

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б. 2007, том 49, № 8, с. 1571–1576

УДК 541.64:535.5

СПОНТАННОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПЛЕНКАХ НЕКОТОРЫХ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. Г. М. Павлов*, А. С. Губарев*, И. И. Зайцева*, Ю. А. Федотов**

*Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

**Научно-производственное объединение “Владипор”
600016 Владимир, ул. Большая Нижегородская, 77

Поступила в редакцию 01.08.2006 г.

Принята в печать 26.03.2007 г.

Изучено спонтанное двойное лучепреломление в пленках, полученных свободным испарением растворителя из растворов сульфатированных фенилсодержащих полимеров в зависимости от толщины пленок и угла падения поляризованного луча. Обнаружено, что величина коэффициента поверхностного двойного лучепреломления зависит не только по величине, но и по знаку от способа включения бензольных колец в полимерную цепь. Разделены структурный и ориентационный факторы, определяющие спонтанное двойное лучепреломление в пленках. Проведено сравнение с данными, полученными на пленках водорастворимых полисахаридов. Степень порядка в приповерхностных слоях полимерных пленок, приготовленных свободным выпариванием из растворов, определяется длиной статистического сегмента макромолекул и не зависит от химической природы цепи в рассматриваемом ряду водорастворимых полимеров.

Полимерные мембранны и пленки играют важную роль в живой природе и находят разнообразное применение в многочисленных технологических процессах. В большинстве случаев уникальные свойства пленок и мембран определяются свойствами их приповерхностных слоев. В связи с этим изучение физико-химических свойств пленок и их приповерхностных слоев представляет важную практическую и фундаментальную задачу [1–3]. Одним из эффективных методов изучения полимерных пленок и мембран является метод наклонного поляризованного луча [4–6]. Оказалось, что в пленках, полученных из растворов путем свободного испарения растворителя (без наложения дополнительных физических полей), обнаруживается спонтанное ДЛП. Оно может ме-

нять величину и знак в зависимости от химического строения повторяющегося звена полимера и от характера ориентации анизодиаметрических фрагментов макромолекул вблизи поверхности в результате различного взаимодействия с подложкой системы полимер–растворитель.

Феноменологическая теория Черкасова–Витовской–Бушнина [4] позволяет разделить структурный и ориентационный вклады в величину спонтанного ДЛП. В дальнейшем была предложена слоевая модель пленки, объясняющая эффект насыщения спонтанного ДЛП с увеличением толщины пленки [7]. На примере полимергомологического ряда полисахаридов было показано, что степень ориентационного порядка анизодиаметрических фрагментов макромолекул однозначно связана с такой структурно-конформационной характеристикой макромолекул, как длина их

E-mail: Georges.Pavlov@pobox.spbu.ru (Павлов Георгий Михайлович).

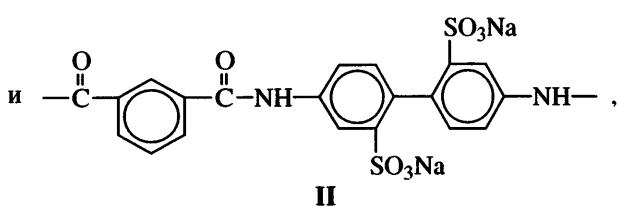
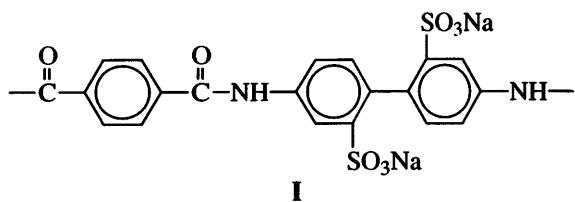
Таблица 1. Характеристическая вязкость $[\eta]$, молекулярная масса M и контурная длина L макромолекул изученных сульфатированных фенилсодержащих полимеров

