

УДК 541.64:547.538.141

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ  
СТИРОЛА С ВИНИЛПИРРОЛИДОМ В РАСТВОРЕ**

*Эскин В. Е., Григорьев А. И., Барановская И. А.,  
Рудковская Г. Д.*

Методами светорассеяния, малоуглового рентгеновского рассеяния и вискозиметрии исследовано поведение в ряде растворителей трехблочного сополимера стирола с винилпирролидоном. Соотношение между величинами радиуса инерции винилпирролидона в блок-сополимере и характеристической вязкостью последнего, измеренными в осадителе для поливинилпирролидона — диоксане, согласуется с представлением о сегрегированной структуре молекул этого блок-сополимера.

Конформационные свойства дифильных блок-сополимеров привлекают в последнее время всевозрастающее внимание. Причина этого в значительной степени обусловлена тем, что такие блок-сополимеры способны находиться в состоянии молекулярной дисперсии не только в растворителях в равной степени хороших для обоих компонентов А и В, но и в таких, которые являются осадителями для В или А. В подобном случае молекула блок-сополимера должна принимать конформацию, обеспечивающую лиофобному компоненту экранировку от энергетически невыгодных контактов с растворителем путем образования «оболочки» из второго, лиофильного компонента. Если такая («сегрегированная») конформация невозможна, то межмолекулярное взаимодействие приводит к агрегации («коагуляции») молекул вплоть до выпадения полимера в осадок. В отношении образования сегрегированной конформации, допускающей сохранение мономолекулярной дисперсности раствора, свойства блок-сополимеров типа АВ и АВА по существующим представлениям различны. Двухблочный сополимер АВ может, в принципе, оставаться в осадителе для гомополимера А в двух формах (рис. 1, а, б), из которых мономолекулярная (рис. 1, а) менее вероятна, чем агрегированная (рис. 1, б). Последняя представляет агрегат (или «мицеллу») из нескольких молекул, в котором их лиофобные части А образовали один более или менее плотный клубок (или рыхлую глобулу), окруженный ветвями В. Трехблочный сополимер АВА в тех же условиях может существовать в мономолекулярной сегрегированной конформации (рис. 1, в).

Возможность образования подобных молекулярных конформаций в растворах блок-полимеров АВ и АВА стирола с метилметакрилатом была исследована в работе [1] методом светорассеяния. При этом экспериментальную зависимость величины  $[cH/I_0]_{\theta=0}$  от  $\sin^2\theta/2$  сопоставляли с рассчитанной для указанных на рис. 1 моделей ( $I_0$  — приведенная избыточная интенсивность рассеяния под углом  $\theta$ ,  $H$  — оптическая постоянная раствора,  $c$  — концентрация). Поскольку форма соответствующих кривых (индикатриса рассеяния) чувствительна к ширине ММР полимера, подобная методика требует достаточной узости ММР исследуемых блок-сополимеров (а также, вероятно, высокой однородности по составу макромолекул). В данной работе о конформации молекул трехблочного блок-сополимера СВП стирола (С) с винилпирролидоном (ВП) судили по радиусу инерции, полученному из начального наклона кривых диф-

фузного рентгеновского рассеяния в сочетании с величиной характеристической вязкости  $[\eta]$ .

Блок-сополимеры СВП-I и СВП-II получали методом, описанным в работе [2]. Первый из них был получен при конверсии 15% и представлял собой густую, очень вязкую массу; второй — при конверсии 40% в виде твердого продукта; основой для его синтеза служил ПС с молекулярной массой в ~5 раз меньшей, чем для первого. Гомополимер поливинилпирролидона (ПВП) в обоих случаях извлекали водой. Гомополимер ПС извлекали смесью циклогексан — гептан (СВП-II) или горячим циклогексаном (СВП-I). Гомополимеры ПС и ПВП, с которыми проводили измерения в данной работе, получали радикальной полимеризацией из тех же мономеров, что и блок-полимеры. Соотношение компонентов ПС:ПВП в блок-сополимерах определяли по элементному анализу и рефрактометрически и оно составляло для обоих образцов 1,0:1,5.

