

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ДИНАМИКИ В НАНОЧАСТИЦАХ С ПОЛИМЕРНОЙ ОБОЛОЧКОЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В.А. Рыжов

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург*

Межфазные взаимодействия и цепная динамика были изучены в четко охарактеризованных наночастицах ядро-оболочка с ядрами из аморфного кремнезема и кристаллического оксида алюминия и оболочками из не кристаллизуемого поли-(винил-1-пирролидона) (ПВП) и кристаллизуемого поли(этиленгликоль) (ПЭГ). Варьирующийся состав частиц вызывал закономерные изменения толщины оболочки от 1-2 нм (мономолекулярный слой) до 90 нм. Спектроскопия в дальнем и среднем ИК-диапазоне позволила выявить водородные связи и межфазные взаимодействия Льюиса/Бренстеда (Л-Б) в изученных системах, а также изменения динамики и конформационного состояния полимерных цепей в зависимости от толщины наноболочки. Наиболее выраженные особенности были обнаружены для мономолекулярных полимерных слоев. Взаимодействия Л-Б были более сильными с подложкой из оксида алюминия, чем с кремнеземом. В отличие от объемного полимера монослой ПВП характеризовался необычайно неоднородностью. Монослой ПЭГ, адсорбированный на кремнеземе, был полностью аморфным, тогда как слой с аномально тонкими ламелями толщиной до 3 нм, адсорбированный на поверхности оксида алюминия, был высоко кристаллическим.

Ключевые слова: *наночастицы ядро-оболочка, межфазные взаимодействия, динамика, ИК-спектры*

Структурно-адсорбционные характеристики полимерного слоя, привитого на поверхность дисперсных твердых частиц важны как с теоретической, так и с практической точки зрения [1]. К настоящему времени выполнена большая серия экспериментальных исследований особенностей динамики и взаимодействий полимеров, в ультратонких пленках, адсорбированных на твердых подложках [2-4].

Свойства подобных композитов сильно зависят от особенностей строения полимерного слоя на поверхности твердого тела, которые в свою очередь определяются структурными характеристиками матрицы и полимера, особенностями межмолекулярных сил (дисперсионных, электростатических или водородосвязывающих), участвующих в процессах взаимодействия полимер–полимер и полимер твердая поверхность.

В работе [4] было показано, что в случае композита ПВП-кремнезем эти изменения можно изучать с помощью ИК-Фурье-спектроскопии, поскольку за происходящими процессами можно следить по изменению интенсивности валентных колебаний O–H свободных силанолов при $\nu_{OH} = 3748 \text{ см}^{-1}$ на поверхности гидроксидов при их взаимодействии с полимерными электронодонорными группами [такими как C=O в поли(винилпирролидоне) (ПВП), C–O–C в полиэтиленоксиде, C–OH в поли(виниловом спирте) и др

Несмотря на то, что значительный объем работ по динамике ультратонких полимерных пленок уже проделан, предстоит еще много экспериментальных исследований, особенно по отслеживанию прямой связи между межфазными взаимодействиями, конформационным состоянием макромолекул на межфазных границах и своеобразной динамикой полимера в межфазных слоях мономолекулярного полимера толщиной несколько нанометров. Решение этой проблемы можно считать одной из кардинальных задач при создании высокоэффективных полимерных нано композитов, клеев, покрытий и неорганических наночастиц «ядро - полимерная оболочка» для технических, медицинских и других приложений.

В данной работе изучались межфазные взаимодействия и динамика в наночастицах с четко определенным ядром кремнезема и поли(винилпирролидона) (ПВП), используя не только спектры среднего ИК-диапазона, но и длинноволновые ИК-спектры. Спектры дальнего и среднего ИК-диапазона выявили два типа взаимодействий ПВП и диоксида кремния: водородные связи и предположительно «мягкие» кислотно-основные взаимодействия Льюиса. Здесь приводятся результаты сравнительного анализа межфазных взаимодействий и молекулярной динамики для четырех серий четко определенных наночастиц «оксидное ядро - полимерная оболочка», в которых ядрами были аморфный кремнезем (SiO_2) и кристаллический глинозем (Al_2O_3), а оболочками ПВП и полиэтиленгликоль (ПЭГ). Измерения проводились для мономолекулярных и более толстых нано оболочек.

1. Экспериментальная часть

Наночастицы пирогенного кремнезема и наночастицы оксида алюминия были получены на опытной установке Института химии поверхности, Калуш, Украина; фармацевтически чистые ПВП и ПЭГ из «Биофарма», Киев. Композиты полимер/оксид были приготовлены в лаборатории аморфных и структурно-упорядоченных оксидов Института химии поверхности НАН, Киев, Украина. Там же полученные композиты были охарактеризованы с использованием методов низкотемпературной адсорбции азота (LTNA), квазиупругого светорассеяния (QELS), атомно-силовой микроскопии (АСМ), ИК-Фурье-спектроскопии, рентгеновского анализа и методов денситометрии. Это позволило выполнить

всестороннюю геометрическую и структурную характеристику образцов, включая удельную поверхность, распределение отдельных частиц по размерам, распределение по размерам и объем пор композитов, однородность и средняя толщина полимерных нанооболочек [5].

Для спектроскопического анализа нанокомпозитов в средней ИК области в данной работе использовался спектрометр Perkin-Elmer 577, на котором регистрировали полосы поглощения, характеризующие водородные связи в образцах в интервале $2600\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ с разрешением $2\text{--}3\text{ см}^{-1}$. Для характеристики межфазных взаимодействий, особенностей молекулярной динамики и конформационного состояния в оболочках ПВП и ПЭГ использовались спектры дальнего инфракрасного диапазона в диапазоне от 20 до 500 см^{-1} , полученные на спектрометре FIS-21 Hitachi с разрешением $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$.

