

LANGMUIROVY FILMY KYSELINY POLY-L-MLÉČNÉ – JEJICH NUKLEACE A RŮST

ANNA VITÁSKOVÁ^a a LIBOR KVÍTEK^b

^a Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,

^b Katedra fyzikální chemie, Univerzita Palackého v Olomouci, tř. 17. listopadu 12, 779 00 Olomouc
vitaskova716@gmail.com

Došlo 10.10.17, přijato 27.11.17.

Klíčová slova: kyselina poly-L-mléčná, Langmuirovy filmy, nukleace, krystalizace, kolaps monovrstvy

Obsah

1. Úvod
2. Langmuirovy filmy a filmy Langmuir-Blodgettové
 - 2.1. π -A izotermie
 - 2.2. Langmuirovy monovrstvy PLA
3. Krystalizace u semikrystalických polymerů
 - 3.1. Růst a nukleace
 - 3.2. Modely krystalizace
 - 3.3. Růst a nukleace v monovrstvě – „pomalý kolaps“
4. Závěr

1. Úvod

Polylaktáty jsou široce studovány zejména pro medicínské aplikace, díky jejich bioresorbovatelnosti a biokompatibilitě. Je známo, že faktory, jako je distribuce chirálních jednotek, krystalinita a takticita, ovlivňují jak biologické, tak fyzikální vlastnosti a kinetiku degradace těchto polymerů. Kontrola nad charakterem fáze může ovlivnit adhezi ke tkáním nebo rychlost degradace¹. Pro studium degradability, morfologie, fázové a krystalické struktury polylaktátů je vhodné použít Langmuirovo rovnovážné měření, pomocí něhož je možno rozlišit uspořádání a sbláznění molekul ve dvou dimenzích.

Langmuirovy filmy umožňují studium tzv. mezofází, tj. přechodových fází mezi kapalnou a pevnou fází. Mezo-fáze mají svůj význam v biologii – např. u lipidových dvojvrstev. Když pevná látka taje, může si vznikající kapalina zachovat některé vlastnosti, jako je pravidelné uspořádání na větší vzdálenosti, které je typické pro pevné látky. Takové chování vykazují např. kapalné krystaly, které alespoň v jednom směru vykazují polohové nebo orientační uspořádání a alespoň v jednom nepravidelné uspořádání, které je typické pro kapaliny (např. krystaly cholesterolu)².

Poměrně známé je využití kapalných krystalů v LCD displejích, které jsou typicky tvořeny nematickými kapalnými krystaly, jejichž funkce je založená na tvorbě a natočení helixu. Fáze, které odpovídají mezofázím, můžeme najít i u Langmuirových filmů³. Kyselina poly-L-mléčná (PLLA) má také několik mezofází. Navíc vzhledem k tomu, že se její molekula chová jako rigidní tyč a dlouhé řetězce jsou preferenčně orientovány ve směru depozice, je schopna tvořit strukturu podobnou nematické⁴. PLLA také tvoří helix a díky svému chirálnímu centru je opticky aktivní⁵.

Rozložení celého řetězce molekuly PLLA na hladině kapaliny indukuje anomálie v chování Langmuirova filmu. Je to způsobeno zejména hydrofilním charakterem řetězce PLLA, díky čemuž celá molekula leží „naplocho“ na hladině. Toto chování není úplně typické, u jiných polymerů bývá v kontaktu s vodou pouze polární „hlavička“ a nepolární řetězec vyčnívá ven z hladiny. PLLA má tuto vlastnost shodnou s některými polymery⁶ nebo polyaminokyselinami⁷.

Studium krystalizačních procesů v monovrstvě PLLA je významné z hlediska možného vytvoření osamocené krystalu a pochopení typů chování, kterým systém podléhá a rovněž pro určení jeho stability. Zajímavé je i využití při tvorbě přesně definovaných struktur, což může najít své využití v elektrotechnice, např. při tvorbě FET tranzistorů nebo elektrooptických systémů^{8,9}.

2. Langmuirovy filmy a filmy Langmuir-Blodgettové

Jako Langmuirovy filmy označujeme monomolekulární filmy amfifilních molekul, které se rozprostírají po hladině vody. Amfifilní molekuly jsou látky tvořené dvěma částmi, hydrofobním řetězcem a hydrofilní hlavičkou. Hydrofilní hlavička (např. –COOH) upřednostňuje rozpuštění amfifilu v subfázi, zatímco hydrofobní řetězec (např. uhlovodíkový) se snaží molekulu držet mimo subfázi. Nutnou podmínkou pro vznik takového povrchového filmu je jeho stabilita. Stabilní povrchové filmy např. tvoří ty amfifilní molekuly, které jsou rozpustné v objemové fázi; filmy tvoří pouze nerozpustné molekuly. Studium Langmuirových monovrstev na rozhraní voda/vzduch (V/V) může poskytnout množství užitečných informací o velikosti molekul a mezimolekulových silách. Mezi molekuly tvořící Langmuirovy monovrstvy na vodě patří např. mastné kyseliny, lipidy, polymery atd.

Renesance zájmu o Langmuirovy filmy v poslední době vychází zejména ze skutečnosti, že je možné tyto filmy následně přenést na pevný substrát pomocí metody Langmuir-Blodgettové (LB) a vytvářet tak tenké organické

filmy, tzv. LB filmy. Pod tímto pojmem rozumíme filmy amfifilních molekul, které jsou připraveny vertikální depozicí Langmuirových filmů z V/V rozhraní na pevný substrát. LB filmy mohou být tvořeny jednou vrstvou nebo několika vrstvami. Je nutné přednostně porozumět chování molekul v Langmuirově filmu na V/V rozhraní, aby bylo možné ovlivnit jeho následnou podobu v LB filmu^{12,13}.