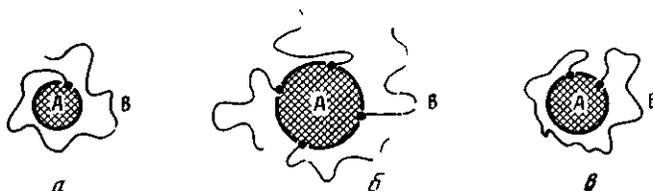


Рис. 1. Возможные конформации дифильного двух- АВ (а, б) и трехблочного АВА (в) сополимеров в осадителе для А-блока

Использованные растворители очищали от примесей двукратной перегонкой. Такие их характеристики, как показатель преломления и плотность, соответствовали табличным значениям.

Кривые диффузного рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами (РМУ) получили на установке ДРОН-1 с использованием камеры Кратки при фотоэлектрической регистрации с помощью сцинтилляционного счетчика СРС-1 и счетного устройства ССД. Использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) со щелевой коллимацией источника и приемника рентгеновых лучей. Монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром в сочетании с амплитудным дискриминатором. Стабильность излучения поддерживали в пределах  $\pm 1\%$ . Пересчет кривых рассеяния на точечную коллимацию производили на машине БЭСМ-6 по программе, разработанной в [3]. При съемке РМУ рабочие концентрации растворов составляли 1 и 2 г/дл раствора, что соответствовало концентрации ПВП, являющегося рассеивающим объектом (см. ниже), 0,6 и 1,2 г/дл раствора. Определенные методом Гинье [4] при этих концентрациях радиус инерции макромолекул  $R$  в пределах точности эксперимента совпадали. В дальнейшем использовали величины  $R$ , полученные при меньшей из двух концентраций. Точность определения радиусов инерции  $R$  оценена как  $\pm 10\%$ .

Рассеяние видимого света измеряли на фотоэлектрических приборах «Софина» и ФПС-2 ( $\lambda=546 \text{ нм}$ ). Инкремент показателя преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой. Перед измерениями растворы обеспыливали центрифугированием в поле 15 000 г в течение 40 мин.

Характеристическую вязкость растворов измеряли по стандартной методике с помощью вискозиметра типа Оствальда с временем течения растворителей 40–101 сек. Поправку на кинетическую энергию не вводили.

Результаты измерений молекулярной массы СВП-I и СВП-II представлены в таблице. Учитывая, что механизмом обрыва цепи ПС может являться не только рекомбинация, но и диспропорционирование [5],

Молекулярные массы и вторые виртуальные коэффициенты СВП-I и СВП-II в различных растворителях

| СВП-I  |                     |             | СВП-II при 21° |                     |                     |
|--|---------------------|-------------|----------------|---------------------|---------------------|
| Растворитель                                 | $M_w \cdot 10^{-3}$ | $A_2$       | Растворитель   | $M_w \cdot 10^{-3}$ | $A_2 \cdot 10^{-4}$ |
| Диоксан (13–75°)                             | 300                 | $\approx 0$ | ДМФ            | 360                 | 2                   |
| Диоксан — декалин (83 : 17 об. % при 25–75°) | 250                 | $\approx 0$ | Диоксан        | 600                 | 1,5                 |
| Хлороформ (15–45°)                           | 270                 | $\approx 0$ | Хлороформ      | 1200                | 2                   |

можно полагать, что синтез блок-сополимеров на основе стирола при иницировании триперекисью приводит к образованию как трех-, так и двух-блочного сополимера. Разделение методом избирательной растворимости часто бывает недостаточным для отделения друг от друга блок-сополимеров типов АВА и АВ. СВП-II, полученный при значительной конверсии (40%), очевидно, представлял собой смесь двух- и трехблочного сополимеров. Это проявилось, в частности, в его свойстве агрегировать как в хороших, так и в плохих растворителях (таблица). Кроме большого значения  $M_w$  сравнительно с СВП-I (напомним, что у исходного для образца СВП-II полистирола  $M_w$  была значительно меньше, чем у ПС, исходного для СВП-I), в растворах СВП-II наблюдали асимметрию избыточ-

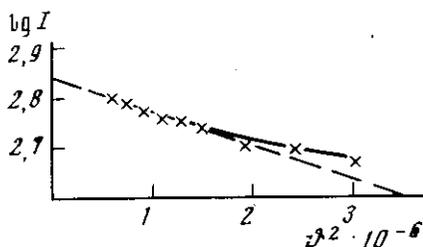


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\lg I$  от  $\phi^2$  для раствора СВП-I в диоксане при  $22,5^\circ$

Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  ( $\text{дл}/\text{г}$ ) от температуры для СВП-I: а - в диоксане; б - смеси диоксан - декалин (87 : 13 об. %); в - ДМФ; г - хлороформе. Стрелками указаны радиусы инерции  $R_A$  (А) при соответствующих температурах

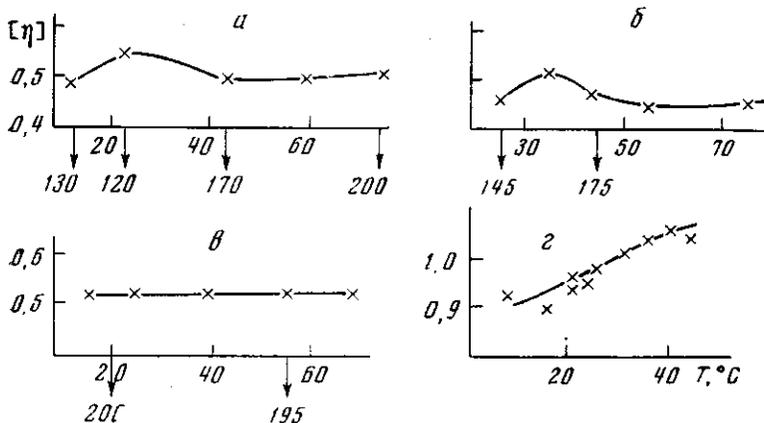


Рис. 3

ного рассеяния ( $I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$  от 1,5 до 2,0), свидетельствующую о большой величине рассеивающих частиц. В связи с этим дальнейшие измерения, связанные с исследованием молекулярной структуры, мы проводили с СВП-I.

В отличие от СВП-II, СВП-I в хлороформе ( $15-45^\circ$ ), диоксане ( $13-75^\circ$ ) и в смеси (87 : 13 об. %) последнего с декалином ( $25-75^\circ$ ) не обнаружил тенденции к молекулярной агрегации: молекулярная масса оставалась неизменной ( $M_w=2,7 \cdot 10^5$ , см. таблицу), а асимметрия рассеяния  $I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$  была близка к единице (то и другое в пределах обычной для измерений светорассеяния погрешности измерений  $\approx 5-10\%$ ). Мономолекулярная дисперсия СВП-I в растворе позволила сделать некоторые заключения о влиянии на конформацию макромолекул внешних условий (растворитель, температура) по данным измерений характеристической вязкости  $[\eta]$  и среднего квадратичного радиуса инерции  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ , обозначаемого ниже  $R$ .

Измерение рассеяния рентгеновых лучей растворами СВП-I проводили в диоксане, смеси его с декалином и в ДМФ. Электронные плотности перенесенных растворителей (0,56, 0,51 и 0,52 соответственно) существ-

венно отличаются от таковой для ПВП (0,71) и практически равны электронной плотности ПС (0,57). Таким образом, по рентгеновскому рассеянию указанных растворов можно было вычислить величину  $R_A$  для винилпирролидинового компонента блок-сополимера (заметим, что контрольные опыты не обнаружили сколько-нибудь заметного избыточного рассеяния для ПС в диоксане и ДМФ).

Значение  $R_A$  рассчитывали по соотношению [4]

$$R = 0,322 \sqrt{\text{tg } \alpha}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — угол начального наклона графика  $\lg I = f(\theta^2)$  логарифма избыточной интенсивности рассеяния  $I$  от квадрата угла  $\theta$  (рис. 2). Результаты измерений  $[\eta]$  растворов СВП-1, ПС и ПВП в зависимости от температуры изображены на рис. 3, 4. Там же указана величина  $R_A$  при соответствующей температуре. Отсутствие в ряде случаев симбатности между

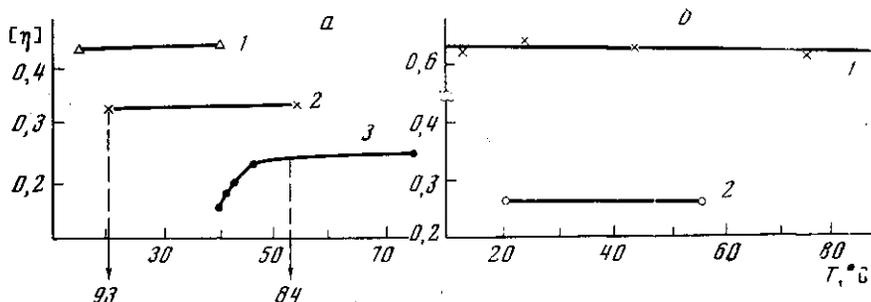


Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  (дл/г) от температуры:

