

УДК 537.226

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И СВЯЗАННОЙ ВОДЫ НА ПРИМЕРЕ ПЛЕНОК ПОЛИ(N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА)

Г. В. Маркин, И. А. Малышкина, Н. Д. Гаврилова, Е. Е. Махаева,  
Т. Е. Григорьев

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

E-mail: markin@polly.phys.msu.ru

Методом диэлектрической спектроскопии ( $10^{-1} - 10^7$  Гц) исследовано взаимодействие молекул воды и полимерной матрицы поли(N-винилкапролактама) (ПВКЛ) в зависимости от температуры ( $-100 \div +50$  °С) и концентрации воды (менее 1, 8 и 23 вес.%). Обнаружено наличие характерных температурных точек изменения свойств системы, значения которых зависят от количества молекул воды в полимере. Установлено, что механизмом влияния температуры и концентрации воды является изменение характеристик водородных связей.

### Введение

Изучение физических свойств воды в различных системах (клетки, протеины, полимеры и т.д.) представляет интерес для ученых в разных областях науки. Установлено, что вода в таких объектах обладает свойствами, существенно отличающимися от обычной воды, что привело к возникновению таких понятий, как «биологическая вода», «приграничная вода», «связанная вода». Изучение свойств воды в биологических структурах представляет собой сложную задачу, поскольку движения молекул биологической матрицы могут маскировать или прямым образом воздействовать на динамику молекул воды.

В связи с этим предполагается наиболее удобным исследовать связанную воду в окружении полимерной матрицы синтетических полимеров, поскольку в данном случае появляется возможность рассматривать динамику воды в области температур, где подвижность молекул полимера остается, с одной стороны, «замороженной», а с другой — выступает в роли активного окружения, воздействующего на включенную воду. В результате такого воздействия вода проявляет свойства, не характерные для свободного состояния. Изучение водных растворов, а также «связанной воды», ограниченной в различных объемах, проводится многими методами: ядерный магнитный резонанс [1], диэлектрическая спектроскопия [2], рамановская спектроскопия [3, 4], дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [4, 5], нейтронное рассеяние [6] и компьютерное моделирование [7].

В этой связи важным вопросом является изучение вкладов динамики молекул матрицы и динамики молекул воды в наблюдаемые в системе явления. Большое количество работ посвящено исследованию новых физических свойств воды в различных поли-

мерных матрицах при отрицательных температурах [7–14]. В качестве одного из таких свойств можно назвать отсутствие у «связанной воды» кристаллизации и наличие в этой области перехода типа стеклование. Одним из предметов дискуссии в настоящее время является величина температуры стеклования для «связанной воды»: согласно одним данным, она составляет  $-137$  °С [11], по другим — находится в диапазоне от  $-113$  до  $-93$  °С [12, 13].

Все это позволяет говорить об изучении структуры полимерной матрицы (а точнее, тех ее частей, которые взаимодействуют с водой) и структуры воды вблизи полимерной цепи как о важной проблеме, которая даст возможность изучить поведение полимеров, являющихся аналогами полипептидных молекул.

Необычные свойства воды для некоторых полимерных систем проявляются при определенных концентрациях воды при соблюдении определенного баланса взаимодействий между молекулами воды и молекулами полимера [9]. Этот баланс в свою очередь определяется количеством присутствующих в полимерной матрице молекул воды.

В ходе настоящей работы исследовались пленки поли(N-винилкапролактама) с варьируемым содержанием воды. Интерес к системам ПВКЛ + вода обусловлен свойствами самого полимера: биосовместимостью, хорошей растворимостью в воде, наличием температуры термоосаждения и выделения в отдельную фазу при  $T = 30 - 34$  °С — температуре функционирования живых систем.

### Образцы и методика эксперимента

ПВКЛ синтезировали свободно, радикальной полимеризацией в инертной атмосфере аргона. Мономер N-винилкапролактама очищали перегонкой при пониженном давлении.

