

УДК 541.64:539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В РАСТВОРАХ ТРЕХБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

*Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Степанова Т.П.,
Миловская Е.Б., Замойская Л.В.*

Проведено исследование релаксации дипольной поляризации в разбавленных и концентрированных растворах трехблочных сополимеров стирол – метилметакрилат – стирол в хорошем и селективном растворителях. Показано, что кинетические свойства макромолекул блок-сополимеров зависят от процессов агрегирования и структурообразования, наблюдающихся при повышении концентрации и ниже температуры расслаивания системы.

Одним из важных аспектов исследования структуры блок-сополимеров является конформационное состояние их цепей и процессы структурообразования в относительно разбавленных растворах [1–3]. Наиболее интересные результаты в этом направлении были получены при изучении блок-сополимеров методом светорассеяния. Однако до настоящего времени отсутствует однозначная интерпретация наблюдаемых явлений. В связи с этим целесообразно привлечение различных методов исследования, позволяющих получить информацию о структурных особенностях блок-сополимеров. Исследование молекулярной подвижности гомополимеров установило основные закономерности поведения этих систем в разбавленных растворах [4, 5]. Это позволяет подойти к изучению более сложных в структурно-конформационном плане блок-сополимеров.

В работе были исследованы блок-сополимеры метилметакрилата со стиролом типа А – В – А: ПС – ПММА – ПС. Молекулярная масса блоков ПС составляла $3 \cdot 10^4$, блоков ПММА – $3 \cdot 10^5$. Синтез блок-сополимеров описан в работе [6]. В работе использовали толуол и изопропилбензол. Толуол – хороший растворитель для обоих блоков [4, 7], в отличие от него изопропилбензол – плохой растворитель для ПММА [5]. θ -точка для ПММА в изопропилбензоле составляет 26° [5]. Оценку качества изопропилбензола по отношению к ПС проводили по характеристической вязкости. Измерения характеристической вязкости $[\eta]$ ПС ($M=4 \cdot 10^5$) в изопропилбензоле показали, что при 25° $[\eta]=0,92$. В хорошем растворителе толуоле для ПС той же молекулярной массы $[\eta]=1,16$, т. е. термодинамическое качество изопропилбензола и толуола в данном случае примерно одно и то же. Это свидетельствует о том, что изопропилбензол является селективным растворителем для блок-сополимера метилметакрилата со стиролом: плохим для центрального блока ПММА и хорошим для двух крайних блоков ПС. Концентрацию растворов варьировали от 2 до 23%. Параметры молекулярной подвижности определяли при исследовании релаксации дипольной поляризации. Характерным в данном случае является то обстоятельство, что диэлектрический метод фиксирует подвижность полярных групп в центральном блоке ПММА. Сопоставление с гомополимером той же ММ позволяет сделать заключение о специфике структуры макромолекул блок-сополимеров. Параметры релаксации дипольной поляризации (время релаксации $\tau = \frac{1}{2\pi f_{\max}}$, где f_{\max} – частота, при которой ϵ''

проходит через максимальное значение) определяли из температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' в интервале температур (90° – -90°) и диапазоне частот 10^8 – 10^9 Гц.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' в данном диапазоне частот проводили на Q -метре Е 4-7 в ячейке, являющейся модификацией описанной ранее [4].

Ячейка представляет собой двухэлектродный конденсатор (с плоскопараллельными электродами), выполненный в виде бокса из титана и стекла. На дно титановой чашки помещали титановый диск с монтированными в него стеклянными щариками, определяющими зазор между верхним и нижним электродами конденсатора. Верхний электрод фиксировался с помощью платиновой иглы, которой завершается электрический вывод, впаянный в пришлифованную к крышке бокса пробку. В дне

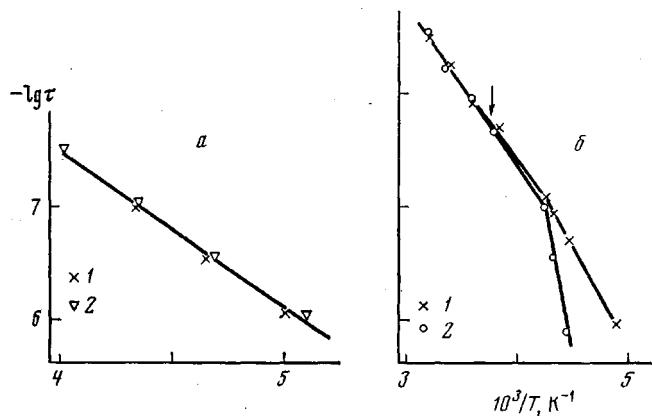


Рис. 1. Зависимость времени релаксации τ от температуры в растворах блок-сополимера (1) и гомополимера ПММА (2) в толуоле ($w_2=5\%$) (а) и изопропилбензole ($w_2=2\%$) (б) (стрелкой показано значение θ -температуры)

бюкса (с наружной стороны) предусмотрено отверстие для ввода термопары. В колбе, в которую помещали ячейку с исследуемой жидкостью, воздух замещали сухим азотом. В области отрицательных температур нормальное давление в колбе поддерживали подачей сухого азота.

