

## ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ПЛЕНКАХ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 2014 г. Н. А. Михайлова, канд. физ.-мат. наук; А. И. Кононов, канд. физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

E-mail: 18257@mail.ru

При наклонном падении поляризованного луча вращение пленки вокруг оси, перпендикулярной к ее поверхности, приводит к двойному лучепреломлению, которое изучается в представленной работе. Исследовалось поверхностное двойное лучепреломление в пленках поливинилпирролидона в зависимости от угла падения света и толщины пленок. Полученные результаты позволили провести оценку параметра ориентационного порядка фрагментов макромолекул поливинилпирролидона в приповерхностных слоях, а также сопоставить ориентационный порядок в зависимости от длины статистического сегмента цепей изученного полимера с ориентационным порядком молекул полистирола.

**Ключевые слова:** пленки, двойное лучепреломление, поляризованный свет, ориентационный порядок.

Коды OCIS: 230.0230; 230.3720.

Поступила в редакцию 01.07.14.

## Введение

Поли-N-винилпирролидон (ПВП) характеризуется комплексом уникальных свойств (амфифильность, широкий диапазон растворимости, отсутствие токсичности, хорошие адгезионные свойства). Впервые ПВП был синтезирован Вальтером Реппе, а патент на него был зарегистрирован в 1939 г. как один из наиболее интересных производных ацетилена. ПВП первоначально использовался в качестве заменителя плазмы крови [1], а затем нашел применение в самых разнообразных отраслях медицины, косметологии и промышленного производства. ПВП применяется в качестве коллоидной основы для приготовления плазмозамещающего раствора [2, 3], находит свое применение в нанотехнологиях, в частности, ПВП оказался подходящим материалом для создания упорядоченных полимерных нановолокон методом электроспиннинга [4, 5], нанотрубок из золота [6], наночастиц серебра [7–9], лантаноидных полимерных гибридов [10]. Находит применение ПВП и для разработки и создания генных векторов [11], оптических пинцетов [12]. Оказалось, что молекулы ПВП способны к образованию и самосборке волокон в растворе [13].

Известно, что в поверхностных слоях тонких пленок из аморфных полимеров возникает

спонтанный ориентационный порядок [14–16]. В данной работе исследовалась зависимость ориентационного порядка от толщины пленок, приготовленных на основе ПВП.

## Экспериментальная часть

Исследования проведены на нефракционированном образце поли-N-винилпирролидона фирмы Aldrich-Chemie, Германия ( $M = 360$  кДа). Структурная формула ПВП представлена на рис. 1.

Для получения пленок разной толщины концентрация растворов  $w$  варьировалась в пределах 6–30 мас %. Пленки ПВП получали свободным испарением растворителя из водных растворов ПВП, помещенных на горизонтальных стеклянных подложках при нормальных

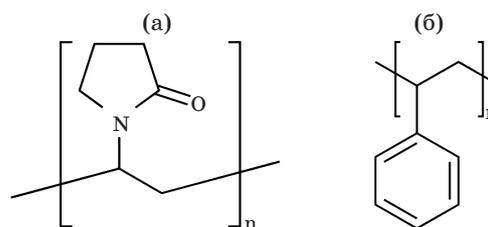
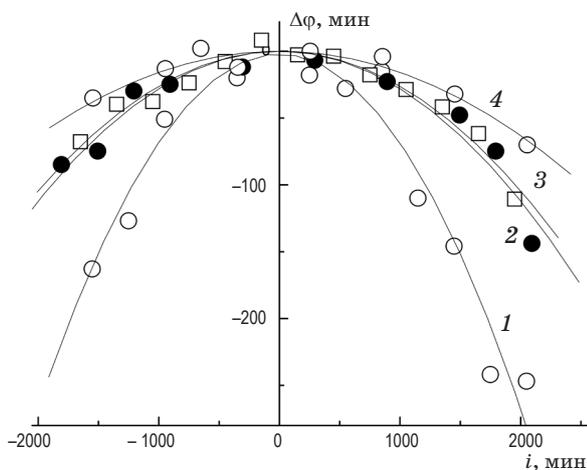


Рис. 1. Химическая структура повторяющегося звена поли-N-винилпирролидона (а) и полистирола (б).



**Рис. 2.** Зависимости  $\Delta\varphi$  от угла падения  $i$  луча на поверхность полимерной пленки ПВП. Кривые соответствуют толщине пленок,  $H \times 10^{-3}$  см – 9,9 (1), 3,0 (2), 1,93 (3), 1,17 (4).

