

УДК 541.64:539.2:532.77

АССОЦИАЦИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА И ПОЛИАРИЛАТОВ

*Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В., Белавцева Е. М.,
Пономарева М. А., Сенкевич С. И.*

При изучении свойств растворов блок-сополимеров методом рассеяния света в некоторых растворителях обнаружены очень высокие значения интенсивности рассеяния. Это явление, связанное с наличием ассоциатов макромолекул, проявляется не только в селективных растворителях, таких как тетрахлорэтан и бензол, но и в диоксане — растворителе общем для обоих компонентов блок-сополимера. Размеры ассоциатов, рассчитанные по данным светорассеяния, подтверждены результатами электронно-микроскопического исследования.

Явление ассоциации макромолекул полимеров в разбавленных растворах давно привлекает внимание исследователей. В работах [1—3] было показано, что чрезвычайно большие значения молекулярной массы относятся не к макромолекулам, а к их ассоциатам. Существует несколько методов, с помощью которых можно обнаружить ассоциаты в растворе. Наиболее чувствительным к ассоциации является метод рассеяния света, где резкое увеличение интенсивности рассеяния в определенных условиях (растворителях) связано с наличием ассоциатов в растворах полимеров и сополимеров. Так, например, сополимеры стирола с метакриловой кислотой образуют ассоциаты в CCl_4 и в тетрахлорэтане (ТХЭ) [4], блок-сополимеры стирол — метакрилат — в ацетоне и трихлорбензole [5], а сополимеры стирола с полидиметилсилоxаном — в *n*-алканах [6]. В работах Меррета [7], Краузе [5] высказано предположение, что блок-сополимеры в разбавленных растворах могут образовывать межмолекулярные мицеллы в растворителях, в которых растворяется один из соответствующих гомополимеров, т. е. в селективных растворителях. Так, блок-сополимеры стирола и полидиметилсилоxана образуют в *n*-алканах мицеллы, ядро которых, состоящее из нерастворимых полистирольных блоков, окружено оболочкой из полидиметилсилоxановых блоков, набухших в растворителе. Исследование мицеллообразования этих блок-сополимеров позволило авторам с помощью электронных микрофотографий рассчитать радиус ядра мицеллы и сравнить его с предполагаемым размером исходя из сферической модели мицеллы.

На основе полидиметилсилоxана и полиирилатов (сложных полизифиров) получены блок-сополимеры типа «Силар» [8]. При исследовании свойств этих блок-сополимеров встал вопрос об оценке их молекулярной массы и их композиционной неоднородности. В связи с этим целью данной работы было выявление того круга растворителей, в которых можно проводить измерения интенсивности рассеяния света для оценки M_w , и тех растворителей, в которых возможна ассоциация макромолекул сополимеров.

Блок-сополимеры «Силар» получены гетерофункциональной поликонденсацией олигоацетатов (полиэфиров на основе дихлорангидридов терефталевой кислоты и 3,3-бис-(4-оксифенил)фталида) и олигодиметилсилоксанов [8]. Исследовали два образца блок-сополимера, которые различались по степени полимеризации диметилсилоксанового компонента: со степенью полимеризации $n=105$ (образец 1) и 200 (образец 2). Степень полимеризации олигоацетата для обоих образцов была равна 10.

Все растворители, в которых проводили измерения (хлороформ, циклогексанон, ТГФ, диоксан, бензол, ТХЭ, метилтилкетон (МЭК)) тщательно очищали по стандартным методикам [9]. Степень чистоты контролировали по отсутствию асимметрии рассеяния света. Растворы перед измерениями фильтровали через стеклянные пористые фильтры или центрифугировали при 15 000 g в течение 1 час.

Измерения интенсивности рассеяния света проводили на фотогениодиффузометре «Fica» при $\lambda=546 \text{ нм}$ и температуре $25\pm0,1^\circ$. Кроме того, молекулярные массы рассчитывали из седиментационных диаграмм, полученных методом приближения к равновесию (метод Арчибальда) на ультрацентрифуге МОМ-3170 (Венгрия) [10].