Как и ранее [6] применялись образцы, спрессованные с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП) или КВг в таблетки. Все образцы нагревали до 220°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ для удаления воды, а затем сразу же охлаждали до комнатной температуры со скоростью $320^\circ\text{C}/\text{мин}$. Затем готовили смеси образец/порошок ПЭНП (взятые в соотношении $1:100$), выдерживали 3 ч при $95\text{--}100^\circ\text{C}$ в форме, а затем нагревали до 110°C под небольшим давлением для расплавления ПЭНП и получение монолитных пленок.

Для отделения спектров чистых полимеров от спектров их нанооболочек были получены спектры сравнения чистого ПЭНП и смесей ПЭНП/оксид с использованием пленок с такими же эффективными толщинами кремнезема, оксида алюминия и ПЭНП, что и в исследуемых образцах пленок. Толщины пленок варьировались (с учетом состава образцов) в пределах около $100\text{--}300\text{ мкм}$ для регистрации спектров дальнего ИК и около $10\text{--}30\text{ мкм}$ для регистрации спектров среднего ИК-диапазона. Три повторных спектральных измерения проводились во всех случаях. Значения коэффициента поглощения (k) определяли по формуле

$$k = (d_{\text{eff}})^{-1} \cdot \ln(I_0/I),$$

где d_{eff} - эффективная толщина слоя ПВП или ПЭГ, рассчитанная по составу образца; I — пропускание исследуемой пленки, I_0 — пропускание пленок ПЭНП или ПЭНП/оксид.

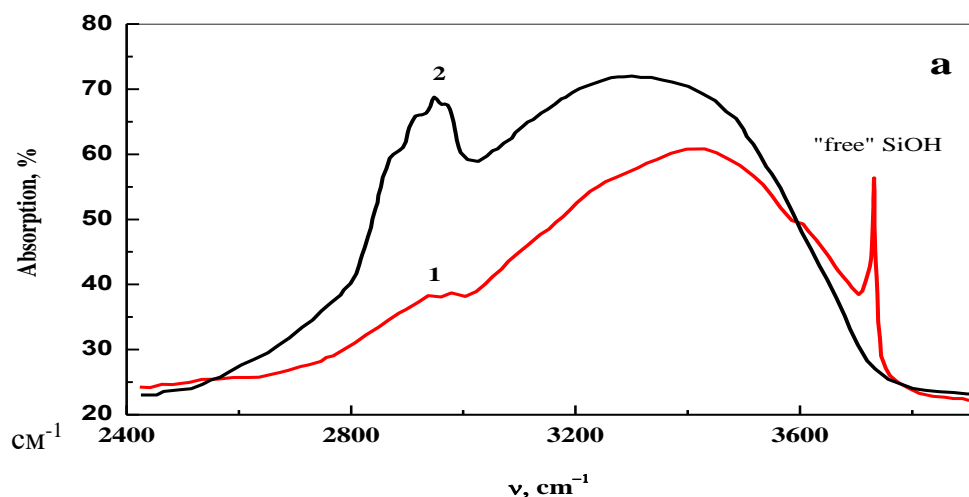
В данной работе зарегистрированы ИК спектры следующих составов: ПВП, 20ПВП/80SiO₂, 20ПВП/80SiO₂, отожжённый при 150°C , и 40ПВП/60SiO₂, а также ПЭГ, 20ПЭГ/80Al₂O₃, 40ПЭГ/60Al₂O₃, 80ПЭГ/20Al₂O₃ и 90ПЭГ/10Al₂O₃.

2. Обсуждение результатов

Физические межфазные взаимодействия в исследуемых наночастицах ядро–оболочка контролируются, помимо вклада лондоновских дисперсионных сил, водородными связями

пирролидоновых колец с гидроксилами на поверхности оксида и «мягкими» кислотно-основными взаимодействиями Льюиса-Бренстеда [7]. Согласно квантово - химическим расчетам и оценкам по ИК-спектрам [8,9] энергия водородные связи между NC=O группами ПВП и Si-OH групп поверхности кремнезема составляет 40-45 кДж/моль и около 40 кДж/моль для связывания ПЭГ, тогда как энергия взаимодействия между молекулами ПВП (или ПЭГ) составляет всего 6-7 кДж/моль. Это различие предопределяет предпочтительную адсорбцию молекул ПВП (или ПЭГ) на непокрытую поверхность оксида.

Как уже отмечалось выше, ранее в работе [4] использовался средний ИК-диапазон для детального изучения Н-связи между пирролидоновыми кольцами ПВП и силанолами поверхности кремнезема ($\text{NC=O}\dots\text{HOSi}$). На рис. 1 представлены спектры среднего ИК-диапазона непокрытого кремнезема и частиц 20ПВП/80 SiO_2 в области полос поглощения групп SiOH . Степень образования водородных связей контролировалась по изменению интенсивности узкой ИК-полосы $\nu_{\text{O-H}} = 3730\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ силанолов, свободных от водородных связей. Спектры высушенного порошка кремнезем/ПВП были сходны со спектрами чистого кремнезема, что свидетельствовало об отсутствии распределения ПВП на поверхности кремнезема (или плохом распределении ПВП) и слабом взаимодействии между ними.