*a* — для ПВП с  $M_w = 85 \cdot 10^3$  в хлороформе (1), ДМФ (2) и диоксане (3); стрелками указаны радиусы инерции молекул ПВП при соответствующих температурах; *b* — для ПС с  $M_w = 1,7 \cdot 10^5$  в диоксане (1) и ПС с  $M_w = 5,3 \cdot 10^4$  в ДМФ (2)

изменениями  $R_A$  и  $[\eta]$  указывает на ту или иную конформационную перестройку в макромолекуле блок-сополимера. Средний радиус инерции для всей молекулы блок-сополимера  $R$  можно вычислить из  $[\eta]$  по соотношению [6]

$$R = \left\{ \frac{M[\eta]}{14,7\Phi} \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где  $M$  — молекулярная масса образца,  $\Phi$  — коэффициент Флори, равный  $2,7 \cdot 10^{23}$ .

Обратимся сперва к гомополимеру ПВП. Для образца с  $M_w = 85 \cdot 10^3$  величина  $[\eta]$  в трех растворителях при различных температурах изображена на рис. 4, *a*. В диоксане (где  $\theta$ -температура  $43,6^\circ$ ) при  $52^\circ$  по уравнению (2) получаем  $R = 79 \text{ \AA}$ , а из рентгеновского рассеяния —  $84 \text{ \AA}$ . В ДМФ при  $20^\circ$  имеем  $89$  и  $93 \text{ \AA}$  соответственно. Совпадение в пределах  $5\%$  следует считать очень хорошим (несколько большая величина «рентгеновского» радиуса инерции может быть следствием полидисперсности образцов). Таким образом, для гомополимера ПВП величины  $R$ , измеренные столь различными методами, хорошо согласуются между собой.

Для блок-сополимера АВА соотношение между радиусом инерции  $R_A$  компонента А, получаемого из рентгеновского рассеяния, как было указано выше, и всей макромолекулы  $R$ , вычисляемого из  $[\eta]$ , должно быть иным. Требуемое соотношение можно получить на основе простого соображения об аддитивности момента инерции  $\mu$  всей макромолекулы относительно ее центра масс:  $\mu = \mu_A + \mu_B$ . Полагая для простоты длину сегмента цепи  $l$  и его массу  $m$  одинаковыми для гомополимеров А и В, имеем

$$\mu = m(b+2a) \cdot \frac{1}{6} l^2 (b+2a) = mb \cdot \frac{1}{6} l^2 b + m^2 a \cdot R_A^2,$$

откуда

$$R_A^2 = \frac{1}{3} l^2 (b+a),$$

тогда как

$$R^2 = \frac{1}{6} l^2 (b+2a),$$

где  $b$  и  $2a$  — число сегментов (звеньев) В и А в молекуле.

Отсюда получаем

$$R_A^2/R^2 = 2 \frac{b/a+1}{b/a+2} \quad (3)$$

Отношение  $R_A^2/R^2$  меняется от единицы для  $b/a \rightarrow 0$  (гомополимер А) до двух для  $b/a \rightarrow \infty$  (гомополимер В с концевыми группами А). В случае  $b=a$   $R_A^2/R^2 = 4/3$ . Если учесть различие между массами сегментов (звеньев) гомополимеров А и В, то отношение  $R_A^2/R^2$  включает величину  $m_b/m_a$

$$R_A^2/R^2 = \frac{b/a(1+m_b/m_a)+2}{b/a+2} \quad (3a)$$

Проверим теперь, выполняется ли соотношение (3) для СВП-I в ДМФ. При  $50^\circ$  измеренная величина  $R_A=195 \text{ \AA}$ , а из  $[\eta]=0,53$  можно вычислить  $R=153 \text{ \AA}$ ; отношение  $R_A/R=1,27$ . Учитывая, что из весового состава образца (см. выше) следует  $b/a=1,42$ , а  $m_b/m_a=1,07$ , и полагая гибкость цепи гомополимеров А и В, т. е. величину  $l$ , одинаковой, получаем согласно уравнению (3a)  $R_A/R=1,20$ . Совпадение достаточно хорошее.

