости поверхности растворов $C_{60}(OH)_{20}$ в результате частичного разрушения адсорбционного слоя. Адсорбционный слой $C_{60}(OH)_{20}$ неоднороден на микроскопическом масштабе и содержит поверхностные агрегаты.

Поверхностная активность другой производной фуллерена C_{60} - карбоксифуллерена $C_{60}(C(COOH)_2)_3$ близка к результатам для обычных поверхностно-активных веществ и значительно превышает поверхностную активность фуллеренолов. Адсорбция карбоксифуллерена происходит значительно быстрее, и кинетические зависимости поверхностных свойств не имеют индукционного периода. Динамическая поверхностная упругость растворов карбоксифуллерена изменяется в течение нескольких часов после образования поверхности, в то время как поверхностное натяжение после первоначального быстрого уменьшения почти не меняется. Адсорбционный слой карбоксифуллерена менее хрупок, чем адсорбционные слои фуллеренолов, и его свойства при внешних механических воздействиях меняются в меньшей степени. БАМ-изображения адсорбционных слоев карбоксифуллерена указывают на их жидкоподобную природу. Адсорбционный слой $C_{60}(C(COOH)_2)_3$ содержит многочисленные поверхностные агрегаты, размеры и количество которых увеличиваются в процессе адсорбции.

Свойства нанесенных пленок немодифицированного фуллерена C_{60} на границе вода-воздух указывают на его сильную адгезию к воде. Слои могут выдерживать высокое поверхностное давление вплоть до 70 мН/м. Динамическая упругость пленок при этом достигает очень высоких значений (около 370 мН/м) при поверхностных давлениях, близких к 25 мН/м. Толщина нанесенного слоя фуллерена C_{60} меняется от точки к точке. По данным АСМ, в первую очередь образуются бислои или трислои при низком поверхностном давлении, но при увеличении поверхностного давления могут образовываться поверхностные агрегаты размером до 100 нм в Z-направлении.

Зависимости динамической упругости от поверхностного давления смешанных нанесенных пленок C_{60} с амфифильными полимерами ПВП и ПНИПАМ имеют два локальных максимума и могут быть разделены на две части, для которых поверхностная упругость определяется полимером или фуллереном соответственно. Полимер слабо влияет на поверхностную упругость при высоких поверхностных давлениях (> 50 мН/м). Свойства нанесенных пленок C_{60} и C_{60} /полимер при высоком поверхностном давлении обусловлены сильной адгезией слоев к воде. Можно предположить, что это вызвано гидроксильрованием слоя фуллерена, прилегающего к воде, как и в случае гидроксильрования фуллереновых агрегатов в объемной фазе воды.

Свойства нанесенных слоев нанотрубок фуллерена на водной поверхности сильно отличаются от свойств фуллерена, нанесенного из раствора в толуоле. В первом случае динамическая поверхностная упругость оказывается в несколько раз меньше. На изотермах сжатия возникает область плато, соответствующая двумерному фазовому переходу.

Список литературы

1. Kang H. et al. From Fullerene-Polymer to All-Polymer Solar Cells: The Importance of Molecular Packing, Orientation, and Morphology Control // *Acc Chem Res.* 2016. Vol. 49, № 11. P. 2424–2434.
2. Dini D., Calvete M.J.F., Hanack M. Nonlinear Optical Materials for the Smart Filtering of Optical Radiation // *Chem Rev.* 2016. Vol. 116, № 22. P. 13043–13233.
3. Richter M. et al. Carbon Photodetectors: The Versatility of Carbon Allotropes // *Adv Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 10.
4. Yin H. et al. The recent advances in C₆₀ micro/nanostructures and their optoelectronic applications // *Organic Electronics.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 93.
5. Masuhara A. et al. Fullerene fine crystals with unique shapes and controlled size // *Jpn J Appl Phys.* 2009. Vol. 48, № 5. P. 0502061–0502063.
6. Akada M. et al. Superconducting phase sequence in R_x C₆₀ fullerenes (R=Sm and Yb) // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 2006. Vol. 73, № 9.
7. Matz D.L. et al. Deciphering the metal-C₆₀ interface in optoelectronic devices: Evidence for C₆₀ reduction by vapor deposited Al // *ACS Appl Mater Interfaces.* 2013. Vol. 5, № 13. P. 6001–6008.
8. Roy J.K., Kar S., Leszczynski J. Optoelectronic properties of C₆₀ and C₇₀ fullerene derivatives: Designing and evaluating novel candidates for efficient P3HT polymer solar cells // *Materials.* MDPI AG, 2019. Vol. 12, № 14.
9. Zhu R. et al. Experimental research on C₆₀ concrete strength evolution under different curing conditions // *E3S Web of Conferences.* EDP Sciences, 2020. Vol. 198.
10. Sekkal W., Zaoui A. Novel properties of nano-engineered cementitious materials with fullerene buckyballs // *Cem Concr Compos.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 118.
11. Zhao W. et al. Experimental study on the influence of mixing time on concrete performance under different mixing modes // *Science and Engineering of Composite Materials.* De Gruyter Open Ltd, 2021. Vol. 28, № 1. P. 638–651.
12. Lundin J.G. et al. Self-cleaning photocatalytic polyurethane coatings containing modified C₆₀ fullerene additives // *Coatings.* MDPI AG, 2014. Vol. 4, № 3. P. 614–629.
13. Liu D. et al. Comparative tribological and corrosion resistance properties of epoxy composite coatings reinforced with functionalized fullerene C₆₀ and graphene // *Surf Coat Technol.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 286. P. 354–364.
14. Xing M., Wang R., Yu J. Application of fullerene C₆₀ nano-oil for performance enhancement of domestic refrigerator compressors // *International Journal of Refrigeration.* Elsevier Ltd, 2014. Vol. 40. P. 398–403.

