

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ НА МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
“НАНОСТРУКТУРЫ И ЯВЛЕНИЯ САМОСБОРКИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 541(183+64):532.72

БЛОЧНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ В ВОДНОМ ОКРУЖЕНИИ¹

© 1996 г. К. Кугаз, Л. Жан, М. Моффит, А. Айзенберг

Department of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrooke Street West

Montréal, Québec, Canada H3A 2K6

Поступила в редакцию 25.07.95 г.

Исследованы звездообразные мицеллы, образуемые блочными сополимерами ПС–ПАК. Мицеллы в водных средах охарактеризованы методами флуоресцентной спектроскопии и статическим светорассеянием. Для широкого круга образцов блок-сополимеров накоплена информация о ККМ, степени агрегации и радиусах инерции. Изучено влияние длины блоков ПС и ПАК, а также концентрации добавленной соли на мицеллярные свойства. Исследовано фазовое разделение, которое наступает в сильно разбавленных мицеллярных растворах при концентрации соли, превышающей 2,0 моль/л. Показано, что ежикоподобные мицеллы, образуемые двублочными сополимерами ПС–ПАК, обладают интересными свойствами. Для области, соответствующей сферическим мицеллам, было определено скейлинговое отношение $R_{core} \propto N_{\text{ПС}}^{0.4} N_{\text{ПАК}}^{-0.15}$ для эмпирического определения радиуса ядра. Впервые экспериментально обнаружены множественные морфологии в коллоидных растворах ежикоподобных сополимерных агрегатов. Показано, что с уменьшением содержания заряженного блока в сополимере морфология ежикоподобных мицелл последовательно изменяется от сфер к цилиндром, к везикулам и ламелям и, наконец, к большим комплексным мицеллам.

ВВЕДЕНИЕ

Ассоциация амфи菲尔ных молекул ПАВ в воде, приводящая к образованию различных кооперативных структур – хорошо известное явление, представляющее значительный интерес с фундаментальной и практической точек зрения [1]. Физико-химические свойства растворов ПАВ определяются природой их молекул, состоящих из одной или большего числа гидрофобных алкильных цепей и полярной головки, представляющей собой ионную или неионную группу. При концентрациях, превышающих некую критическую, амфи菲尔ные молекулы в водных растворах стремятся образовывать сферические структуры, жидкоеобразное ядро которых составляют ассоциаты гидрофобных цепей, экранированные от водного окружения, а периферию – сильно гидратированные полярные головки. Такие сферические структуры известны как мицеллы, а концентрация, при которой они образуются в растворах, называется критической концентрацией мицеллообразования. В интервале концентраций выше ККМ наблюдается также образование других ассоциатов несферической формы, таких как стержни и ламеллы.

Сравнительно недавно было обнаружено, что двублочные сополимеры в селективных растворителях (т.е. хороших растворителей для одного из блоков и осадителей для другого) проявляют тенденцию к ассоциации, аналогичной мицелло-

образованию ПАВ в воде. В мицеллах блок-сополимеров ядро формируется из нерастворимого блока, тогда как опушка состоит из экранирующего растворимого блока, экспонированного в раствор. Несколько научных коллективов интенсивно изучали поведение коллоидных растворов блок-сополимеров с использованием таких методов как эксклюзионная хроматография, статическое и динамическое светорассеяние, малоугловое рассеяние рентгеновых лучей и нейтронов, электронная микроскопия. Подробные сведения о мицеллах блок-сополимеров обобщены в обзорах Price [2] и Tuzar, Kratochvil [3, 4].

Особый интерес представляют растворы мицелл блок-сополимеров, для которых селективным растворителем является вода. Среди них видное место занимают Плюроники – блок-сополимеры полипропиленоксида (ППО) с ПЭО, коллоидные свойства которых стали предметом интенсивных теоретических и экспериментальных разработок [5–15]. В водных растворах блок более гидрофобного ППО формирует ядро, экранированное солюбилизованным блоком ПЭО. Мицеллы блок-сополимеров ПС с ПЭО в воде также изучали достаточно подробно [16]. Tuzar и сотр. использовали широкий спектр методов для исследования мицеллообразования блок-сополимеров ПС с полиметакриловой кислотой в водных и в смешанных растворителях с высоким содержанием воды [17–21]. Пристальный интерес к мицеллам блок-сополимеров в воде определяется их способностью солюбилизировать органические вещества, которые можно затем направленно

¹ Доклад на конференции “Наноструктуры и явления самосборки в полимерных системах” (Санкт-Петербург–Москва, 18–26 мая 1995 г.).

выделять в водное окружение. Так, методами статического и динамического светорассеяния, а также флуоресцентной спектроскопией была изучена солюбилизация малых органических молекул в ядро мицеллы блок-сополимера ПС с ПАК, протекающая в водных растворах при различных pH [19]. Растворимость мицелл блок-сополимеров такого типа в воде делает перспективным их применение в фармакологии, сельском хозяйстве, для решения экологических и других проблем.

Интересную, хотя и до некоторой степени более сложную разновидность водных мицелл блок-сополимеров составляют те из них, которые содержат в солюбилизированной опушке значительное число ионных составляющих. Мицеллы этого типа можно отнести к блочным полиэлектролитам, так как они наряду с коллоидными свойствами блок-сополимеров обладают свойствами полиэлектролитов, ведущих себя в водных растворах достаточно сложным образом. Ионные блок-сополимеры, которые при растворении в водных средах становятся блочными полиэлектролитами, могут содержать один или более видов ион-содержащих блоков, таких как поли-4-винилпиридиниевые галоидалкилы, соли ПАК или полиметакриловой кислоты, полистиролсульфонат. Значительное число ранних работ по исследованию таких систем принадлежит Selb и Gallot; их обзор ионных блок-сополимеров [22] суммирует полученные результаты.

Коллоидное поведение блочных полиэлектролитов в водных средах гораздо сложнее поведения мицелл незаряженных блок-сополимеров. Такое усложнение является следствием электростатических взаимодействий между группами, расположеннымными на опушке; эти взаимодействия влияют на степень агрегации при мицеллообразовании и могут приводить к чрезмерному вытягиванию цепей, составляющих опушку. Электростатические взаимодействия между мицеллами еще более усложняют такие системы, приводя к дополнительному упорядочению и ЖК-состоянию или гелеобразованию при достаточно высоких концентрациях. Теоретические разработки как блочных полиэлектролитов, так и иономерных коллоидов осуществляли несколько групп исследователей [23–26].

Электростатические взаимодействия в блочных полиэлектролитах зависят от ряда контролируемых факторов, которые представляют собой средства воздействия на поведение этих коллоидов. Одним из таких факторов является содержание ионных групп в солюбилизированном блоке; в системах, содержащих ПАК или полиметакриловую кислоту, значение pH раствора определяет степень нейтрализации водорастворимого блока. На электростатические взаимодействия можно

также воздействовать добавлением соли в мицеллярные растворы, приводящим к экранированию связывания ионных частиц. Очевидно, что блочные полиэлектролиты являются легко варьируемыми системами, хотя и достаточно сложными.