Собственная электрическая емкость конденсатора, определенная стандартным образом путем последовательного заполнения ячейки стандартными растворителями, составляла $37,6 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}$ и сохраняла это значение (с погрешностью $\pm 0,05 \text{ пФ}$) в интервале температур $-90 - +90^\circ$.

Объем заполнения ячейки исследуемой жидкостью не превышал 4 см^3 .

На рис. 1, а приведена температурная зависимость времени релаксации дипольной поляризации для растворов блок-сополимера (ПС – ПММА – ПС). Сопоставление зависимости времени релаксации от температуры для гомополимера и блок-сополимера в толуоле, приведенное на этом рисунке, показывает полное совпадение времен релаксации дипольной поляризации, характеризующих внутримолекулярную подвижность полярных групп в блоке ПММА сополимера и в гомополимере. Известно, что процессы локальной внутримолекулярной подвижности зависят от конформационных свойств и близкодействия в полимерной цепи, поэтому совпадение в хорошем растворителе времен релаксации дипольной поляризации в гомополимере и блок-сополимере свидетельствует о том, что конформационное состояние блока ПММА и гомополимера ПММА идентичны в этих условиях. Наиболее интересным является изучение свойств блок-сополимера в селективном растворителе.

На рис. 1, б приведена зависимость времени релаксации от температуры растворов в изопропилбензole блок-сополимера и гомополимера с $M=3 \cdot 10^5$, равной ММ блока ПММА в сополимере. Из рисунка видно, что в плохом растворителе для ПММА выше θ -температуры времена релаксации в растворах блок-сополимера и гомополимера ПММА совпадают. Это свидетельствует о том, что молекулярное близкодействие и кинетические свойства, определяемые конформационной структурой цепи, в плохом растворителе, так же как и в хорошем, для блок-сополимера и гомополимера идентичны. Аналогичные выводы были получены при анализе размеров цепей блоков в блок-сополимере и гомополимерах [1, 2, 8, 9].

Различия в кинетическом поведении гомополимера и блок-сополимера в растворе в области малых концентраций наиболее четко проявляются только ниже температуры расслаивания раствора. Из рисунка видно, что время релаксации в этих условиях для гомополимера значительно больше, чем для блок-сополимера. Так, при температуре -6° в растворе с $w_2=2\%$ для гомополимера ПММА $\tau=16 \cdot 10^{-7} \text{ с}$, а для блок-сополимера $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$.

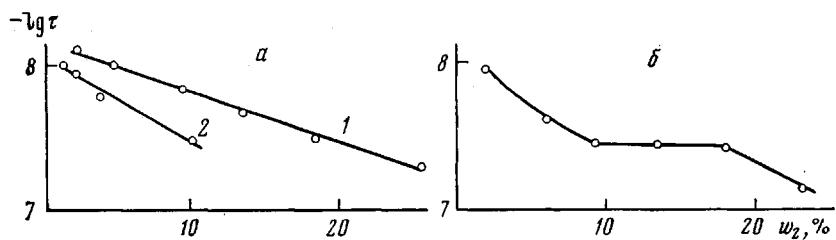


Рис. 2. Зависимость времени релаксации τ от концентрации для гомополимера с ПММА с $M=9.2 \cdot 10^4$ (1) и $4.3 \cdot 10^5$ (2) (а) и для блок-сополимера (б)

Известно, что ниже температуры расслаивания метод релаксации дипольной поляризации фиксирует процессы агрегирования в этих условиях [10, 11]. Большое значение τ в растворах ПММА свидетельствует о том, что агрегированию центральных блоков ПММА в разбавленных растворах блок-сополимера препятствует наличие двух боковых блоков ПС. Это проявляется в меньших временах внутримолекулярной подвижности в растворах блок-сополимеров по сравнению с ПММА. Таким образом, специфика строения блок-сополимеров в разбавленных растворах в селективном растворителе проявляется при агрегировании макромолекул ниже температуры расслаивания.

Наиболее важным с точки зрения структурообразования в растворах блок-сополимеров является вопрос о влиянии концентрации на молекулярную подвижность полярных групп блока ПММА в селективном растворителе. В связи с этим следует рассмотреть концентрационные зависимости времени релаксации в растворах блок-сополимеров выше температуры расслаивания и сопоставить их с результатами для гомополимера ПММА. На рис. 2 приведена зависимость времени релаксации от концентрации выше θ -температуры растворов гомополимера ПММА двух молекулярных масс [5] и блок-сополимера. Из рис. 2 видно, что для гомополимера в плохом растворителе независимо от молекулярной массы при повышении концентрации имеет место увеличение времени релаксации во всем представленном диапазоне концентраций. Подобное изменение времени релаксации объясняется тем, что в плохом растворителе увеличивается склонность к макромолекулярному агрегированию. Расчеты межмолекулярной локальной плотности показали, что ее возрастание с концентрацией тем сильнее, чем хуже растворитель [12].