15. Huang J.S. et al. Study on Dispersion Stability and Friction Characteristics of C60 Nanomicrosphere Lubricating Additives for Improving Cutting Conditions in Manufacturing Process // *Math Probl Eng.* Hindawi Limited, 2021. Vol. 2021.
16. Pikhurov D. v., Zuev V. v. The study of mechanical and tribological performance of fulleroid materials filled PA 6 composites // *Lubricants.* MDPI AG, 2016. Vol. 4, № 2.
17. Zhang M. et al. C60 as fine fillers to improve poly(phenylene sulfide) electrical conductivity and mechanical property // *Sci Rep.* Nature Publishing Group, 2017. Vol. 7, № 1.
18. Alekseeva O. v., Bagrovskaya N.A., Noskov A. v. Effect of C60 filling on structure and properties of composite films based on polystyrene // *Arabian Journal of Chemistry.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 11, № 7. P. 1160–1164.
19. Vinogradova L.V. et al. C60 fullerene-containing polymer stars in mixed matrix membranes // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* ITMO University, 2016. P. 118–124.
20. Goodarzi S. et al. Fullerene: biomedical engineers get to revisit an old friend // *Materials Today.* 2017. Vol. 20, № 8. P. 460–480.
21. Castro E. et al. Fullerenes in biology and medicine // *J Mater Chem B.* 2017. Vol. 5, № 32. P. 6523–6535.
22. Bosi S. et al. Fullerene derivatives: An attractive tool for biological applications // *Eur J Med Chem.* 2003. Vol. 38, № 11–12. P. 913–923.
23. Heredia D.A. et al. Fullerene C60 derivatives as antimicrobial photodynamic agents // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* Elsevier B.V., 2022. Vol. 51.
24. Aoshima H et al. Antimicrobial activity of fullerenes and their hydroxylated derivatives // *Biocontrol Sci.* 2009. Vol. 14, № 2. P. 69–72.
25. Hou W. et al. Application of Fullerenes as Photosensitizers for Antimicrobial Photodynamic Inactivation: A Review // *Frontiers in Microbiology.* Frontiers Media S.A., 2022. Vol. 13.
26. Skivka L.M. et al. C60 fullerene and its nanocomplexes with anticancer drugs modulate circulating phagocyte functions and dramatically increase ROS generation in transformed monocytes // *Cancer Nanotechnol.* BioMed Central Ltd., 2018. Vol. 9, № 1.
27. Prylutska S. et al. C60 Fullerene as Synergistic Agent in Tumor-Inhibitory Doxorubicin Treatment // *Drugs in R and D.* Springer International Publishing, 2014. Vol. 14, № 4. P. 333–340.
28. Ye L. et al. Antitumor activity and potential mechanism of novel fullerene derivative nanoparticles // *Molecules.* MDPI AG, 2021. Vol. 26, № 11.
29. Conyers J.L. Biomedical Applications of Functionalized Nanomaterials // *Biomedical Applications of Functionalized Nanomaterials.* 2018. P. 261–275.

30. Grebinyk A. et al. C60 fullerene as an effective nanoplatform of alkaloid berberine delivery into leukemic cells // *Pharmaceutics*. MDPI AG, 2019. Vol. 11, № 11.
31. Giannopoulos G.I. Fullerene Derivatives for Drug Delivery against COVID-19: A Molecular Dynamics Investigation of Dendro[60]fullerene as Nanocarrier of Molnupiravir // *Nanomaterials*. MDPI, 2022. Vol. 12, № 15.
32. Montellano A. et al. Fullerene C60 as a multifunctional system for drug and gene delivery // *Nanoscale*. 2011. Vol. 3, № 10. P. 4035–4041.
33. Felder D. et al. Synthesis of amphiphilic fullerene derivatives and their incorporation in Langmuir and Langmuir-Blodgett films // *Helv Chim Acta*. 2002. Vol. 85, № 1. P. 288–319.
34. Obeng Y.S., Bard A.J. Langmuir Films of C60 at the Air-Water Interface // *J Am Chem Soc*. 1991. Vol. 113, № 16. P. 6279–6280.
35. Kolker A.M., Borovkov N.Y. Three-dimensional aggregation of fullerene C60 at the air-water interface // *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. Elsevier B.V., 2012. Vol. 414. P. 433–439.
36. Guldi D.M., Prato M. Excited-state properties of C60 fullerene derivatives // *Acc Chem Res*. 2000. Vol. 33, № 10. P. 695–703.
37. Semenov K.N. et al. Solubility of light fullerenes in organic solvents // *J Chem Eng Data*. 2010. Vol. 55, № 1. P. 13–36.
38. Milliken J. et al. Incorporation of buckminsterfullerene (C60) in Langmuir Blodgett films // *Chemistry of Materials*. 1992. Vol. 4, № 2. P. 252–254.
39. Jonas U. et al. Synthesis of a Fullerene[60] Cryptate and Systematic Langmuir-Blodgett and Thin-Film Investigations of Amphiphilic Fullerene Derivatives // *Chemistry a European Journal*. 1995. Vol. 1, № 4. P. 243–251.
40. Semenov K.N. et al. Fullerenols: Physicochemical properties and applications // *Progress in Solid State Chemistry*. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 44, № 2. P. 59–74.
41. Wang Z., Yang S. Effects of fullerenes on phospholipid membranes: A langmuir monolayer study // *ChemPhysChem*. Wiley-VCH Verlag, 2009. Vol. 10, № 13. P. 2284–2289.
42. Miyazawa K. et al. C60 Nanowhiskers Formed by the Liquid–liquid Interfacial Precipitation Method // *J Mater Res*. 2002. Vol. 17, № 1. P. 83–88.
43. Ringor C.L., Miyazawa K. Synthesis of C60 nanotubes by liquid–liquid interfacial precipitation method: Influence of solvent ratio, growth temperature, and light illumination // *Diam Relat Mater*. 2008. Vol. 17, № 4–5. P. 529–534.
44. Kroto H.W. et al. C60: Buckminsterfullerene // *Nature*. 1985. Vol. 318. P. 162–163.
45. Taylor R. et al. Isolation, Separation and Characterisation of the Fullerenes C60 and C70: The Third Form of Carbon // *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. 1990. № 20. P. 1423–1425.