Ситуация в диоксане ниже  $\theta$ -точки существенно иная. Гомополимер ПВП в этих условиях выпадает из раствора, что видно по резкому падению  $[\eta]$  на рис. 4, а. По величине  $[\eta]=0,48$  СВП-I в диоксане при  $13^\circ$  можно вычислить  $R=148 \text{ \AA}$ . Измеренная величина  $R_A=130 \text{ \AA}$ ; отношение  $R_A/R=0,88$  — меньше единицы. Заметим, что характеристическая вязкость трехблочного сополимера  $[\eta]=0,48$  меньше, чем  $[\eta]=0,52$  в тех же условиях для ПС, имеющего  $M_w=1,1 \cdot 10^5$  (что соответствует ММ блока В сополимера). В данном случае этот эффект невелик, но направление его согласуется с расчетом  $[\eta]$  для блок-сополимера типа АВА метилметакрилата со стиролом [7], предполагающего образование кольцевой конформации цепи и сегрегированной структуры ниже  $\theta$ -точки. Отношение  $R_A/R < 1$  означает, что компонент А (ПВП) находится не на периферии клубка, как в ДМФ, а внутри его. Внешний же слой клубка состоит из звеньев компонента В (ПС), предотвращающего межмолекулярную агрегацию. Имеет ли место подобная конформация макромолекул, можно попытаться проверить, рассчитав величину  $[\eta]$  на основе аддитивности объема макромолекулы в сегрегированном состоянии. Поскольку объем клубка  $V$  равен  $5,3 R^3$ , величина  $[\eta]=\Phi/0,36 \cdot V/M$ . Для сегрегированной конформации  $V$  можно полагать равным сумме объемов, занимаемых компонентами А и В. Полагая  $V_B$  равным объему клубка ПС с  $M_w=1,1 \cdot 10^5$  ( $V_B=[\eta]_B M_B \cdot 0,36/\Phi$ ) и вычисляя  $V_A$  как  $5,3 R_A^3$ , получим для СВП-I в диоксане при  $13^\circ$   $[\eta]=0,53$ , что лишь на 10% отличается от измеренной величины  $[\eta]=0,48$ . Учитывая сделанные допущения, согласие двух величин следует считать вполне удовлетворительным. Заметим, что подобная попытка вычисления  $[\eta]$  в диоксане при  $43,5$  и  $75^\circ$  (т. е. в обычном, не сегрегированном состоянии молекул) приводит к расхождению с измеренной величиной на 85 и 165% соответственно.

Таким образом, измеренная величина  $R_A=130 \text{ \AA}$  и в этом отношении согласуется с сегрегированной структурой СВП-I в диоксане при  $13^\circ$ .

Рассматривая поведение этого блок-сополимера при изменении температуры (рис. 3), мы видим, что тогда как в ДМФ (умеренном растворителе для ПС и хорошем для ПВП) величины  $[\eta]$  и  $R_A$  не претерпевают изменений между 16 и 70°, в диоксане и в смеси его с декалином ( $\theta$ -растворителе для ПС при 20°) изменение  $[\eta]$  и  $R_A$  указывает на конформационную перестройку макромолекул при понижении температуры. Некоторый подъем  $[\eta]$  в области температур 25–35° связан, по-видимому, с необходимостью предварительного «разрежения» клубка, предшествующего разделению компонентов А и В и установлению в нем полностью сегрегированного состояния при дальнейшем понижении температуры.

В хлороформе (хорошем растворителе для обоих компонентов блок-сополимера [8])  $[\eta]$  монотонно возрастает в интервале температур 7–45°. Такой ход вязкости можно объяснить с учетом совместимости гомополимеров ПС и ПВП в хлороформе.