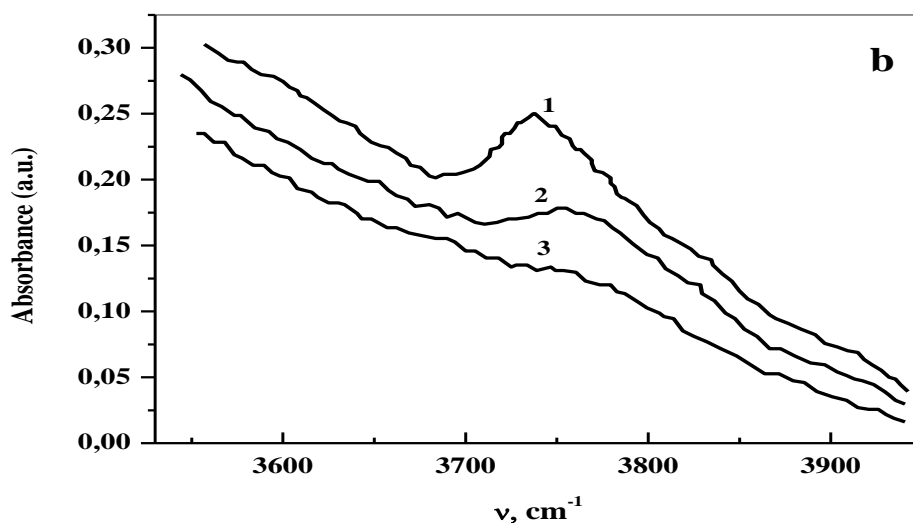


Рис. 1. Спектры среднего ИК-диапазона непокрытого кремнезема и частиц 20ПВП/80SiO₂ в области полос поглощения групп SiOH: (а) ИК-спектры образцов 20ПВП/80SiO₂ с плохим (1) и равномерным распределением ПВП на поверхности кремнезема (2) [4]; (b) – полоса поглощения свободных силанолов в спектрах непокрытых наночастиц кремнезема-1, нанокompозита 20ПВП / 80SiO₂ -2 и нанокompозита 20ПВП/80SiO₂. отожженного при 150°C -3

Спектр такого «сухого» образца 20ПВП/80SiO₂ в диапазоне 2800–3800 см⁻¹ включает, кроме несколько перекрывающихся полос валентных колебаний O-H, соответствующих силанолам, нарушенными H-связями, а также интенсивная узкая полоса свободных силанолов при 3730-3750 см⁻¹ (рис. 1a-1). После обработки порошка 20PVP/80SiO₂ в насыщенных парах этанола, картина распределения ПВП на поверхности кремнезема кардинально изменилась. Набухание ПВП приводило к увеличению сегментальной подвижности и миграции молекул с перераспределением их между участками поверхности кремнезема, ранее покрытыми ПВП и свободными от ПВП. В результате практически все силанолы на поверхности кремнезема разрушаются за счет взаимодействия с ПВП, что подтверждалось уменьшением и полным исчезновением поглощения полоса 3730–3750 см⁻¹ в спектре однородной оболочки ПВП (рис. 1a-2). Одновременно наблюдается увеличение широкой полосы с максимумом при 3340–3400 см⁻¹ силанолов, участвующих в H-связях. На рис. 1b-1 представлена полоса поглощения ν_{O-H} свободных силанолов в спектрах высушенных порошковых образцов непокрытых наночастиц кремнезема; она сильно уменьшается для необработанного образца 20ПВП/80SiO₂ и практически исчезает, если образец был отожжен в течение 1 ч при 150°C

Энергия взаимодействия между молекулами ПВП составляет 7 кДж/моль, а энергия водородных связей между NC=O-группами ПВП и Si-OH-группами поверхности кремнезема порядка 45 кДж/моль. Поэтому именно многократное различие энергий взаимодействия ПВП–ПВП и ПВП–кремнезем можно рассматривать как основную движущую силу процесса перераспределения ПВП на поверхности кремнезема при формировании однородной наноболочки ПВП.

На поверхности оксида алюминия гидроксильные центры выражены гораздо слабее, таким образом, для наночастиц ПВП/Al₂O₃ можно предположить меньшую роль водородных связей на границах раздела.

Новая информация о межфазных взаимодействиях и динамике на границах раздела была получена из спектров дальнего ИК-диапазона чистого ПВП и оболочек ПВП толщиной 1–2 и 2–5 нм на кремнеземе, т. е. образцах 20ПВП/80SiO₂ и 40ПВП/60SiO₂ (рис. 2а). А также из спектров оболочек ПВП на поверхности окиси алюминия, т. е. образцах ПВП/Al₂O₃ (рис. 2б). В дальнем ИК-спектре чистого ПВП присутствуют семь частично перекрывающихся полос поглощения с максимумами при 42, 83, 100, 169, 247, 355 и 446 см⁻¹. Отнесение полос представлено в Таблице 1. Относительные значения коэффициентов поглощения для полос, характеризующих межфазные взаимодействия, и толщины оболочек представлены в табл. 2.

Таблица 1

Полосы поглощения в спектрах дальнего ИК-диапазона ПВП в объеме и оболочках

полоса поглощения. см ⁻¹	отнесение ^[10]
40-46	водородные связи, крутильные колебания ^а
78-104	малоугловые колебания пирролидонового кольца (Poley-type absorption)
167-172	водородные связи, валентные колебания ^а
245-248	крутильные скелетные колебания
~260-350	взаимодействий Льюиса-Бренстеда ПВП-оксид ^б
350-357	деформирующие колебания пирролидонового кольца
442-447	деформирующие колебания пирролидонового кольца

^а Водородные связи в чистом ПВП. ^б Предварительное отнесение (см. текст.)