Прежде чем приступить к обсуждению полученных нами результатов по блочным полиэлектролитам, необходимо сделать замечание по поводу применимости термина "мицелла" к тому типу коллоидов, которые являются предметом исследования настоящей работы. Термин "мицелла блок-сополимера" обычно используют в литературе из-за феноменологического и структурного подобия между коллоидными структурами, образуемыми низкомолекулярными ПАВ и блок-сополимерами. Сферические ассоциаты ПАВ являются мицеллами в самом строгом смысле этого слова, так как в этих системах реализуется истинное динамическое равновесие между ассоциатами и единичными молекулами. В растворах блок-сополимеров в селективных растворителях скорость обмена между мицеллами и единичными цепями может быть существенно ниже по сравнению с аналогичным процессом с участием водных мицелл ПАВ. В отличие от ПАВ мицеллы блок-сополимеров могут проходить через хроматографическую колонку без значительной адсорбции единичных молекул [2]. Эти опыты показывают, что в растворах блок-сополимеров в селективных растворителях обмен между мицеллой и единичной цепью протекает за время, сравнимое или превышающее время прохождения через колонку.

Время пребывания единичных цепей в составе мицелл блок-сополимеров зависит от температуры и других факторов, таких как количество растворителя в ядре и температура стеклования блока, формирующего ядро [2]. В случае водного раствора блок-сополимера ПС с ПАК ПС-ядро практически не набухает и ведет себя как стекло при температуре ниже температуры стеклования (около 100°C). В этих условиях обмен между мицеллами и единичными цепями полностью "заморожен". А без динамического равновесного обмена с единичными цепями подобные "мицеллы" уже не являются истинными, и поэтому их правильней называть агрегатами блок-сополимеров, или "мицеллоподобными агрегатами".

В некоторых случаях мицеллы блок-сополимеров в водных средах готовят путем растворения единичных цепей в хорошем растворителе для обоих блоков с последующим ухудшением растворителя, достигаемым медленным добавлением воды. Примером может служить мицеллообразование упомянутого выше блок-сополимера ПС с ПАК, которое осуществляют добавлением воды в раствор единичных цепей в ДМФА [27]. В точке мицеллообразования ядро значительно набухает под действием неводного сорастворите-

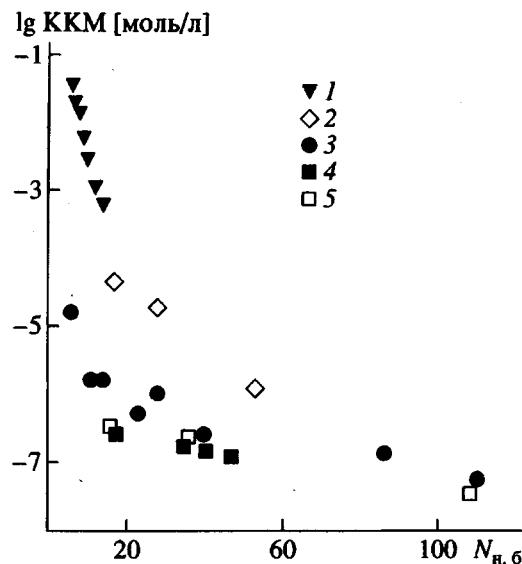


Рис. 1. Изменение ККМ для различных мицеллярных систем в воде в зависимости от числа звеньев в нерастворимом блоке $N_{н.б.}$. 1 – алкилбензолсульфонаты натрия [32], 2 – ПЭО–полибутиленоксид–ПЭО [31], 3 – ПС–ПАКН [28], 4 – ПС–ПЭО [30], 5 – ПЭО–ПС–ПЭО [30].

ля, поэтому мицеллы формируются в условиях динамического равновесия. Дальнейшее добавление воды приводит к вытеснению остающегося сорастворителя из ядра, скорость обмена значительно понижается и в конце концов мицелла полностью “замерзает” или “умирает”. Фактически термины “замороженная” мицелла или “мертвая” мицелла могут быть приняты для описания неравновесных агрегатов, которые были образованы в условиях динамического равновесия.

Следует отметить, что условия для динамического обмена между мицеллами и единичными цепями становятся существенно другими при весьма низких концентрациях (т.е. в области ККМ). Это следует из того, что мицеллы блок-сополимера ПС с поликарилатом натрия (**ПАКН**) в чистой воде, которые являются “мертвыми” при нормальных концентрациях, диссоциируют на единичные цепи при разбавлении до концентраций ниже ККМ [28]. Наличие ККМ у блочных полиэлектролитов указывает на существование динамического равновесия мицелла – единичная цепь при предельно низких разбавлениях и делает справедливым использованием термина “мицелла” по отношению к этим коллоидным системам.

Настоящая работа представляет собой обзор последних достижений в изучении блочных полиэлектролитов в водных средах, в котором упор сделан на исследования авторов этой статьи. Предметом обсуждения являются две основные категории блочных полиэлектролитов, которые образуют в водных средах соответственно звездо-

образные и ежикоподобные мицеллы. Звездообразные мицеллы, формирующиеся из блочных полиэлектролитов с относительно короткими гидрофобными блоками, состоят из маленьких ядер и длинной вытянутой опушки. С другой стороны, ежикоподобные мицеллы представляют собой структуры, образующиеся в воде из сополимеров с относительно короткими гидрофильными блоками и состоящие из больших ядер, окруженных короткими, торчащими наружу “волосами”. Отличаясь только относительным составом, сферические звезды и сферические ежики являются аналогичными структурами; однако, как мы увидим в дальнейшем, при последовательном уменьшении длины гидрофильного блока можно наблюдать широкий спектр структур различной морфологии, включая стержни, ламели, везикулы и большие шары, содержащие ионные агрегаты.

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ МИЦЕЛЛЫ БЛОЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Недавно был выполнен значительный объем работ по исследованию характеристик звездообразных мицелл, образующихся в воде и водно-солевых растворах блочных полиэлектролитов на основе ПС и ПАКН (ПС–ПАКН). Эти результаты представлены в настоящем разделе в виде трех частей. В первой рассмотрена ККМ этих систем как функция нескольких параметров, в том числе длины блоков ПС и ПАКН и концентрации добавленной соли. Во второй части основное внимание уделено результатам определения таких характеристик этих мицеллярных систем как степень агрегации, радиус инерции и второй виральный коэффициент методом статического светорассеяния. Третья часть посвящена проблемам фазового разделения этих мицелл при предельно низких концентрациях.

Критические концентрации мицеллообразования

ККМ в водных растворах ПС–ПАКН изучали методом флуоресцентной спектроскопии при облучении в непрерывном режиме [28, 29]. Ранее этот метод применяли для определения ККМ неионных блок-сополимеров в селективных растворителях [30]. Суть метода заключается в получении спектров эмиссии и возбуждения пирена в водных растворах ПС–ПАКН с различной концентрацией полимера. Так как молекула пирена гидрофобна, она предпочтительно располагается в ПС-ядре мицеллы блочного полиэлектролита при концентрациях полиэлектролита, превышающих ККМ. При концентрациях ниже ККМ изменения в спектрах эмиссии и возбуждения указывают на изменения в окружении молекул пиренового зонда. Несколько методик, основанных на

спектральных изменениях флуоресценции пирена, использовали для оценки значений ККМ [28].