Technika LB umožňuje připravit filmy, jejichž materiály jsou tepelně nestabilní nebo se rozkládají po ozáření laserem (např. biomateriály). Navíc, vlastnosti organických filmů jsou silně ovlivňovány jejich morfologií, která závisí na jejich uspořádání na nano- a mikrometrové škále. Když vezmeme v úvahu tyto dva předpoklady, je LB technika prakticky jedna z nejlepších nedestruktivních technik pro přípravu dobře uspořádaných vzorů a komplexních architektur. LB technika umožňuje vrstvu po vrstvě kontrolovat tloušťku, posílit homogenní depozici monovrstvy přes velké plochy a nabízí možnost vyrobit více vrstev o různé struktúře. Ještě důležitější je možnost připravit molekuly s hydrofilními nebo hydrofobními funkčními skupinami (nebo bloky u kopolymerů), které je možno nanášet na mnoho různých substrátů^{3,10–12}.

2.1. π - A izotermy

Hlavním zdrojem informací o fázích a fázových přechodech v Langmuirových monovrstvách jsou π - A izotermy (povrchový tlak vs. mezimolekulová plocha). V této části bude definováno π a popsány fáze a fázové přechody vyskytující se v monovrstvě.

Povrchový tlak (π)

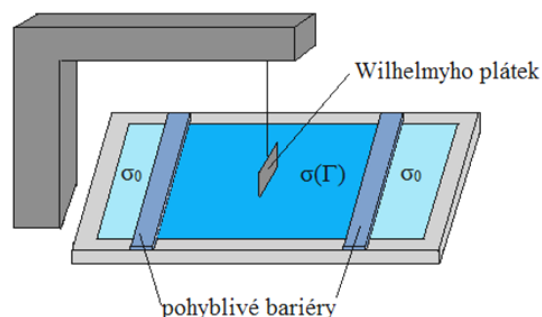
Rozprostřeme-li po hladině film amfifilních molekul, způsobí interakce mezi hydrofilními hlavičkami amfifilu a molekulami subfáze snížení povrchové energie, což se projeví snížením povrchového napětí γ . Budeme-li stlačovat monovrstvu pomocí bariér (viz dále) a molekuly se budou přibližovat k sobě, začnou působit odpuzivé síly. Ty se chovají jako tlak, působící proti dalšímu stlačování. Proto tento 2D tlak, který je distribuován přes tloušťku filmu, nazýváme povrchový tlak π . Povrchový tlak odráží schopnost amfifilu působit proti tendenci vody zmenšovat svůj povrch, resp. snižovat svou celkovou povrchovou energii. Pro planární povrch v rovnováze je povrchový tlak definován jako zmenšení povrchového napětí čisté kapaliny v přítomnosti filmu amfifilních molekul, tj.:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1)$$

kde γ_0 je povrchové napětí čisté vody a γ je povrchové napětí povrchu vody pokrytého filmem. Nejčastěji je vynášen záznam povrchového tlaku π proti mezimolekulové ploše A (cit.^{3,14,15}).

Langmuirova vana pro měření π - A izoterem

π - A izotermy jsou většinou pořizovány na aparatuře nazývané Langmuirova vana (obr. 1), která je běžně vybavena Wilhelmyho plátkem pro měření povrchového napětí. Nejčastěji se jako subfáze používá voda, ale někdy se vyu-



Obr. 1. Langmuirovy povrchové váhy s naneseným roztokem amfifilu mezi dvěma pohyblivými bariérami a Wilhelmyho plátkem

žívá i glycerol nebo rtuť. Pro zmenšování plochy povrchu, kterou zaujímají molekuly, resp. zvyšování povrchové koncentrace molekul (Γ), se využívají pohyblivé bariéry, které stlačují monovrstvu plovoucí na vodní hladině. Jelikož různé Langmuirovy vany mají různou plochu, není příliš vhodné porovnávat izotermy v pojmech plochy povrchu vany. Namísto této extenzivní proměnné je vhodné zvolit nějakou jinou, intenzivní proměnnou. Tu představuje plocha povrchu připadající na jednu molekulu neboli mezimolekulární plocha A . To platí pro malé molekuly, u polymerů se plocha povrchu vztahuje na opakující se jednotku (monomer) tj. $A/\text{monomer}$ (cit.¹¹).

Fázové přechody v Langmuirových monovrstvách

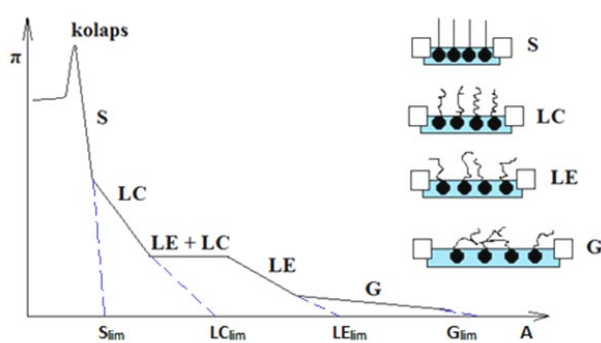
Můžeme rozlišit dva typy přechodů. První typ, fázové přechody I. druhu, se vyskytuje jako horizontální linie, např. G/LE a LE/LC (viz níže), které indikují koexistenci fází. Druhý typ, fázové přechody II. druhu, představují bodové zlomy, např. LC/S fázový přechod (viz níže), které představují změnu fáze. Druh fázového přechodu lze určit jako derivaci chemických potenciálů μ_s podle povrchového tlaku π :

$$\left(\frac{d\mu_s}{d\pi} \right)_{T,p} = A \quad \left(\frac{d^2\mu_s}{d\pi^2} \right)_{T,p} = \left(\frac{dA}{d\pi} \right) \quad (2)$$

Tudíž přechody I. druhu jsou charakterizovány nespojitostí v A (cit.^{10,13}).