Спектр дальнего ИК-диапазона ПВП существенно изменяется, когда ПВП переходит в нанодисперсное адсорбированное состояние (то есть для мономолекулярных и более толстых наноболочек ПВП). Эти изменения, связанные с взаимодействиями, динамикой и конформационным состоянием цепей на границах раздела, наиболее выражены в монослоях ПВП (С_{пвп} = 20 мас. %). Наблюдаются и другие изменения в спектрах нанослоев ПВП, адсорбированных на поверхности кремнезема и оксида алюминия. В основном следует отметить четыре

особенности спектров наноболочек. Сначала дублетная либрационная полоса $83/100 \text{ см}^{-1}$ переходит в одиночную

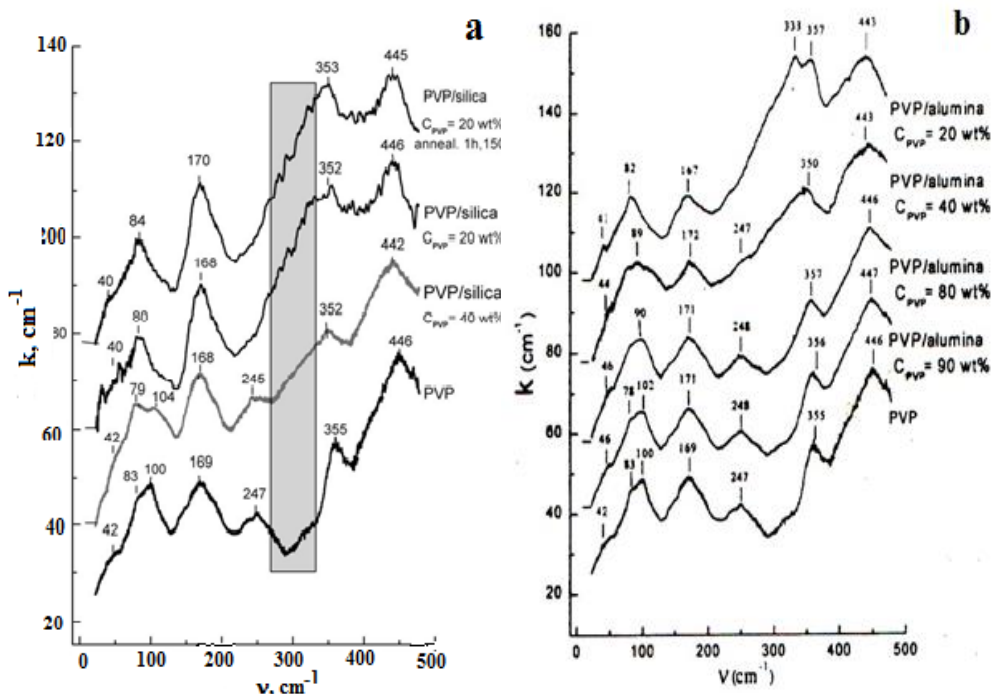


Рис. 2. Спектры в дальней ИК области чистого ПВП и оболочек из ПВП в ПВП/SiO₂ (a) и ПВП/Al₂O₃ (b) при различном содержании C_{PVP} и толщине оболочки. Спектры оболочек ПВП смещены по оси ординат относительно спектров чистого ПВП. «Заштрихованный» прямоугольник между ~ 260 и 350 см^{-1} характеризует область взаимодействия Льюиса-Бренстеда на границах раздела полимер/оксид (предварительно; см. текст)

полосу $\sim 80 \text{ см}^{-1}$ в случае мономолекулярной оболочки. Расщепление либрационных полос на две полосы с разницей в значениях максимумов $10\text{-}20 \text{ см}^{-1}$ ранее наблюдалось для полимеров и объяснялось сложной конформацией молекул с наличием двух изомерных состояний.

Таким образом, исчезновение дублета может свидетельствовать об «уплощающемся» конформационном состоянии большинства сегментов ПВП. (Уплощенные конформации и вытянутые цепи в адсорбированном монослое, сильно взаимодействующем с оксидной подложкой, обсуждаются в работах [10,11]). Во-вторых, полоса поглощения при $245\text{-}247 \text{ см}^{-1}$ крутильных скелетных колебаний исчезает при $C_{\text{PVP}} = 20 \text{ мас. \%}$, что свидетельствует о некотором подавлении динамики цепей в монослое ПВП. Наконец, изменения спектров в

областях ~ 170 и $260\text{--}350\text{ см}^{-1}$ непосредственно характеризуют сильные физические взаимодействия на границах раздела ПВП — оксид (табл. 2).

Как известно [12], дальний ИК спектр позволяет проводить прямой спектральный анализ водородных связей: их валентные и крутильные колебания обычно проявляются при $110\text{--}180$ и $40\text{--}60\text{ см}^{-1}$ соответственно. Валентные колебания водородных связей при $190\text{--}250\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы только для карбоновых кислот. Рис.2 отчетливо подтверждает возникновение и увеличение числа водородных связей между NC=O -группами пирролидоновых колец и поверхностные силанолы. Поскольку коэффициенты поглощения k полос с максимумами около 444 и 80 см^{-1} практически не изменялись для всех составов, мы рассчитывали отношения других коэффициентов поглощения к ним как внутренние стандарты. Из табл. 2 видно, что интенсивность полос при $\sim 170\text{ см}^{-1}$ как характеристика водородной связи (k_{170}/k_{80}) возрастает в ряду чистый ПВП < 40ПВП/60SiO₂ < 20ПВП/80SiO₂, при этом существенной водородной связи на границе раздела ПВП-Al₂O₃ не зарегистрировано (неизменяемое k_{170}/k_{80}). Последний эффект возникает из-за ярко выраженного дополнительного поглощения в спектральном диапазоне между ~ 260 и 350 см^{-1} для нанооболочек ПВП, которое оценивалась как отношения k_{318}/k_{80} , k_{350}/k_{80} и k_{350}/k_{444} ; значения k при 318 и 350 см^{-1} взяты произвольно.