Были исследованы величины ККМ блочных полиэлектролитов в воде как функция длины блоков ПС и ПАКН [28]. В этой работе был изучен целый ряд образцов с длиной блоков ПС и ПАКН соответственно от 6 до 110 и от 300 до 2400 мономерных звеньев. Для определения влияния длины блока ПС данные по определению ККМ были интерполированы на блок постоянной длины в 1000 мономерных звеньев. Полученные значения приведены на рис. 1 как функция длины блока ПС. При изменении длины блока ПС от 6 до 110 значения ККМ падают в 320 раз, а именно от 1.6×10^{-5} до 5.0×10^{-8} моль/л. С другой стороны, при изменении длины блока ПАКН от 300 до 1400 значения ККМ уменьшаются менее чем в 2 раза. Из этих данных следует, что длина растворимого блока оказывает существенно более слабое влияние на ККМ, чем длина нерастворимого блока.

На рис. 1 также представлена зависимость значений ККМ от длины нерастворимого блока для мицелл нескольких блок-сополимеров в воде, таких как ПС-ПЭО [30], ПЭО-ПС-ПЭО [30] и ПЭО-полибутиленоксид ПЭО [31]. Значения ККМ для мицелл блок-сополимеров располагаются главным образом в интервале 1×10^{-4} – 1×10^{-8} моль/л. Эти величины гораздо ниже ККМ водных растворов ПАВ, таких как натриевые соли алкилбензолсульфонатов, которые меняются соответственно от 4×10^{-2} до 7×10^{-4} моль/л для алкильных радикалов длиной от 6 до 14 [32]. Из сравнения приведенных на рис. 1 значений ККМ для мицелл, содержащих нерастворимый полистирольный блок, можно выявить влияние природы растворимого блока. Так, например, при постоянной длине блока ПС у полимера ПС-ПАКН оказывается более высокое ККМ, чем у полимеров ПС-ПЭО и ПЭО-ПС-ПЭО.

В последующих работах было продолжено исследование влияния длины растворимого блока на ККМ [29]. Особенно интенсивно изучали две серии образцов с длиной блока ПС от 11 до 23 мономерных звеньев и длиной блока ПАКН соответственно от 15 до ~1000 и от 29 до 1400 мономерных звеньев. На рис. 2 приведены зависимости логарифма ККМ для серий ПС (11) и ПС(23) как функции длины ионного блока ($N_{\text{ПАКН}}$). Было установлено, что для обеих серий зависимость $\lg KKM$ от $N_{\text{ПАКН}}$ является параболической, величины ККМ вначале, при малой длине блока ПАКН, растут до некоторого максимального значения, а с дальнейшим увеличением длины блока ПАКН начинают уменьшаться.

Параболическую форму зависимости $\lg KKM$ от $N_{\text{ПАКН}}$ можно объяснить, принимая во внимание факторы, которые воздействуют на раствор-

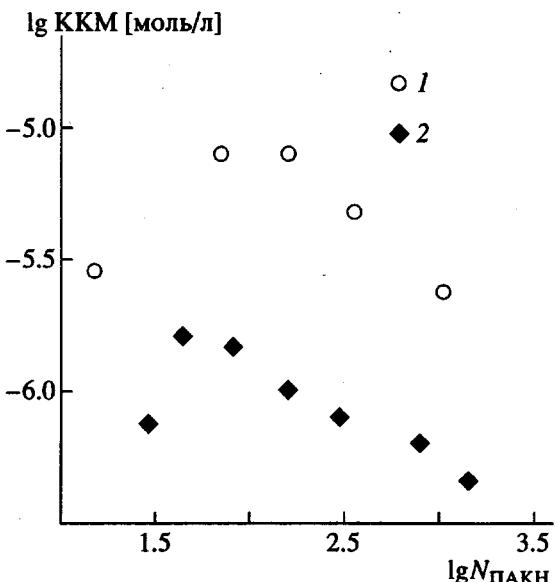


Рис. 2. Зависимость ККМ для ПС-ПАКН как функции длины блока ПАКН для двух серий ПС с длиной блока 11 (1) и 23 звена (2).

римость блочных полиэлектролитов [29]. На рис. 2 можно выделить две области, соответствующие коротким ионным блокам и длинным ионным блокам. Рассматривая вначале короткий ионный блок, будем полагать, что для поддержания блока ПС в растворимом состоянии требуется определенная длина блока ПАКН. Для коротких блоков ПАКН увеличение длины ПАКН должно приводить к увеличению общей растворимости единичных цепей, а следовательно, и к росту значений ККМ. В области длинных ионных блоков, как было показано ранее [28], увеличение длины ПАКН ведет к уменьшению ККМ. Такую закономерность можно понять, если учесть, что увеличение длины блока ПАКН приводит к значительному росту ионной силы раствора. А так как известно, что с повышением ионной силы растворимость полиэлектролитов ухудшается, следует ожидать, что и значения ККМ будут понижаться с ростом длины ионного блока. Отметим, что максимум соответствует точке, при которой силы, превалирующие в областях коротких и длинных ионных блоков, сбалансированы.

Было показано [29], что длина блока ПС влияет на зависимость ККМ от длины блока ПАКН. Все изученные сополимеры были представителями семейства длинных ионных блоков с более высоким значением отношения длин блоков ПС к ПАКН, чем у серий ПС (11) и ПС (23); поэтому значения ККМ уменьшались с ростом $N_{\text{ПАКН}}$. Однако темп этого уменьшения, если судить по наклону зависимости $d(\lg KKM)/d(N_{\text{ПАКН}})$ понижается с ростом длины блока ПС. Для больших по длине блоков ПС, например, ПС(100), указанная

зависимость стремится к нулю. Этот результат показывает, что в случае коротких блоков ПС на значения ККМ влияет длина растворимых блоков ПАКН, тогда как для длинных блоков ПС мицеллообразование (а значит, и ККМ) определяется свойствами блока, формирующего ядро. Подобные результаты были получены недавно для систем других блок-сополимеров [22, 33].