Удельный парциальный объем определяли пикнометрически при температуре $25\pm0,1^\circ$.

Инкременты показателя преломления измеряли на рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой.

Характеристическую вязкость определяли по стандартной методике, используя вискозиметр с «висячим» уровнем.

Подготовку образцов для электронно-микроскопических исследований проводили из разбавленных растворов (концентрация 0,01 $\text{г}/100 \text{ мл}$) путем удаления растворителей в экскаваторе или сублимацией растворителей из предварительно быстро замороженных образцов в вакууме ($10^{-5}\text{--}5\cdot10^{-6} \text{ тор}$) при -40 , а в отдельных случаях при -80° в течение 6 час.

Каплю исследуемого раствора наносили на угольную пленку-подложку. Исследование выполняли на электронном микроскопе ЭМБ-100Л при электронно-оптическом увеличении 10 000. Увеличение микроскопа контролировали с помощью строго калиброванных частиц полистирольного латекса размером 850 Å. Оттенение проводили сплавом платина — палладий на вакуумной установке ВУП-2.

Из приведенных в табл. 1 данных можно выделить группу растворителей, в которых значения молекулярных масс очень велики. Так, для образца 1 в ТХЭ и в бензоле значения $\bar{M}_{\text{как}}$ достигают нескольких миллионов, а диаграммы Зимма имеют искривленный характер (рис. 1, а). Второй вириальный коэффициент в этих случаях меньше нуля. Тетрахлорэтан и бензол являются селективными растворителями по отношению к одному из двух компонентов блок-сополимера: ТХЭ — хороший растворитель только для полиацетата, а бензол — для олигодиметилсилоксана. Эти данные (табл. 1, рис. 1, а) указывают на наличие ассоциатов в растворах блок-сополимеров.

Известно [11, 12], что ассоциаты при соответствующих условиях могут расти во времени или разрушаться под влиянием температуры. Проверка изменений интенсивности рассеяния света растворами образца 1 в ТХЭ показала, что в течение 4 суток интенсивность остается постоянной (рис. 2), т. е. размер ассоциатов во времени не меняется.

Как следует из табл. 1, \bar{M}_w для образца 1 составляет 100 000 и измерения молекулярной массы можно проводить в ТГФ, хлороформе, циклогексаноне. Однако, как отмечалось в работе [13], в ТГФ, где силоксановые блоки не рассеивают из-за совпадения показателей преломления полидиметилсилоксана и растворителя, можно определить молекулярную массу только полиацетатного компонента. Композиционная неоднородность, рассчитанная по уравнениям [14], для образца 1 оказалась невелика.

Для образца 2 (с содержанием диметилсилоксанового компонента ~75%) бензол является лучшим растворителем, чем для образца 1 (61% ПДМС). Об этом свидетельствует диаграмма Зимма (рис. 1, б) и положительное значение A_2 . В отличие от образца 1 молекулярная масса образца 2, определенная в ТГФ, оказалась равной 300 000. При этом значения молекулярной массы из данных рассеяния света и седиментации совпадают. Эта величина безусловно относится не к полиацетатному компоненту сополимера, а является молекулярной массой всего блок-сополимера. Истинная молекулярная масса данного образца равна 270 000, а ком-

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов

Растворитель	Растворимость гомополимеров		$M_{\text{каж}} \cdot 10^{-4}$	$A_2 \cdot 10^4$	$[\eta], \text{дл/г}$	k_H	$M_{\text{каж}} \cdot 10^{-4}$	$A_2 \cdot 10^4$	$[\eta], \text{дл/г}$	k_H
	полиарилат	полидиметилсилоксан	образец 1 (10 : 105)				образец 2 (10 : 200)			
МЭК ТГФ	Не растворяется Растворяется	Растворяется »	— 4,5	— 8,3	0,47	0,43	80 30 30 *	-7,8 12,5	0,380 0,755	1,38 0,41
Диоксан	»	»	20 10 *	4,5	0,20	3,62	200	0,54	0,130	7,56
Хлороформ Циклогексанон	»	»	10 10 10 *	1,4 1,1	0,60	0,39	48	9,0	0,846	0,14
TXЭ Бензол	» Не растворяется	Не растворяется Растворяется	200 1200	-0,9 -0,05	0,15 0,33	12,0 1,7	70	0,75	0,158 0,459	10,34 0,85

* Молекулярная масса определена из данных седиментационного анализа.