Ранее, мы предварительно предполагали, что это поглощение характеризует Л-Б взаимодействия на границах между сильно адсорбированными сегментными последовательностями ПВП («транс») и кремнеземом. Если это предположение справедливо, то следует

Таблица 2

Характеристика межфазных взаимодействий ПВП-оксид по спектрам дальнего ИК диапазона^a

образец	Толщина оболочки образца (h), нм	Водородные связи k_{170}/k_{80}	Взаимодействие Льюиса-Бренстеда в композите ПВП/оксид (область $\sim 260\text{--}350\text{ см}^{-1}$)		
			k_{318}/k_{80}	k_{350}/k_{80}	k_{350}/k_{444}
ПВП		1,05	0,85	1,15	0,72
40ПВП/60SiO ₂	2-5	1,14	1,20	1,23	0,82
20ПВП/80SiO ₂	1-2	1,25	1,53	1,35	0,96
90ПВП/10Al ₂ O ₃	20-90	1,05	0,89	1,23	0,76
80ПВП/20Al ₂ O ₃	15-70	1,04	0,94	1,24	0,78
40ПВП/60Al ₂ O ₃	5-20	1,02	1,26	1,40	0,88
20ПВП/80Al ₂ O ₃	2-9	1,02	1,56	1,72	1,02

^a Коэффициенты k_{80} и k_{444} и их соотношение практически не менялись и использовались как внутренние эталоны.

ожидать более сильных межфазных взаимодействий в случае адсорбции ПВП на оксиде алюминия (см. выше). Данные рис. 2b и табл. 2

свидетельствуют в пользу такого отнесения. Для частиц с наноболочками ПВП близких толщин ($h_{\text{PVP}} = 2\text{-}9$ нм), отношения k_{318}/k_{80} , k_{350}/k_{80} и k_{350}/k_{444} равны соответственно 1,20, 1,23 и 0,82 в случае кремнеземного ядра (40PVP /60SiO₂), но составляют 1,56, 1,72 и 1,02 в случае алюминиевого ядра (20ПВП/80Al₂O₃). Тогда как для чистого ПВП они равны только 0.85, 1.15 и 0.72, соответственно. Эти результаты также показывают, что влияние интерфейсов на спектры дальнего ИК-диапазона становится относительно небольшим при $h_{\text{PVP}} = 15\text{-}90$ нм в композитах 90ПВП/10Al₂O₃ и 80ПВП/20Al₂O₃.

Таким образом, если межфазные взаимодействия между ПВП и кремнеземным ядром контролируются в основном водородными связями и в некоторой степени Л-Б взаимодействиями, то последние в основном контролируют взаимодействия ПВП с оксидом алюминия.

Проведенные исследования позволили также выявить кардинальные изменения динамических и структурных характеристик нанослоев полиэтиленгликоля (ПЭГ), адсорбированных на поверхности оксида алюминия и кремнезема, по сравнению с таковыми чистого объемного ПЭГ.

Спектроскопические исследования в средней ИК-области показали, что, несмотря на высокую способность ПЭГ к кристаллизации, наблюдается полная аморфизация монослоя ПЭГ, адсорбированного на поверхности аморфного кремнезема. Кристаллическая фаза появляется для пар ПЭГ/диоксид кремния в более толстых нанослоях ПЭГ. Тогда как монослой ПЭГ, адсорбированный на поверхности оксида алюминия, остается высоко кристаллическим [13-15]. Эти исследования также показали, что в случае пар ПЭГ/диоксид кремния на кристаллизацию сильно повлияла межфазная водородная связь; и она была подавлена на поверхности кремния из-за сдерживающего эффекта, влияющего на ориентационные и конформационные изменения в полимерных цепях на границах раздела. В то же время, поверхность оксида алюминия содержит гораздо меньше участков для водородных связей, таких как свободные гидроксилы, по сравнению с количеством участков на поверхности кремнезема. Зато сильно ожидается межфазное взаимодействие полимер-алюминий: оксид алюминия включает алюмоокислородные октаэдры и тетраэдры в качестве кислотных центров Льюиса и группы (=Al)₂ОН в качестве слабых центров Бренстеда. Таким образом, по мере уменьшения толщины адсорбированного слоя ПЭО от микро- до нано масштаба морфология полимера в результате квазиэпитаксиальной кристаллизации [16] меняется от трехмерной кристаллической структуры пластинчатых ламелей до одиночных ламелей с предпочтительной плоскостной ориентацией в монослоях пленки. Очевидно, что такие структурные изменения могут привести к соответствующим изменениям в молекулярной динамике, что наиболее

резко проявится в мономолекулярных кристаллических пленках ПЭГ на граница раздела [17].

