

наблюдается «внутреннее» кольцо с  $d=83$  Å, которое исчезает при повышении температуры до 205° (рис. 3, б). На рентгенограмме, полученной под большими углами (рис. 3, в), наблюдается кольцо с  $d=4,6$  Å, которое сохраняется во всем исследованном интервале температур, вплоть до 300°. Размеры упорядоченных областей в боковом направлении при 205° составляют  $\sim 300$  Å.

Такой вид рентгеновской дифракционной картины означает, что в ЖК-состоянии по мере увеличения температуры нарушается регулярность слоевого порядка при сохранении упорядоченности между мезогенными группами в боковом направлении. По-видимому, такой тип специфического ЖК-состояния в ПЭГ-ОБ образуется за счет плавления слоев, включающих гибкие оксиэтиленовые развязки при сохранении упорядоченности в поперечном направлении между мезогенными группами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981.
2. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 591.
3. Билибин А. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 163.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
06.09.89

УДК 541.64:539.2:547.422-31

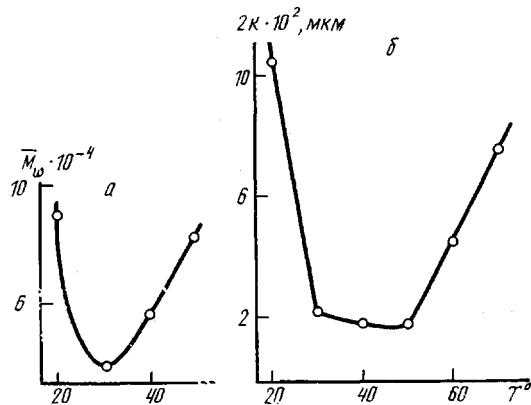
© 1990 г. И. Н. Топчиева, С. В. Осипова, В. А. Касаинин

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ОКИСИ ЭТИЛЕНА И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В работе методом светорассеяния изучена температурная зависимость структурообразования блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена типа АВ в разбавленных водных растворах. Показано, что мицеллообразование начинается при нагревании раствора выше 30°, а при температурах ниже 30° в растворе существуют аномально большие частицы. Сделано предположение о природе этих частиц.

Блок-сополимеры окиси этилена и окиси пропилена (проксанолы, плюроники, полоксамеры) — дифильные соединения, гидрофобной частью которых является полипропиленоксид (ППО), а гидрофильной — полиэтиленоксид (ПЭО). Как известно, растворы полимеров, содержащих термодинамически несовместимые блоки, склонны к микрофазовому разделению. Кроме того, особенности поведения олигомеров ППО в водных растворах, выявленные при изучении их термодинамических функций [1, 2], обусловливают более сложный процесс ассоциации изучаемых блок-сополимеров по сравнению с описанной для других блок-сополимеров дифильной природы [3].

В настоящей работе методом светорассеяния было проведено исследование температурной зависимости основных характеристик структурообразования блок-сополимеров окиси этилена и окиси пропилена — ММ



Температурная зависимость ММ (а) и размеров частиц (б) в 1%-ном водном растворе проксанола Б-127

и гидродинамических радиусов образующихся частиц (в предположении их сферичности).

Был взят блок-сополимер типа АВ (А – блок ПЭО, Б – блок ППО) с  $M=2900$  и содержащий 35 % блока В (проксанол Б-127). На рисунке представлены зависимости ММ и гидродинамического радиуса  $R$  частиц исследованного образца от температуры (диапазон концентраций 1–3 г/дл). Как видно, при повышении температуры от 20 до 30° происходит уменьшение ММ и размеров агрегатов. Видимо ассоциаты, существующие при 20°, представляют собой структуры, образованные водородными связями с участием молекул воды. Подобное предположение вытекает из следующих фактов: как показано в работе [2], ПЭО имеет хорошее сродство к воде, приводящее к сильной гидратации, что препятствует взаимодействию самих цепочек ПЭО. В случае растворения олигомера ППО в воде при 20°, как показано в работе [2], наряду с небольшим количеством гетероассоциатов вода – ППО возникает большое количество гомоассоциатов самой воды. Поэтому можно предположить, что ассоциаты в блок-сополимерах образуются в результате контактов, осуществляемых вследствие «склеивания» ППО блоков гомоассоциатами воды. Однако вычисленные из коэффициентов диффузии значения размеров частиц при 20° представляются нам аномально высокими, не согласующимися с достаточно низкой степенью их агрегации ( $N=30$ ). По-видимому, это несоответствие можно объяснить тем, что, во-первых, эти структуры очень рыхлые и содержат небольшое количество молекул блок-сополимеров, связанного большими прослойками воды, а, во-вторых, вероятно, доля этих частиц в растворе невелика, и значительная часть полимера находится в растворе в неассоциированном виде.