Было изучено также влияние добавок низкомолекулярных солей (NaCl) на ККМ [29]. Показано, что для большинства образцов ПС–ПАКН зависимость $\lg \text{KKM}$ от $c_s^{0.5}$ (c_s – концентрация соли) линейно уменьшается в изученном интервале $c_s = 0.10\text{--}2.5$ моль/л. Зависимость наклона этой прямой ($\lg \text{KKM}$ от $c_s^{0.5}$) как функции $\lg N_{\text{ПАКН}}$ имеет S-образный вид для серий ПС с 6, 11 и 23 звеньями. Например, для серии ПС(11) этот наклон незначительно растет от 0.21 до 0.25 при изменении от 15 до 160 числа звеньев ПАКН в блоке, затем от 0.25 до 0.39 при изменении от 160 до 300 звеньев ПАКН (резкий переход) и от 0.39 до 0.47 при изменении от 300 до 1000 числа звеньев ПАКН в блоке. Такое поведение можно объяснить, рассматривая конформационные изменения блоков, составляющих опушку. Для очень коротких блоков ПАКН ионная сила вблизи ядра весьма значительна, цепи расположены в тесной близости друг от друга, и, следовательно, должны находиться в чрезмерно вытянутой конформации, в состоянии твердого стержня. Поэтому ККМ для таких блок-сополимеров не должна сильно меняться при добавлении соли. Увеличение длины блока ПАКН при постоянной длине блока ПС означает приобретение ионными цепями более высокой гибкости, т.е. они становятся более чувствительными к добавлению соли. При очень высоких концентрациях соли влияние добавляемого низкомолекулярного электролита перестает наблюдаться, так как цепь уже становится весьма гибкой и никаких конформационных изменений опушка не происходит. Эти результаты качественно согласуются с моделью, предложенной Ronis [24, 26].

Влияние полидисперсности полимерных цепей на ККМ было изучено с использованием недавно предложенной модели мицеллообразования [34]. Эта модель предполагает, что движущей силой ассоциации блок-сополимеров являются ван-дер-ваальсовы взаимодействия между сколапированными нерастворимыми блоками длины N . Энергию взаимодействия оценивали по уравнению Hamaker. Для случая монодисперсных блок-сополимеров величина ККМ входила в уравнение $\lg \text{KKM} = aN^{1/3} + b$, где a и b – константы. Влияние полидисперсности на ККМ можно оценить, исходя из значения константы a . Для образцов, которые мало зависят от N , или для образцов с узким

ММР, зависимость ККМ от полидисперсности оказывалась незначительной. Однако для образцов, у которых проявляется заметная зависимость ККМ от длины нерастворимого блока, значения ККМ уменьшались с ростом полидисперсности нерастворимого блока. В соответствии с этой моделью были проанализированы мицеллы блочных полиэлектролитов ПС–ПАКН. Для них наблюдалось незначительное влияние полидисперсности, константа a была весьма малой (-0.68). Эта модель также позволяет рассчитать ММР фракций мицелл и единичных цепей как функции длины нерастворимого блока.

Числа агрегации и размеры мицелл

Мицеллы блочного полиэлектролита ПС–ПАКН исследовали в водно-солевых растворах (NaCl) методом статического светорассеяния [35]. Изучали влияние концентрации NaCl на агрегацию двух полимеров – ПС(6)–ПАКН(180) и ПС(23)–ПАКН(300), где числа в скобках означают число звеньев в блоках. Мицеллы блочных полиэлектролитов готовили в растворах с концентрациями NaCl от 0.025 до 2.5 моль/л. Обнаружено, что числа агрегации f растут с увеличением концентрации NaCl при небольших ее значениях; однако при достижении концентрации $\text{NaCl} 0.10$ моль/л она перестает изменяться. Этот результат свидетельствует о том, что исследованные образцы имеют структуру, которая не является полностью замороженной, так как числа агрегации продолжают меняться при изменении концентрации соли и после того, как мицеллы образуются. Следует отметить, что концентрации, которые были использованы при измерениях светорассеяния, были близки к ККМ, а именно, от двух- до шестикратного избытка по отношению к ККМ, а также то, что температуру стеклования для ядер из ПС(11) и ПС(23) можно принять ниже комнатной [36]. Оба фактора должны вносить свой вклад в незамороженное состояние мицелл. Однако можно ожидать, что для более длинных блоков ПС мицеллы будут полностью замороженными и будут содержать ядра из застеклованного ПС.

Широкий ряд блок-сополимеров ПС–ПАКН исследовали в растворах 2.5 M NaCl . Было изучено влияние длии блоков ПС и ПАКН в интервале изменения их длин соответственно от 6 до 71 и от 44 до 780 звеньев. Найдено, что при изменении длины блока ПС от 10 до 50 звеньев величина f возрастает от 54 до 270. Показано, что влияние длины нерастворимого блока меняется в зависимости от длины блока ПС. Так, для серии, содержащей короткий блок ПС в 6 звеньев, число агрегации уменьшалось с увеличением длины ПАКН. Однако для более длинных блоков ПС (от 11 до 23 звеньев), значение f переставало зависеть от

длины блока ПАКН. Как было показано в наших работах по изучению ККМ, эти результаты указывают на то, что для длинных цепей блока ПС мицеллообразование определяется блоком, формирующим ядро.

В работе [35] было проведено сравнение вычисленных значений радиуса ядра (R_{core}) этих образцов в 2.5 M NaCl с таковыми, измеренными в твердом состоянии малоугловым рассеянием рентгеновых лучей. Радиусы ядер в твердом состоянии были определены независимо для мицелл трех блочных сополимеров ПС с полиметакриловой кислотой и одного блочного сополимера ПС с поли-N-метил-4-винилпиридиний иодидом, в которых ПС формировал ядро [37]. Зная числа агрегации, определенные методом динамического светорассеяния, и в предположении компактного сферического ядра были рассчитаны радиусы ядер

$$V_{core} = (4/3)\pi R_{core}^3 = f N_6 M / (\rho N_A), \quad (1)$$

где N_6 , M и ρ – соответственно число повторяющихся звеньев, молекулярная масса повторяющегося звена и плотность (1.05 г/мл [38]) блока ПС. Значения R_{core} , найденные из данных по статическому рассеянию света в растворах и аналогичные величины, определенные малоугловым рассеянием рентгеновых лучей образцов в твердом состоянии, приведены на рис. 3 в координатах, соответствующих скейлинговым отношениям для модели звезды [39, 40]. Было обнаружено, что в большинстве случаев радиусы мицелл, определенные в растворе, совпадают с радиусами, измеренными в твердом состоянии. Из этих данных следует, что предположение о компактности ядра является, по-видимому, справедливым, и что ядра мицелл блочных полиэлектролитов не содержат растворителя. Так как на данные статического светорассеяния влияют большие структуры, находящиеся в растворе, из результатов проведенного сравнения с данными малоуглового рассеяния рентгеновых лучей следует, что в этих растворах присутствуют только индивидуальные мицеллы, без каких-либо супермицеллярных агрегатов.

