

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-50-59>

УДК 539.217:544.023.02:544.6.018.47-036.5

## СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ МУЛЬТИСЛОЙНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ ПЛЕНКАМИ

К. С. ЛИВОНОВИЧ<sup>1+</sup>, А. А. БОВТРАМОВИЧ<sup>1,2</sup>, В. В. ПАНЬКОВ<sup>2</sup>, Т. Г. ШУТОВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

*Цель работы — оценить водопоглощение и кинетические характеристики сорбции и десорбции водяного пара мультислойными пленками на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида полистиролсульфоната натрия (ПДДА/ПСС)<sub>n</sub> и хитозана и декстран сульфата (ХН/ДекС)<sub>n</sub> в зависимости от влажности воздуха и температуры.*

*Водопоглощение и кинетические характеристики сорбции и десорбции водяного пара мультислойными пленками на основе (ПДДА/ПСС)<sub>n</sub> и (ХН/ДекС)<sub>n</sub> охарактеризованы методом кварцевого микровзвешивания в зависимости от относительной влажности воздуха (RH) и температуры.*

*Масса воды, сорбированной мультислойными пленками (ПДДА/ПСС)<sub>n</sub> и (ХН/ДекС)<sub>n</sub>, где n — число слоев, из газовой фазы, зависит от толщины слоев и RH. При постоянной RH степень набухания ( $\alpha_{RH}$ ) пленок (ХН/ДекС)<sub>n</sub> уменьшается с ростом толщины мультислоев, а для пленок (ПДДА/ПСС)<sub>n</sub> остается постоянной. Величина  $\alpha_{RH}$  не зависит от температуры в диапазоне от 23,4 °С до 33,8 °С. Для (ПДДА/ПСС)<sub>n</sub> мультислоев  $\alpha_{RH}$  меньше, чем (ХН/ДекС)<sub>n</sub> пленок и при n = 3 и RH 97% составляет  $0,22 \pm 0,01$  г/г и  $0,38 \pm 0,01$  г/г, соответственно. Время набухания мультислоев не превышает 25 мин.*

*Коэффициенты диффузии воды и константы скорости сорбции водяного пара для пленок (ПДДА/ПСС)<sub>n</sub> больше, чем для мультислоев (ХН/ДекС)<sub>n</sub>, что отражает различия в структуре пленок. Для слоев на основе синтетических полимеров характерна рыхлая пористая структура, а наличие большого числа гидроксильных групп в мультислойных пленках полисахаридов, образующих водородные связи как с соседними макромолекулами, так и с молекулами воды, замедляет их диффузию во внутренние слои пленок.*

**Ключевые слова:** полиэлектролитные пленки, метод послойной сборки, хитозан, декстран сульфат, относительная влажность, водопоглощение, диффузия воды, константы скорости.

## SORPTION OF WATER VAPORS BY MULTILAYER POLYELECTROLYTE FILMS

K. S. LIVANOVICH<sup>1+</sup>, A. A. BAUTRAMOVICH<sup>1,2</sup>, V. V. PANKOV<sup>2</sup>, T. G. SHUTAVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry of New Materials of National Academy of Sciences of Belarus, F. Skorina St., 36, 220141, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State University, Nezavisimosti Ave, 4, 220030, Minsk, Belarus

*Purpose of the work is the evaluation of water sorption and kinetic parameters of sorption and desorption of water vapor by multilayer films based on poly(diallyldimethylammonium chloride) and sodium polystyrene sulfonate (PDDA/PSS)<sub>n</sub> and chitosan and dextran sulfate (CH/DexS)<sub>n</sub> depending on air humidity and temperature.*

*The uptake and kinetics of sorption and desorption of water vapor by multilayer films (PDDA/PSS)<sub>n</sub>, (CH/DexS)<sub>n</sub> as a function of air relative humidity (RH) and temperature were characterized by the quartz crystal microbalance technique.*

*The mass of water absorbed by the multilayer films of (PDDA/PSS)<sub>n</sub> and (CH/DexS)<sub>n</sub>, where n is the*

<sup>+</sup>Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: kslivonovich@ichnm.by

number of bilayers, from gas phase, depends on the thickness of the layers and RH. At a constant RH, the degree of swelling ( $\alpha_{RH}$ ) of (CH/DexS)<sub>n</sub> films decreases with increasing thickness of multilayers, while it remains constant for (PDDA/PSS)<sub>n</sub> layers. The  $\alpha_{RH}$  value does not depend on temperature in the range from 23.4 °C to 33.8 °C. For (PDDA/PSS)<sub>n</sub> multilayers,  $\alpha_{RH}$  is lower than the value for (CH/DexS)<sub>n</sub> films and at  $n = 3$  and RH 97% the moisture content is ca. 0.22 g/g and 0.38 g/g, respectively. The swelling time for the multilayers does not exceed 25 min.

