

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОМЕРНЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2005 г. **Б. З. Волчек***, канд. физ.-мат. наук; **Г. П. Власов***, доктор хим. наук; **Е. Н. Власова***; **И. И. Тарасенко***; **В. М. Золотарев****, доктор физ.-мат. наук; **Е. Н. Смирнова****

* Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

** Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

Рассмотрены возможности метода ИК фурье-спектроскопии для исследования ориентационных и конформационных характеристик монослоев полимеров, пришитых одним концом к непроницаемой поверхности (полимерные “щетки”). Метод применен для определения структурных параметров полимерных ветвей “щеток”, пришитых на цилиндрическую или плоскую поверхность.

Коды OCIS: 230.3670, 120.2040.

Поступила в редакцию 24.11.2004.

В последние годы большой интерес как в научных, так и в прикладных исследованиях вызывают работы, касающиеся изучения наноструктур – объектов, в которых размеры хотя бы в одном направлении составляют несколько нанометров. К числу таких структур относятся тонкие пограничные монослои, состоящие из длинных молекул, связанных с какой-либо непроницаемой поверхностью, называемой плоскостью пришивки. Такие объекты получили название полимерных щеток.

Первые теоретические исследования свойств таких систем [1–3] показали, что свойства привитых слоев на основе жидких кристаллов (ЖК) значительно отличаются от свойств свободных молекул такого же химического состава. Интерес к изучению свойств ЖК-полимерных щеток связан с тем обстоятельством, что они оказались весьма распространенными полимерными системами или элементами таких систем. Пограничные слои, состоящие из длинных полимерных молекул, образующиеся на межфазной границе, являются модельными системами для исследования свойств различных гетерогенных систем, важных для биофизики, металлостроения, трибологии, получения биологически активных носителей. В настоящее время имеется значительное количество теоретических работ, предсказывающих разнообразные структурные и ориентационные свойства полимерных ветвей щетки в зависимости от типа поверхности, к которой они пришиты, и внешних условий, в которых они находятся [4, 5]. Однако работ, посвященных экспериментальному изучению таких систем, в настоящее время мало [6]. По-видимому, это связано, по крайней мере, с двумя обстоятельствами:

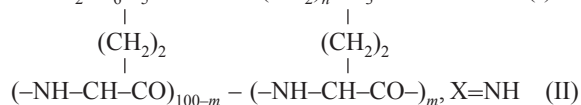
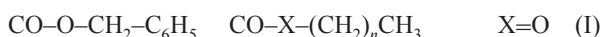
приготовление модельных щеток, адекватных рассмотренным в теории, достаточно трудоемко;

само исследование структурных и ориентационных характеристик таких объектов с помощью физических методов затруднительно.

Нами были предприняты попытки применения метода ИК фурье-спектроскопии для исследования двух типов ЖК-полимерных щеток: цилиндрических и плоских. В качестве модели цилиндрической щетки были выбраны производные поли- γ -бензил-*L*-глутамата (ПБГ) (рис. 1). В этих системах в качестве цилиндрической поверхности выступала α -спираль ПБГ (скелет макромолекулы), а в качестве ветвей щетки – длинные углеводородные цепи различной длины и химического строения. Во втором случае исследовались модели плоских полимерных щеток, в которых к плоской непроницаемой поверхности были пришиты макромолекулы полипептидов различного химического состава. В качестве метода исследования был выбран метод ИК фурье-спектроскопии. При исследовании модельных щеток первого типа рассматривались два типа задач:

исследование конформационных и ориентационных характеристик скелета и боковых цепей щетки и возможность получения в этих сополимерах термотропного ЖК-порядка.

Известно, что ПБГ при определенных концентрациях в растворе ряда органических растворителей образует лиотропный порядок [7]. Однако термотропный порядок в этом полимере получить не удается вследствие того, что температура его плавления выше температуры разложения. Можно ожидать, что введение длинных боковых привесков может значительно снизить температуру плавления этих полимеров.



$n = 15, 17; m = 30-95$ (мол. %)

Рис. 1. Общая формула производных поли- γ -бензил-*L*-глутамата.