46. Hawkins J.M. et al. Crystal Structure of Osmylated C₆₀: Confirmation of the Soccer Ball Framework // *Science* (1979). 1991. Vol. 252. P. 312.
47. Haddon R.C., Brus L.E., Raghavachari K. Rehybridization and π -orbital alignment: the key to the existence of spheroidal carbon clusters // *Chem. Phys. Lett.* 1986. Vol. 131. P. 165.
48. Kolodziejski W., Klinowski J. $^{13}\text{C} \rightarrow ^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ cross-polarization NMR in toluene-solvated fullerene-70 // *Chem Phys Lett.* 1995. Vol. 247, № 4–6. P. 507–509.
49. Sivaraman N. et al. Solubility of C₇₀/ in Organic Solvents // *Fullerene Science and Technology*. 1994. Vol. 2, № 3. P. 233–246.
50. Ruoff R.S. et al. Solubility of fullerene (C₆₀) in a variety of solvents // *J Phys Chem.* 1993. Vol. 97, № 13. P. 3379–3383.
51. Huang Y.-Y. et al. Functionalized Fullerenes in Photodynamic Therapy // *J Biomed Nanotechnol.* 2014. Vol. 10, № 9. P. 1918–1936.
52. Hebard A.F. et al. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀ // *Nature*. 1991. Vol. 350, № 6319. P. 600–601.
53. Saunders M. et al. Incorporation of helium, neon, argon, krypton, and xenon into fullerenes using high pressure // *J Am Chem Soc.* 1994. Vol. 116, № 5. P. 2193–2194.
54. Schick G. et al. Opening and Closure of the Fullerene Cage incis-Bisimino Adducts of C₆₀: The Influence of the Addition Pattern and the Addend // *Chemistry - A European Journal*. 1996. Vol. 2, № 8. P. 935–943.
55. Hirsch A., Nuber B. Nitrogen Heterofullerenes // *Acc Chem Res.* 1999. Vol. 32, № 9. P. 795–804.
56. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. Vol. 354, № 6348. P. 56–58.
57. Ebbesen T.W., Ajayan P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes // *Nature*. 1992. Vol. 358, № 6383. P. 220–222.
58. Wang N. et al. Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays // *Nature*. 2000. Vol. 408, № 6808. P. 50–51.
59. Ding R.G. et al. Recent Advances in the Preparation and Utilization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage // *J Nanosci Nanotechnol.* 2001. Vol. 1, № 1. P. 7–29.
60. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems // *Chem Rev.* 1988. Vol. 88, № 6. P. 927–941.
61. Andrievsky G.V. et al. Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C₆₀ fullerene with help of FTIR reflectance and UV–Vis spectroscopy // *Chem Phys Lett.* 2002. Vol. 364, № 1–2. P. 8–17.
62. Ma X., Bouchard D. Formation of Aqueous Suspensions of Fullerenes // *Environ Sci Technol.* 2009. Vol. 43, № 2. P. 330–336.

63. Duncan L.K., Jinschek J.R., Vikesland P.J. C60 Colloid Formation in Aqueous Systems: Effects of Preparation Method on Size, Structure, and Surface Charge // *Environ Sci Technol.* 2008. Vol. 42, № 1. P. 173–178.
64. Prilutski Yu.I. et al. Theoretical predictions and experimental studies of self-organized C60 nanoparticles in water solution and on the support // *The European Physical Journal D.* 1999. Vol. 9, № 1. P. 341–343.
65. Andrievsky G.V. et al. Studies of aqueous colloidal solutions of fullerene C60 by electron microscopy // *Chem Phys Lett.* 1999. Vol. 300, № 3–4. P. 392–396.
66. Ma X., Wigington B., Bouchard D. Fullerene C60: Surface Energy and Interfacial Interactions in Aqueous Systems // *Langmuir.* 2010. Vol. 26, № 14. P. 11886–11893.
67. Labille J. et al. Hydration and Dispersion of C60 in Aqueous Systems: The Nature of Water–Fullerene Interactions // *Langmuir.* 2009. Vol. 25, № 19. P. 11232–11235.
68. Mchedlov-Petrosyan N.O. Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry // *Chem Rev.* 2013. Vol. 113, № 7. P. 5149–5193.
69. Sayes C.M. et al. The Differential Cytotoxicity of Water-Soluble Fullerenes // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4, № 10. P. 1881–1887.
70. Torres V.M. et al. Fullerenol C60(OH)24 prevents doxorubicin-induced acute cardiotoxicity in rats // *Pharmacological Reports.* 2010. Vol. 62, № 4. P. 707–718.
71. Zhang J. et al. Synergistic effect of phosphite with fullerene C60 and fullerenol C60(OH)24 as antioxidants in polypropylene // *Chinese Journal of Polymer Science.* 2014. Vol. 32, № 10. P. 1357–1362.
72. Injac R. et al. Potential hepatoprotective effects of fullerenol C60(OH)24 in doxorubicin-induced hepatotoxicity in rats with mammary carcinomas // *Biomaterials.* 2008. Vol. 29, № 24–25. P. 3451–3460.
73. Espinasse B., Hotze E.M., Wiesner M.R. Transport and Retention of Colloidal Aggregates of C₆₀ in Porous Media: Effects of Organic Macromolecules, Ionic Composition, and Preparation Method // *Environ Sci Technol.* 2007. Vol. 41, № 21. P. 7396–7402.
74. Brettreich M., Hirsch A. A highly water-soluble dendro[60]fullerene // *Tetrahedron Lett.* 1998. Vol. 39, № 18. P. 2731–2734.
75. Guldi D.M., Hungerbühler H., Asmus K.-D. Radiolytic Reduction of a Water-Soluble Fullerene Cluster // *J Phys Chem A.* 1997. Vol. 101, № 10. P. 1783–1786.
76. Andersson T. et al. NMR and UV–VIS Investigation of water-soluble fullerene-60– γ -cyclodextrin complex // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1994. № 5. P. 1097–1101.
77. Guldi D.M., Hungerbuehler H., Asmus K.-D. Redox and Excitation Studies with C60-Substituted Malonic Acid Diethyl Esters // *J Phys Chem.* 1995. Vol. 99, № 23. P. 9380–9385.
78. Andersson T. et al. C60 embedded in γ -cyclodextrin: a water-soluble fullerene // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992. № 8. P. 604–606.