Таблица 2

Изменение молекулярно-массовых параметров во времени
(Растворитель диоксан)

Образец, №	Время, сутки	$A_2 \cdot 10^4$	$\bar{M}_{\text{каж}} \cdot 10^{-4}$	$(R_z^2)^{1/2}, \text{\AA}$	Образец, №	Время, сутки	$A_2 \cdot 10^4$	$\bar{M}_{\text{каж}} \cdot 10^{-4}$	$(R_z^2)^{1/2}, \text{\AA}$
1	1	4,00	20	180	2	1	0,54	200	450
	2	1,50	29	180		2	0,43	280	400
	4	1,00	32	170					

позиционная неоднородность, как и следовало ожидать, выше, чем для образца 1, из-за того, что длина силоксанового блока образца больше, а степень блочности обоих образцов имеет один порядок.

Несколько необычным растворителем является диоксан. Несмотря на то что диоксан является хорошим растворителем обеих составляющих блок-сополимера, $\bar{M}_{\text{кажд}}$ образцов 1 и 2 оказалась выше \bar{M}_w в 2 и 7 раз, соответственно. Кроме того, в диоксане молекулярная масса растет во времени с одновременным уменьшением значения A_2 (табл. 2). Можно предположить, что в диоксане мы наблюдаем ассоциацию и ассоциаты

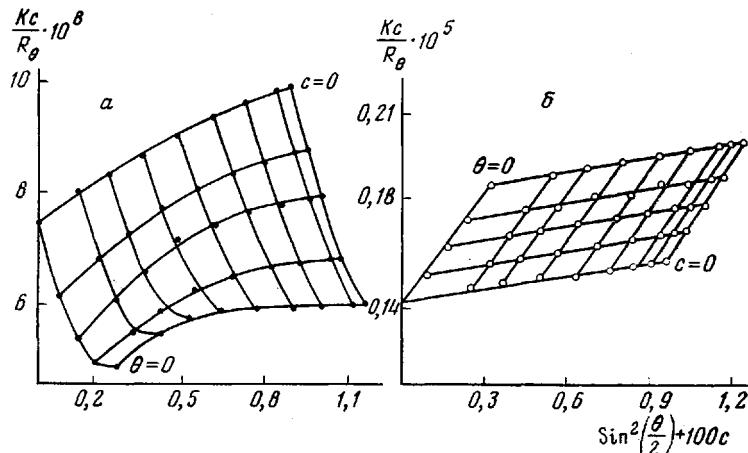


Рис. 1. Зависимость Kc/R_θ от $\sin^2 \left(\frac{\theta}{2}\right) + 100c$ для образца 1 (а) и 2 (б);
растворитель бензол

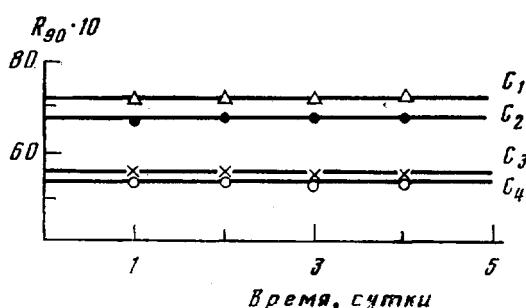


Рис. 2. Изменение интенсивности рассеяния света R_{z0} от времени для образца 1; растворитель ТХЭ

растут во времени. Но расчет размеров частиц по диаграмме Зимма показал, что для образца 2 величина R_z^2 фактически не меняется со временем и равна ~ 400 Å. Аналогичный факт наблюдали в работе [15], где при увеличении молекулярной массы размер ассоциатов оставался постоянным. Авторы объяснили это явление постепенным уплотнением надмолекулярных образований. Появление таких ассоциатов в термодинамически хороших растворителях ($A_2 > 0$) может быть обусловлено образованием кристаллической фазы из блоков одного компонента. Известно [16], что полиарилаты в диоксане образуют кристаллическую фазу, что дает основание полагать, что в полиблочном полимере, содержащем полиарилат, такой процесс возможен.