В литературе появилось множество работ с теоретическим описанием структур полимерных мицелл скейлинговыми соотношениями. В принципе их можно разделить на две категории – модели звезды [39, 40] и модели средней плотности (“mean density”) [41–46]. Модели звезды описывают мицеллы, которые состоят из маленького ядра и относительно большой опушки. В этом случае плотность опушки мицеллы уменьшается с ростом расстояния от ядра мицеллы. С другой стороны, модели средней плотности описывают мицеллы, которые состоят из большого ядра и относительно тонкого слоя опушки и имеют, как

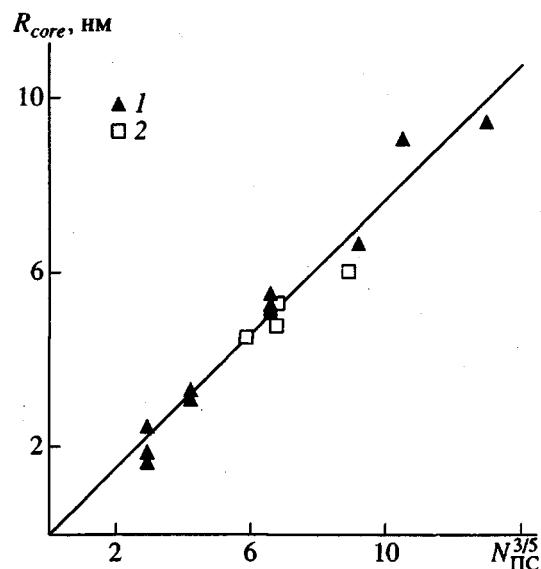


Рис. 3. Радиус ядра для ПС-ПАКН в воде (1) и в твердом состоянии (2) как функция $N^{3/5}$. Прямая представляет собой линейную регрессию экспериментальных точек.

полагают, равномерную плотность. Так как уже получено множество данных по поведению широкого круга блочных полиэлектролитов в водных растворах, представляет интерес сравнить эти результаты с предсказаниями различных моделей. Хорошее согласие с теорией было получено при исследовании зависимостей f , R_{core} и R_g от длины растворимого и нерастворимого блоков, особенно для моделей звезды, предложенных Жулиной и Бирштейн [39] и Гальпериным [40]. Хотя эти авторы не описывали мицеллы типа звезд, которые были объектом данного исследования, интересно, что модели среднего поля (“mean field”), разработанные de Gennes [41], Leibler [43], Whitmore и Noolandi [44] и Nagarajan и Ganesh [46] также достаточно хорошо соответствуют нашим экспериментальным данным.

Фазовое разделение при предельном разбавлении

Предельно разбавленные растворы блочных полиэлектролитов ПС-ПАКН изучали методом статического светорассеяния. В исследованной серии блок-сополимеров был постоянный блок ПС длиной в 23 звена и варьируемый блок ПАКН в 44, 81, 160, 300, 780 и 1400 звеньев. При разбавлении этих коллоидных растворов 2.0 M раствором NaCl или раствором NaCl более высокой концентрации наблюдали появление опалесценции. Концентрации полимера c_{kp} , при которой регистрировали мутность, оказывались выше значений ККМ, предварительно измеренных флуоресцентной спектроскопией [29]. Например, значение c_{kp} для ПС(23) – ПАКН(300) в 2.5 M NaCl составляло

1.7×10^{-5} г/мл, что почти вдвое выше значения ККМ (9.7×10^{-6} г/мл). Наблюданное помутнение было отнесено к фазовому разделению мицеллярной фазы. Полагают, что фазовое разделение происходит вследствие пониженной гидратации полиона, уменьшенного электростатического отталкивания между мицеллами и роста связывания, причем все это происходит в сильно разбавленных растворах.

Было исследовано влияние различных параметров (содержания соли, температуры и длины ионного блока) на такое фазовое разделение. Обнаружено, что величины c_{kp} возрастают с увеличением содержания соли. Эта тенденция имеет прямо противоположную направленность той, которая наблюдалась для обсужденной выше зависимости ККМ от содержания соли [29]. Было показано, что значения c_{kp} не зависят от температуры в интервале 28–70°C для ПС(23)–ПАКН(300) в 2.5 M NaCl, а также не зависят от молекулярной массы блок-сополимера.

МИЦЕЛЛЫ ЕЖИКОПОДОБНЫХ БЛОЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Приготовление ежикоподобных мицелл

Ежикоподобные мицеллы, как и описанные выше звездообразные, представляют собой агрегаты сильно асимметричных блочных сополимеров, которые образуются в водных растворах при концентрациях выше ККМ таких блок-сополимеров. В случае ежикоподобных мицелл формирующие ядро гидрофобные блоки довольно длинные по сравнению с короткими гидрофильными блоками, входящими в состав опушки. Приготовление стабильных водных растворов этих мицелл прямым растворением таких блок-сополимеров в воде невозможно из-за большого веса фракции нерастворимых блоков. Поэтому ежикоподобные мицеллы ПС–ПАК готовят сначала растворением двублочных сополимеров в ДМФА, который является растворителем как для ПС, так и для ПАК. Затем к раствору полимера в ДМФА медленно добавляют воду так, что качество смешанного растворителя для блока ПС постепенно ухудшается [47]. Агрегация блоков ПС при достижении определенного содержания воды приводит к мицеллообразованию, что фиксируется по помутнению раствора. Воду продолжают добавлять до полного завершения мицеллообразования. Полученные таким образом коллоидные растворы дialisируют против дистиллированной воды в течение нескольких дней, удаляя ДМФА из смешанного растворителя.

При критическом содержании воды, когда мицеллы впервые появляются в смешанном растворителе ДМФА–вода, реализуется истинное равновесие между мицеллами и единичными цепями со-

полимера. В условиях, при которых единичные цепи начинают ассоциировать, ядра мицелл находятся в набухшем в ДМФА состоянии, и обусловленная этим подвижность внутри ПС-ядра обеспечивает динамический обмен между мицеллами и единичными цепями. Однако с ростом содержания воды ДМФА последовательно удаляется из ядер. В водных растворах, не содержащих ДМФА, ядра мицелл так сильно “заморожены”, что динамическое равновесие между мицеллами и единичными цепями становится невозможным.

Сферические ежикоподобные мицеллы ПС–ПАК

В большинстве композиций, изученных в настоящей работе, блок-сополимеры ПС–ПАК образовывали в воде сферические мицеллы. На рис. 4а приведены типичные микрофотографии мицелл, образованных сополимером ПС(500)–ПАК(58). В сополимере невелика фракция блоков, формирующих опушку, и цепи в опушке сколлапсированы из-за испарения растворителя, происходящего при приготовлении образцов для микроскопии. Вследствие этого наблюдаемые размеры частиц можно с хорошим приближением считать размерами ядра. Из распределения ядер мицелл по размерам, которые имеют относительно низкую полидисперсность, можно легко получить среднечисленный радиус ядра R_{core} , который зависит от состава сополимера и соответствует эмпирической формуле

$$R_{core} \propto N_{\text{ПС}}^{0.4} N_{\text{ПАК}}^{-0.15}, \quad (2)$$

где $N_{\text{ПС}}$ и $N_{\text{ПАК}}$ – степени полимеризации блоков ПС и ПАК в сополимерах [27]. Четко определенный размер ядра позволяет рассчитать площадь поверхности, приходящуюся на цепь опушки на поверхности раздела ядро/оболочка A_c и степень вытянутости цепи ПС S_c в ядрах в предположении, что ядра мицелл компактны и что плотность ПС в ядре гомогенна. Показано, что площадь поверхности, приходящаяся на одну цепь в опушке и степень вытянутости цепи ПС зависят от длины обоих блоков сополимеров [27]. Исходя из скейлинговых отношений уравнения (2), можно получить следующие соотношения:

$$A_c \propto N_{\text{ПС}}^{0.6} N_{\text{ПАК}}^{0.15} \quad (3)$$

$$S_c \propto N_{\text{ПС}}^{-0.1} N_{\text{ПАК}}^{-0.15} \quad (4)$$

Степень вытянутости определяли как отношение радиуса ядра мицеллы в водном растворе к расстоянию между концами цепи ПС в невозмущенном (статистический клубок) состоянии. Напомним предположение о том, что в точке мицеллообразования ядро находится в набухшем в ДМФА состоянии. Это значит, что степень вытя-