Полимер	$[\eta]$, см ³ /г	$M \times 10^{-3}$	L , нм
III	174	920	1100
	118	740	900
	22	50	60
II	209	250	760
I	473	240	730

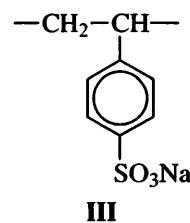
статистического сегмента (длина сегмента Куна) [8, 9]. В настоящей работе представлены результаты изучения спонтанного ДЛП методом наклонного поляризованного луча в пленках сульфатированных ароматических водорастворимых полимеров. Оптическая поляризуемость повторяющегося звена макромолекул, содержащих оптически анизотропные фенильные циклы, зависит как по величине, так и по знаку от способа их включения в полимерную цепь [10, 11]. Это в свою очередь должно отразиться на оптических свойствах пленок. Цель настоящей работы – количественное изучение спонтанного ДЛП в пленках полимеров с различными способами включения фенильных циклов в макромолекулы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали пленки, полученные из водных растворов сульфатированного ароматического полиамида с *пара*- и *мета*-включением бензольного кольца в основную цепь [12, 13]



а также пленки из полистирол-4-сульфоната натрия [14]



Их основные характеристики приведены в табл. 1.

Пленки были получены нанесением водных бессолевых растворов разных концентраций на поверхность горизонтально расположенных предметных стекол с дальнейшим свободным испарением растворителя при комнатной температуре.

Толщину пленок оценивали по массе вещества, его плотности ρ и занимаемой веществом площади в предположении равномерности распределения массы вещества в пленке. Краевыми эффектами (рант пленки имеет, как правило, большую толщину) в первом приближении пре-небрегали. Для полистиролсульфоната натрия принимали $\rho = 1.61$ г/см³ [14], а для ароматических сульфатированных полиамидов $\rho = 1.81$ г/см³ [12, 13] соответственно.

Спонтанное ДЛП в пленках измеряли на установке с визуальной системой регистрации, описание которой было дано ранее [4, 10]. Оптическую разность фаз δ , создаваемую полимерной пленкой, определяли при помощи полутеневого компенсатора Брейса как

$$\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\phi, \quad (1)$$

где $\Delta\phi = \phi - \Phi_0$ – разность отсчетов компенсатора при расположении исследуемой пленки под углом к оптической оси и при нормальном падении поляризованного луча на пленку, δ_0 – разность фаз, создаваемая слюдяной пластинкой компенсатора ($\delta_0 = 0.076$ рад).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теория Черкасова–Витовской–Бушина [4] количественно интерпретирует спонтанное ДЛП в пленках при наклонном прохождении поляризованного луча:

$$\delta = -[\pi N_A \rho n^3 \lambda] ((n^2 + 2)/3)^2 \times \\ \times ((a_{||} - a_{\perp})/M_0) S_0 H (1 - \cos^2 i) = (2B) \sin^2 i \quad (2)$$

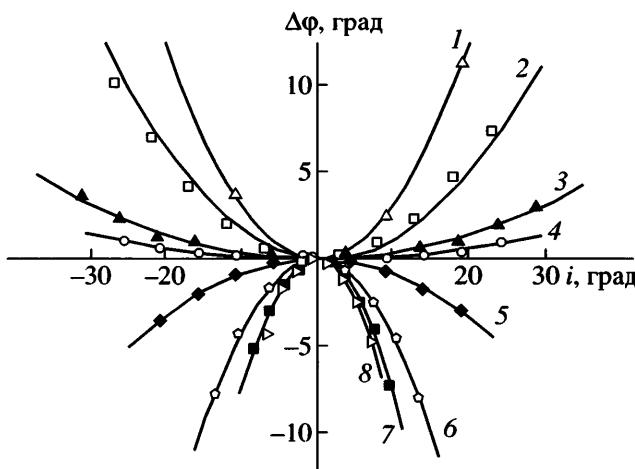


Рис. 1. Зависимость разности отсчетов компенсатора $\Delta\phi$ от угла между лучом и нормалью к пленке i для сульфатированных фенилсодержащих полимеров II (1–3), I (4) и III (5–8). Толщина пленки $H \times 10^2 = 0.58$ (1), 0.32 (2), 0.07 (3), 0.01 (4), 1.50 (5), 5.0 (6), 10.0 (7) и 13.0 мм (8).