79. Yoshida Z. et al. Molecular Recognition of C₆₀ with γ -Cyclodextrin // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1994. Vol. 33, № 1516. P. 1597–1599.
80. Beeby A., Eastoe J., Heenan R.K. Solubilisation of C₆₀ in aqueous micellar solution // *J Chem Soc Chem Commun*. 1994. № 2. P. 173.
81. Eastoe J. et al. Structure and photophysics in C₆₀-micellar solutions // *Chem Phys Lett*. 1995. Vol. 245, № 6. P. 571–577.
82. Guldi D.M. et al. Excitation of C₆₀, solubilized in water by triton X-100 and γ -cyclodextrin, and subsequent charge separation via reductive quenching // *Chem Phys Lett*. 1994. Vol. 223, № 5–6. P. 511–516.
83. Kanazawa K. et al. An NMR Study of the Buckminster Fullerene Complex with Cyclodextrin in Aqueous Solution // *Fullerene Science and Technology*. 1994. Vol. 2, № 2. P. 189–194.
84. Priyadarsini I.K., Mohan H., Mittal P.J. Characterization and Properties of γ -Cyclodextrin-C₆₀ Complex In Aqueous Solution // *Fullerene Science and Technology*. 1995. Vol. 3, № 5. P. 479–493.
85. Barcza Á.B. et al. The Interaction of Buckminsterfullerene with Gamma-Cyclodextrin // *Fullerene Science and Technology*. 1997. Vol. 5, № 2. P. 311–323.
86. Ala-Kleme T. et al. Blue and red photoluminescence of bicapped [60]fullerene- γ -cyclodextrin complex in aqueous solutions // *Anal Chim Acta*. 2002. Vol. 472, № 1–2. P. 83–87.
87. Greisch J.-F. et al. Mass spectrometric study of the ionized C₆₀: (γ -Cyclodextrin)₂ inclusion complex by collision induced dissociation // *Journal of Mass Spectrometry*. 2008. Vol. 43, № 2. P. 242–250.
88. Murthy C.N. Nanoencapsulation of Fullerenes in Organic Structures with Nonpolar Cavities // *Hyperfine Interact*. 2005. Vol. 160, № 1–4. P. 189–192.
89. Komatsu K. et al. Aqueous solubilization of crystalline fullerenes by supramolecular complexation with γ -cyclodextrin and sulfocalix[8]arene under mechanochemical high-speed vibration milling // *J Chem Soc Perkin 1*. 1999. № 20. P. 2963–2966.
90. Wang H.M., Wenz G. Molecular solubilization of fullerene C₆₀ in water by γ -cyclodextrin thioethers // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2012. Vol. 8. P. 1644–1651.
91. Guldi D.M. Electron transfer to buckminsterfullerenes and functionalized fullerene derivatives in aqueous and protic media, as studied by radiolytic techniques // *Research on Chemical Intermediates*. 1997. Vol. 23, № 7. P. 653–673.
92. Ikeda A. et al. Water-soluble [60]fullerene-cationic homooxocalix[3]arene complex which is applicable to the photocleavage of DNA // *Chemical Communications*. 1999. № 15. P. 1403–1404.
93. Hungerbuehler H., Guldi D.M., Asmus K.D. Incorporation of C₆₀ into artificial lipid membranes // *J Am Chem Soc*. 1993. Vol. 115, № 8. P. 3386–3387.

94. Bensasson R. V. et al. C₆₀ in Model Biological Systems. A Visible-UV Absorption Study of Solvent-Dependent Parameters and Solute Aggregation // *J Phys Chem*. 1994. Vol. 98, № 13. P. 3492–3500.
95. Metanawin T. et al. Cytotoxicity and photocytotoxicity of structure-defined water-soluble C₆₀ / micelle supramolecular nanoparticles // *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22, № 23. P. 235604.
96. Lee J., Kim J.-H. Effect of Encapsulating Agents on Dispersion Status and Photochemical Reactivity of C₆₀ in the Aqueous Phase // *Environ Sci Technol*. 2008. Vol. 42, № 5. P. 1552–1557.
97. Torres V.M. et al. Solubilization of fullerene C₆₀ in micellar solutions of different solubilizers // *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2011. Vol. 82, № 1. P. 46–53.
98. Zhang W., Honeychuck R. V., Hussam A. Buckminsterfullerene-Containing Microemulsions // *Langmuir*. 1996. Vol. 12, № 5. P. 1402–1403.
99. Šaponjić Z. V., Nedeljković J.M., Dimitrijević N.M. Charge-transfer reactions of C₆₀ in surfactant-based complex fluid media // *Chem Phys Lett*. 1997. Vol. 277, № 4. P. 335–339.
100. Guldi D.M. Electron Transfer Studies in C₇₈ (C_{2v}'), C₇₆ (D₂), C₇₀ (D_{5h}), and C₆₀ (I_h) Surfactant Aqueous Solutions // *J Phys Chem B*. 1997. Vol. 101, № 46. P. 9600–9605.
101. Matarredona O. et al. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS // *J Phys Chem B*. 2003. Vol. 107, № 48. P. 13357–13367.
102. Marković Z. et al. Comparative study on modification of single wall carbon nanotubes by sodium dodecylbenzene sulfonate and melamine sulfonate superplasticiser // *Appl Surf Sci*. 2009. Vol. 255, № 12. P. 6359–6366.
103. Shinohara N. et al. In vitro and in vivo genotoxicity tests on fullerene C₆₀ nanoparticles // *Toxicol Lett*. 2009. Vol. 191, № 2–3. P. 289–296.
104. Litvinova L.S. et al. Physicochemical properties of Water-Soluble Fullerene C₆₀-Carbohydrate Composites // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004. Vol. 77, № 3. P. 438–440.
105. Tabata Y., Murakami Y., Ikada Y. Photodynamic Effect of Polyethylene Glycol-modified Fullerene on Tumor // *Japanese Journal of Cancer Research*. 1997. Vol. 88, № 11. P. 1108–1116.
106. Yamakoshi Y.N. et al. Solubilization of fullerenes into water with polyvinylpyrrolidone applicable to biological tests // *J Chem Soc Chem Commun*. 1994. № 4. P. 517.
107. Ungurenasu C., Airinei A. Highly Stable C₆₀/Poly(vinylpyrrolidone) Charge-Transfer Complexes Afford New Predictions for Biological Applications of Underivatized Fullerenes // *J Med Chem*. 2000. Vol. 43, № 16. P. 3186–3188.