Показателем качества растворителя является значение A_2 . Как уже было сказано, термодинамически плохими растворителями для данных

блок-сополимеров являются ТХЭ, бензол и МЭК. Для образца 1 именно в ТХЭ и бензole наблюдается образование ассоциатов, а вторые вириальные коэффициенты имеют отрицательные значения. В то же время Элиас указывал на возможность положительных значений A_2 , при наличии ассоциатов в растворах [17]. Аналогичный факт мы наблюдали в растворах блок-сополимеров в диоксане (табл. 1).

В работах [18–20] высказано предположение, что еще одним достаточно чувствительным критерием ассоциации или даже агрегации является константа Хаггинса. Для большинства полимерных систем, как известно, константа Хаггинса равна $k_H \leq 0,5$. В работах [19, 20] показано, что в случае ассоциации эта величина резко возрастает. В то же время авторы отмечают, что только из вискозиметрических измерений без дополнительной информации нельзя делать выводы о наличии или отсутствии ассоциации. Из табл. 1 следует, что именно в тех растворителях, где мы предполагаем по данным рассеяния света наличие ассоциатов, величина константы Хаггинса значительно выше, чем в хорошем растворителе – хлороформе.

Для подтверждения наших наблюдений мы привлекли метод электронной микроскопии. Известно, что этот метод может быть успешно использован для исследования разбавленных растворов полимеров при соответствующих условиях подготовки препаратов [21–23]. Очевидно, что условия препарирования необходимо выбирать таким образом, чтобы избежать ассоциации полимера в растворе, которая происходит в результате низкой скорости испарения растворителя и повышения концентрации при высушивании. Исключить эти недостатки позволит только постоянное усовершенствование метода препарирования.

Так, в работах [22, 23] показано, что сушка вымораживанием имеет некоторые ограничения, поэтому была предложена новая методика, которая позволила использовать большее число растворителей. Предварительная подготовка осуществлялась путем испарения растворителя из разбавленного раствора, что позволило получить статистическое распределение молекул по размерам на подложке. Возможность образования ассоциатов предотвращалась соответствующим поддержанием низкой концентрации раствора и высокой скорости высушивания. На электронной микрофотографии (рис. 3, б) видны сферические частицы размером 350–800 Å, которые, как можно полагать, соответствуют отдельным макромолекулам и ассоциатам блок-сополимера образца 2 в диоксане. Размеры ассоциатов совпадают с размерами, вычисленными по данным рассеяния света, где радиус инерции (R_s^2)^{1/2} для данного образца составлял ~400 Å. Электронно-микроскопические исследования также выявили в бензole (хорошем растворителе для образца 2) сферические частицы размером порядка 350 Å (рис. 3, в), а данные светорассеяния свидетельствуют о том, что радиус инерции составляет 160 Å. Из анализа микрофотографий образцов в данном растворителе следует, что сферические частицы имеют одинаковые размеры. Они дискретны и находятся на разном расстоянии. Удаление бензола в данном случае проводили так же, как и удаление диоксана. При использовании другого метода препарирования (замораживания и высушивания) на микрофотографиях также выявлены сферические частицы из раствора в бензole образца 2 (рис. 3, г). Из анализа микрофотографий следует, что в данном случае оба способа удаления растворителя приводят к одинаковым результатам и позволяют выявить форму макромолекул сополимеров.

На рис. 3, а показано образование надмолекулярных структур размером порядка 1600 Å и более в ТХЭ для образца 1.