Různé fáze v Langmuirových monovrstvách

Během stlačování prochází monovrstva různými 2D fázemi a fázovými přechody. Tyto fáze a fázové přechody jsou v mnohém podobné těm, které jsou známy z 3D objemových materiálů, např. plynná, kapalná a pevná fáze. Podobné π - A izotermy jsou obdobou p - V izoterem pro 3D systémy. Existenci různých fází a fázových přechodů v 2D můžeme pochopit z π - A izoterem (obr. 2)¹⁰. Různé fáze, kterými mohou procházet Langmuirovy monovrstvy,



Obr. 2. Ukázka π -A izoterm s různými fázovými přechody a vyznačenou limitní mezimolekulovou plochou

jsou shrnuty níže.

Mezimolekulová plocha, na níž daná fáze existuje, se určuje extrapolací hodnot k nulovému povrchovému tlaku, tedy k tzv. limitní mezimolekulové ploše¹⁶ (je ukázáno na obr. 2). Výskyt fází a fázových přechodů není podmíněn pouze typem amfifilní molekuly, ale je ovlivněn i hodnotou pH subfáze, délkou řetězce amfifilu, přítomností iontů v subfázi či teplotou. Např. typem zvoleného iontu může ovlivňovat uspořádání a stabilitu monovrstvy^{12,16}.

G fáze. V G fázi se amfifilní vrstva chová jako ideální plyn a je možno ji i popsat rovnicí ideálního plynu. Převažují přitažlivé interakce mezi jednotlivými molekulami – disperzní interakce mezi hydrofobními řetězci amfifilu¹⁴.

L fáze. V L fázi se film chová jako kapalina, film teče, ale na rozdíl od běžných kapalin je dále relativně stlačitelný. Předpokládá se, že molekuly amfifilu jsou u sebe poměrně blízko, takže již převládají odpuzivé interakce mezi polárními hlavičkami, ale zároveň mají hydrofobní uhlovodíkové řetězce volnost pohybu, takže může docházet k jejich přeuspořádání. Podle míry volnosti, kterou má molekula amfifilu pro svůj pohyb, můžeme rozlišit tzv. expandovanou (LE) a kondenzovanou (LC) kapalnou fázi^{3,14,17}.

LE fáze. Monovrstva v této fázi teče, ale zároveň je už soudržná; oproti objemovým kapalinám je její průměrná mezimolekulová vzdálenost mnohem větší. Typicky bývá hustota objemových kapalin až o 10 % menší než její pevná fáze. Naproti tomu monovrstva v LE fázi existuje na mezimolekulové ploše dvakrát větší, než je její pevná fáze¹⁰.

LE/LC přechod. LE/LC přechod je fázovým přechodem prvního druhu. Tyto přechody jsou teplotně závislé. LE/LC přechod tvoří na π -A izotermě horizontální plochu, která se se zvyšující teplotou zmenšuje a zároveň posouvá k vyšším tlakům⁴.

LC fáze. Je to tzv. rotátorová fáze, u které se objevuje poziční uspořádání (tj. molekuly jsou uspořádány v určitém typu pravidelné mřížky) na krátkou vzdálenost, ale zároveň je umožněna volná rotace. Molekuly jsou na-

kloněny blízko k normále, úhel náklonu se zmenšuje s narůstajícím tlakem¹⁰.

LS fáze. Molekuly jsou orientovány v normále k povrchu a jsou uspořádány do šesterečné buňky. Řetězec může rotovat a díky absenci náklonu vykazuje i osovou symetrii¹⁰.

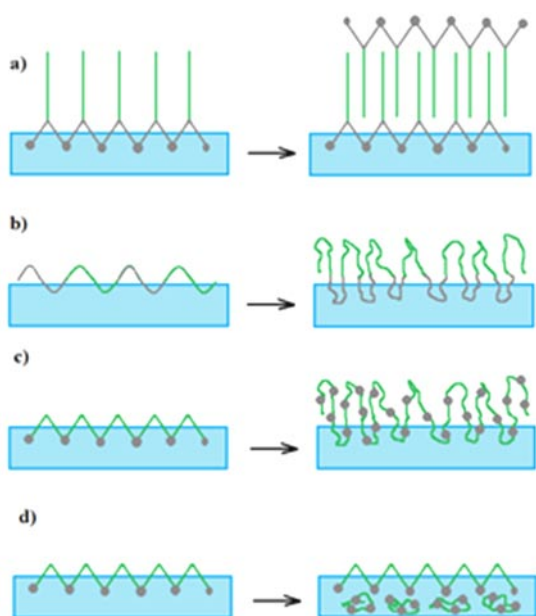
S fáze. V pevné fázi je již pohyb molekul amfifilu zcela omezen, film tvoří kompaktní vrstvu na povrchu subfáze. Molekuly jsou orientovány v normále k povrchu, stavební buňka už je pravoúhlá, pravděpodobně v důsledku omezení rotace.

Existuje ještě **CS fáze**, která představuje skutečný dvoudimenzionální krystal, jehož řetězce jsou orientovány vertikálně, existuje při nízkých teplotách a vysokých tlacích. Tato fáze vykazuje translační uspořádání na dlouhé vzdálenosti (symetrie a pravidelné uspořádání molekul se v prostoru opakuje na dlouhé vzdálenosti). Naproti tomu všechny předchozí kondenzované fáze vykazovaly translační uspořádání pouze na krátké vzdálenosti (pravidelné uspořádání se objevuje jen mezi přilehlými molekulami) a orientační uspořádání (molekuly se orientují téměř ve stejném směru) na dlouhé vzdálenosti¹⁰.