Такое предположение было подтверждено спектрами дальнего ИК-диапазона. Молекула ПЭО (или ПЭГ) имеет спиральную структуру $7/2$ со спиралью длиной (период идентичности) 1,93 нм. В диапазоне частот от 80 до 300 см^{-1} , три спектральные полосы с максимумами около 110, 165-170 и $210\text{-}220 \text{ см}^{-1}$ наблюдались в спектры ПЭО [18,19]. Согласно расчетам [20], эти полосы были отнесены к симметричным и антисимметричным торсионно – деформационным модам колебаний в цепях. Крутильным колебаниям вокруг связей С-О (ν_{COC} , $\sim 110 \text{ см}^{-1}$) и вокруг связей С-О и С-С ($\nu_{\text{COC}} + \nu_{\text{CC}}$, 165-170 см^{-1}) и сложным движениям в цепях ($210\text{-}220 \text{ см}^{-1}$), в том числе деформационным (изгибные δ_{COC} и δ_{CC} моды) и крутильным колебаниям (ν_{CC}). При этом согласие между расчетным отнесением и наблюдаемыми частотами было достаточно хорошим. Добавочно, анализ [12] позволил отнести полосу при 110 см^{-1} к ограниченным крутильным колебаниям (либрации) мономерного звена $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}-$ в этом полимере.

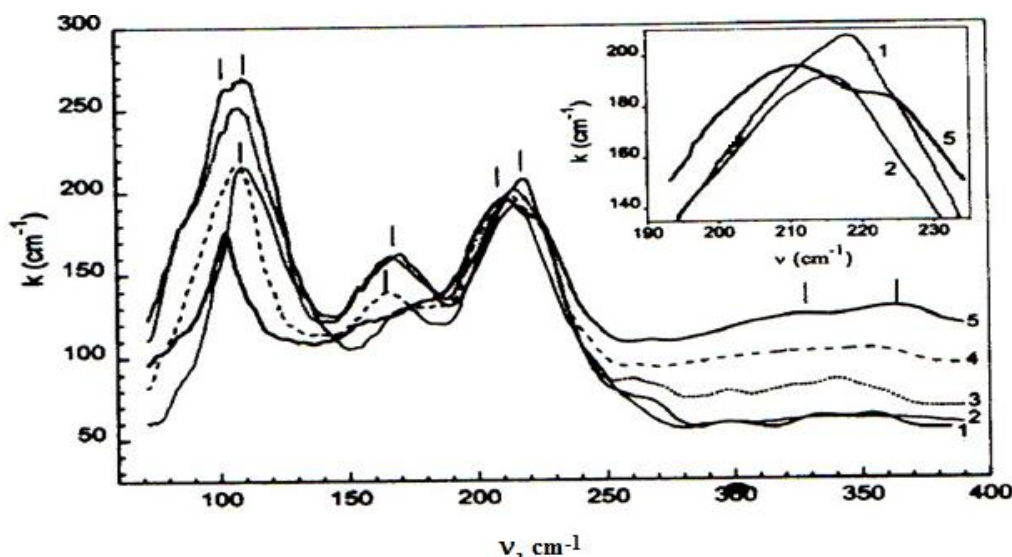


Рис. 3. Спектры дальнего ИК-диапазона чистого ПЭГ (1) и ПЭГ-оболочек в наночастицах 20ПЭГ/80SiO₂ (2), 80ПЭГ/20Al₂O₃ (3), 40ПЭГ/60Al₂O₃ (4) и 20ПЭГ/80Al₂O₃ (5) с разной толщиной оболочки

На рис. 3 приведены спектры дальнего ИК-диапазона в области $20\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ для чистого ПЭГ и ПЭГ-оболочек с $\sim 1\text{-}2 \text{ нм}$ (мономолекулярный слой ПЭГ) или $3\text{-}9 \text{ нм}$ (тонкие ламели ПЭГ) толщиной для 20ПЭГ/80SiO₂ и 20ПЭГ/80Al₂O₃ соответственно, а также для более толстых наноболочек ПЭГ. Эти спектры позволили выявить особенности динамики цепей в наноболочках ПЭГ толщиной от $1\text{-}2$ до 70 нм по сравнению с чистым ПЭГ. Информацию о межфазных

взаимодействия можно получить из этих спектров в меньшей степени. В спектрах проявляются три особенности, в том числе наличие трех упомянутых полос поглощения; имеющих значительное различие в спектральных контурах различных образцов, а также возникновение дополнительного поглощения в диапазоне $300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (для нанослоев ПЭГ в ПЭГ/ Al_2O_3). Модификация спектра чистого ПЭГ в нанослоях зависит от толщины слоя и типа оксида. Эффекты становятся более выраженными при утонении пленок, что позволяет предположить, что это вызвано наличием границы раздела полимер-оксид и свободной поверхностью (точнее, контактом с ПЭ – матрицы в наших образцах). Наиболее кардинальные изменения в спектрах ПЭГ наблюдаются для самого тонкого слоя ПЭГ, адсорбированного на оксиде алюминия (спектр 5).

ИК-спектр чистого ПЭГ (рис. 3-1) состоит из трех широких интенсивных полос с максимумами ~ 110 , 169 и 218 см^{-1} . Наблюдается небольшая тенденция к расщеплению на две моды (103 и 110 см^{-1}). Для первого из этих пиков. По данным XRD кристаллов ПЭО, этот эффект идентифицирован как результат искажения нормальной спиральной структуры цепей ПЭО. Тем не менее, расщепление этой полосы не удалось разрешить в спектрах ПЭГ. Спектр 2 мономолекулярного слоя аморфного ПЭГ, адсорбированного на поверхности кремнезема, отличается от спектра 1 в основном уменьшением интенсивности и ширины полос. Это может быть связано с влиянием межфазных взаимодействий, приводящих к сдерживающему (constraining) эффекту. К сожалению, валентные колебания водородных связей могут проявляться на тех же частотах, что и для моды ($\nu_{\text{COC}} + \nu_{\text{CC}}$, $165\text{--}170\text{ см}^{-1}$) ПЭГ. Поэтому невозможно было разделить компенсирующие эффекты уменьшения интенсивности соответствующей полосы и возможного некоторого увеличения полосы водородной связи.