108. Li Q. et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications // *Water Research*. Elsevier Ltd, 2008. Vol. 42, № 18. P. 4591–4602.
109. Benn T.M., Westerhoff P., Herckes P. Detection of fullerenes (C60 and C70) in commercial cosmetics // *Environmental Pollution*. 2011. Vol. 159, № 5. P. 1334–1342.
110. Datta K., Mukherjee A.K. Aggregation of [70]fullerene in presence of acetonitrile: A chemical kinetic experiment // *J Chem Phys*. 2006. Vol. 124, № 14. P. 144509.
111. Yevlampieva N.P. et al. Molecular properties of C60 fullerene complexes with cycle-containing polymers in solutions // *Physics of the Solid State*. 2002. Vol. 44, № 3. P. 563–566.
112. Podol'skii I.Ya. et al. Fullerene C60 complexed with poly(N-vinyl-pyrrolidone) prevents the disturbance of long-term memory consolidation // *Physics of the Solid State*. 2002. Vol. 44, № 3. P. 578–580.
113. Wang P. et al. Preparation and deposition of stable monolayers of fullerene derivatives // *J Mater Chem*. 1997. Vol. 7, № 12. P. 2397–2400.
114. Back R., Lennox R.B. Fullerenes, C60 and C70 at the air-water interface // *J Phys Chem*. 1992. Vol. 96, № 20. P. 8149–8152.
115. Sha Shiratori S., Shimizu M., Ikezaki K. Molecular sifter using space controlled Langmuir–Blodgett films by fullerene molecules // *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 327–329. P. 655–658.
116. Effing J. et al. C60 and C70 in a Basket?– Investigations of Mono- and Multilayers from Azacrown Compounds and Fullerenes // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1992. Vol. 31, № 12. P. 1599–1602.
117. Dei L. et al. Langmuir Films of p-tert-Butylcalix[8]arene. Conformations at the Water–Air Interface and Complexation of Fullerene C60 // *Langmuir*. 1998. Vol. 14, № 15. P. 4143–4147.
118. Guldi D.M. et al. Formation, Characterization, and Properties of Nanostructured [Ru(bpy)3]2+-C60 Langmuir–Blodgett Films in Situ at the Air–Water Interface and ex Situ on Substrates // *Langmuir*. 2000. Vol. 16, № 3. P. 1311–1318.
119. Cardullo F. et al. Stable Langmuir and Langmuir–Blodgett Films of Fullerene–Glycodendron Conjugates // *Langmuir*. 1998. Vol. 14, № 8. P. 1955–1959.
120. Nierengarten J.-F. et al. Amphiphilic Diblock Dendrimers: Synthesis and Incorporation in Langmuir and Langmuir–Blodgett Films // *J Am Chem Soc*. 2001. Vol. 123, № 40. P. 9743–9748.
121. Uchida K. et al. Dependence of the dispersion behavior of [60]fullerene in aqueous media on the chain length of poly(N-isopropylacrylamide) as a dispersing agent // *Colloid Polym Sci*. 2011. Vol. 289, № 1. P. 73–78.
122. Yoshida R. et al. Modulating the phase transition temperature and thermosensitivity in N-isopropylacrylamide copolymer gels // *J Biomater Sci Polym Ed*. 1995. Vol. 6, № 6. P. 585–598.

123. Yoshida R. et al. Comb-type grafted hydrogels with rapid deswelling response to temperature changes // *Nature*. 1995. Vol. 374, № 6519. P. 240–242.
124. Xia Y. et al. Thermal Response of Narrow-Disperse Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, № 14. P. 5937–5943.
125. Xia Y., Burke N.A.D., Stöver H.D.H. End Group Effect on the Thermal Response of Narrow-Disperse Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, № 6. P. 2275–2283.
126. Uchida K., Tamura A., Yajima H. Effect of the polymer chain length of poly(N-isopropylacrylamide) on the temperature-responsive phase transition behavior of its conjugates with [60]fullerene // *Biointerphases*. 2010. Vol. 5, № 1. P. 17–21.
127. Sushko M.L., Tenhu H., Klenin S.I. Static and dynamic light scattering study of strong intermolecular interactions in aqueous solutions of PVP/C60 complexes // *Polymer (Guildf)*. 2002. Vol. 43, № 9. P. 2769–2775.
128. Behera M., Ram S. Mechanism of Solubilizing Fullerene C60 in Presence of Poly(Vinyl pyrrolidone) Molecules in Water // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2015. Vol. 23, № 10. P. 906–916.
129. Tarassova E. et al. Structure of poly(vinyl pyrrolidone) – C70 complexes in aqueous solutions // *Polymer (Guildf)*. 2007. Vol. 48, № 15. P. 4503–4510.
130. Chaban V. V., Fileti E.E. Which fullerenols are water soluble? Systematic atomistic investigation // *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 41, № 1. P. 184–189.
131. Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.N. Fullereneol synthesis and identification. properties of the fullereneol water solutions // *J Chem Eng Data*. 2011. Vol. 56, № 2. P. 230–239.
132. Tsai M.-C., Chen Y.H., Chiang L.Y. Polyhydroxylated C60, Fullereneol, a Novel Free-radical Trapper, Prevented Hydrogen Peroxide- and Cumene Hydroperoxide-elicited Changes in Rat Hippocampus In-vitro // *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 2011. Vol. 49, № 4. P. 438–445.
133. Djordjevic A. et al. Review of Synthesis and Antioxidant Potential of Fullereneol Nanoparticles // *J Nanomater*. 2015. Vol. 2015. P. 1–15.
134. Krokosz A. et al. Carbon nanoparticles as possible radioprotectors in biological systems // *Radiation Physics and Chemistry*. 2016. Vol. 128. P. 143–150.
135. Dawid A., Górný K., Gburski Z. The influence of distribution of hydroxyl groups on vibrational spectra of fullereneol C60(OH)24 isomers: DFT study // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 136, № PC. P. 1993–1997.
136. Semenov K.N. et al. Electrochemical properties of aqueous solutions of fullereneol-d // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2011. Vol. 84, № 1. P. 79–83.