Kolaps. Kolaps filmu bývá ztotožňován se zhroucením monovrstvy z 2D struktury do 3D objemového materiálu. Maximum povrchového tlaku, při kterém ještě existuje 2D monovrstva, se nazývá povrchový tlak kolapsu π_{kolaps} . Např. u mastných kyselin nastává kolaps monovrstvy až v S fázi, ale např. u polymerů k němu může dojít již v S fázi, ale např. u polymerů k němu může dojít již na přechodu S/L fáze³. Kolaps monovrstvy můžeme na π -A izotermě registrovat jako ostrý pokles π („špička“) nebo jako plato při π_{kolaps} . Kolaps může vést ke vzniku organizované nebo neorganizované struktury, v závislosti na charakteru amfifilu. Špička následovaná platem napovídá, že dochází k růstu organizované struktury, zatímco plato bez špičky odpovídá vzniku nepravidelné struktury¹⁸.

Jeden z mechanismů, kterým může probíhat kolaps monovrstvy, navrhl Ries¹⁹, podle něhož se v monovrstvě nejdříve objeví zvlnění, poté sklady a nakonec se zhroutí. Multivrstva se nicméně může znovu přetransformovat do monovrstvy a to bez jakýchkoliv defektů, jak ukázal Nikomorov²⁰. Zajímavá je teorie vytvořená Diamantem^{21,22}, který navrhl, že zvlnění se objevuje v důsledku vazby mezi fázemi s výškovými rozdíly, což podle něj vede k nestabilitě v monovrstvě.

Pro polymery můžeme uvažovat několik typů zhroucení monovrstvy podle charakteru použitého polymeru (viz obr. 3). Na obr. 3a je patrné zhroucení polymerní monovrstvy pro polymer kartáčového typu s dlouhým bočním hydrofobním řetězcem. Tento kolaps je podobný kolapsu malých amfifilních molekul. Obr. 3b představuje dvoublokový polymer, jehož hydrofilní část řetězce je ponořena do vody, obr. 3c představuje polymer se středně dobrou rozpustností (nemá dlouhý hydrofobní řetězec), který po kolapsu vytvoří složenou strukturu a obr. 3d je polymer s dobrou rozpustností, který se může po kolapsu i desorbovat a částečně přejít do subfáze (např. polyethylenoxid¹⁷).

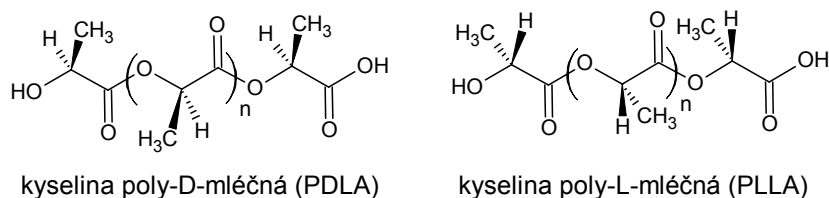


Obr. 3. Schéma kolapsu polymerní monovrstvy; a) kolaps kartáčového polymeru, b) kolaps dvoublokového polymeru, c) tvorba složené struktury, d) kolaps s desorpcí polymeru z rozhraní

2.2. Langmuirovy monovrstvy PLA

Mezi polyestery, které tvoří stabilní filmy na V/V rozhraní, patří např. kyselina polymléčná (PLA, obr. 4) nebo poly(ϵ -kapolakton) (PCL). Oba zmíněné polymery jsou díky přítomným esterovým skupinám silně hydrofilní⁴. PLA má tři stereoizomery: ataktickou a opticky neaktivní kyselinu poly-DL-mléčnou (PDLLA nebo PLA), která je amorfní a je považována spíše za homopolymer než za kopolymer, dále izotaktickou a opticky aktivní kyselinu poly-L-mléčnou (PLLA) a konečně poly-D-mléčnou (PDLA), přičemž oba poslední izomery jsou krystalické. Z hlediska fyzikálně-chemických charakteristik jsou opticky aktivní PDLA a PLLA téměř stejné, zatímco racemická PLA má odlišné vlastnosti¹⁷.

PLLA i PDLA se chovají jako neohebná tyč (obr. 5.), která je zcela položená na hladině, v kontrastu s vyššími



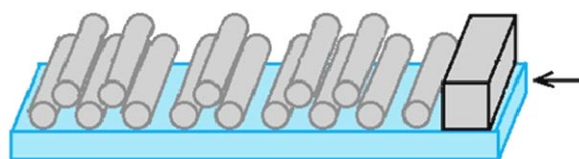
Obr. 4. Struktura kyseliny poly-L-mléčné a poly-D-mléčné

mastnými kyselinami, např. u kyseliny stearové je ve vodě ukotven pouze její hydrofilní konec a hydrofobní uhlovodíkový řetězec vyčnívá do vzduchu. Polymery, které se chovají jako rigidní tyče, často mají v řetězci hydrofilní skupiny. U PLLA pravděpodobně dochází k interakci molekul vody s volnými elektronovými páry kyslíku v esterové skupině. Během přenosu jsou molekuly polymeru paralelní se směrem depozice, díky čemuž je možné vytvářet orientované multivrstvy (s využitím např. jako senzory)^{3,8}. PLLA je jediný polymer, který není kopolymem a zároveň vytváří LE/LC přechod, jenž je mnohem běžnější pro malé amfifilní molekuly. Polymery mají většinou nekomplikovanou π -A izotermu, rozdělenou pouze na G, L a S fázi⁴.