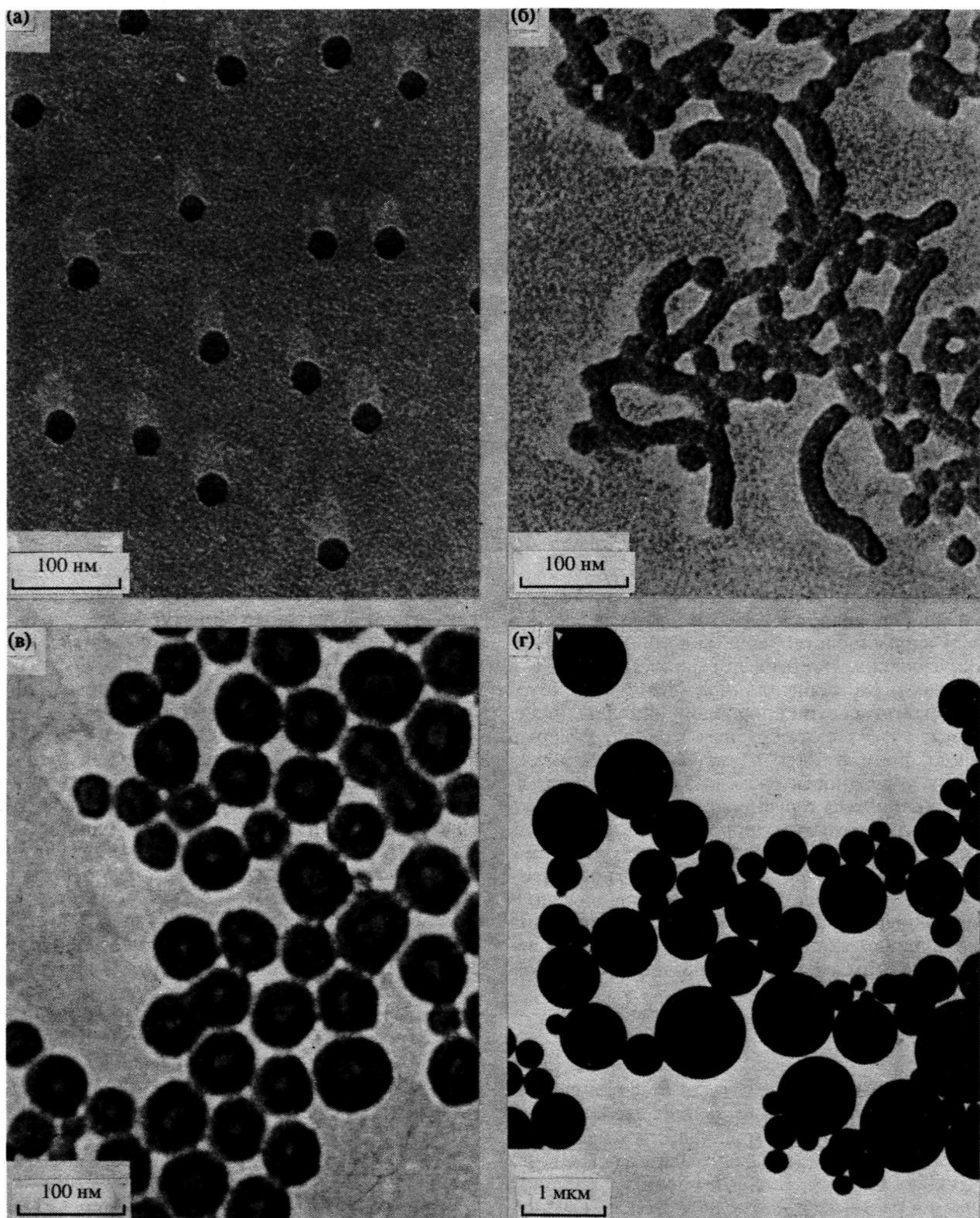


Рис. 4. Четыре морфологические типа структур ежикоподобных агрегатов для блок-сополимеров (ПС(500)-ПАК(58) (а), ПС(180)-ПАК(15) (б), ПС(410)-ПАК(16) (в) и ПС(200)-ПАК(4) (г)).

нутости цепей ПС при мицеллообразовании выше, чем соответствующие значения, вычисленные из радиусов компактных ядер в водных растворах.

Сравнение звездообразных и ежикоподобных мицелл показывает, что последние структуры отличаются низкой плотностью цепей опушкой на поверхности ядра, т.е. большой площадью по-

верхности, приходящейся на цепь опушки и малой степенью вытянутости цепей ПС в ядрах. К тому же у ежикоподобных мицелл наблюдается более слабая зависимость радиуса ядра от длины нерасстворимого блока, чем предсказывается теорией. Эти особенности обусловлены, по-видимому, наложением вкладов различных взаимодействий в свободную энергию мицеллообразования, которое определяется условиями формирования мицелл, а не условиями результирующих водных растворов. Одним из факторов, влияющих на свободную энергию является параметр взаимодействия полимера с растворителем κ . Как правило теоретические предсказания для радиуса ядра делаются в предположении постоянной величины параметра κ . Однако в изучаемой системе мицеллы формируются при значениях κ , которые уменьшаются с ростом длины блока, формирующего ядро. Так как равновесный радиус ядра должен также уменьшаться с понижением κ , радиус ядра в точке мицеллообразования должен возрастать медленнее с увеличением длины блока, формирующего ядро, чем это происходило бы при фиксированном значении κ .

Другим фактором, влияющим на характеристики мицелл, является поверхностное напряжение между ядром и растворителем в процессе мицеллообразования. Энергия поверхности раздела в смешанном растворителе (вода–ДМФА), в котором образуются ежикоподобные мицеллы, ниже, чем в случае звездообразных мицелл, которые обычно формируются в чистой воде. Высокая энергия поверхности раздела заставляет мицеллы увеличиваться в размерах, чтобы уменьшить площадь поверхности, приходящуюся на цепь опушки. Как предсказывает de Gennes, у систем с относительно низкой энергией поверхности раздела, таких как ежикоподобные мицеллы, должен наблюдаться более слабый рост радиуса ядра с увеличением длины блока, формирующего ядро, чем это имеет место у звездообразных мицелл.