Объемная доля растворителя в реакционной смеси составляла 50 об.%; концентрация инициатора — 1 вес.%. К мономеру были добавлены используемый в качестве растворителя этанол и инициатор 2,2'-азобисизобутиронитрил. После полного растворения всех компонентов реакционная смесь барботировалась аргоном в течение 40 мин и помещалась в термощкаф, нагретый до температуры 60 °С, на 24 ч.

Полученный в результате реакции полимеризации раствор разбавляли бидистиллированной водой и диализовали в воде в течение трех дней. Далее полимер высушивали посредством лиофилизации.

Образцы пленок изготавливали нанесением полученного раствора ПВКЛ на тефлоновую подложку. После отделения от подложки полученные образцы высушивали при  $T = 90^\circ\text{C}$ , после чего взвешивали и помещали в эксикатор с парами воды. После выдержки в эксикаторе пленки вторично взвешивали. Образцы представляли собой три пленки с различным содержанием воды: образец 1, содержащий менее 1 вес.% воды (количество молекул воды на звено полимера  $N < 0.08$ ); образец 2, содержащий 5 вес.% воды ( $N = 0.39$ ), и образец 3 с 24 вес.% воды ( $N = 1.85$ ), охлажденный до температуры  $-20^\circ\text{C}$  в эксикаторе.

Исследования проводили методом диэлектрической спектроскопии с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol (Сонсерт 40) при  $T = -100 \div +50^\circ\text{C}$  и в интервале частот  $f = 10^{-1} \div 10^7$  Гц. В результате измерений были получены частотные и температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*$  и проводимости  $\sigma$ . Также пленки исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра

NETZSCH DSC 204 F1. Измерения проводили в режиме охлаждения со скоростью 10 град/мин.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(f)$  для трех образцов при двух температурах:  $-100^\circ\text{C}$  (а) и  $-50^\circ\text{C}$  (б). Сравнение графиков при данных температурах в исследуемом интервале частот позволяет выделить два релаксационных процесса: низкочастотный (I) и высокочастотный (II) для образцов 1 и 2, в то время как для образца 3 наблюдается только процесс I. По сравнению с образцом 1 для образца 2 интенсивность процесса II выше, причем для него также характерна слабая температурная зависимость положения частоты максимума  $\varepsilon''(f)$  до определенной температуры, выше которой данный пик скачкообразно сдвигается в область более высоких частот. Для образца 1 это проиллюстрировано на рис. 2. Значение этой критической температуры составляет  $-95^\circ\text{C}$  для образца 1, тогда как для образца 2 оно повышается и составляет  $-55^\circ\text{C}$ .

Известно [14], что ПВКЛ эффективно влияет на структуру воды в водных растворах с образованием ассоциатов полимер-вода. При гидратации полимерной цепи ПВКЛ (жесткоцепной полимер) становится эластомером, вследствие чего происходит существенное снижение температуры стеклования [14, 16] от  $147^\circ\text{C}$  для сухого полимера до  $-26^\circ\text{C}$  для полимера с  $N = 3.2$ . Обычная кристаллизация воды в такой системе наблюдается при  $N > 10$  [14]. В нашем случае также не наблюдалось кристаллизации для всех образцов при охлаждении, что видно из кривых ДСК (рис. 3).