В растворах блок-сополимеров характер зависимости $\lg \tau - w_2$ меняется. В области малых концентраций повышение w_2 приводит к увеличению τ так же, как и в растворах гомополимера, что свидетельствует о возрастании числа межцепочных контактов в этой области концентраций. Однако начиная с 10%, значения τ не меняются при повышении w_2 . τ увеличивается только при $w_2 > 20\%$, т. е. в растворах блок-сополимеров проявляются аномальные зависимости в характере изменения времени релаксации внутримолекулярной подвижности от концентрации. Это свидетельствует об определенных структурно-морфологических отличиях макромолекул блок-сополимера в растворах в селективном растворителе и гомополимера в плохом растворителе.

Наблюдаемые результаты подтверждают существующую гипотезу о мицеллообразовании в растворах блок-сополимеров, отражающую специфику строения их макромолекул. Согласно представлениям, развивающимся в работах по исследованию светорассеяния [7, 13, 14], в растворах блок-сополимеров происходит образование мицелл. Центральную часть мицеллы (ядро) составляют блоки, для которых растворитель является плохим. Блоки, для которых термодинамическое качество растворителя является лучшим, обрамляют центральное ядро. Процесс формирования мицелл должен влиять на характер внутримолекулярной подвижности полярных групп ПММА, образующих ядро мицеллы.

Естественно полагать, что начальный этап образования мицелл (формирование центрального ядра) сходен по своим закономерностям с про-

цессами обычного агрегирования в гомополимере в плохом растворителе. Это проявляется в увеличении времени релаксации дипольной поляризации, которое наблюдается в интервале концентраций до $w_2 > 10\%$. Дальнейшее повышение концентрации блок-сополимера в растворе приводит к тому, что внешняя оболочка из блоков ПС, обрамляющая центральное ядро, начинает препятствовать дальнейшему агрегированию блоков ПММА. Это явление находит свое отражение в независимости времени релаксации от концентрации блок-сополимера в растворе, что не имеет места в разбавленных растворах гомополимера ПММА в плохом растворителе выше θ -точки. Увеличение τ вновь начинается при высоких концентрациях полимера в растворе, где можно предположить перекрывание отдельных мицелл.

Таким образом, исследование процессов релаксации дипольной поляризации в растворах блок-сополимеров показывает, что параметры молекулярной подвижности в разбавленных растворах в плохом и хорошем растворителях в блоке ПММА и в гомополимере ПММА не отличаются друг от друга. Это свидетельствует об идентичности молекулярного близкодействия в блок-сополимере и в гомополимере в этих условиях. Влияние структуры блок-сополимера на кинетические свойства макроцепи проявляется в тех случаях, когда существенную роль начинает играть межмолекулярное взаимодействие. Эти явления наблюдали даже в разбавленных растворах ниже температуры расслаивания, где происходит агрегирование макромолекул, и выше этой температуры в области умеренных концентраций, где наблюдали процессы мицеллообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tanaka T., Kotaka T., Inagaki H. Macromolecules, 1974, v. 7, № 3, p. 311.
2. Tanaka T., Kotaka T., Inagaki H. Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 561.
3. Han C. C., Mozer B. Macromolecules, 1977, v. 10, № 1, p. 44.
4. Михайлов Г. П., Лобанов А. М., Платонов М. П. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 4, с. 692.
5. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2202.
6. Замойская Л. В., Миловская Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1974.
7. Kotaka T., Hattori M., Inagaki H. Macromolecules, 1978, v. 11, № 1, p. 138.
8. Shime M., Ogawa E., Sato M. Polymer, 1979, v. 20, № 3, p. 311.
9. Tanaka T., Omoto M., Inagaki H. Macromolecules, 1979, v. 12, № 1, p. 146.
10. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П. Колloidн. ж., 1973, т. 35, № 5, с. 957.
11. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 291.
12. Сарiban A. A., Burshteyn T. M., Скворцов А. М. Докл. АН ССР, 1976, т. 229, № 6, с. 1404.
13. Utigama H., Takenaka K., Mizumori M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 4, p. 515.
14. Kotaka T., Tanaka T., Inagaki H. Polymer J., 1972, v. 3, № 3, p. 327, 338.

Институт высокомолекулярных
соединений АН ССР

Поступила в редакцию
10.XI.1980

STUDY OF MOLECULAR MOBILITY IN SOLUTIONS OF TRIBLOCK COPOLYMERS

*Burshteyn L. L., Malinovskaya V. P., Stepanova T. P.,
Milovskaya Ye. B., Zamoiskaya L. V.*

Summary

The relaxation of dipole polarization in dilute and concentrated solutions of triblock copolymers: styrene - methyl methacrylate - styrene in good and selective solvents has been studied. The dependence of kinetic properties of block copolymers macromolecules on the aggregation and structurization processes was shown observed at enhancing of concentration below the θ separation temperature of the system.