В то же время предполагается, что существенные Л-Б взаимодействия между атомами кислорода эфира молекул ПЭГ и поверхностью кремнезема отсутствуют. Такие взаимодействия проявляются в диапазоне $\sim 260\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (см. выше). Поэтому совпадение спектров 1 и 2 в этой области (рис. 3) подтверждают такое предположение. ИК-спектры 3 и 4 более толстого ПЭГ нанослоя в композитах ПЭГ/ Al_2O_3 также характеризуются уменьшением интенсивности поглощения при 110 , 169 и 218 см^{-1} . Однако поглощение в области $\sim 260\text{--}400\text{ см}^{-1}$ увеличилось в этом случае, очевидно, как следствие возникновения существенных Л-Б взаимодействий между ПЭГ и поверхностью оксида алюминия. Наконец, наиболее выраженные изменения в ИК-спектре наблюдаются для слоя ПЭГ толщиной $2\text{--}9\text{ нм}$ в композите $20\text{ПЭГ}/80\text{Al}_2\text{O}_3$ (спектр 5). Этот высоко кристаллический слой состоял в основном из тонких плоских ламелей ПЭГ. В спектре можно увидеть три особенности спектра 5 по сравнению со спектром 1 чистого

ПЭГ (рис. 3). Сначала наблюдается большое уменьшение и сужение полосы 109 см^{-1} . Затем наблюдается некоторая тенденция к расщеплению полосы 169 см^{-1} на полосы 160 и 182 см^{-1} и отчетливое расщепление полосы 218 см^{-1} на полосы при 210 и 223 см^{-1} . Наконец, максимальный эффект поглощения при $\sim 260\text{-}400\text{ см}^{-1}$ с максимумами при 320 и 360 см^{-1} наблюдается для этого нанослоя ПЭГ, адсорбированного на оксиде алюминия.

Таким образом, дальний ИК-спектр тончайшего ($2\text{-}9\text{ нм}$) слоя ПЭГ, адсорбированного на оксиде алюминия, регистрирует очень специфическую динамику цепей. По аналогии с данными, полученными для адсорбированных монослоев ПВП, мы предполагаем, что возникновение поглощения в области $\sim 260\text{-}400\text{ см}^{-1}$ является характеристикой Л-Б взаимодействия между ПЭГ и оксидом алюминия. Преобладающей особенностью структуры нанослоев ПЭГ в этом случае является наличие тонких ($3\text{-}8\text{ нм}$) пластин, расположенных в плоскость слоя, когда ламеллярные складки с одной стороны сильно взаимодействуют с подложкой из оксида алюминия (межфазные силы), но остаются невозмущенными окружающей средой (неполярная полиэтиленовая матрица или воздух в наших образцах) с противоположной стороны ламелей. Поэтому динамика в участках цепи, близких к подложке или противоположной ламеллярной поверхности, может отличаться, что и отражается в наблюдаемом расщеплении двух полос поглощения в ИК-спектре этого нанослоя. Наконец, резкое уменьшение ширины полосы при 109 см^{-1} для нанооболочки в композите $20\text{ПЭГ}/80\text{Al}_2\text{O}_3$ может быть связано с сужением дисперсии потенциальных барьеров для мельчайших крутильных движений внутри ламелей с цепочками, ориентированными перпендикулярно поверхности оксида алюминия.

Выводы

Проведено комплексное исследование четырех серий, хорошо охарактеризованных наночастиц оксидное ядро – полимерная оболочка с различной толщиной оболочки (мономолекулярные и более толстые нанослои). В качестве оксидного ядра использовались аморфный кремнезем (размером $5\text{-}18\text{ нм}$) и кристаллический оксид алюминия (размером $12\text{-}47\text{ нм}$), а водорастворимыми оболочками были полимеры ПВП и ПЭГ. ИК спектроскопия в дальней ($20\text{-}500\text{ см}^{-1}$) и средней ($400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$) областях спектра использована для оценки межфазных взаимодействий и особенностей молекулярной динамики в полимерных нанооболочках.

Выявлен вклад сильных водородных связей и, предположительно, сил Л-Б в межфазных взаимодействиях ПВП/диоксид кремния, но только усиленных Л-Б-взаимодействий в случае ПВП-оксид алюминия, и наблюдалось их отчетливое влияние на полимерную динамику.

Показано подавление динамики в цепях и «уплощение» их конформационного состояния в нанослоях. Все наблюдаемые эффекты зависели от толщины нанооболочки и типа подложки. Наиболее выраженные особенности были обнаружены для мономолекулярных слоев ПВП и ПЭГ, когда в динамике пленки преобладала граница раздела подложка-полимер и свободная поверхность полимера.

Оказалось, что, несмотря на большую способность к кристаллизации самого ПЭГ, его монослой на поверхности кремнезема полностью аморфен. Это, по-видимому, связано с локальным водородным связыванием цепей с силанолами субстрата. Напротив, на поверхности оксида алюминия сформировался высоко кристаллический монослой ПЭГ. В этом слое преобладали одиночные аномально тонкие накладные ламели толщиной 3~8 нм: эта величина совпадала с расчетной толщиной оболочки. Как предполагается, последний эффект вызван квазиэпитаксиальным процессом кристаллизации ПЭГ на поверхности кристаллического оксида алюминия. Структура этого самого тонкого слоя ПЭГ проявлялась в характерных изменениях спектров дальнего ИК-диапазона.