137. Wolff D.J. et al. Inhibition of nitric oxide synthase isoforms by tris-malonyl-C60-fullerene adducts // *Arch Biochem Biophys*. Academic Press Inc., 2000. Vol. 378, № 2. P. 216–223.
138. Sumizawa T., Igisu H. Suppression of acrylamide toxicity by carboxyfullerene in human neuroblastoma cells in vitro // *Arch Toxicol*. 2009. Vol. 83, № 9. P. 817–824.
139. Cui J. et al. Protective effects of carboxyfullerene in irradiated cells and BALB/c mice. // *Free Radic Res*. 2013. Vol. 47, № 4. P. 301–308.
140. Liu Q. et al. C70-carboxyfullerenes as efficient antioxidants to protect cells against oxidative-induced stress // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2013. Vol. 5, № 21. P. 11101–11107.
141. Dugan L.L. et al. Fullerene-based antioxidants and neurodegenerative disorders.
142. Takada H. et al. Antioxidant activity of supramolecular water-soluble fullerenes evaluated by β -carotene bleaching assay // *Biosci Biotechnol Biochem*. 2006. Vol. 70, № 12. P. 3088–3093.
143. Beuerle F. et al. Cytoprotective activities of water-soluble fullerenes in zebrafish models // *J Exp Nanosci*. 2007. Vol. 2, № 3. P. 147–170.
144. Penkova A. v. et al. Novel mixed-matrix membranes based on polyvinyl alcohol modified by carboxyfullerene for pervaporation dehydration // *Sep Purif Technol*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 204. P. 1–12.
145. Tsao N. et al. Inhibition of group A streptococcus infection by carboxyfullerene // *Antimicrob Agents Chemother*. 2001. Vol. 45, № 6. P. 1788–1793.
146. Wang Y.H. et al. Inhibition of middle cerebral artery occlusion-induced focal cerebral ischemia by carboxyfullerene // *J Drug Deliv Sci Technol*. Editions de Sante, 2004. Vol. 14, № 1. P. 45–49.
147. Lin A.M.Y. et al. Differential effects of carboxyfullerene on MPP+/MPTP-induced neurotoxicity // *Neurochem Int*. Elsevier Ltd, 2004. Vol. 44, № 2. P. 99–105.
148. Fumelli C. et al. Carboxyfullerenes Protect Human Keratinocytes from Ultraviolet-B-Induced Apoptosis.
149. Manyakina O.S. et al. Physico-chemical properties of the water-soluble C70-tris-malonic solutions // *J Mol Liq*. 2015. Vol. 211. P. 487–493.
150. Semenov K.N. et al. Mass transport properties of water soluble light fullerene tris-malonnate C60[=C(COOH)2]3 in aqueous solutions // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2015. P. 435–441.
151. Semenov K.N. et al. Dependence of the dimension of the associates of water-soluble tris-malonnate of light fullerene C60[=C(COOH)2]3 in water solutions at 25 °C // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2015. P. 294–298.
152. Semenov K.N. et al. Physico-chemical properties of the C60-tris-malonic derivative water solutions // *J Mol Liq*. 2015. Vol. 201. P. 50–58.

153. Sitharaman B. et al. Nanoscale Aggregation Properties of Neuroprotective Carboxyfullerene (C_{60}) in Aqueous Solution // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4, № 9. P. 1759–1762.
154. Ageev S. V. et al. Density, speed of sound, viscosity, refractive index, surface tension and solubility of $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ // *J Mol Liq.* 2019. Vol. 291. P. 111256.
155. Semenov K.N. et al. Carboxylated fullerenes: Physico-chemical properties and potential applications // *Progress in Solid State Chemistry.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 47–48. P. 19–36.
156. Noskov B.A. et al. Dynamic surface properties of C_{60} -arginine and C_{60} -L-lysine aqueous solutions // *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* Elsevier, 2017. Vol. 529, № March. P. 1–6.
157. Rincón M.E. et al. Electrical and Optical Properties of Fullerenol Langmuir–Blodgett Films Deposited on Polyaniline Substrates // *J Phys Chem B.* 2003. Vol. 107, № 17. P. 4111–4117.
158. Miyazawa K., Obayashi A., Kuwabara M. C_{60} Nanowhiskers in a Mixture of Lead Zirconate Titanate Sol- C_{60} Toluene Solution // *Journal of the American Ceramic Society.* 2001. Vol. 84, № 12. P. 3037–3039.
159. Tsuchiya T. et al. Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative // *J Am Chem Soc.* 2008. Vol. 130, № 2. P. 450–451.
160. Hou Y. et al. Comparative study of pressure-induced polymerization in C_{60} nanorods and single crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2007. Vol. 19, № 42. P. 425207.
161. Geng J. et al. Crystal Structure and Growth Mechanism of Unusually Long Fullerene (C_{60}) Nanowires // *J Am Chem Soc.* 2008. Vol. 130, № 8. P. 2527–2534.
162. Malik S. et al. Creation of 1D [60]fullerene superstructures and its polymerization by γ -ray irradiation // *J. Mater. Chem.* 2007. Vol. 17, № 23. P. 2454–2458.
163. Ji H.-X. et al. Controllable Preparation of Submicrometer Single-Crystal C_{60} Rods and Tubes Through Concentration Depletion at the Surfaces of Seeds // *The Journal of Physical Chemistry C.* 2007. Vol. 111, № 28. P. 10498–10502.
164. Kobayashi T. et al. Microelectromechanical Systems-Based Electrostatic Field Sensor Using $Pb(Zr,Ti)O_3$ Thin Films // *Jpn J Appl Phys.* 2008. Vol. 47, № 9. P. 7533–7536.
165. Ji H.-X. et al. Controllable crystalline structure of fullerenenanorods and transport properties of an individual nanorod // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18, № 3. P. 328–332.
166. Liu H. et al. Imaging As-Grown [60]Fullerene Nanotubes by Template Technique // *J Am Chem Soc.* 2002. Vol. 124, № 45. P. 13370–13371.
167. Miyazawa K., Suga T. Transmission electron microscopy investigation of tubular and capsular needlelike crystals of C_{60} produced by the liquid–liquid interfacial precipitation method // *J Mater Res.* 2004. Vol. 19, № 11. P. 3145–3148.