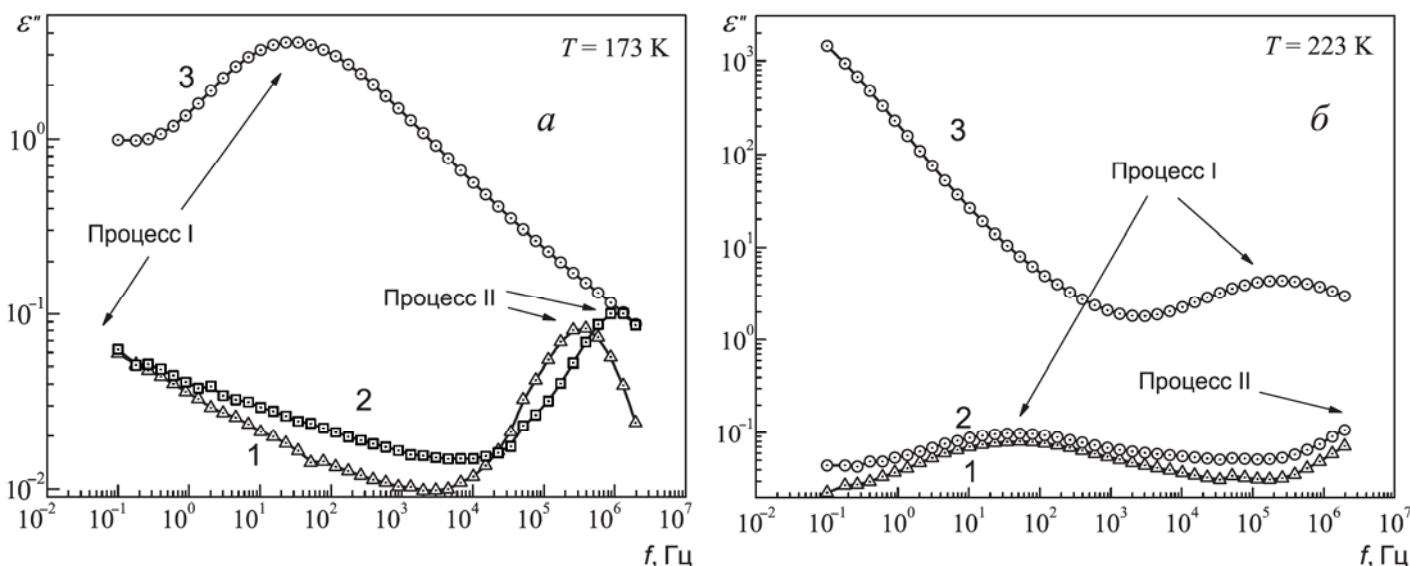


Рис. 1. Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(f)$  при  $T = -100^\circ\text{C}$  (а) и  $-50^\circ\text{C}$  (б) для ПВКЛ с различным содержанием воды. Номера кривых на графиках соответствуют номерам образцов

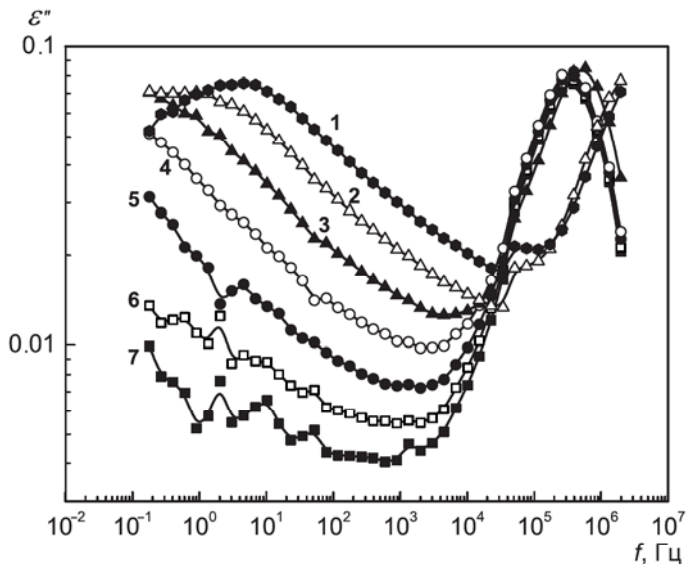


Рис. 2. Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(f)$  для образца 1 при температурах, °С: -130 (7), -120 (6), -110 (5), -100 (4), -90 (3), -80 (2) и -70 (1)