Противоположный эффект ускоряющейся динамики и проявления режима сверхбыстрой сегментальной динамики при температурах 60–80⁰С, т.е. примерно в области *b*-релаксации ПВП, вполне понятен. Он может трактоваться в рамках экспериментально доказанного представления об общей сегментальной природе α - и *b*-релаксаций в гибкоцепных полимерах (см. обзоры [10, 21, 22]).

Список литературы

- 1 Chuiko A.A, editor. Medical chemistry and clinical application of silicon dioxide. Kiev: Naukova Dumka, 2003.
- 2 Sanz A., Ruppel M., Douglas J. F., Cabral J. T. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20, P.104209.
- 3 Forrest J.A., Dalnoki-Verres K., Stevens J.R., Dutcher J.R. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77, P. 2002.
- 4 Gun'ko V.M., Voronin E.F., Zarko V.I., Goncharuk E.V., Turov V.V., Pakhovchishin S.V., Pakhlov E.M., Guzenko N.V., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Janusz W., Chibowski S., Chibowski E., Chuiko A.A.// Colloids Surf., A 2004, V. 233, P. 63–78.
- 5 Bershtein V.A., Gun'ko V.M., Egorova L.M., Guzenko N.V., Pakhlov E.M., Ryzhov V.A., and Zarko V.I. // Lengmur 2010, V. 26(13), P. 10968.
- 6 Bershtein V.A., Gun'ko V.M., Egorova L.M., Guzenko N.V., Pakhlov E. M., Ryzhov V.A., Zarko V.I. // Polymer 2009, V. 50, P.860–871.
- 7 Mittal K.L., Ed. Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology, VSP: Utrecht, The Netherlands, 2000, Vol. 2.
- 8 Gun'ko V.M., Voronin E.F., Nosach L.V., Pakhlov E.M., Voronina O.E., Guzenko N.V., Kazakova O.A., Leboda R., Skubiszewska-Zieba. // J. Appl. Surf. Sci. 2006, V. 253, P. 2801.

- 9 Voronin E.F., Gun'ko V.M., Guzenko N.V., Pakhlov E.M., Nosach L.V., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Malysheva M.L., Borysenko M.V., Chuiko A.A. // *J. Colloid Interface Sci.* 2004, V. 279, P. 326.
- 10 Douglas J.F., Schneider H.M., Franz P., Lipman R., Granick S.J. // *Phys.: Condens. Matter* 1997, V. 9, P. 7699.
- 11 Jones R.L., Kumar S.K., Ho D.L., Briber R.M., Russel T.P. // *Macromolecules* 2001, V. 34, P. 559.
- 12 Bershtein V.A., Ryzhov V.A. *Adv. Polym. Sci.* 1994, V. 114, P. 43.
- 13 Schönherr H., Frank C.W. // *Macromolecules* 2003, V. 36, P. 1199–1208.
- 14 Kobayashi T., Uda H., Nagase T., Watanabe M., Matsukawa K., Naito H. // *Thin Solid Films* 2008, V. 517, P. 1340.
- 15 Wang H., Keum J.K., Hiltner A., Baer E. // *Macromolecules* 2009, V. 42, P. 7055.
- 16 Martin J., Mijangos C., Sanz A., Ezquerra T.A., Nogales A. // *Macromolecules* 2009, V. 42, P. 5395.
- 17 Klonos P., Pissis P., Gun'ko V.M., Guzenko N.V., Pakhlov E.M., Zarko V.I., Janusz W., Skubiszewska-Zieba J., Leboda R. // *Colloids Surf., A* 2010, V. 360, P. 220.
- 18 Da Costa V.M., Fiske T.G., Coleman L.B. // *J. Chem. Phys.* 1994, V. 101, P. 2746.
- 19 Yoshihara T., Tadokoro H., Murahashi S. // *J. Chem. Phys.* 1964, V. 41, P. 2902.
- 20 Takahashi Y., Tadokoro H. // *Macromolecules* 1973, V. 6, P. 672.
- 21 Bershtein V.A., Egorov V.M. *Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology*, Ellis Horwood: New York, 1994.
- 22 Bershtein V.A., Egorov V.M., Egorova L.M., Ryzhov V.A. // *Thermochim. Acta* 1994, V. 238, P. 41.

Об авторах:

РЫЖОВ Валерий Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН (194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26); e-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

**STUDY OF INTERFACIAL INTERACTIONS AND DYNAMICS
IN NANO-PARTICLES WITH POLYMER SHELL
BY IR SPECTROSCOPY**

V.A. Ryzhov

Ioffe Physicotechnical Institute, RAS, St. Petersburg

Interfacial interactions and chain dynamics were studied in well-characterized core-shell nanoparticles with cores of amorphous silica and crystalline alumina and shells of noncrystallizable poly-(vinyl-1-pyrrolidone) (PVP) and crystallizable poly(ethylene glycol) (PEG). The varying composition of the particles caused regular changes in the shell thickness from 1–2 nm (monomolecular layer) to 90 nm. Spectroscopy in the far and mid-IR ranges made it possible to reveal hydrogen bonds and Lewis/Brønsted (L-B) interfacial interactions in the studied systems, as well as changes in the dynamics and conformational state of polymer chains depending on the thickness of the nanoshell. The most pronounced features were found for monomolecular polymer layers. LB interactions were stronger with the alumina substrate than with silica. In contrast to the bulk polymer, the PVP monolayer was characterized by unusually inhomogeneity. The PEG monolayer adsorbed on silica was completely amorphous, while the layer with abnormally thin lamellae up to 3 nm thick adsorbed on the alumina surface was highly crystalline.

Keywords: core-shell nanoparticles, interfacial interactions, dynamics, IR spectra

Дата поступления в редакцию: 13.12.2022.

Дата принятия в печать: 30.01.2023