Размеры опушки

Гидродинамические радиусы R_h ежикоподобных мицелл определяли из данных динамического светорассеяния с экстраполяцией к бесконечному разбавлению. Зная радиус ядра и гидродинамический радиус, можно оценить толщину опушки в растворе и вычислить степень вытянутости цепей опушки [27]. Показано, что цепи полиакриловой кислоты сильно вытянуты (60–97% контурной длины блока ПС) при pH 7 и низкой ионной силе. Высокую степень вытянутости объясняли заряженностью цепей полиакриловой кислоты при pH 7. Был также приготовлен образец мицелл путем диализа против деионизованной воды. Полученный раствор имел значение pH

порядка 4.5, при котором степень ионизации цепей полимера была весьма невелика; в гомополимере она при тех же pH стремится к нулю. При таком pH вытянутость цепей опушки составляла лишь 25%. Также было обнаружено, что в присутствии инертного электролита (такого как NaCl) ионизованные цепи опушки более вытянуты, чем цепи опушки мицелл при pH 4.5, но менее вытянуты, чем те же цепи в мицеллах при pH 7.

Множественная морфология ежикоподобных агрегатов

Показано [48], что с уменьшением отношения длин блоков ПАК и ПС морфология агрегатов изменяется. На рис. 4б представлены цилиндрические мицеллы, образованные блок-сополимером ПС(180)–ПАК(15). Большинство мицелл имеет изогнутую форму, а не форму прямого цилиндра. Видно также, что цилиндрические мицеллы имеют узкое распределение по размеру диаметра (в среднем 23 нм), но обладают различной длиной. Везикулы (рис. 4в) формируются из сополимеров, у которых еще меньше содержание ПАК, например ПС(410)–ПАК(16). Можно полагать, что везикулярные структуры сочетают в себе ширину агрегатов и длину оттененных районов; это свидетельствует о том, что агрегаты имеют сферическую форму. Хотя размеры везикул весьма полидисперсы, толщина ПС-оболочки постоянна (22 ± 1.2 нм). Следует отметить, что иногда на образцах с везикулярными структурами встречаются ламеллярные мицеллы, которые относятся к другому типу двуслойных агрегатов. Наконец, когда длина блока ПАК слишком мала, например в случае ПС(200)–ПАК(4), результирующий раствор очень мутный. Как видно на рис. 4г, размер структур при этом весьма полидисперсен, а диаметр превышает 1 мкм. Внутреннюю структуру таких агрегатов исследовали, включая их в эпоксидную смолу, микротомируя и проправливая водным раствором CsOH для увеличения контраста между областями ПАК и ПС. Обнаружено, что агрегаты состоят из большого числа обращенных мицелл, в которых блоки ПС образуют опушку, а блоки ПАК формируют полярное ядро мицеллы. Однако поверхность этих агрегатов должна быть гидрофильной из-за присутствия цепей ПАК. Мы предлагаем называть мицеллы такой морфологии "комплексными мицеллами".

Таким образом, с ростом содержания ПС в сополимере морфология агрегатов меняется от сфер к цилиндрам, везикулам или ламелям и, наконец, к комплексным мицеллам. Поэтому представляет интерес исследовать влияние добавки гомополимера ПС на морфологию [49]. Чтобы ввести ПС в ядро сферической мицеллы, были приготовлены растворы двублочного сополимера ПС–ПАК и ПС в ДМФА с известными массо-

выми соотношениями сополимер/гомополимер. Затем в растворы добавляли деионизованную воду. Как и ранее, вблизи критического содержания воды начиналось мицеллообразование блок-сополимера; однако, в этом случае гомополистирол солюбилизовался в ядро мицеллы. Следует отметить, что добавляемый гомополистирол должен иметь достаточно невысокую молекулярную массу, чтобы критическое содержание воды для него было выше, чем для блок-сополимера. В противном случае цепи гомополистирола при увеличении содержания воды будут терять растворимость и не будут включаться в состав ядер. Солюбилизация добавляемого гомополистирола в ядро мицеллы подтверждается образованием чистого мицеллярного раствора, узким распределением мицелл по размерам и полным отсутствием осадка, образующегося в случае гомополистирола.

Для сферических мицеллообразующих блок-сополимеров добавление гомополистирола приводит только к увеличению размера ядра, но не к морфологическим изменениям. В случае же блок-сополимера ПС-ПАК, который образует несферические агрегаты, добавление гомополистирола может менять морфологию от несферической (цилиндры или бислои) к сферической. Получаемые при этом сферические мицеллы имеют низкую полидисперсность, а средний радиус их ядер согласуется с величинами, рассчитанными из скейлинговых соотношений для сфер (уравнение (2)).

Обсуждение термодинамики морфологических переходов

Термодинамика агрегации определяется некоторыми факторами, такими как вытянутость цепей в ядре и в опушке, взаимодействия сегмент–растворитель и поверхностное напряжение между ядром и растворителем [4]. При образовании ежикоподобных мицелл вклады в термодинамику, обусловленные ядром мицеллы, являются, по-видимому, наиболее важными, так как цепи в опушке весьма короткие и энергия на границе раздела в точке мицеллообразования низка.

При мицеллообразовании термодинамически предпочтительна более высокая степень агрегации; ее рост приводит к снижению энергии на границе раздела. Однако степень агрегации сферических мицелл ограничена энергией деформации (вытягивания) блоков, образующих ядро, при увеличении радиуса. Из приведенного выше скейлингового отношения (уравнение (1)) следует, что радиус сферического ядра возрастает с уменьшением длины блока, формирующего опушку, если длина блока ПС остается постоянной: это предполагает соответствующее увеличение степени вытянутости блока ПС. Так как вытягивание блока ПС приводит к уменьшению эн-

тропии системы, оно не может продолжаться бесконечно с уменьшением длины растворимого блока (ПАК). После достижения некоторой точки растущие сферические мицеллы претерпевают изменения в морфологии. В цилиндрических и бислойных агрегатах появляется дополнительная степень свободы для упакованных цепей ПС из-за отмены ограничений, накладываемых сферической формой, что позволяет большему числу цепей встраиваться в эти структуры без значительных изменений в вытянутости цепи. Так, блоки ПС в гидрофобных областях оказываются ближе к их невозмущенным размерам, чем те же блоки, находящиеся в ядрах сферических агрегатов. Из таких рассуждений следует, что переход от сферических к несферическим мицеллам определяется главным образом вытянутостью гидрофобного блока ПС внутри ядра мицеллы. Приведем в качестве примера результаты исследования серии сополимеров с блоком ПС в 200 стирольных звеньев. Показано, что максимальная вытянутость полистирольных цепей реализуется в сферических мицеллах, $S_c = 1.4$ для ПС(200) – ПАК(21); при переходе от сферической формы к стержнеобразной вытянутость уменьшается, $S_c = 1.25$ для ПС(200) – ПАК(15), продолжая понижаться при образовании везикул и ламелей, $S_c = 1.0$ для ПС(200) – ПАК(8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Звездообразные мицеллы, образуемые блочными полиэлектролитами ПС-ПАКН представляют собой интересный и устойчивый класс высокозаряженных коллоидных частиц. Характеристики мицелл в водных средах получены методами флуоресцентной спектроскопии и статическим светорассеянием. Для широкого круга образцов блок-сополимеров накоплена информация о ККМ, степени агрегации и радиусах инерции. Изучено влияние длины блоков ПС и ПАКН, а также концентрации добавленной соли на мицеллярные свойства. Исследовано также интересное явление фазового разделения, которое наступает в сильно разбавленных мицеллярных растворах при концентрации соли, превышающей 2.0 моль/л.