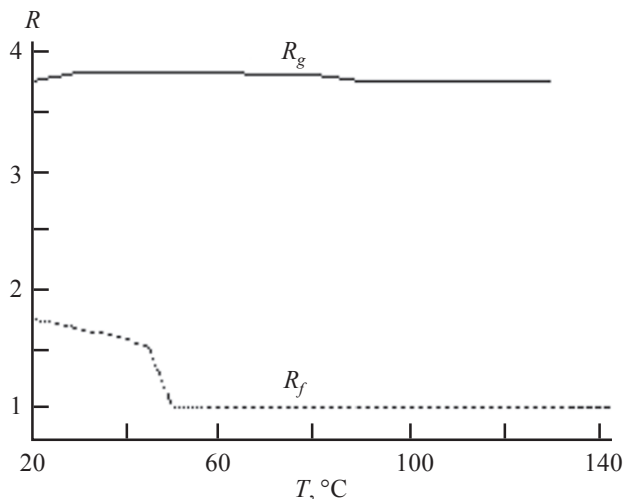


Рис. 2. Зависимость от температуры параметров порядка скелета (α -спираль) (R_g) и боковых привесков (R_f) для сополимера I, $n = 16$.

Температуры плавления этих сополимеров близки к температурам плавления соединений, вводимых в боковую цепь, и находятся в зависимости от длины и типа боковых привесков. В соответствии с данными, полученными с помощью метода поляризационной микроскопии, часть из исследуемых сополимеров при этом образует ЖК-порядок в расплаве. Ориентационные и конформационные характеристики фрагментов цепей макромолекул определяли с использованием фурье-спектроскопии в поляризованном излучении. Параметр порядка (S) в предложенной одноосной ориентации макромолекул определялся выражением

$$S = (R - 1)/(R + 2)(1/(1 - 1,5\sin^2\theta)), \quad (1)$$

где S – параметр порядка, $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ (D_{\parallel} и D_{\perp} – оптические плотности полос поглощения в параллельной и перпендикулярной составляющих поляризованного излучения), θ – угол между направлением диполь-

ного момента перехода колебания с осью цепи. Для определения параметра порядка скелета была выбрана полоса поглощения амида А ($\nu = 3280 \text{ см}^{-1}$), $\theta = 28^\circ$, для боковых цепей $\nu(\text{CH}_2) = 2900 \text{ см}^{-1}$. В соответствии с данными, полученными по методу ИК спектроскопии, в режиме пропускания вплоть до 150°C не зависимо от фазово-агрегатного состояния α -спираль скелета макромолекулы не разрушается (амид А ($\nu = 3280 \text{ см}^{-1}$), амид I ($\nu = 1650 \text{ см}^{-1}$), амид II ($\nu = 1550 \text{ см}^{-1}$)) [8]. На рис. 2 приведена зависимость от температуры параметров порядка скелета (α -спираль) и боковых привесков для сополимера I, $n = 16$.

В блочном состоянии скелет макромолекулы ориентирован параллельно направлению ориентации молекулы, боковые привески ориентированы перпендикулярно к этому направлению. Исходя из уравнения (1) можно вычислить средний угол наклона боковых цепей по отношению к α -спирали. Он оказался равным $64^\circ\text{--}70^\circ$ в зависимости от состава полимера. Отклонение ориентации боковых цепей от ортогональной по отношению к оси ориентации может определяться упаковкой боковых цепей, если предположить, что последовательности CH_2 -групп полностью находятся в *транс*-конформации, либо тем, что в них наряду с *транс*-последовательностями имеются и *гош*-конформации.

На рис. 3 показано влияние температуры на интенсивности полос поглощения в области $1460\text{--}1470 \text{ см}^{-1}$, соответствующих *транс* ($\nu = 1465 \text{ см}^{-1}$)- и *гош* ($\nu = 1455 \text{ см}^{-1}$)-последовательностям CH_2 -групп. Как видно из рисунка, в блочном состоянии действительно наблюдаются как *транс*-, так и *гош*-конформации CH_2 -групп, количество последних увеличивается при температуре, равной температуре плавления образца. Используя значения дихроичного отношения полосы при 2920 см^{-1} , исходя из