Повышение температуры раствора до 30° приводит к смещению равновесия в сторону распада водородных связей и частичному разрушению больших агрегатов. Дальнейшее увеличение температуры ведет к дегидратации цепи и в первую очередь ППО-блока. В результате этого реализуются гидрофобные свойства ППО, что приводит к образованию ассоциатов мицеллярного типа. Этот процесс сопровождается конформационными изменениями в ППО и выталкиванием воды из гидрофобного блока [4]. Характер этого процесса напоминает фазовый переход и приводит к образованию структур с плотным гидрофобным ядром и гидрофильной опушкой из ПЭО-блоков. Как видно из рисунка, в интервале 35–50° наблюдается рост мицеллярного веса при постоянстве размеров ассоциатов. Это возможно только вследствие сильного увеличения плотности частиц. Выше некоторой температуры  $T_{kp}$  резко увеличиваются

интенсивность рассеяния света и размеры частиц, что свидетельствует о начале процессов фазового разделения. Можно полагать, что вблизи  $T_{\text{кр}}$  ( $50^\circ$ ) плотность гидрофобного ядра мицеллы достигает плотности чистого аморфного ППО.

Зная степень агрегации мицеллы при данной температуре, массу ПЭО-блока в макромолекуле и полагая плотность гидрофобного ядра равной  $0,998 \text{ г/см}^3$  [5], можно вычислить его объем и размеры ( $R=24 \text{ \AA}$ ). Вычитанием полученной величины из экспериментально найденного значения радиуса мицеллы, получаем длину «хвостов» ПЭО в гидрофильной опушке мицеллы. Эта величина равна  $62 \text{ \AA}$ . Известно, что для изолированной макромолекулы ПЭО в воде  $\langle h^2 \rangle^{1/2} = n^{0.6} \cdot 3.6$  [6], где  $n$  — количество звеньев. Степень полимеризации ПЭО в сополимере равна 39, поэтому, подставив это значение в формулу получаем, что для изолированной цепи ПЭО  $\langle h^2 \rangle^{1/2} = 32 \text{ \AA}$ . Контурная длина ПЭО этой же степени полимеризации равна  $140 \text{ \AA}$ . Сравнив эти величины, можно предположить, что в мицелле ПЭО-цепи находятся в свернутой конформации. Что касается строения ядра мицеллы, то сравнение величины диаметра мицеллы с контурной длиной цепи ППО ( $52 \text{ \AA}$ ) позволяет предположить, что размер мицеллярного ядра определяется длиной одной цепи ППО, находящейся в свернутом состоянии.

Таким образом, в водном растворе блок-сополимера окиси этилена и окиси пропиленена можно выделить три температурных интервала структурообразования. Ниже  $30^\circ$  мицелл нет, но в растворе присутствует небольшое количество рыхлых агрегатов, в которых молекулы блок-сополимеров связаны большими прослойками воды. Интервал от  $35$  до  $50^\circ$  представляет собой область существования мицеллярных растворов, а выше  $50^\circ$  — область фазового разделения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведь З. Н., Старикова Н. А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 9. С. 2438.
2. Медведь З. Н., Петрова Н. И., Тараканов О. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 674.
3. Tuzar Z., Kratochvill P. // Advances Colloid Interface Sci. 1976. № 6. P. 201.
4. Rassing J., McKenna W. P., Bandyopadhyay S., Eyring F. M. // J. Molec. Liquids. 1984. V. 27. P. 165.
5. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. // Справочник по химии полимеров. Киев. 1971. С. 27.
6. Bailey F. E., Koleske J. V. // Nonionic Surfactants/Ed. by Schick M. J. N. Y., 1966. P. 794.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
07.09.89