Показано, что ежикоподобные мицеллы, образуемые двублочными сополимерами ПС-ПАК обладают интересными свойствами. Для области, соответствующей сферическим мицеллам, было определено скейлинговое отношение (2) для эмпирического определения радиуса ядра. С уменьшением содержания ПАК в сополимере ПС-ПАК морфология ежикоподобных мицелл последовательно изменяется от сфер к цилиндрам, к везикулам и ламелям, и, наконец, к большим комплексным мицеллам. Хотя множественные морфологии были обнаружены в сополимерах в мас-

се, в пленках сополимер–гомополимер и в поверхностных агрегатах блок-сополимеров [50], можно полагать, что в настоящей работе множественные морфологии впервые наблюдали непосредственно в коллоидных растворах ежикоподобных сополимерных агрегатов. В литературе имеются сведения о свойствах звездообразных блок-сополимерных мицелл и о влиянии на них состава сополимера и природы растворителя. Характеристики ежикоподобных мицелл предоставляют уникальную возможность для глубокого изучения факторов, контролирующих архитектуру агрегатов коллоидных блочных полиэлектролитов в том композиционном режиме, где наблюдается их столь большое разнообразие.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за финансую поддержку со стороны Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lindman B., Wennerstrom H. // Topics in Current Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1980. V. 87. P. 1.
2. Price C. // Developments in Block Copolymers-1 / Ed. by Goodman I. Elsevier Appl. Sci. Pub. U.K.: 1982. P. 39.
3. Tuzar Z., Kratochvil P. // Adv. Coll. Interface Sci. 1976. V. 6. P. 201.
4. Tuzar Z., Kratochvil P. // Surface and Colloid Science. / Ed. by Matijevic E. New York: Plenum Press, 1993. P. 1.
5. Rassing J., Attwood D. // Int. J. Pharm. 1983. V. 13. P. 47.
6. Zhou Z., Chu B. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 3089.
7. Zhou Z., Chu B.J. // Colloid Interface Sci. 1988. V. 126. P. 171.
8. Wanka G., Hoffmann H., Ulbricht W. // Colloid Polym. Sci. 1990. V. 268. P. 101.
9. Brown W., Schillen K., Almgren M., Hvidt S., Bahadur P. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 1850.
10. Mortensen K., Brown W., Norden B. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 13. P. 2340.
11. Linse P., Malmsten M. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5434.
12. a – Malmsten M., Lindman B. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5440; b – Malmsten M., Lindman B. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5446.
13. Mortensen K., Pedersen J.S. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 805.
14. Linse P. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 4437.
15. Kabanov A.V., Nazarova I.R., Astafieva I.V., Batrakova E.V., Alakhov V.Y., Yaroslavov A.A., Kabanov V.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 2303.
16. Xu R., Winnik M.A., Riess G., Chu B., Croucher M.D. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 644.
17. Cao Y., Munk P., Ramireddy C., Tuzar Z., Webber S.E. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 6300.
18. Prochazka K., Kiserov D., Ramireddy C., Tuzar Z., Munk P., Webber S.E. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 454.
19. Kiserow D., Prochazka K., Ramireddy C., Tuzar Z., Munk P., Webber S.E. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 461.
20. Ramireddy C., Tuzar Z., Prochazka K., Webber S.E., Munk P. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 2541.
21. Qin A., Tian M., Ramireddy C., Webber S.E., Munk P. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 120.
22. Selb J., Gallot Y. // Developments in Block Copolymers / Ed. by Goodman I. London: Elsevier, 1985. V. 2. P. 27.
23. a – Ronis D. // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. P. 3769; b – Ronis D. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 2016.
24. Dan N., Tirrell M. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 4310.
25. Ronis D. // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. P. 5438.
26. Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 3601.
27. Zhang L., Barlow R.J., Eisenberg A. // Macromolecules (accepted).
28. Astafieva I., Zhong X.-F., Eisenberg A. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 7339.
29. Astafieva I., Khougaz K., Eisenberg A. Macromolecules (to be published).
30. Wilhelm M., Zhao C.L., Wang Y., Xu R., Winnik M.A., Mura J.L., Riess G., Croucher M.D. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 1033.
31. Nicolas C.V., Luo Y.-Z., Deng N.-J., Attwood D., Collett J.H., Price C., Booth C. // Polymer. 1993. V. 34. P. 138.
32. Myers D. Surfactants Science and Technology. N.Y.: VCH, 1988.
33. Xu R., Winnik M.A., Hallett F.R., Riess G., Croucher M.D. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 87.
34. Gao Z., Eisenberg A. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 7353.
35. Khougaz K., Astafieva I., Eisenberg A. Macromolecules (to be published).
36. Fox T.G., Flory P.J. // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. P. 581.
37. Nguyen D., Varshney S.K., Williams C.E., Eisenberg A. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 5086.
38. Brandrup J., Immergut E.H. // Polymer Handbook. New York: Wiley, 1989.
39. Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 511.
40. Halperin A. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2943.
41. de Gennes P.-G. Solid State Physics. New York: Acad. Press, 1977. Suppl. 14. P. 1.
42. Noolandi J., Hong M.H. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1443.
43. Leibler L., Orland H., Wheeler J.C. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 3550.
44. Whitmore M.D., Noolandi J. // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 657.
45. Munch M.R., Gast A.P. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1360.
46. Nagarajan R., Ganesh K. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 5843.

47. Gao Z., Varshney S.K., Wong S., Eisenberg A. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 7923.
48. Zhang L., Eisenberg A. // *Science* (in press).
49. Zhang L., Eisenberg A. Paper in preparation.
50. Zhu L., Eisenberg A., Lennox R.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V.113. P. 5583.

Block Polyelectrolytes in Aqueous Environments

Karine Khougaz, Matthew Moffitt, Lifeng Zhang, and Adi Eisenberg

*Department of Chemistry, McGill University
801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec Canada H3A 2K6*

Abstract—Star micelles formed from block polyelectrolytes of poly(styrene) and poly(acrylic acid) were studied. The micelles were characterized in aqueous media by fluorescence spectroscopy and by static light scattering. Information on the CMC, aggregation number and radius of gyration was obtained for a wide range of block copolymer samples. The effects of the block lengths and concentration of added salt on the micellar properties were investigated. The phase separation which occurs for very dilute micellar solutions, at salt concentrations above 2.0 M, was also explored. Crew-out micelles formed from the same diblock copolymers have been shown to exhibit a number of interesting phenomena. In the region of spherical micelles, a scaling relation for the core radius has been empirically determined ($R_{core} \propto N_{PS}^{0.4} N_{PAA}^{0.15}$). Multiple morphologies of crewcut copolymer aggregates have been observed for the first time directly in colloidal solutions. It was shown that the morphology of the crew-cut aggregates changes progressively from spheres to cylinders, to vesicles or lamellae, and eventually to large complex micelles, as the charge block content of the copolymers decreases.