3. Krystalizace u semikrystalických polymerů

V této části bude shrnuta všeobecná teorie růstu a nukleace a některé dříve navržené teorie pro krystalizaci polymerů. Ačkoliv tyto teorie nejsou přímo aplikovatelné na systém, který představuje Langmuirova monovrstva PLLA, může poskytnout cennou analogii a nápovědu při studiu růstu a krystalizace v tomto systému. Nejprve budou shrnuty krystalizační vlastnosti PLLA i PDLA a následně základní koncept krystalizace.

Polymery můžeme rozdělit na amorfní nebo semikrystalické. Krystalizující polymery často obsahují krystalické oblasti, které jsou mezi sebou propojeny amorfní fází. Krystalinita polymeru se může pohybovat od 0 do 95 %. K posílení krystalické povahy polymerního materiálu může přispět snížení konformační energie (např. tvorbou helixu) nebo strukturální pravidelnost. Izotaktické polymery krystalizují snadněji, zatímco ataktické polymery většinou vůbec. Naproti tomu uspořádání polymerního



Obr. 5. Schéma polymerního řetězce PLLA jako rigidní tyče

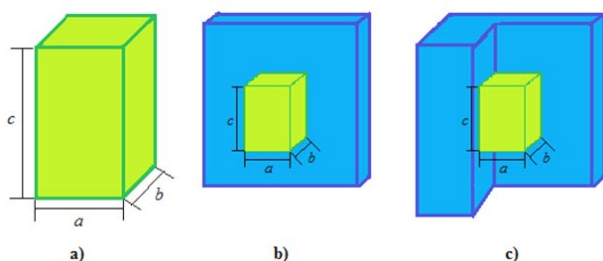
řetězce je snižováno defekty, jako jsou sklady, zákruty, větvení a velké funkční skupiny na základním řetězci¹⁷. PLLA vykazuje krystalinitu přibližně 37 % s teplotou tání 173 až 178 °C a teplotou skelného přechodu 50–80 °C. Polylaktáty krystalizují pouze při optické čistotě nad 43 % (cit.⁵). PLLA a PDLA krystalizují v levotočivém, resp. pravotočivém 10₃-helixu s pseudo-ortorombickou stavební buňkou, obsahující dva řetězce (α -forma). Parametry buňky pro α -formu jsou: $a = 10,7 \text{ \AA}$, $b = 6,126 \text{ \AA}$ a $c = 28,939 \text{ \AA}$, s rozestupy mezi buňkami 390 až 440 \AA . PLLA se vyskytuje i jako 3₁-helix s ortorombickou stavební buňkou, obsahující šest řetězců (β -forma). Parametry buňky pro β -formu jsou: $a = 10,31 \text{ \AA}$, $b = 18,21 \text{ \AA}$ a $c = 9,0 \text{ \AA}$. Navíc porovnání teplot tání mezi α -formou (185 °C) a β -formou (175 °C) napovídá, že α -forma je stabilnější než β -forma. Na druhou stranu, směs 1:1 čisté PLLA a PDLA tvoří 3₁-helix s triklinickou stavební buňkou⁴. Způsob krystalizace PLLA byl testován na objemových materiálech a tenkých filmech, přičemž krystaly byly většinou formované ze zředěných roztoků a tavenin. Přitom výskyt osamocené lamelárního krystalu PLLA je referován například Iwatou a spol.²³ nebo Kalbem a spol.²⁴, kterým se podařilo připravit lamelární krystal z roztoku v *p*-xylynu. Tyto výzkumy krystalizace PLLA lze rozšířit i na studium krystalizace v Langmuirových monovrstvách, i když se jedná o rozdílné systémy.

3.1. Růst a nukleace

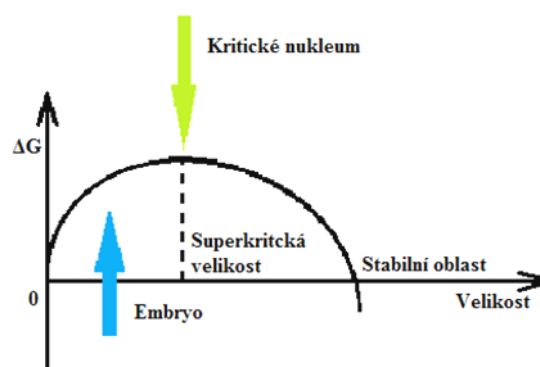
Krystalizace polymeru začíná nukleací. Nukleace je tvorba malé krystalické entity v důsledku tepelných fluktuací v podchlazené tavenině²⁵. Nukleaci můžeme rozdělit na primární, sekundární a terciární. Primární nukleace (obr. 6) představuje prvopočáteční proces tvorby nuklea. Podle klasické teorie navržené Gibbem a Volmerem můžeme práci nutnou na vytvoření nuklea popsat rovnicí:

$$\Delta G = -4/3\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (3)$$

kde r je poloměr nuklea, ΔG_V je rozdíl objemové volné energie mezi první a druhou fází, γ je povrchová energie druhé fáze. Člen γ je pozitivní při všech teplotách. Naproti tomu ΔG_V je negativní při teplotách pod teplotou tání a nad ní má pozitivní hodnotu. Člen s pozitivní povrchovou



Obr. 6. Typy nukleí: a) primární, b) sekundární a c) terciární nukleum



Obr. 7. Schéma nukleačního procesu

energií dominuje pro malé poloměry, což zapříčiňuje nárůst rozdílu celkové počáteční volné energie. Jak velikost klastru narůstá, celková volná energie prochází maximem při kritické velikosti (r_c), nad níž celková volná energie klesá, resp. je negativní. S dalším růstem nuklea se stává růst energeticky upřednostňovaným.