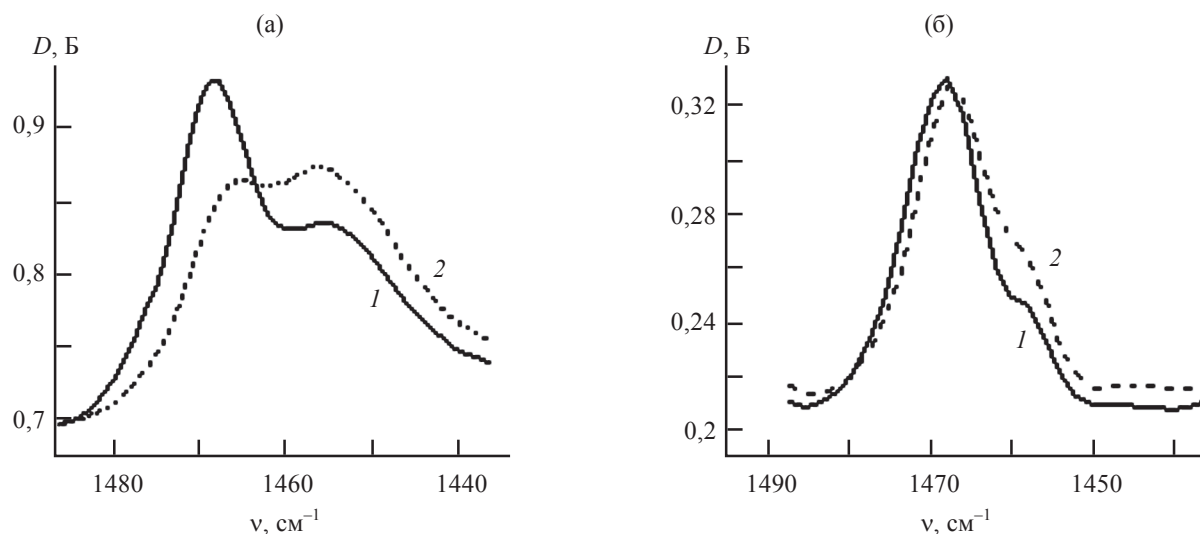


Рис. 3. Влияние температуры на интенсивности полос поглощения $1460\text{--}1470 \text{ см}^{-1}$ сополимера I ($n = 15$) (а) и сополимера II ($n = 15$) (б). $T = T_{\text{комн}}$ (1), 50°C (2).

грубой модели цепи в предположении, что она состоит из упорядоченных последовательностей CH_2 -групп в *транс*-конформации и неупорядоченных, содержащих *гаиш-транс*-конформеры, можно оценить число CH_2 -групп, находящихся в *транс*-конформации в зависимости от длины углеводородных привесков. Расчет показывает, что число включенных в регулярные последовательности CH_2 -групп увеличивается в зависимости от длины цепочки и колеблется от 4 до 8, что в свою очередь свидетельствует о том, что упорядочение углеводородных привесков происходит по их внешним концам.

Исходя из полученных данных можно заключить, что введение боковых привесков в основную цепь жесткоцепных полимеров, во-первых, определяет возможность образования в этих полимерах наряду с лиотропным порядком термотропного порядка, обусловленного подвижностью боковых цепей. В том случае, когда подвижность затруднена, термотропный порядок не образуется. Во-вторых, боковые углеводородные цепи расположены ортогонально оси α -спирали, образуемой скелетом макромолекул, что характерно для полимерных щеток. При этом происходит взаимопроникновение внешних концов CH_2 -последовательностей с образованием кристаллической ячейки. Степень взаимопроникновения зависит от длины боковых привесков.

Вторым объектом исследования были выбраны плоские полимерные щетки с ветвями из жесткоцепных ЖК-полимеров – полипептидов. Исследование такого типа систем, помимо теоретического интереса, связано с тем, что большинство свойств, характерных для полимерных щеток с ветвями из гибкоцепных полимеров (полиэлектролитов и других типов полимерных ветвей), хорошо проявляется и в этих системах. Исследование подобных щеток имеет также и практический интерес. Это обусловлено тем, что макромолекулы полипептидов обладают значительным дипольным моментом. При присоединении таких молекул к поверхности их структурные и ориентационные характеристики, а также динамика изменения этих характеристик могут контролироваться и изменяться под влиянием внешних полей. Эти свойства могут быть в принципе использованы в некоторых областях нелинейной оптики, при создании ЖК-дисплеев, разделительных мембран, биосенсоров и т. д.

При выборе способов приготовления плоских ЖК-полимерных щеток мы исходили из возможности получения плоских щеток с изменяемой плотностью пришивки полимерных ветвей к поверхности и возможности исследования конформационных и ориентационных характеристик полимерных ветвей щетки по методу ИК спектроскопии, позволяющему непосредственно определять эти характеристики.