Reflecting the differences in the structure of the films, the diffusion coefficients of water and the rate constants of water vapor sorption for (PDDA/PSS)<sub>n</sub> films are higher than the values for (CH/DexS)<sub>n</sub> multilayers. The layers based on synthetic polymers are characterized by a loose porous structure, while the abundance of hydroxyl groups that form hydrogen bonds with both neighboring macromolecules and water in the multilayer films based on polysaccharides slows down diffusion of the molecules into the inner layers of the films.

**Keywords:** polyelectrolyte films, layer-by-layer assembly method, chitosan, dextran sulfate, relative humidity, water absorption, water diffusion, rate constants.

Поступила в редакцию 16.11.2020

© К. С. Ливонович, А. А. Бовтрамович, В. В. Паньков, Т. Г. Шутова, 2021

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)  
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь  
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus  
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: [polmattex@gmail.com](mailto:polmattex@gmail.com)  
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

#### Образец цитирования:

Ливонович К. С., Бовтрамович А. А., Паньков В. В., Шутова Т. Г. Сорбция паров воды мультислойными полиэлектролитными пленками // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7, № 1. С. 50–59. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-50-59>

#### Citation sample:

Livonovich K. S., Bovtramovich A. A., Pan'kov V. V., Shutova T. G. Sorbtsiya parov vody mul'tisloynnymi polielektrolitnymi plenkami [Sorption of water vapors by multilayer polyelectrolyte films]. *Polymer Materials and Technologies*, 2021, vol. 7, no. 1, pp. 50–59. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-50-59>

#### Литература

1. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications // *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, no 4, pp. 2373–2433. doi: 10.1021/cr100449n
2. Borges J., Mano J. F. Molecular Interactions Driving the Layer-by-Layer Assembly of Multilayers // *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, no 18, pp. 8883–8942. doi: 10.1021/cr400531v
3. Bruening M. L., Adusumilli M. Polyelectrolyte multilayer films and membrane functionalization // *Material Matters*, 2011, vol. 6, no. 3, pp. 76–81.
4. Picart C. Polyelectrolyte Multilayer Films: From Physico-Chemical Properties to the Control of Cellular Processes // *Current Medicinal Chemistry*, 2008, vol. 15, no 7, pp. 685–697. doi: 10.2174/092986708783885219
5. Gao C., Loporatti S., Donath E., Möhwald H. Surface Texture of Poly(styrenesulfonate sodium salt) and Poly(diallyldimethylammonium chloride) Micron-Sized Multilayer Capsules: A Scanning Force and Confocal Microscopy Study // *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, no. 30, pp. 7144–7149. doi: 10.1021/jp000615i
6. Kozlovskaya V., Harbaugh S., Drachuk I., Shchepelina O., Kelly-Loughnane N., Stone M., Tsukruk V.V. Hydrogen-bonded LbL shells for living cell surface engineering // *Soft Matter*, 2011, vol. 7, is. 6, pp. 2364–2372. doi: 10.1039/C0SM01070G
7. Schönhoff M., Ball V., Bausch A.R., Dejugnat C., Delorme N., Glinel K., Klitzing R. von, Steitz R. Hydration and internal properties of polyelectrolyte multilayers // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, vol. 303, is. 1–2, pp. 14–29.