Nukleum přesně v maximu celkové volné energie nazýváme kritické nukleum. Nukleum menší než hodnota maxima ΔG nazýváme subkritické nukleum nebo embryo. Nukleum větší než je maximum ΔG nazýváme superkritické nukleum; takové nukleum jinak označujeme jako stabilní nukleum nebo malý krystal (obr. 7).

O homogenní nukleaci lze mluvit v případě, že se počáteční nukleum zformuje bez přítomnosti druhé fáze. Pokud je heterogenní, tak je nukleace iniciována cizí částicí nebo druhou fází. Většina nukleací je heterogenní, přítomnost cizího povrchu snižuje aktivační bariéru pro vytvoření stabilního nuklea.

Sekundární nukleace je proces, při němž dochází k růstu nové vrstvy krystalu na hladké molekulární ploše krystalu. Druhotná krystalizace má nižší bariéru volné energie, než je tomu u primární nukleace.

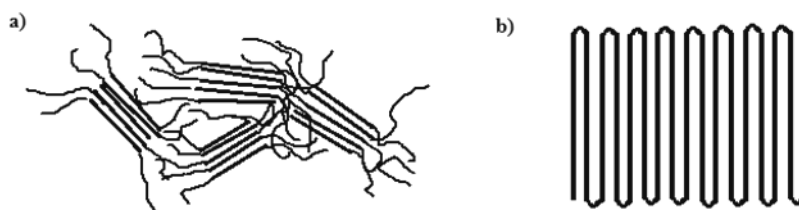
Terciární nukleace může být definována jako růst nové řady krystalu na hraně. Terciární nukleace vykazuje nejmenší bariéru volné energie^{26,27}.

3.2. Modely krystalizace

Způsob, jakým mohou molekuly s dlouhým řetězcem vytvořit malé krystalky, lze popsat např. modelem třepených micel (fringed-micelle), modelem složeného řetězce (chain-folded) nebo modelem prodloužení řetězce (chain-extended, obr. 8).

V modelu třepených micel jsou třepené micely obklopeny všudypřítomnou amorfni fází. Micely představují krystalické regiony, které jsou tvořené vlákny, z nichž trčí „třásně“, což jsou části řetězce, které přesahují z krystalického regionu až do okolní amorfni fáze.

Podle modelu složeného řetězce je osa řetězce kolmá k rovině filmu. Řetězce se skládají tam a zpět přes sebe, takže přilehlé segmenty jsou paralelní. Tento model se



Obr. 8. Modely krystalizace: a) model třepených micel a b) model složeného řetězce

uplatnil při řešení podoby osamělých krystalů, které je možno získat ze zředěných roztoků. Osamocené krystaly mají velký rozsah ve dvou dimenzích a jednotnou tloušťku²⁵.

3.3. Růst a nukleace v monovrstvě – „pomalý kolaps“

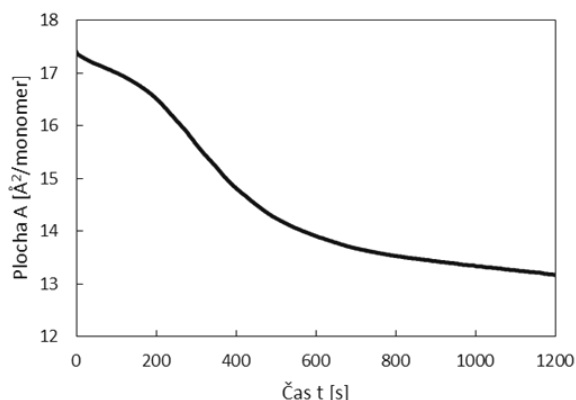
Při určitém povrchovém tlaku π , tzv. rovnovážném rozestíracím tlaku π_{ekv} , je monovrstva v rovnováze se svou pevnou objemovou fází. Při překročení π_{ekv} se monovrstva stává metastabilní, tj. dochází k tvorbě kritického nuklea pevné fáze a monovrstva začne agregovat na krystaly, což se projevuje jako „pomalý kolaps“. Na zhroucení monovrstvy se tedy můžeme dívat jako na typický proces nukleace a růstu. Pomalý kolaps je možno sledovat pomocí izobarických relaxačních experimentů jako úbytek plochy za čas (obr. 9), při nichž je π držen na hodnotě větší než π_{ekv} , ale zároveň menší než π_{kolaps} (cit.²⁸).

O vytvoření kritického nuklea objemové fáze se můžeme přesvědčit pomocí reverzibility cyklů komprese a expanze. U PLLA jsou cykly absolutně reverzibilní v případě, že se systém nachází mimo metastabilní oblast. Hystereze, tj. ireverzibilita cyklu, se začíná objevovat až v důsledku „pomalého kolapsu“, resp. poté, co se začne tvořit kritické nukleum objemové fáze. Při nižších tlacích můžeme pozorovat prakticky úplnou reverzibilitu cyklu, jelikož interval, v němž v tomto případě dochází k indukci

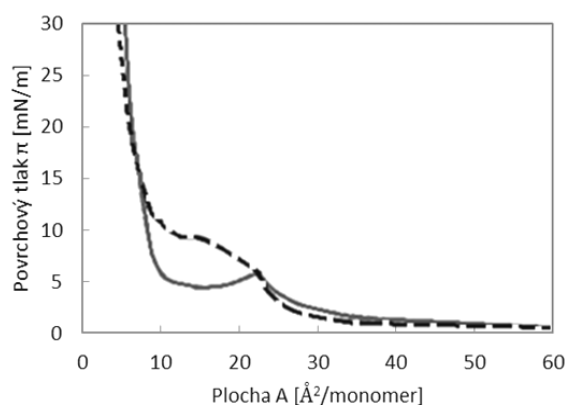
nukleace v důsledku malé vstupní energie pro překonání bariéry k vytvoření kritického nuklea, má jen pozvolný náběh. Naopak při vyšších tlacích je již náběh kratší a ireverzibilita cyklu větší. Nad tlakem odpovídajícím zhroucení monovrstvy je již cyklus absolutně ireverzibilní⁴. „Zlomovým bodem“ je vlastně LE/LC přechod, kdy dochází k přeměně expandovaného stavu na kondenzovaný. Nad tímto zlomem se již objevuje „pomalý kolaps“, jelikož při dosažení tohoto platu se začíná tvořit nukleum kondenzované fáze³.