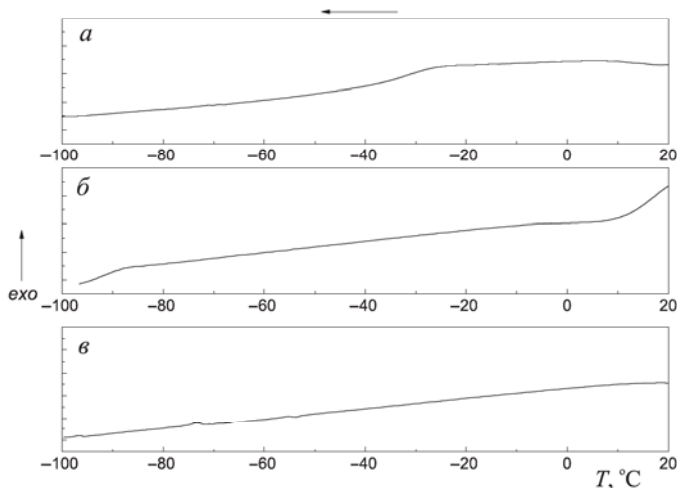


Рис. 3. Кривые ДСК охлаждения пленок ПВКЛ с различным содержанием воды: а — образец 3, б — образец 2, в — образец 1

Методом ИК-спектроскопии [18] было показано, что в системах винилпирролидон–вода возможно образование различных видов водородных связей между группами С=О и молекулами D<sub>2</sub>O. Группа С=О образовывала либо одну водородную связь с одной молекулой, либо две с двумя молекулами воды. Для смесей ПВКЛ–вода было показано [20], что водородные связи у молекул воды формируются только с группой С=О, поскольку атом азота стерически недоступен. Это может свидетельствовать о решающей роли водородных связей, образованных амидной группой и молекулами воды, при объяснении явлений, наблюдаемых в системе.

Принимая во внимание количество молекул воды в образцах ПВКЛ и учитывая данные из работы [14], можно утверждать, что температура стекло-

вания для изученных нами систем находится в области от +40 до +60 °С. Таким образом, наблюдаемые нами процессы могут быть отнесены к локальным движениям, поскольку подвижность цепей в исследуемом интервале температур и концентраций воды заморожена.

На рис. 4 показаны диаграммы Аррениуса  $\lg \tau_{\max}(10^3/T)$  ( $\tau_{\max} = 1/(2\pi f_{\max})$  — время релаксации) для всех релаксационных процессов. Экспериментальные данные для низкочастотного процесса I аппроксимируются прямыми линиями (образцы 1 и 2) или двумя прямолинейными сегментами (образец 3). Прямолинейные участки аппроксимировали уравнением Аррениуса  $\tau = \tau_0 \exp(W/kT)$ , где  $W$  — энергия активации. Полученные значения энергии активации для образцов 1 и 2 отличаются незначительно (0.51 и 0.53 эВ соответственно).