Таким образом, на основании исследования растворов полиблочных сополимеров можно сделать вывод, что имеет место корреляция результатов светорассеяния и данных электронно-микроскопических исследований. Методом рассеяния света показано, что в селективных, а в некоторых

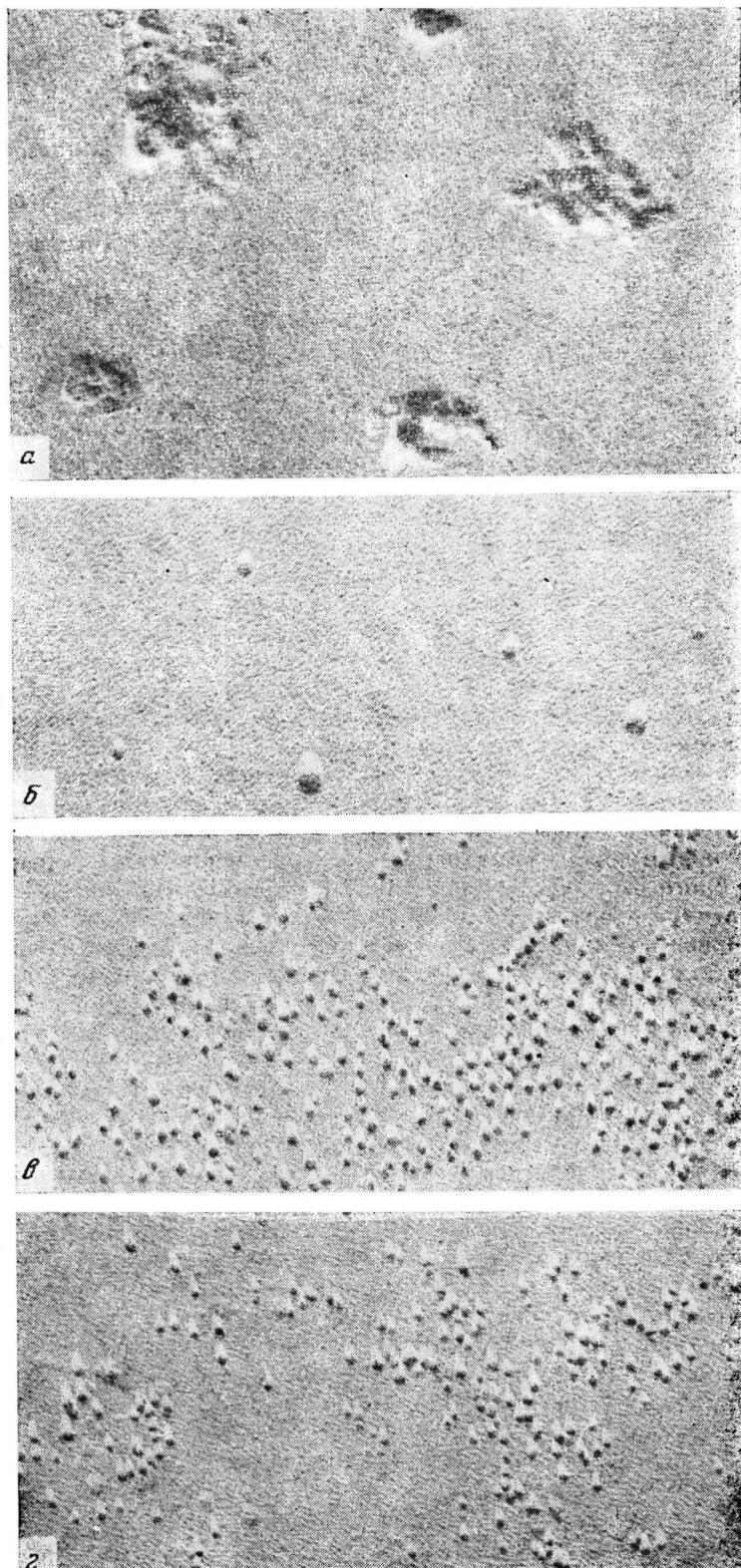


Рис. 3. Микрофотографии образцов 1 (а), 2 (б—г)
Растворители ТХЭ (а), диоксан (б) и бензол, который удаляли высушиванием (в) и вымораживанием (г); $\times 30\,000$