условиях ( $T = 293$  К,  $p = 1$  атм,  $g = 9,8$  м/с<sup>2</sup>) без применения дополнительных физических полей. Пленки сушились при комнатной температуре до постоянной массы. Толщина пленок измерялась с помощью микрометра либо по массе, используя известное значение плотности сухого полимера. Толщина пленок варьировалась в интервале  $(0,3-2,5) \times 10^{-2}$  см.

Изучали двойное лучепреломление (ДЛ), возникающее при прохождении поляризованного света через пленку под различными углами  $i$  к поверхности. Количественной мерой поверхностного ДЛ является оптическая разность фаз  $\delta$ , которая измерялась визуально с использованием компенсатора Брейса. При небольших значениях разности фаз  $\delta_0$ , создаваемой слюдяной пластинкой компенсатора, оптическая разность фаз  $\delta$  пленки равна  $\delta_0 \sin 2\Delta\varphi$ . Разность отсчетов компенсатора при расположении пленки под углом к оптической оси установки и при нормальном падении поляризованного луча на пленку  $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ , а  $\delta_0 = 0,076$ . Значение  $\delta = B(1 - \cos 2i) = 2B \sin 2i$  зависит от угла падения луча  $i$ ,  $B$  – коэффициент поверхностного ДЛ.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости разности отсчетов компенсатора  $\Delta\varphi$  от угла падения  $i$  пленок ПВП разной толщины.

## Результаты и обсуждение

Двойное лучепреломление в пленках позволяет определять разность фаз  $\delta$  между лучами, поляризованными в двух взаимно перпендикуляр-

ных направлениях. При этом  $\delta$  зависит от угла  $i$  следующим образом:  $\delta = B(1 - \cos 2i)$ . Коэффициент поверхностного ДЛ согласно работам [16, 17], задается соотношением:

$$B = -\frac{\pi N_A \rho}{n^3 \lambda} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{(a_{\parallel} - a_{\perp})}{M_0} \times \quad (1)$$

$$\times S_0 H_0 [1 - \exp(-H / H_0)] =$$

$$= B_0 [1 - \exp(-H / H_0)],$$

где  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  – оптическая анизотропия мономерного звена,  $M_0$  – молекулярная масса мономерного звена, плотность полимера  $\rho$ ,  $n$  – показатель преломления полимера,  $N_A$  – число Авогадро,  $\lambda$  – рабочая длина волны света (550 нм),  $H$  – толщина пленки,  $S_0$  – параметр ориентационного порядка фрагментов молекулярных цепей вблизи поверхности пленки,  $H_0$  – эффективная толщина оптически анизотропных поверхностных слоев пленки на расстоянии от поверхности пленки, на котором параметр ориентационного порядка уменьшается в  $e$  раз по сравнению с  $S_0$ .

Параметр ориентационного порядка в соотношении (1) определяется как

$$S_0 = \left( 3 \langle \cos^2 \theta - 1 \rangle \right) / 2, \quad (2)$$

где  $\theta$  – угол между направлением оси мономерного звена и нормалью к поверхности пленки.

$S_0$  изменяется в пределах  $-0,5 \leq S_0 \leq +1$ . Значению  $S_0 = -0,5$  соответствует идеальная планарная упаковка, а  $S_0 = +1$  характеризует идеальную ортогональную к поверхности упаковку молекул при формировании пленки. Чем меньше значение  $S_0$  по абсолютной величине, тем более хаотичной становится ориентация молекул на межфазной границе.

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости  $\delta$  от  $i$  пленок ПВП разной толщины. Видно, что с увеличением угла падения  $i$  растет значение  $\delta$ . Как видно из рис. 3 зависимости  $\delta$  от  $(1 - \cos 2i)$  имеют вид прямых, что позволяет определить по формуле (1) коэффициент поверхностного двойного лучепреломления  $B$  всех пленок различной толщины. На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость  $B$  от  $H$  пленок ПВП. Аппроксимация экспериментальной зависимости  $B = f(H)$  теоретической кривой (формула (1)) позволяет оценить параметры  $S_0$  и  $H_0$ . Эта зависимость обнаруживает тенденцию к насыщению значения  $B$  с увеличением толщины пленки, предсказыва-