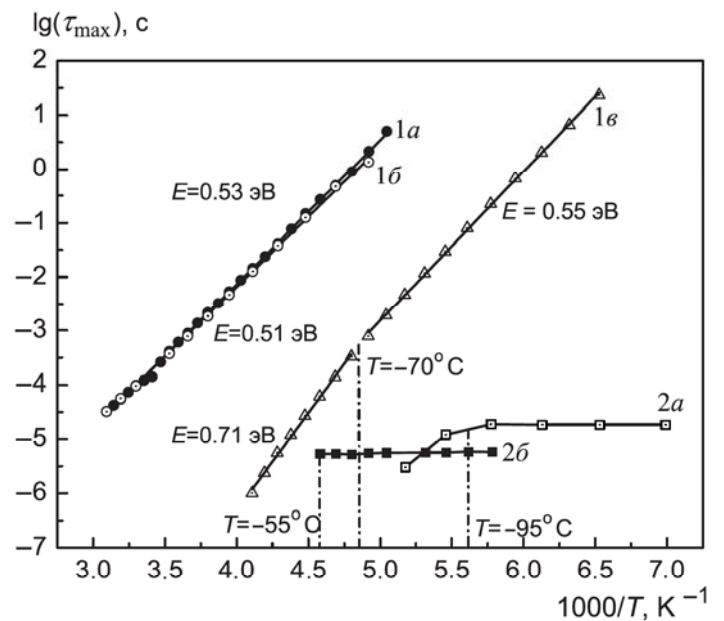


Рис. 4. Аррениусовские диаграммы для времен релаксации процесса I (1а — образец 1, 1б — образец 2, 1в — образец 3) и процесса II (2а — образец 1, 2б — образец 2) для ПВКЛ. Величины энергии активации указаны рядом с прямыми

Аррениусовский вид зависимостей на рис. 3 говорит в пользу довода о локальном характере данных процессов. Очевидно, что при фиксированной температуре структурные элементы меньшего размера колеблются с большей частотой по сравнению с более крупными. В нашей системе элементами, обладающими дипольным моментом, являются молекулы воды и С=О-группы капролактаманного кольца. Релаксационный процесс на более высоких частотах был соотнесен с подвижностью молекул воды, а более медленный процесс — с релаксацией диполей капролактаманного кольца полимера. Подобная ситуация отмечалась также в системах поливинилпирролидон (ПВП)–вода при малых концентрациях воды [10], где наиболее быстрый процесс, с аррени-

усовским видом зависимости времен релаксации от температуры и с симметричным пиком потерь, был отнесен к переориентации отдельных молекул воды в полимерной матрице.

Известно [14], что для систем ПВКЛ с малым содержанием воды наблюдается высокое значение коэффициента диффузии для молекул воды в пленке полимера при малых концентрациях воды ( $1.5 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с для  $N=0.06$ ). В такой системе каждая молекула воды находится в окружении нескольких карбонильных групп. Несколько диполей С=О окружают молекулы воды в межцепном пространстве с различных сторон и оказывают поляризующее воздействие на диполи молекулы воды. Это влияние приводит к ослаблению водородных связей каждой отдельной С=О-группы с молекулой воды, способствуя ее транспорту от карбонила к карбонилу.

С увеличением количества молекул воды в системе происходит значительное уменьшение коэффициента диффузии молекул Н<sub>2</sub>О в пленку полимера. Для  $N=1.5$  он уже составляет  $0.5 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с (почти в 30 раз меньше, чем для  $N=0.06$ ). Когда  $N$  становится больше единицы, существенную роль начинают играть взаимодействия молекул воды между собой. Аналогичные явления наблюдались для ПВП — D<sub>2</sub>O [19] где методом ИК-спектроскопии было показано, что первая водородная связь D—O—D...O=C является менее прочной по сравнению со связью между молекулами воды и чем выше локальная концентрация амидных групп, окружающих молекулу воды, тем слабее становится прочность водородных связей D—O—D...O=C [14].

В связи с этим для образца 1 можно говорить о релаксации отдельных молекул воды, находящихся в окружении карбонильных групп и «не чувствующих» друг друга. Для образца 3 можно утверждать о формировании «избыточного» количества молекул воды (низкий коэффициент диффузии и более 1 молекулы воды на одно мономерное звено). Образец 2 занимает промежуточное положение между образцом 1 и образцом 3.

При  $N > 1.5$  вблизи макромолекулы полимера образуется первый водный слой, в котором молекулы воды, связанные с молекулами карбониллов, взаимодействуют между собой [14] посредством водородных связей.

Для образца 3 в районе  $T = -70^\circ\text{C}$  происходит рост величины энергии активации с 0.55 эВ (для температур ниже  $-70^\circ\text{C}$ ) до 0.71 эВ. Данный результат свидетельствует об изменении типа молекулярной подвижности релаксирующих элементов при переходе через данную температуру.