- doi:10.1016/j.colsurfa.2007.02.054
8. Shutava T. G., Livanovich K. S., Sharamet A. A. Layer-by-layer films of polysaccharides modified with polyethylene glycol and dextran // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, vol. 173, no. 1, pp. 412–420. doi: 10.1016/j.colsurfb.2018.10.009
  9. Lee S.-W., Lee D. Integrated Study of Water Sorption/Desorption Behavior of Weak Polyelectrolyte Layer-by-Layer Films // *Macromolecules*, 2013, vol. 46, no. 7, pp. 2793–2799. doi: 10.1021/ma400076d
  10. Peniche-Covas C., Argüelles-Monal W., San Roman J. Sorption and Desorption of Water Vapour by Membranes of the Polyelectrolyte Complex of Chitosan and Carboxymethyl Cellulose // *Polymer International*, 1995, vol. 38, no. 1, pp. 45–52. doi: 10.1002/pi.1995.210380105
  11. Dodoo S., Balzer B. N., Hugel T., Laschewsky A., Klitzing R. von. Effect of Ionic Strength and Layer Number on Swelling of Polyelectrolyte Multilayers in Water Vapour // *Soft Materials*, 2013, vol. 11, is. 2, pp. 157–164. doi: 10.1080/1539445X.2011.607203
  12. Koehler R., Steitz R., Klitzing R. von. About different types of water in swollen polyelectrolytes multilayers // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 207, pp. 325–331. doi: 10.1016/j.cis.2013.12.015
  13. Vaca Chávez F., Schönhoff M. Pore size distributions in polyelectrolyte multilayers determined by nuclear magnetic resonance cryoporometry // *Journal of Chemical Physics*, 2007, vol. 126, is. 10, pp. 104705. doi:10.1063/1.2565841
  14. Seethamraju S., Rao A. D., Ramamurthy P. C., Madras G. Layer-by-Layer Assembly of Nafion on Surlyn with Ultrahigh Water Vapor Barrier // *Langmuir*, 2014, vol. 30, no. 48, pp. 14606–14611. doi: 10.1021/la503302f
  15. Yang Y.-H., Haile M., Park Y. T., Malek F. A., Grunlan J. C. Super Gas Barrier of All-Polymer Multilayer Thin Films // *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 6, pp. 1450–1459. doi: 10.1021/ma1026127
  16. Wong J. E., Rehfeldt F., Hänni P., Tanaka M., Klitzing R. von. Swelling Behavior of Polyelectrolyte in Saturated Water Vapor // *Macromolecules*, 2004, vol. 37, no. 19, pp. 7285–7289. doi: 10.1021/ma0351930
  17. Selin V., Ankner J. F., Sukhishvili S. A. Ionically Paired Layer-by-Layer Hydrogels: Water and Polyelectrolyte Uptake Controlled by Deposition Time // *Gels*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 7. doi: 10.3390/gels4010007
  18. Vogt B. D., Soles C. L., Lee H.-J., Lin E. K., Wu W.-L. Moisture Absorption and Absorption Kinetics in Polyelectrolyte films: Influence of Film Thickness // *Langmuir*, 2004, vol. 20, no. 4, pp. 1453–1458. doi: 10.1021/la035239i
  19. Arce A., Fornasiero F., Rodriguez O., Radke C. J., Prausnitz J. M. Sorption and transport of water vapor in thin polymer films at 35 °C // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, vol. 6, is. 1, pp. 103–108. doi: 10.1039/B307996A
  20. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung // *Zeitschrift für Physik*, 1959, vol. 155, no. 2, pp. 206–222. doi: 10/1007/BF01337937
  21. ГОСТ 28237-89. Камеры неинжекционного типа для получения постоянной относительной влажности. Введ. 1990-03-01. М. : Стандартинформ, 2006. 9 с.