Здесь N_A – число Авогадро, n – показатель преломления полимера, ρ – его плотность, λ – длина волны света, $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ – разность главных поляризуемостей мономерного звена, M_0 – его молекулярная масса, H – толщина пленки, i – угол между нормалью к поверхности пленки и направлением падающего луча, B – коэффициент двойного лучепреломления

$$B = -[\pi N_A \rho n^3 \lambda] ((n^2 + 2)/3)^2 ((a_{\parallel} - a_{\perp})/M_0) S_0 H,$$

S_0 – параметр порядка, характеризующий ориентацию мономерных единиц относительно поверхности пленки и равный

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

(θ – угол между направлением главной оси мономерного звена и нормалью к поверхности пленки).

При малых углах, как видно из сопоставления уравнений (1) и (2), должно выполняться соотношение $\Delta\phi \sim i^2$. На рис. 1 представлены первичные экспериментальные результаты измерений, хорошо описывающиеся параболическими зависимостями. При этом пленки, полученные на основе сульфатированных ароматических полиамидов, с одной стороны, и полистиролсульфоната, с другой, обнаруживают спонтанное ДЛП разного знака. Параболические зависимости могут быть преобразованы в линейные переходом к перемен-

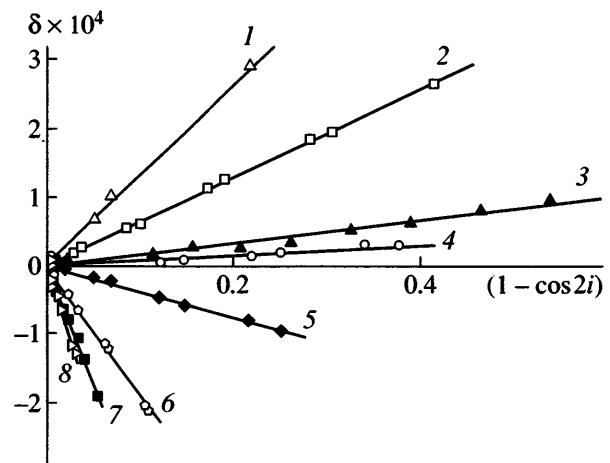


Рис. 2. Разность фаз δ в зависимости от $(1 - \cos 2i)$. Номера у прямых соответствуют номерам парабол на рис. 1.

ным $\delta = f(2\sin^2 i)$ (рис. 2), наклон которых в соответствии с соотношением (2) позволяет определить коэффициент поверхностного спонтанного двойного лучепреломления B . Зависимости коэффициента B от толщины пленок приведены на рис. 3. ДЛП не проявляет тенденции к насыщению при увеличении толщины и эти зависимости дают возможность определить наклон $\Delta B/\Delta H$, который в соответствии с теорией при малых значениях толщины равен

$$\Delta B/\Delta H = -[\pi N_A \rho n^3 \lambda] \{ (n^2 + 2)/3 \}^2 ((a_{\parallel} - a_{\perp})/M_0) S_0$$

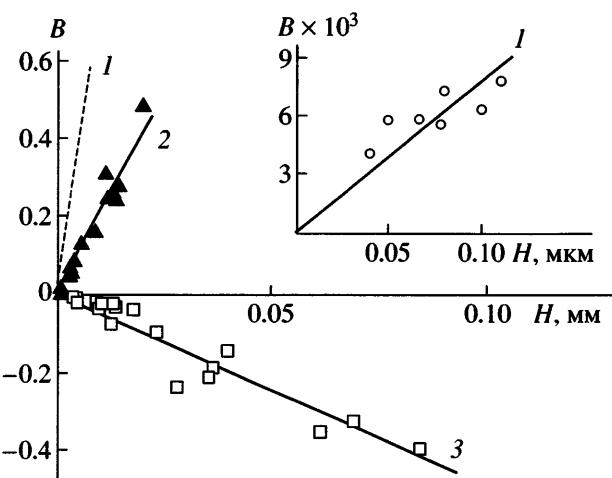


Рис. 3. Зависимость коэффициентов поверхностного ДЛП B от толщины пленок H для полимеров I (1), II (2) и III (3).