168. Miyazawa K. et al. Structural characterization of the fullerene nanotubes prepared by the liquid–liquid interfacial precipitation method // *J Mater Res*. 2005. Vol. 20, № 3. P. 688–695.
169. Miyazawa K., Ringor C. Platinum chloride deposition into C60 nanotubes // *Mater Lett*. 2008. Vol. 62, № 3. P. 410–413.
170. Sathish M., Miyazawa K. Size-Tunable Hexagonal Fullerene (C60) Nanosheets at the Liquid–Liquid Interface // *J Am Chem Soc*. 2007. Vol. 129, № 45. P. 13816–13817.
171. Tachibana M. et al. Photo-assisted growth and polymerization of C60 ‘nano’ whiskers // *Chem Phys Lett*. 2003. Vol. 374, № 3–4. P. 279–285.
172. Kobayashi K., Tachibana M., Kojima K. Photo-assisted growth of C60 nanowhiskers from solution // *J Cryst Growth*. 2005. Vol. 274, № 3–4. P. 617–621.
173. Miyazawa K. et al. Structural investigation of heat-treated fullerene nanotubes and nanowhiskers // *Diam Relat Mater*. 2006. Vol. 15, № 4–8. P. 1143–1146.
174. Minato J., Miyazawa K., Suga T. Morphology of C60 nanotubes fabricated by the liquid–liquid interfacial precipitation method // *Sci Technol Adv Mater*. 2005. Vol. 6, № 3–4. P. 272–277.
175. Akasaka T. et al. Novel Metal-Free Bis-silylation: C60-Sensitized Reaction of Disilirane with Benzonitrile // *Org Lett*. 1999. Vol. 1, № 10. P. 1509–1512.
176. Wang L. et al. Synthesis of Thin, Rectangular C60 Nanorods Using *m*-Xylene as a Shape Controller // *Advanced Materials*. 2006. Vol. 18, № 14. P. 1883–1888.
177. Gupta V., Scharff P., Miura N. Ultrasound induced growth of C60 fullerites over KBr // *Mater Lett*. 2006. Vol. 60, № 25–26. P. 3156–3159.
178. Gupta V., Scharff P., Miura N. Synthesis of three-dimensional C60 micro-flowers: A scanning electron microscopy study // *Mater Lett*. 2006. Vol. 60, № 17–18. P. 2278–2281.
179. Lamparth I., Hirsch A. Water-soluble malonic acid derivatives of C60 with a defined three-dimensional structure // *J Chem Soc Chem Commun*. 1994. № 14. P. 1727–1728.
180. Miyazawa K. et al. Structural characterization of C60 nanowhiskers formed by the liquid/liquid interfacial precipitation method // *Surface and Interface Analysis*. 2003. Vol. 35, № 1. P. 117–120.
181. Mahdaoui D. et al. Optimization of the liquid–liquid interfacial precipitation method for the synthesis of C60 nanotubes // *Bulletin of Materials Science*. 2018. Vol. 41, № 6. P. 165.
182. De Feijter J.A., Benjamins J., Veer F.A. Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air–water interface // *Biopolymers*. 1978. Vol. 17, № 7. P. 1759–1772.
183. Noskov B.A. et al. Dilational surface viscoelasticity of polymer solutions // *Adv Colloid Interface Sci*. 2003. Vol. 104, № 1–3. P. 245–271.