## References

1. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, no 4, pp. 2373–2433. doi: 10.1021/cr100449n
2. Borges J., Mano J. F. Molecular Interactions Driving the Layer-by-Layer Assembly of Multilayers. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, no 18, pp. 8883–8942. doi: 10.1021/cr400531v
3. Bruening M. L., Adusumilli M. Polyelectrolyte multilayer films and membrane functionalization. *Material Matters*, 2011, vol. 6, no. 3, pp. 76–81.
4. Picart C. Polyelectrolyte Multilayer Films: From Physico-Chemical Properties to the Control of Cellular Processes. *Current Medicinal Chemistry*, 2008, vol. 15, no 7, pp. 685–697. doi: 10.2174/092986708783885219
5. Gao C., Leporatti S., Donath E., Möhwald H. Surface Texture of Poly(styrenesulfonate sodium salt) and Poly(diallyldimethylammonium chloride) Micron-Sized Multilayer Capsules: A Scanning Force and Confocal Microscopy Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, no. 30, pp. 7144–7149. doi: 10.1021/jp000615i
6. Kozlovskaya V., Harbaugh S., Drachuk I., Shchepelina O., Kelly-Loughnane N., Stone M., Tsukruk V.V. Hydrogen-bonded LbL shells for living cell surface engineering. *Soft Matter*, 2011, vol. 7, is. 6, pp. 2364–2372. doi: 10.1039/C0SM01070G
7. Schönhoff M., Ball V., Bausch A.R., Dejugnat C., Delorme N., Glinel K., Klitzing R. von, Steitz R. Hydration and internal properties of polyelectrolyte multilayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, vol. 303, is. 1–2, pp. 14–29. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.02.054
8. Shutava T. G., Livanovich K. S., Sharamet A. A. Layer-by-layer films of polysaccharides modified with polyethylene glycol and dextran. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, vol. 173, no. 1, pp. 412–420. doi: 10.1016/j.colsurfb.2018.10.009
9. Lee S.-W., Lee D. Integrated Study of Water Sorption/Desorption Behavior of Weak Polyelectrolyte Layer-by-Layer Films. *Macromolecules*, 2013, vol. 46, no. 7, pp. 2793–2799. doi: 10.1021/ma400076d
10. Peniche-Covas C., Argüelles-Monal W., San Roman J. Sorption and Desorption of Water Vapour by Membranes of the Polyelectrolyte Complex of Chitosan and Carboxymethyl Cellulose. *Polymer International*, 1995, vol. 38, no. 1, pp. 45–52. doi: 10.1002/pi.1995.210380105
11. Dodoo S., Balzer B. N., Hugel T., Laschewsky A., Klitzing R. von. Effect of Ionic Strength and Layer Number on Swelling of Polyelectrolyte Multilayers in Water Vapour. *Soft Materials*, 2013, vol. 11, is. 2, pp. 157–164. doi: 10.1080/1539445X.2011.607203
12. Koehler R., Steitz R., Klitzing R. von. About different types of water in swollen polyelectrolytes multilayers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 207, pp. 325–331. doi: 10.1016/j.cis.2013.12.015
13. Vaca Chávez F., Schönhoff M. Pore size distributions in polyelectrolyte multilayers determined by nuclear magnetic resonance cryoporometry. *Journal of Chemical Physics*, 2007, vol. 126, is. 10, pp. 104705. doi:10.1063/1.2565841
14. Seethamraju S., Rao A. D., Ramamurthy P. C., Madras G. Layer-by-Layer Assembly of Nafion on Surlyn with Ultrahigh Water Vapor Barrier. *Langmuir*, 2014, vol. 30, no. 48, pp. 14606–14611. doi: 10.1021/la503302f
15. Yang Y.-H., Haile M., Park Y. T., Malek F. A., Grunlan J. C. Super Gas Barrier of All-Polymer Multilayer Thin Films. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 6, pp. 1450–1459. doi: 10.1021/ma1026127
16. Wong J. E., Rehfeldt F., Hänni P., Tanaka M., Klitzing R. von. Swelling Behavior of Polyelectrolyte in Saturated Water Vapor. *Macromolecules*, 2004, vol. 37, no. 19, pp. 7285–7289. doi: 10.1021/ma0351930
17. Selin V., Ankner J. F., Sukhishvili S. A. Ionically Paired Layer-by-Layer Hydrogels: Water and Polyelectrolyte Uptake Controlled by Deposition Time. *Gels*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 7. doi: 10.3390/gels4010007
18. Vogt B. D., Soles C. L., Lee H.-J., Lin E. K., Wu W.-L. Moisture Absorption and Absorption Kinetics in Polyelectrolyte films: Influence of Film Thickness. *Langmuir*, 2004, vol. 20, no. 4, pp. 1453–1458. doi: 10.1021/la035239i
19. Arce A., Fornasiero F., Rodriguez O., Radke C. J., Prausnitz J. M. Sorption and transport of water vapor in thin polymer films at 35 °C. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, vol. 6, is. 1, pp. 103–108. doi: 10.1039/B307996A

- 
20. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik*, 1959, vol. 155, no. 2, pp. 206–222. doi: 10/1007/BF01337937
  21. GOST 28237-89. Kamery neinzhektsionnogo tipa dlya polucheniya postoyannoy otnositel'noy vlazhnosti [State Standard 28237-89. Test enclosures of non-injection type for constant relative humidity]. Moscow : Standartinform Publ., 2006. 9 p.
-