Таблица 2. Оптические характеристики макромолекул β_M и пленок $\Delta B/\Delta H$, длина статистического сегмента Куна макромолекул A и параметр ориентационного порядка S_0 в поверхностных слоях пленок некоторых сульфатированных фенилсодержащих полимеров

Полимер	$\Delta B/\Delta H$, см $^{-1}$	A , нм	$\beta_M \times 10^{27}$, см 3 моль/г	S_0
III	-(49 ± 3)	4	-(10–17)	-(0.14–0.085)
II	+(210 ± 10)	9	+30	-0.19
I	+(770 ± 50)	70	+40	-0.50

Различия между величинами $\Delta B/\Delta H$ для полистиролсульфонатов натрия разных ММ практически не наблюдались.

Величина $\Delta B/\Delta H$ определяется структурным ($(a_{\parallel} - a_{\perp})/M_0$) и ориентационным (S_0) факторами. Сравнение структур повторяющихся звеньев с величинами $\Delta B/\Delta H$ позволяет сделать следующие качественные выводы. Во-первых, при переходе от структур, в которых фенильные циклы включены в цепь главных валентностей, к структуре, где бензольное кольцо находится в боковой цепи, наблюдается перемена знака величины $\Delta B/\Delta H$. Это связано с изменением знака собственной оптической анизотропии цепи (собственной удельной анизотропии $\beta_M = ((a_{\parallel} - a_{\perp})/M_0)$). Для полистиролсульфоната величина $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ является отрицательной как для ПС и(или) паразамещенных ПС [10, 15], а для ароматических полиамидов и гетероамидов величина $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ положительна [11, 15–17]. Следовательно, знак параметра порядка S_0 для всех изученных структур будет отрицательным. Это означает, что фрагменты полимерных цепей (сегменты, повторяющиеся звенья) изученных в настоящей работе систем ориентированы преимущественно параллельно поверхности подложки/пленки.

Во-вторых, в рассматриваемом ряду полимеров абсолютная величина $\Delta B/\Delta H$ тем больше, чем больше равновесная жесткость полимерной цепи, что находится в соответствии с выводами работ [8, 9], где были проанализированы данные для полимеромологического ряда незамещенных водорастворимых полисахаридов в интервале изменения длины статистического сегмента $A = 1–240$ нм.

Чтобы определить параметр S_0 , необходимо знать величину структурного фактора, который

представляет собой отношение анизотропии собственной оптической поляризуемости повторяющегося звена ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) к его молекулярной массе M_0 : $\beta_M = (a_{\parallel} - a_{\perp})/M_0$. Значение $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ исследуемых полимеров может быть оценено из результатов измерения ДЛП в растворе (эффект Максвелла) полимеров аналогичных структур. В первом приближении будем полагать, что оптические анизотропии сульфатированных и несульфатированных фенилсодержащих полимеров близки по величине. Для полистиролсульфоната натрия в качестве полимеров аналогичной структуры будем рассматривать атактические поли-*n*-метилстирол, для которого $(a_{\parallel} - a_{\perp}) = -20 \times 10^{-25}$ см 3 и(или) поли-*n*-хлорстирол, для которого $(a_{\parallel} - a_{\perp}) = -35 \times 10^{-25}$ см 3 [10, 15].