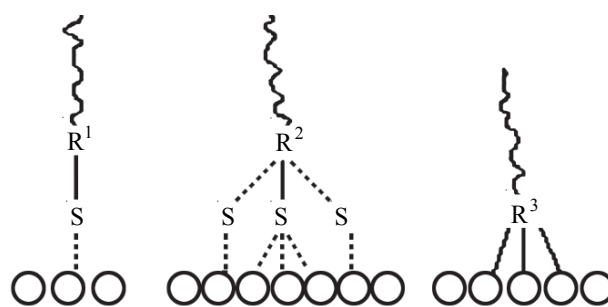


Рис. 4. Полимерные щетки. $R^1 = -\text{NHCH}_2\text{CH}_2$, $R^2 = -(\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{NHCOCH}_2\text{NH}-$, $R^3 = -\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{O}-)_3$.

Учитывая наноразмеры пришитых слоев (высота слоя близка к длине пришитой макромолекулы), можно заключить, что наиболее подходящим является метод ИК спектроскопии в режиме скользящего излучения. В нашем случае использовалось излучение под углом $\sim 70^\circ$ к нормали плоскости пришивки.

Использование этого метода обуславливает выбор плоской подложки для пришивки макромолекул – полированные пластины кристаллического кремния с нанесенным на него слоем металла (Au или Al, имеющие высокий коэффициент отражения) с толщиной 30–50 мкм.

Методика пришивки выбранных нами полипептидов ПБГ и поли-L-аланина (ПА) включала прочную пришивку на эти поверхности низкомолекулярных мостиковых соединений, имеющих на одном конце якорные группы, способные присоединяться к металлам (S для Au и Si–O–Si для Al), а на другом конце NH_2 -группы, являющиеся инициаторами для получения полипептидов путем полимеризации соответствующих N-карбоксиянгидридов [9] (рис. 4).

Изменение числа якорных групп, химического строения мостиковых соединений, а также типа полипептидов позволило в определенной степени варьировать степень пришивки макромолекулярных ветвей щетки. С использованием такой методики были получены щетки с ветвями ПБГ и ПА [10, 11]. Толщины (высоты щеток) определялись по методам ИК спектроскопии и эллисометрии и в зависимости от типа мостиковых соединений и химической структуры полипептидов находились в пределах 70–250 Å (см. табл. 1).

Положение полос поглощения амида A, амида I и амида II, привитых к поверхности цепей полипеп-

Таблица 1. Параметры исследуемых пленок и подложек

Поверхность	“Мостиковое” соединение	Полимер	Толщина, Å
Al	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2)_3$	ПБГ	~250
Au	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SH}$	ПА	~200
Au	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_2\text{S}-)_3$	ПА	~200

тидов (рис. 5), свидетельствует о том, что пришив-ка к поверхности не нарушает α -спиральную конформацию макромолекулярных цепей, характерную для ЖК-полипептидов в свободном состоянии. Сравнение относительных интенсивностей полос, наблюдаемых в спектрах поглощения полипептидов в свободном состоянии, и их же, привитых к поверхности с учетом соответствующих моментов переходов полос амидов А, I и II, указывает на определенную ориентацию последних.

Количественно ориентационные характеристики ветвей щетки по отношению к нормали к поверхности можно определить из известного соотношения для параметра порядка в предположении одноосной ориентации цепей

$$S = 0,5(\cos^2\alpha - 1), \quad (2)$$

где S – параметр порядка, α – средний угол расположения цепей по отношению к оси ориентации.

При использовании поляризованного излучения метод ИК спектроскопии позволяет вычислить S по соотношению (1). Однако при использовании метода скользящего излучения в тонких пленках с толщинами в несколько сотен ангстремов в ИК спектре проявляется только p -составляющая поглощения, поэтому прямое нахождение значения R , необходимого для вычисления S , невозможно. Однако недостающая составляющая может быть получена путем достаточно простых вычислений. Мы предлагаем два способа вычисления этой составляющей.

Первый способ основан на сопоставлении интенсивностей полос поглощения амидов А, I и II с соответствующими интенсивностями неориентированного образца в предположении, что изменения оптических плотностей в пришитых к поверхности полимерах по сравнению с оптическими плотностями соответствующих свободных макромолекул при одинаковых толщинах происходят за счет ориентации макромолекул. В этом случае, используя соотношение

$$D_{\text{неор}} = (D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3, \quad (3)$$

можно, зная D_{\parallel} , получить D_{\perp} .