Выше  $-95^\circ\text{C}$  для образца 1 происходит увеличение энергии активации данного процесса, что может быть связано с изменением характеров диполь-дипольного взаимодействия между С=О-группами и дисперсионного взаимодействия между непо-

лярными фрагментами цепи из-за увеличения расстояния между ними. Для образца 2, содержащего большее количество молекул воды, меньшее количество карбонильных групп находится в окружении отдельной молекулы воды, что приводит к более высокой температуре наблюдаемого перехода.

Порядок величины и характер частотной зависимости  $\epsilon'$  для образца 3 (рис. 5) подобны таковой для воды при комнатной температуре, что свидетельствует о наличии в системе водородных связей между молекулами воды. В связи с этим можно говорить, что для образца 3 становится возможной ситуация, когда одна молекула воды образует одну водородную связь с карбонилем капролактанного кольца, а вторую водородную связь — с другой молекулой воды, которая в свою очередь может быть связана как с другим карбонилем, так и с еще одной молекулой воды.

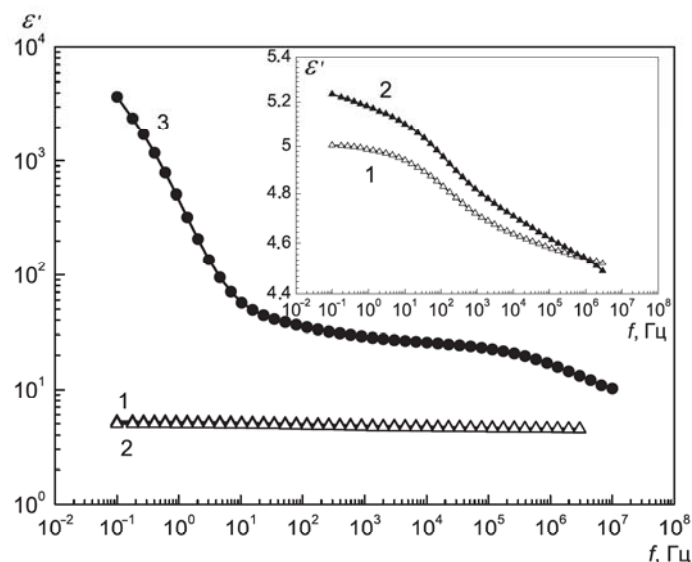


Рис. 5. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(f)$  при  $T = -40^\circ\text{C}$  для ПВКЛ с различным содержанием воды (1 — образец 1, 2 — образец 2, 3 — образец 3)

Энергия активации релаксационного процесса, связанного с таким ассоциатом, может изменяться в зависимости от конформации кольца, взаимного расположения молекул воды в ассоциате либо при изменении характера взаимодействия элементов ассоциата с изменением температуры. Высокоэластичное состояние для систем ПВКЛ—D<sub>2</sub>O [16] существует в области от  $-20$  до  $+5^\circ\text{C}$ , а выше этого окна и ниже его сегментальные движения были заморожены. Можно предположить, что для систем с Н<sub>2</sub>О данный температурный интервал будет находиться в области более низких температур.

Мы наблюдали изменение энергии активации процесса I для образца 3 при температуре  $-70^\circ\text{C}$ . В таблице представлены энергии активации  $W$

### Энергии активации и предэкспоненциальные факторы для процесса I для трех образцов

Образец №		$E$ , эВ	$\lg(\tau_0 [c])$
1		0.51	-12.5
2		0.53	-12.8
3	ниже 203 К	0.55	-16.7
	выше 203 К	0.71	-20.7

и величины предэкспоненциального фактора  $\tau_0$ , полученные путем анализа кривой  $I$  на рис. 3 с помощью уравнения Аррениуса.

Из таблицы видно, что для образца 3 были получены очень низкие значения времени предэкспоненциального фактора, который соответствует времени собственных колебаний релаксирующих элементов. Подобное поведение предэкспоненциального фактора для систем полимер-вода также отмечалось в других работах и других системах. Так, полученные авторами работы [22] величины предэкспоненциального фактора составляли значения от  $-17$  до  $-18$ , что является признаком кооперативности движения молекул воды в ассоциате.