Оценку β_M сульфатированных ароматических полиамидов проведем на основе анализа результатов, полученных для полимеров аналогичных структур (нейтральных ароматических полиамидов и полигетероамидов) в растворах H₂SO₄ и(или) DMAA + LiCl [11, 15–17]. Изучение ДЛП в потоке растворов ароматических полиамидов и гетероамидов, содержащих в основной цепи бензольные кольца в *пара*- и *мета*-положениях, приводит к следующим значениям: ${}^{\text{exp}}\beta_{M_p} = (88 \pm 7) \times 10^{27}$ см 3 моль/г для I и ${}^{\text{exp}}\beta_{M_m} = (74 \pm 4) \times 10^{27}$ для II. Поскольку инкремент показателя преломления таких систем полимер–растворитель существенно отличен от нуля (как и для сульфатированных полиамидов в воде), наблюдаемый эффект ДЛП в потоке в принципе может определяться не только величиной собственной оптической анизотропии, но и эффектом оптического близкодействия (эффектом микроформы). В общем случае для жесткоцепных полимеров можно записать [16]

$${}^{\text{exp}}\beta_M = \beta_M + (\Delta n/\Delta c)^2 / 2\pi N_A v,$$

где $\Delta n/\Delta c$ – инкремент показателя преломления, v – парциальный удельный объем полимера в используемом растворителе, а второе слагаемое определяет вклад эффекта микроформы в суммарный эффект. Как показывает анализ работ [18–21], ароматические полиамиды и гетероамиды с бензольными кольцами в *мета*- и *пара*-положениях в основной цепи имеют практически одинаковую величину $\Delta n/\Delta c = (0.27 \pm 0.01)$ см 3 /г, что приводит к оценке вклада эффекта микроформы как $(\Delta n/\Delta c)^2 / 2\pi N_A v = +27 \times 10^{-27}$ см 3 моль/г. Значе-

ния собственной удельной оптической анизотропии с учетом различия ММ повторяющихся единиц сульфатированных и несульфатированных полiamидов приведены в табл. 2. С использованием этих значений были затем определены величины параметра ориентационного порядка S_0 (табл. 2).

Для *пара*-ароматического сульфатированного полiamида величина S_0 соответствует минимально возможному значению -0.50 , отвечающему планарной упаковке. Это означает, в частности, что при исследовании пленок из жесткоцепных полимеров, для которых длина статистического сегмента цепи $A > 30$ нм, метод наклонного поляризованного луча может быть использован для оценки величины оптической анизотропии повторяющейся единицы полимерной цепи, поскольку с большой степенью вероятности в этом случае можно положить $S_0 = -0.50$.

Сопоставим параметр ориентационного порядка S_0 с длиной статистического сегмента макромолекул A и сравним результат с данными для пленок полисахаридов [8, 9] (рис. 4). Отметим, что в сравниваемых полимерных системах при получении пленок использованы одни и те же растворитель (вода) и подложка (стекло). Очевидно, что точки, соответствующие сульфатированным фенилсодержащим полимерам, удовлетворительно коррелируют с зависимостью для водорастворимых полисахаридов. Следовательно, степень порядка в приповерхностных слоях полимерных пленок, полученных свободным выпариванием из растворов, определяется длиной статистического сегмента макромолекул и не зависит от химической природы цепи в рассматриваемых рядах водорастворимых полимеров. Это свидетельствует о том, что термодинамическая жесткость молекулярных цепей может служить одним из количественных критериев молекулярной самоорганизации цепных молекул на межфазных границах.