184. Noskov B.A. et al. Dynamic Surface Properties of Fullerenol Solutions: research-article // *Langmuir*. American Chemical Society, 2019. Vol. 35, № 10. P. 3773–3779.
185. Campbell R.A. et al. Adsorption of Denaturated Lysozyme at the Air–Water Interface: Structure and Morphology // *Langmuir*. 2018. Vol. 34, № 17. P. 5020–5029.
186. Yazhgur P.A. et al. Dynamic properties of mixed nanoparticle/surfactant adsorption layers // *Soft Matter*. 2013. Vol. 9, № 12. P. 3305.
187. Noskov B.A. Protein conformational transitions at the liquid–gas interface as studied by dilational surface rheology // *Adv Colloid Interface Sci*. 2014. Vol. 206. P. 222–238.
188. Noskov B.A. Fast adsorption at the liquid-gas interface // *Adv Colloid Interface Sci*. 1996. Vol. 69, № 1–3. P. 63–129.
189. Akentiev A. V. et al. Surface properties of fullerenol C₆₀(OH)₂₀ solutions // *J Mol Liq*. Elsevier B.V., 2020. Vol. 306.
190. Noskov B.A. et al. Dilational rheology of spread and adsorbed layers of silica nanoparticles at the liquid-gas interface // *Colloid Journal*. Maik Nauka Publishing / Springer SBM, 2014. Vol. 76, № 2. P. 127–138.
191. van den Tempel M., Lucassen-Reynders E.H. Relaxation processes at fluid interfaces // *Adv Colloid Interface Sci*. 1983. Vol. 18, № 3–4. P. 281–301.
192. Noskov B.A. et al. Dynamic surface properties of poly(N-isopropylacrylamide) solutions // *Langmuir*. 2004. Vol. 20, № 22. P. 9669–9676.
193. Akentiev A.V. et al. Dynamic elasticity of films formed by poly(N-isopropylacrylamide) microparticles on a water surface // *Colloid Journal*. 2017. Vol. 79, № 5.
194. Akentiev A. V. et al. Scanning probe microscopy of adsorption layers of sodium polystyrenesulfonate/dodecyltrimethylammonium bromide complexes // *Colloid Journal*. 2011. Vol. 73, № 4. P. 437–444.
195. Timoshen K.A. et al. Dynamic surface properties of carboxyfullerene solutions // *J Mol Liq*. 2023. Vol. 372. P. 121174.
196. Sitharaman B. et al. Nanoscale aggregation properties of neuroprotective carboxyfullerene (C₃) in aqueous solution // *Nano Lett*. 2004. Vol. 4, № 9. P. 1759–1762.
197. Noskov B.A., Timoshen K.A., Bykov A.G. Langmuir layers of fullerene C₆₀ and its mixtures with amphiphilic polymers // *J Mol Liq*. Elsevier B.V., 2020. Vol. 320. P. 114440.
198. Berzina T.S. et al. Deposition of uniform fullerene films by LB technique // *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 256, № 1–2. P. 186–191.
199. Bykov A.G. et al. Dilational surface elasticity of spread monolayers of polystyrene microparticles // *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 10, № 34. P. 6499–6505.

200. Bykov A.G. et al. Kinetics of adsorption layer formation in solutions of polyacid/surfactant complexes // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113, № 14. P. 5664–5671.
201. Bykov A.G. et al. Dilational surface elasticity of monolayers of charged polystyrene nano- and microparticles at liquid/fluid interfaces // *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 485. P. 42–48.
202. Noskov B.A., Bykov A.G. Dilational rheology of monolayers of nano- and microparticles at the liquid-fluid interfaces // *Curr Opin Colloid Interface Sci*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 37, № May. P. 1–12.
203. Noskov B.A. et al. Dynamic surface properties of solutions of poly(ethylene oxide) and polyethylene glycols // *Journal of Physical Chemistry B*. American Chemical Society, 2000. Vol. 104, № 33. P. 7923–7931.
204. Noskov B.A., Akentiev A. V., Miller R. Dynamic surface properties of poly(vinylpyrrolidone) solutions // *J Colloid Interface Sci*. 2002. Vol. 255, № 2. P. 417–424.
205. Pinaud F. et al. Adsorption of microgels at an oil-water interface: Correlation between packing and 2D elasticity // *Soft Matter*. 2014. Vol. 10, № 36. P. 6963–6974.
206. Chen S. et al. Incorporating Pendant Fullerenes with High Refractive Index Backbones: A Conjunction Effect Method for High Refractive Index Polymers // *Macromolecules*. 2015. Vol. 48, № 23. P. 8480–8488.
207. Lucassen J. Dynamic dilational properties of composite surfaces // *Colloids and Surfaces*. 1992. Vol. 65, № 2–3. P. 139–149.
208. Leahy B.D. et al. Geometric stability and elastic response of a supported nanoparticle film // *Phys Rev Lett*. 2010. Vol. 105, № 5. P. 8–10.
209. Kim K. et al. Governing factors in stress response of nanoparticle films on water surface // *J Appl Phys*. 2011. Vol. 110, № 10.
210. Razavi S. et al. Collapse of Particle-Laden Interfaces under Compression: Buckling vs Particle Expulsion // *Langmuir*. 2015. Vol. 31, № 28. P. 7764–7775.
211. Kosif I. et al. Robust Gold Nanoparticle Sheets by Ligand Cross-Linking at the Air-Water Interface // *ACS Nano*. 2017. Vol. 11, № 2. P. 1292–1300.
212. Ries H.E. Stable ridges in a collapsing monolayer // *Nature*. 1979. Vol. 281, № 5729. P. 287–289.
213. Vollhardt D. Nucleation in monolayers // *Adv Colloid Interface Sci*. 2006. Vol. 123–126, № SPEC. ISS. P. 173–188.
214. Lee K.Y.C. Collapse Mechanisms of Langmuir Monolayers // *Annu Rev Phys Chem*. 2008. Vol. 59, № 1. P. 771–791.
215. Bordács S., Agod A., Hórvölgyi Z. Compression of langmuir films composed of fine particles: Collapse mechanism and wettability // *Langmuir*. 2006. Vol. 22, № 16. P. 6944–6950.

216. Lenis J. et al. Mechanical Stability of Polystyrene and Janus Particle Monolayers at the Air/Water Interface // *J Am Chem Soc.* 2015. Vol. 137, № 49. P. 15370–15373.
217. Razavi S. et al. Impact of Surface Amphiphilicity on the Interfacial Behavior of Janus Particle Layers under Compression // *Langmuir.* 2019. Vol. 35, № 48. P. 15813–15824.
218. Garbin V. Collapse mechanisms and extreme deformation of particle-laden interfaces // *Curr Opin Colloid Interface Sci.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 39. P. 202–211.
219. Aveyard R. et al. Compression and structure of monolayers of charged latex particles at air/water and octane/water interfaces // *Langmuir.* 2000. Vol. 16, № 4. P. 1969–1979.
220. Prylutsky Yu.I. et al. On the Origin of C60 Fullerene Solubility in Aqueous Solution // *Langmuir.* 2014. Vol. 30, № 14. P. 3967–3970.
221. Labille J. et al. Hydration and dispersion of C60 in aqueous systems: The nature of water-fullerene interactions // *Langmuir.* 2009. Vol. 25, № 19. P. 11232–11235.