случаях и в общих растворителях, возможно появление надмолекулярных образований, что прямо подтверждается электронной микроскопией.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. G. Elias*, Light scattering from polymer solution, ed. M. B. Huglin, London — New York, 1972, p. 397.
2. *M. Bohdanesky, V. Petrus, P. Kratochvil*, Collect. Czechosl. Chem. Commun., *34*, 1168, 1968.
3. *H. Morawetz, R. H. Gorban*, J. Polymer Sci., *12*, 133, 1954.
4. *Jen Chang, H. Morawetz*, J. Phys. Chem., *60*, 782, 1956.
5. *S. Krause*, J. Phys. Chem., *68*, 1948, 1964.
6. *J. V. Dawkins, G. Taulor*, Makromolek. Chem., *180*, 1737, 1979.
7. *E. M. Merrett*, J. Polymer Sci., *24*, 467, 1957.
8. *С. Б. Долгоплоск, В. П. Милешкович, П. М. Валецкий, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. Ю. Пачогина, Н. Г. Свиридовова, Г. В. Грязнова, Е. И. Левин, Л. Б. Широкова, Л. К. Еремина*, Высокомолек. соед., *B19*, 748, 1977.
9. *А. Вайсбергер, Э. Проксгаузер, Дж. Риддик, Э. Тунс*, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
10. *W. J. Archibald*, J. Appl. Phys., *18*, 362, 1947.
11. *H. G. Elias, H. Dietshy*, Makromolek. Chem., *105*, 102, 1967.
12. *H. A. Dien*, J. Polymer Sci., *12*, 417, 1954.
13. *Е. П. Пискарева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный*, Высокомолек. соед., *A20*, 784, 1978.
14. *W. Bushuk, H. Benoit*, Canad. J. Chem., *36*, 1616, 1958.
15. *И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. П. Чернова-Иванова, Г. Г. Карагашова*, Докл. АН СССР, *148*, 384, 1963.
16. *Н. В. Климанова, Л. В. Дубровина, С.-С. А. Павлова, Т. М. Бабчинецер, Я. В. Генин, В. В. Коршак*, Высокомолек. соед., *A19*, 2309, 1977.
17. *H. G. Elias, H. Lys*, Makromolek. Chem., *92*, 1, 1966.
18. *W. Kuhn, P. Moser*, Makromolek. Chem., *44-46*, 71, 1961.
19. *J. G. Watterson, H. G. Elias*, Makromolek. Chem., *157*, 237, 1972.
20. *O. Wolff, A. Silberberg, Z. Priel, M. N. Layec-Raphlen*, Polymer, *20*, 281, 1979.
21. *L. Koszterszitz, W. K. R. Ravnikol, L. V. Schulz*, Makromolek. Chem., *178*, 1133, 1977.
22. *L. Koszterszitz, G. V. Schulz*, Makromolek. Chem., *178*, 2434, 1977.
23. *H. Reimlinger*, Naturwissenschaften, *63*, 574, 1976.

ASSOCIATION IN DILUTE SOLUTIONS OF POLYBLOCK COPOLYMERS FROM POLYDIMETHYLSILOXANE AND POLYARYLATES

*Pavlova S.-S. A., Dubrovina L. V., Belavtseva Ye. M.,
Ponomareva M. A., Senkevich S. I.*

Summary

Studying properties of block copolymers solutions by light scattering method very high values of the scattering intensity have been found in some solvents. This phenomenon related with the existence of associates of macromolecules is observed not only in selective solvents (TCE and benzene), but also in dioxane which is the solvent for both components of block copolymer. Dimensions of associates calculated following light scattering data are in accordance with results of electronic microscopy study.