Таким образом, количественное изучение спонтанного ДЛП в пленках сульфатированных фенилсодержащих полимеров показало, что величина и знак коэффициента ДЛП зависят от способа включения фенильных циклов в полимерную цепь. Учет вклада структурного фактора, определяющего спонтанное ДЛП в пленках, позволил оценить параметр ориентационного по-

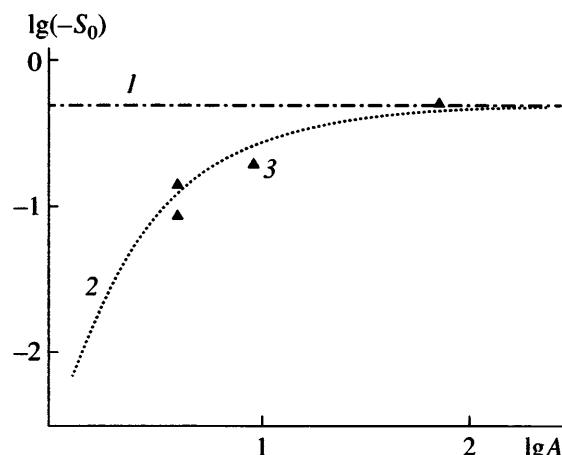


Рис. 4. Зависимость модуля параметра ориентационного порядка $|S_0|$ от длины статистического сегмента A в логарифмическом масштабе: прямая 1 соответствует предельному значению $S_0 = -0.50$ при планарной ориентации фрагментов цепей у поверхности, 2 – зависимость, соответствующая пленкам водорастворимых полисахаридов [8, 9], 3 – значения, представленные в табл. 2 для сульфатированных фенилсодержащих полимеров.

рядка, величина которого изменяется от -0.085 до -0.5 и определяется равновесной жесткостью макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones R.A.L., Richards R.W. Polymers at Surfaces and Interfaces. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999.
2. Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films/Ed. by Karim A., Kumar S. Singapore: Word Scientific, 2000.
3. ten Bosch A. // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. № 061808.
4. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
5. Черкасов А.Н., Пасечник В.А. Мембранные и сорбенты в биотехнологии. Л.: Химия, 1991.
6. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
7. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.
8. Pavlov G.M., Grishchenko A.E. // Biotechnology Genetic Eng Rev. 1999. V. 16. P. 347.
9. Павлов Г.М., Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882.
10. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. Л.: Наука, 1964.

11. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
12. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Федотов Ю.А., Полушкина Г.Е., Андреева И.Е. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 5. С. 824.
13. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Федотов Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1979.
14. Павлов Г.М., Зайцева И.И., Губарев А.С., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 9. С. 1506.
15. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N. // Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989. V. 1.
16. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 39. P. 96.
17. Павлов Г.М., Козлов А.Н., Якопсон С.М., Усова С.В., Эфрос Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 30.
18. Витовская М.Г., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Астапенко Э.П., Николаев В.Я., Калмыкова В.Д., Волохина А.В., Кудрявцев В.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 1966.
19. Лавренко П.Н., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 372.
20. Витовская М.Г., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Астапенко Э.П., Новаковский В.Б., Бушин С.В., Диденко С.А., Авророва Л.В., Токарев А.В., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1959.
21. Лавренко П.Н., Новаковский В.Б., Микрюкова О.И., Колот В.Н., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 785.

Spontaneous Birefringence in Films of Some Phenyl-Containing Polymers

G. M. Pavlov^a, A. S. Gubarev^a, I. I. Zaitseva^a, and Yu. A. Fedotov^b

^a Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

^b NPO Vladipor,
Bol'shaya Nizhegorodskaya ul. 77, Vladimir, 600016 Russia
e-mail: Georges.Pavlov@pobox.spbu.ru

Abstract—The spontaneous birefringence in films prepared by free evaporation of a solvent from solutions of sulfated phenyl-containing polymers has been investigated in relation to the thickness of films and the incidence angle of a polarized light beam. It has been demonstrated that not only the value but also the sign of the coefficient of surface birefringence depends on the mode of incorporation of benzene rings into a polymer chain. The structural and orientation factors determining the spontaneous birefringence in the films have been distinguished. The results are compared with the data available for the films of water-soluble polysaccharides. The degree of order in the near-surface layers of polymer films cast from solutions is determined by the statistical segment length of macromolecules and is independent of the chemical nature of chains in the number of water-soluble polymers under consideration.