Этот метод, однако, требует достаточно точного определения толщины щетки, что весьма затруднительно. В случае исследования щеток ПБГ это затруднение можно обойти, нормировав соответствующие интенсивности по интенсивности полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ см}^{-1}$, которая может быть использована в качестве реперной. Отметим также, что наблюдаемая в эксперименте составляющая спектра получена при падении излучения под углом 70° к нормали, что должно быть учтено при расчетах. При использовании мостикового соединения $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ на подложке Al была

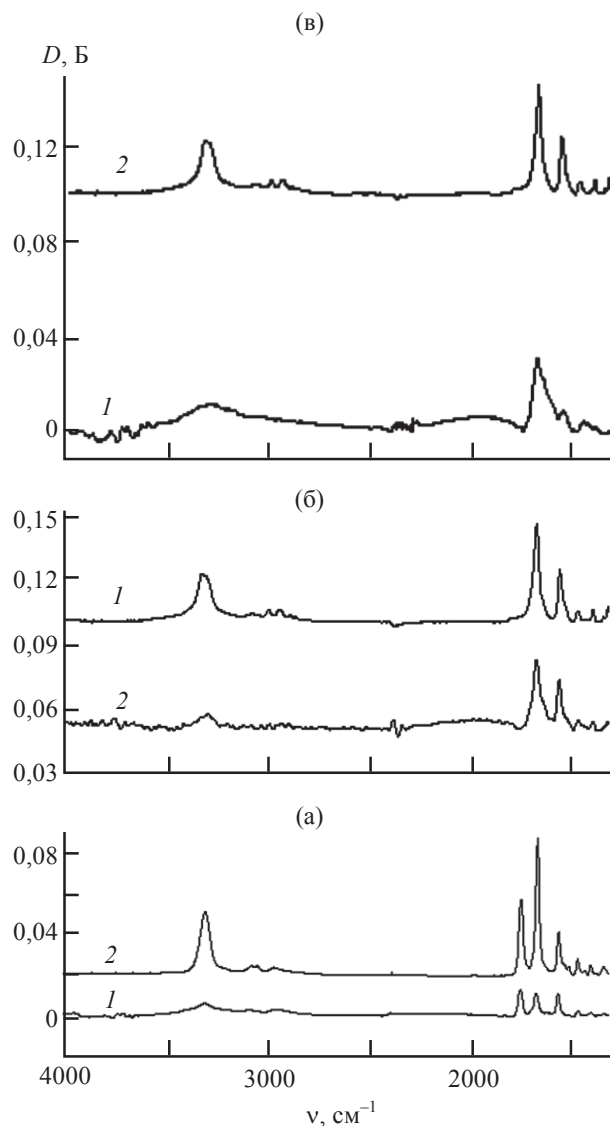


Рис. 5. ИК спектры: а – ПБГ в блоке (2) и пришитого на поверхность Si–Al с использованием “мостикового” соединения $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1); б – ПА в блоке (2) и пришитого на поверхность Si–Au с использованием “мостикового” соединения $\text{SH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ (1); в – ПА в блоке (2) и пришитого на поверхность Si–Au с использованием “мостикового” соединения $-\text{NHCH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_2\text{S})_3$ (1).

получена полимерная щетка с ветвями ПБГ, толщина которой составила $\sim 250 \text{ \AA}$.

Как видно из рис. 5а, интенсивности полос амидов I и II сильно изменяются по сравнению с неориентированным образцом. Принимая во внимание направления моментов переходов соответствующих полос амидов I и II, можно предположить, что вместо ожидаемой ортогональной ориентации макромолекул имеется плоская ориентация.

Проведенный расчет для ПБГ показал, что угол наклона осей цепей по отношению к перпендикуляру к поверхности составляет $72^\circ-75^\circ$, $S = -0,45 \dots -0,5$.

Известно, что оптические плотности неориентированного образца $D_{\text{неор}}$ и полностью ориентирован-

Таблица 2. Направление дипольных моментов полос поглощения для ПБГ

Полоса	Эксперимент: угол, град	Данные [8]: угол, град
Амид А	27	28
Амид I	38	34,5
Амид II	72	85

ного в плоскости определяются следующим уравнением:

$$Dx_{\text{неор}}/Dx_{\text{ор}} = (3/4)(1 + \cos^2\theta). \quad (4)$$

Достаточная точность предложенного метода расчета подтверждается определенными на основании экспериментальных измерений углами между направлениями моментов переходов амидов I, II, А и осью цепи и сопоставлением их с рассчитанными по уравнению (4) (см. табл. 2).