Pomalý kolaps v metastabilní zóně indikuje konverzi z jedné formy na druhou, přičemž mohou nastat dvě situace (obr. 10):

(i) Lze naměřit izotermu s pikem v bodě kolapsu, pokud čas komprese předchází čas konverze (na obr. 10 vyznačeno plnou čarou). V tomto případě se pohybem bariér nahromadí dostatečné množství energie ještě před dosažením kolapsu monovrstvy. Jelikož bariéry se pohybují rychleji, než je doba potřebná k tomu, aby se vytvořila rovnováha mezi monovrstvou a objemovou fází, vzniká přebytek energie, který indukuje nukleaci dříve, než by tomu při dokonalé rovnováze skutečně odpovídalo. V důsledku tohoto přebytku je urychlena konverze, tj. přeměna 2D na novou 3D fázi, ještě předtím, než je dosaženo bodu kolapsu.



Obr. 9. Ukázka izobarické relaxační křivky pro PLLA



Obr. 10. Schéma izotermy s pikem (plná čára) a se skladem ve tvaru „kolena“ (přerušovaná čára)

(ii) Lze naměřit izotermu se „skladem“, resp. hrbolem v bodě kolapsu, který připomíná „koleno“, pokud čas konverze předchází čas komprese (na obr. 10 vyznačeno přeřezovanou čarou). V tomto případě se pohybem bariér nevyvine dostatečné množství energie před dosažením kolapsu, ale během kolapsu se vyvine dostatečné množství energie k indukování konverze 2D fáze na 3D (cit.²⁹).

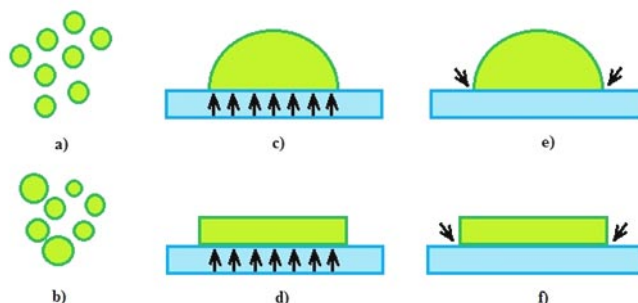
Např. vznik solí v důsledku přidání iontů do subfáze by mohl vést ke snadnějšímu zkrystalizování polymeru. Všeobecně je snadnější vykrystalizovat sůl než volnou bázi nebo kyselinu. Naopak rychlost krystalizace by mohla snížit pomalá migrace iontů v subfázi, k nimž je amfifilní molekula připojena a s nimiž tvoří sůl.

Vollhardtův model

Kvantitativní popis nukleace a růstu během kolapsu pro metastabilní monovrstvy, tj. přechodu od 2D ke 3D struktuře, za předpokladu ideální homogenní nukleace, vytvořil Vollhardt. Autor vyšel z Avramiho krystalizační teorie²⁶, kterou zjednodušil tak, aby se dala použít pro popis dvoudimenzionálního systému, jakým je kolabující monovrstva. Rychlost kolapsu Vollhardt popisuje jako konvoluci rychlosti nukleace a růstu. Zároveň uvažuje překryv růstových center a započítává jejich příspěvek k rychlosti kolapsu během procesu růstu. Model nicméně předpokládá absenci takových mechanismů, jako je desorpce a odpařování.

Vollhardt ve svém modelu zahrnuje dva typické způsoby homogenní nukleace, tj. okamžitou nukleaci vedoucí k monodisperzním centrům a postupnou nukleaci vedoucí ke vzniku polydisperzních center. U okamžité nukleace je celková rychlost dána pouze rychlostí růstu. U postupné nukleace je celková rychlost dána konvolucí rychlosti nukleace a rychlosti růstu. Geometrie nukleačního centra může být polokoule nebo válec. Růst center pak může začínat buď od okraje, nebo od základny (obr. 11). Vollhardtův model vede k vyjádření popisu celkové rychlosti nukleace a růstu pro překrývající se centra:

$$z = \frac{A_i - A(t)}{A_i - A_\infty} = 1 - \exp\left[-K_x (t - t_i)^x\right] \quad (4)$$



Obr. 11. Vollhardtův model a) homogenní a b) heterogenní nukleace, nukleace od základny pro c) polokoule a d) válec, nukleace od okraje základny pro e) polokouli a f) válec

kde z je skutečná normalizovaná plocha monovrstvy, A_i je plocha na monomer na počátku izobarického experimentu, $A(t)$ je plocha na monomer v čase t , A_∞ je plocha na monomer pro t jdoucí k nekonečnu, tj. limitní mezimolekulová plocha, K_x je přeměnová konstanta specifická pro různé nukleace a růstové modely, reprezentuje konvoluci rychlosti růstu a nukleace, exponent x je charakteristický pro určitý model nukleace a lze jej získat z izobarických relaxačních experimentů a t_i je čas potřebný na indukci nukleace^{30–32}.