В соответствии с существующими представлениями, статистический параметр  $Z$ , определяющий коэффициент набухания макромолекулы сополимера  $\alpha$ , а следовательно, и его характеристическую вязкость  $[\eta]$ , зависит от числа гетероконтактов АВ в клубке [9]. Это число, в свою очередь, зависит от степени сегрегации компонентов в молекулах блок-сополимера [8, 9]. Поскольку совместимость гомополимеров (в данном растворителе и при данной температуре) влияет на степень сегрегации компонентов А и В, она должна влиять и на величину  $[\eta]$  блок-сополимера. В данном случае совместимость ПС с ПВП выше в ДМФ, чем в хлороформе [8], а наименьшая — в диоксане. В то же время изучение зависимости совместимости ПС с ПВП от температуры показывает, что в диоксане (45–75°) и ДМФ (20–70°) их совместимость не зависит от температуры, а в хлороформе (между 10 и 50°) она возрастает с температурой от 8,4 до 9,5% суммарного содержания гомополимеров в растворе. При частично сегрегированной структуре молекул СВП-I в первых двух растворителях величина  $[\eta]$  либо совсем не зависит (ДМФ), либо очень слабо меняется с температурой (диоксан). В хлороформе, где с ростом температуры возрастает совместимость ПС с ПВП, увеличивается число гетероконтактов, что приводит к дополнительному набуханию клубков и росту  $[\eta]$  (рис. 3, з).

В заключение следует остановиться еще на одном интересном различии в свойствах СВП-I и СВП-II в растворах. Из таблицы видно, что во всех растворителях, в которых измеряли светорассеяние образца СВП-I, включая хлороформ — хороший растворитель для ПС и ПВП, — второй вириальный коэффициент  $A_2$  был равен или близок к нулю. Такое свойство блок-сополимера является специфическим проявлением взаимодействия его компонентов А и В друг с другом и с растворителем. Оно было отмечено нами также для привитых сополимеров стирола в метилметакрилатом [10, 11]. В то же время для СВП-II величина  $A_2$  во всех растворителях существенно положительна (таблица), причем это свойство сочетается с агрегацией его молекул (заметим, что для гомополимеров агрегация макромолекул происходит в термодинамически плохих растворителях и, как правило, в условиях, когда  $A_2 \leq 0$ ). Такое поведение СВП-II вполне согласуется с конформацией, изображенной на рис. 1, б, при которой межмолекулярное взаимодействие определяется лиофильным компонентом В, окружающим лиофобное ядро агрегата А.

Таким образом, исследованные в данной работе поведение и свойства блок-сополимера АВА стирола и винилпирролидона в различных растворителях могут быть объяснены в рамках представлений о полностью или частично сегрегированной структуре его молекул.

## Литература

1. *T. Tanaka, T. Kotaka, H. Inagaki*, Polymer J., 3, 338, 1972.
2. *Г. Д. Рудковская, И. А. Барановская, И. Н. Никонова, Т. А. Комогорова, Т. А. Соколова*, Высокомолек. соед., Б17, 786, 1975.
3. *Б. А. Федоров, Н. А. Андреева, Л. А. Волкова, Л. А. Воронин*, Кристаллография, 13, 763, 770, 1968.
4. *А. Гинье*, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 539.
5. *K. C. Berger, G. Meyerhoff*, Makromolek. Chem., 176, 1983, 1975.
6. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель*, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. *H. Endo, M. Yamamoto*, Polymer J., 6, 356, 1974.
8. *В. Е. Эскин, О. З. Короткина*, Высокомолек. соед., А12, 2216, 1970.
9. *D. Froelich, H. Benoit*, Makromolek. Chem., 92, 240, 1966.
10. *V. N. Tsvetkov, G. A. Andreeva, I. A. Baranovskaja, V. E. Eskin, S. I. Klenin, S. Ja. Magarik*, J. Polymer Sci., C 16, 239, 1967.
11. *И. А. Барановская, В. Е. Эскин*, Вестник ЛГУ, 1969, №22, 159.

---

## CONFORMATIONAL PROPERTIES OF STYRENE-VINYLPYRROLIDONE BLOCK-COPOLYMERS IN SOLUTIONS

*Eskin V. E., Grigoryev A. I., Baranovskaya I. A., Rudkovskaya G. D.*

### Summary

The behaviour of styrene-vinylpyrrolidone tri-block-copolymers in some solvents has been studied with the light scattering, small angle X-ray scattering and viscometry techniques. The relation between radius of gyration of vinylpyrrolidone in the block-copolymer and its viscosity in dioxane which is precipitant for polyvinyl pyrrolidone is in agreement with the concept of the segregated structure of this block-copolymer molecules.