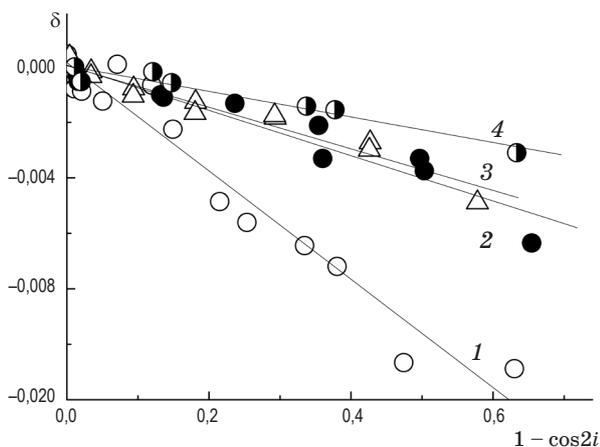


Рис. 3. Зависимости  $\delta$  от  $(1 - \cos 2i)$  пленок ПВП, полученных из водных растворов. Кривые соответствуют толщине пленок на рис. 2.

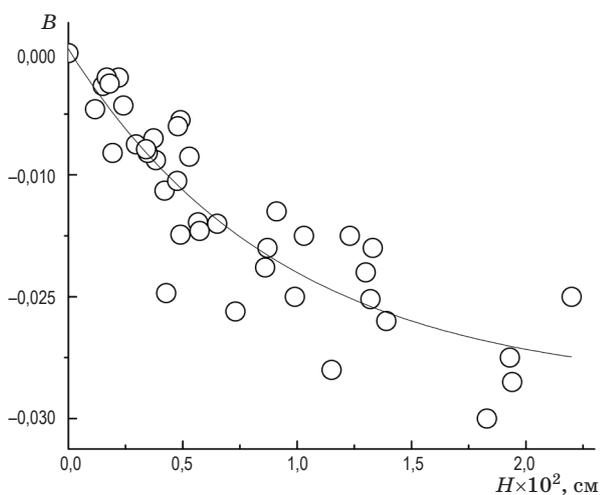


Рис. 4. Зависимости  $B$  от  $H$  пленок ПВП, полученных из водных растворов.

емую теоретическим соотношением (1). Таким образом, параметры в уравнении (1) составили следующие значения:  $B_0 = -(0,028 \pm 0,02)$  и  $H_0 = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}$  см. При определении значения ориентационного порядка анизотропия мономерного звена была определена, как отношение сегментной анизотропии  $(\alpha_1 - \alpha_2) = -82 \times 10^{-25}$  см<sup>3</sup> [18] к числу мономеров в сегменте, равному 7, полученному из отношения равновесной жесткости  $A = (2,1 \pm 0,3)$  нм [19] к проекции звена на направление основной цепи  $L = 2,52 \times 10^{-8}$  см. Используя значения  $\rho = 1,47$  г/см<sup>3</sup>,  $n = 1,54$ ,  $M_0 = 119$ ,  $\lambda = 550$  нм, определенным таким образом параметр ориентационного порядка молекулярных цепей

\* \* \* \* \*

ПВП в поверхностных слоях оказался равным  $S_0 = -(0,017 \pm 0,002)$ . Средний угол  $\theta$  ориентации сегмента относительно нормали к поверхности, исходя из формулы (2) составил  $56^\circ$ .

В работах [20, 21] установлено, что параметр  $S_0$  однозначно зависит от длины статистического сегмента, характеризующего равновесную жесткость макромолекулярных цепей, образующих полимерную пленку. На рис 1 приведены структурные формулы молекул ПВП и полистирола, различающиеся циклами, присоединенными к основной цепи. Оптические, молекулярные параметры макромолекул и длины их статистических сегментов макромолекул ( $A = 2,1$  нм) ПВП и полистирола ( $A = 2,0$  нм) близки. Параметр ориентационного порядка молекулярных цепей ПВП в поверхностных слоях оказался равным  $S_0 = -(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-2}$ , практически совпадающий с значением  $S_0 = -(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$  полистирола [22].

Отрицательное значение ориентационного порядка  $S_0$  свидетельствует о преимущественной планарной ориентации полимерных фрагментов на межфазной границе макромолекул ПВП и изученного ранее полистирола.