К сожалению, для ЖК-щеток с ветвями ПА в применяемой области спектра нет полос поглоще-

ния, не имеющих дихроизма. Таким образом, для этого случая предложенный метод непригоден. Для количественной оценки ориентации макромолекул в такого типа щетках мы применили метод, основанный на оценке отношения интенсивностей полос поглощения амидов I и II при различных степенях ориентации от 1 (полная гомеотропная ориентация) до $-0,5$ (полная плоская ориентация), используя выражения (1) и (2) и теоретические значения угла θ между моментом перехода соответствующего колебания и осью молекулы (табл. 2).

Расчет показал, что с использованием мостикового соединения $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ была получена щетка ПА с практически полной плоской ориентацией и углом наклона к нормали к плоскости $75^\circ\text{--}80^\circ$, в то время как при использовании мостикового соединения $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\text{--}\text{NH}\text{--}\text{C}(\text{CH}_2\text{S}\text{--})_3$ была получена щетка с ветвями ПА с достаточно большой гомеотропной ориентацией и параметром порядка $S = 0,3\text{--}0,4$, что соответствует среднему углу наклона осей макромо-

Таблица 3. Ориентационные характеристики полипептидных ветвей в щетке

Полимер	“Мостиковое” соединение	Ориентация	S
ПБГ	$\text{--NH}\text{--}(\text{CH}_2)_3\text{--Si(O--)}_3$	Плоская	$-0,45\dots-0,5$
ПА	$\text{--NH}\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{--S--}$	Плоская	$-0,45\dots-0,5$
ПА	$\text{--NHCH}_2\text{CO}\text{--NH}\text{--}\text{C}(\text{CH}_2\text{S}\text{--})_3$	Гомеотропная	$0,3\text{--}0,4$

лекул ПА к нормали к плоскости $41^\circ\text{--}47^\circ$. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таким образом, в зависимости от типа ЖК-полимерных ветвей щетки и типа мостикового соединения характер ориентации ветвей щетки может быть либо близким к планарному, либо к гомеотропному. Полученные данные находятся в соответствии с теоретическими предсказаниями о двух возможных ориентационных состояниях ветвей щетки в зависимости от плотности пришивки: стабильном – гомеотропном и метастабильном – плоском [12]. Таким образом, метод ИК фурье-спектроскопии может успешно применяться для исследования основных характеристик полимерных щеток, он достаточно прост в использовании и позволяет получить прямую информацию как о конформационных, так и ориентационных характеристиках пришитых к плоскости полимерных молекул.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 03-03-32709 и ФЦП “Интеграция”.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Birshtein T., Amoskov V.* // Russian Polym. J. 2000. V. 42. P. 2286–2291.
2. *Milner S.T.* // Science. 1991. V. 251. P. 205–209.
3. *Halperin A., Tirrel M., Lodge T.P.* // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 100. P. 31–36.
4. *Birshtein T., Mercurieva A. et al.* // Computational and Theoretical Polymer Science. 1998. V. 8. № 1–2. P. 179.
5. *Klushin L., Birshtein T., Mercurieva A.* // Macromolecular Theor. Simul. 1998. V. 7. № 5. P. 483.
6. *Whiesell J.K., Chang H.K., Whiesell C.S.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. P. 871–873.
7. *Volchek B.Z., Purkina A.V.* // Applied Polymer Analysis and Characterization. Munich: Hathell, 1992. V. 2. P. 311.
8. *Miyazava T.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 1647–1652.
9. *Vlasov G.P., Korol'kov V.I., Pankova G.A. et al.* // Russian J. Bioorgan. Chem. 2004. V. 30. P. 1–10.
10. *Volchek B., Vlasova E., Tarasenko I., Vlasov G.* // 22 Discussion Meeting on Macromolecules. Prague, 2003. P. 14.
11. *Volchek B., Vlasova E., Tarasenko I., Vlasov G.* // Proc. Conf. ESOPS. 2001. V. 14. P. 22.
12. *Polozky A., Birshtein T., Cherniavsky M.* // Russian Polym. J. 2002. V. 44. P. 844–856.