4. Závěr

Langmuirovy filmy poskytují možnost studia interakcí na molekulární úrovni, nejen interakcí molekul v rámci monovrstvy, ale i interakcí molekul monovrstvy se subfází. Změnou hlavičky a/nebo hydrofobního řetězce nebo prostředí (jako je hodnota pH a ionizační síla subfáze) je možno ve velkém rozsahu tyto interakce měnit. Zmenšení dimenzionality v Langmuirových monovrstvách může zjednodušit model pro teoretické výpočty. Navíc porozumění termodynamickým fázovým přechodům v Langmuirových monovrstvách je klíčové pro přípravu tenkých molekulárních filmů na pevném substrátu pomocí LB techniky. Z tohoto pohledu se jeví jako zajímavé studium Langmuirových monovrstev PLLA, která vykazuje anomálie ve svém chování mezi polymery tvořícími Langmuirovy filmy v porovnání s „klasickými“ amfifilními molekulami.

Kolaps metastabilní monovrstvy představuje proces růstu a nukleace. S tím je spojeno přeuspořádání molekul z 2D systému na 3D. U molekuly PLLA má tento kolaps poněkud odlišný průběh než předpokládají klasické modely, a to zejména v důsledku způsobu rozložení řetězce na vodní hladině, který má společný s některými polyamino-kyselinami. Nukleace a růst v Langmuirově monovrstvě může představovat vhodné zjednodušení pro pochopení krystalizačních procesů v objemových materiálech, určení stability v tenkých filmech nebo sloužit k přípravě osamocené krystalu. Pomocí Vollhardtova modelu lze predikovat růst a nukleaci PLLA v monovrstvě.

LITERATURA

1. Lopes M. S., Jardim A. L., Filho R. M.: *Proc. Eng.* 42, 1402 (2012).
2. Atkins P., De Paula J.: *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford 2006.
3. Petty M. C.: *Langmuir-Blodgett Films: an Introduction*. Cambridge University Press, Cambridge 1996.
4. Ni S.: *Dissertation*. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, 2006.
5. Auras R. (ed.): *Poly(lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. J. Wiley, Hoboken 2010.
6. Brinkhuis R. H. G., Schouten A. J.: *Macromolecules* 7, 1487 (1991).
7. Malcolm B. R.: *Biochem. J.* 4, 733 (1968).
8. Schaub M., Mathauer K., Schwiegl M., Albouy P.-A., Wenz G., Wegner G.: *Thin Solid Films* 1, 397 (1992).
9. Aoki A., Miyashita T.: *Adv. Mater.* 4, 361 (1997).
10. Adamson A. W., Gast A. P.: *Physical Chemistry of Surfaces*. J. Wiley, New York 1997.
11. Ulman A.: *An Introduction to Ultrathin Organic Films: from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press, London 1991.
12. Roberts G. G. (ed.): *Langmuir-Blodgett films*. Plenum Press, New York 1990.
13. Birdi K. S.: *Self-Assembly Monolayer Structures of Lipids and Macromolecules at Interfaces*. Kluwer Academic Publishers, New York 2002.
14. Schukin E. D.: *Colloid and Surface Chemistry*. Elsevier, Amsterdam 2001.
15. Adam N. K.: *The Physics and Chemistry of Surfaces*. Oxford University Press, London 1941.
16. Roberts G. G., Pitt C. W. (ed.): *Proceedings of 1st International Conference on Langmuir-Blodgett Films, Durham, UK, September 20-22, 1982*. Elsevier, Amsterdam 1983.
17. Li B.: *Master Thesis*. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, 2004.
18. McFate C., Ward D., Olmsted J.: *Langmuir* 4, 1036 (1993).
19. Ries H., Swift H.: *Langmuir* 5, 853 (1987).
20. Nikomarov E. S.: *Langmuir* 2, 410 (1990).
21. Diamant H. T., Witten T. A., Ege C., Gopal A., Lee K. Y. C.: *Phys. Rev. E* 6, 061602/1 (2001).
22. Diamant H. T., Witten T. A., Ege C., Gopal A., Lee K. Y. C.: *Europhys. Lett.* 2, 171 (2000).
23. Kalb A. J., Pennings B.: *Polymer* 6, 607 (1980).
24. Iwata T., Doi Y.: *Macromol. Chem. Phys.* 11, 2429 (1999).
25. Bower D. I.: *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge University Press, Cambridge 2002.
26. Wunderlich B.: *Macromolecular Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*. Academic Press, New York 1976.
27. Mullin J. W.: *Crystallization*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford 2001.
28. De Keyser P., Joos P.: *J. Phys. Chem.* 2, 274 (1984).
29. Pelletier I., Pézolet M.: *Macromolecules* 13, 4967 (2004).
30. Vollhardt D., Retter U.: *J. Phys. Chem.* 9, 3723 (1991).
31. Vollhardt D., Retter U., Siegel S.: *Thin Solid Films* 1, 189 (1991).
32. Vollhardt D., Retter U.: *Langmuir* 1, 309 (1992).

A. Vitásková^a and L. Kvítek^b (^a *Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague,* ^b *Department of Physical Chemistry, Palacký University Olomouc, Olomouc*): **Langmuir Films of Poly-L-lactic Acid – Their Nucleation and Growth**

In the first part of this paper, theoretical foundations of the Langmuir film balance measurement are described, with a focus on poly-L-lactic acid monolayer (PLLA). Special attention is paid on the processes of nucleation and growth connected with the collapse of metastable monolayer. The second part deals with the use of crystallization theories for bulk polymeric materials, as an analogy of the description of processes of nucleation and growth in PLLA Langmuir film. The Vollhardt model for the theoretical prediction of growth and nucleation in Langmuir film is also discussed.

Keywords: poly-L-lactic acid, Langmuir films, nucleation, crystallization, monolayer collapse