## Заключение

Получены пленки ПВП из водных растворов и изучено ДЛ при наклонном прохождении пучка поляризованного света через пленку. Обнаружено, что отрицательное значение поверхностного ДЛ пленок обнаруживает тенденцию к насыщению с увеличением толщины пленки и описывается теоретическим соотношением. Из зависимости поверхностного ДЛ получены количественные оценки параметров  $B$  и  $H_0$ , характеризующих ДЛ и толщину оптически анизотропного слоя ПВП. Отрицательное значение  $S_0$  свидетельствует о преимущественной планарной ориентации полимерных фрагментов вблизи поверхности пленки. Параметр ориентационного порядка молекулярных цепей ПВП в поверхностных слоях сопоставляется с значением  $S_0$  полистирола. Структурные формулы ПВП и полистирола (рис. 1) различаются циклами, присоединенными к основной цепи. В соответствии с близостью значений равновесной жесткости изученных полимерных цепей параметры ориентационного порядка практически совпадают.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Frank H.P., Levy G.B. Determination of molecular weight of polyvinylpyrrolidone // J. Polymer Sci. 1953. V. 10. № 4. P. 371–378.
2. Кирш Ю.Э. Поли- N -пирролидон и другие поли- N -виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1998. 252 с.
3. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970. 150 с.
4. Doneux C., Caudano R., Delhalle J., Leonard-Stibbe E., Charlier J., C. Bureau C., Tanguy J., Lécayon G. Polymerization of N-Vinyl-2-Pyrrolidone under anodic polarization: characterization of the modified electrode and study of the grafting mechanism // Langmuir. 1997. V. 13. P. 4898–4905.
5. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // Composites Science and Technology. 2003. V. 63. № 15. P. 2223–2253.
6. Srivastava Y., Marquez M., Thorsen T. Multijet electrospinning of conducting nanofibers from microfluidic manifolds // J. Appl. Polymer Sci. 2007. V. 106. P. 3171–3174.
7. Diaz J.E., Barrero A., Marquez M., Fernandez-Nieves A., Loscertales I.G. Absorption properties of microgel-PVP composite nanofibers made by electrospinning // Macromolecular Rapid Communications. 2010. V. 31. P. 183–189.
8. Perez-Juste J., Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L.M., Mulvaney P. Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1870–1901.
9. Wang H., Qiao X., Chen J., Wang X., Ding S. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles // Materials Chemistry and Physics. 2005. V. 94. № 2–3. P. 449–453.
10. Kan C., Wang C., Zhu J., Li H. Formation of gold and silver nanostructures within polyvinylpyrrolidone (PVP) gel // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 858–868.
11. Qiao X., Yan B. Binary and ternary lanthanide centered hybrid polymeric materials: coordination bonding construction, characterization, microstructure and photoluminescence // Dalton Trans. 2009. P. 8509–8519.
12. Qiu P., Mao C.B. Biomimetic branched hollow fibers templated by self-assembled fibrous polyvinylpyrrolidone structures in aqueous solution // ACS Nano. 2010. V. 23. P. 1573–1579.
13. Bai J., Li Y., Zhang C., Liang X., Yang Q. Preparing AgBr nanoparticles in poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) nanofibers // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2008. V. 329. P. 165–168.
14. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. О преимущественной ориентации макромолекул в поверхностных слоях полимерных пленок // ВМС А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628–1634.
15. Грищенко А. Е., Черкасов А.Н. Ориентационный порядок в поверхностных слоях полимерных материалов // УФН. 1997. Т. 167. № 3. С. 269–285.
16. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. Структура оптически анизотропных поверхностных слоев и распределение ориентационного порядка по толщине полимерных пленок // ВМС Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347–1350.
17. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. 196 с.
18. Kononov A.I., Sibileva M.A., Mikhailova N.A., Grishchenko A.E. Flow birefringence and optical anisotropy of Poly(N-vinylpyrrolidone) molecules // Polymer Sci. Ser. A. 2013. V. 55. № 4. P. 213–217.
19. Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В., Курочкин К.В., Байков В.Е., Ушакова В.Н. Гидродинамические свойства молекул // ВМС А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1190–1196.
20. Павлов Г.М., Грищенко А.Е. Термодинамическая жесткость цепных молекул полисахаридов и ориентационная упорядоченность в поверхностных слоях их пленок // ВМС Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882–1886.
21. Павлов Г.М., Губарев А.С., Зайцева И.И., Федотов Ю.А. Спонтанное двойное лучепреломление в пленках некоторых фенолсодержащих полимеров // ВМС Б. 2007. Т. 49. № 8. С. 1571–1576.
22. Grishchenko A.E., Mikhailova N.A., Kononov A.I., Rudakova T.V., Mel'nikov A.B. Study of the orientational order molecular chains of polystyrene in the surface layers of thin films by the oblique-polarized beam // J. Opt. Techn. 2009. V. 76. № 3. P. 167–169.