### Заключение

Методом диэлектрической спектроскопии ( $10^{-1} - 10^7$  Гц) исследовано взаимодействие молекул воды и полимерной матрицы ПВКЛ в зависимости от температуры ( $-100 \div +50$  °С) и концентрации воды (менее 1, 8 и 23 вес.%). Для всех пленок полимера было обнаружено отсутствие кристаллизации воды при охлаждении и наличие локальных релаксационных процессов с аррениусовским видом зависимости времен релаксации от температуры. Было установлено, что для всех образцов можно выделить характерную температуру. Величина этой температуры зависит от концентрации молекул воды в полимере, а также от характера взаимодействия полимера с ними. Полученные данные подтверждают идею наличия различных типов воды, включенной в полимерную матрицу и отличающуюся по своим свойствам.

В соответствии с полученными результатами помимо концентрации воды и свойств полимерной матрицы важным фактором, определяющим свойства связанной воды в системе, является температура. Механизм влияния температуры и концентрации воды представляется одинаковым — через изменение характеристик водородных связей. Различная

комбинация значений данных факторов может дать вариацию физических свойств связанной воды, что требует дальнейшего детального исследования.

### Литература

1. McCormick M., Smith R.N., Graf R. et al. // *Macromol.* 2003. **36**. P. 3616.
2. Mijovic J., Zhang H. // *Macromol.* 2003. **36**. P. 1279.
3. Marinov V.S., Nickolov Z.S., Matsuura H.J. // *Phys. Chem. B.* 2001. **105**. P. 9953.
4. McBrierty V.J., Martin S.J., Karasz F.E. // *Mol. Liq.* 1999. **80**. P. 179.
5. Faivre C., Bellet D., Dolino G. // *Eur. Phys. J. B.* 1999. **7**. P. 19.
6. Goudeau, S., Charlot M., Muller-Plathe F. // *Phys. Chem. B.* 2004. **108**. P. 18779.
7. Swenson J., Bergman R., Howells J. // *Chem. Phys.* 2000. **113**. P. 2873.
8. Cerveny S., Colmenero J., Alegria A. // *Eur. Phys. J.* 2007. **141**. P. 49.
9. Cerveny S., Schwartz G., Bergman R. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2004. **93**. P. 245702.
10. Cerveny S., Alegria A., Colmenero A. // *J. Chem. Phys.* 2008. **128**. P. 44901.
11. Johari G., Hallbrucker A., Mayer E. // *Nature.* 1987. **330**. P. 552.
12. Starr F., Angell C., Stanley H. // *Phys. A: Stat. Mech. and Its Appl.* 2003. **323**. P. 51.
13. Giovambattista N., Angell, Sciortino F. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2004. **93**. P. 47801.
14. Курш Ю.Э. Поли-N-пирролидон и другие поли-N-виниламиды. М., 1998.
15. Cerveny S., Colmenero J., Alegria A. // *Macromol.* 2005. **38**. P. 7056.
16. Lebedev V.T., Török G., Cser L. et al. // *Appl. Phys. A.* 2002. **74**. P. 478.
17. Winkler K., Dunitz. J. // *Acta Crystallogr. B.* 1975. **31**. P. 268.
18. Eley D., Hey M., Wintergham L. // *J. Solut. Chem.* 1977. **5**, N 11. P. 178.
19. Янцль Н.А., Землянова О.Ю., Калнини К.К. и др. // *Журн. физ. химии.* 1988. **72**, № 10.
20. Кобяков В.В., Овсепьян А.И., Панов В.П. // *Высокомолекуляр. соед. А.* 1981. **33**, № 1. С. 150.
21. Cerveny S., Colmenero J., Alegria A. // *J. Non. Cryst. Sol.* 2007. **353**, N 47-51. P. 4609.
22. Cerveny S., Colmenero J., Alegria A. // *Macromol.* 2005. **38**, N 16. P. 7056.

Поступила в редакцию  
28.04.2008