

УДК 541(183+64):532.73

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ¹

© 1996 г. Л. В. Дубровина, Т. П. Брагина, Л. И. Макарова, Л. В. Филимонова,
С.-С. А. Павлова, А. А. Жданов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 10.07.95 г.

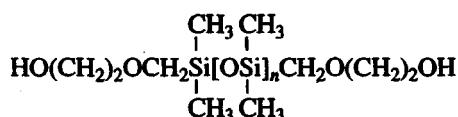
Изучен процесс ассоциации полиблочного сополимера – полисилоксанкарбонатурената – в бензоле (селективном растворителе для силоксанового компонента) методом рассеяния света, вискозиметрии и седиментации. В растворе в интервале концентраций 0.02–1.4 г/дл наблюдали явление аномального мицеллообразования: при возрастании концентрации ассоциаты проходят через область метастабильного микрофазового разделения с последующим формированием полимолекулярных мицелл.

В разбавленных растворах в селективном растворителе (термодинамически хорошем растворителе для одного блока и осадителе для другого) макромолекулы блок-сополимера ассоциируют, образуя мицеллы. Ядро этих мицелл состоит из нерастворимых блоков, а растворимые блоки образуют оболочку, препятствующую макрофазовому расслоению системы [1].

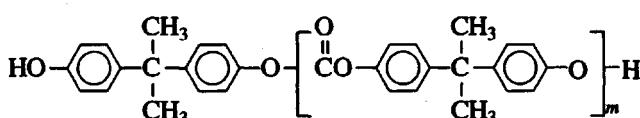
В настоящей работе представлены результаты изучения поведения разбавленных растворов полиблочного силоксанкарбонатуретанового сополимера в бензоле, который является хорошим растворителем для полисилоксанового блока и осадителем для поликарбоната.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полисилоксанкарбонатуренаты полиблочной структуры получали взаимодействием олигосилоксан- и олигокарбонатдиолов с 4,4-дифенилметандиизоцианатом (МДИ). В качестве исходных олигомеров использовали карбофункциональные кремнийорганические диолы строения



и олигокарбонатдиолы на основе дифенилпропана



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-8558а).

Реакцию проводили в две стадии, получая вначале макродиизоцианат взаимодействием олигосилоксандиола с двумя молями МДИ. На второй стадии полученный аддукт вводили в реакцию с олигокарбонатдиолом. Исследовали сополимер со степенью полимеризации блоков $n = 7, m = 8$.

Методы исследования – вискозиметрия, рассеяние света, дилатометрия, седиментационный анализ.

Характеристическую вязкость сополимера измеряли в капиллярном вискозиметре типа Уббелоде при четырех–пяти концентрациях в диапазоне 1.0–0.2 г/дл при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$.

Растворители

Предварительно было установлено, что к числу общих растворителей для исследуемого сополимера относится ТГФ и хлороформ, а селективным является бензол. Перед измерениями эти растворители предварительно высушивали по стандартным методикам, затем дважды перегоняли.

Метод рассеяния света

Интенсивность рассеяния света измеряли на фотогениодиффузометре "Fica" (Франция) при $\lambda = 546$ нм в вертикально поляризованном свете в интервале углов 30° – 150° при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Калибровку прибора осуществляли по бензолу. Диапазон концентраций $c = 3.2$ – 0.02 г/дл. Разбавление раствора проводили непосредственно в измерительной кювете.

Инкременты показателя преломления измеряли с помощью рефрактометра типа Пульфриха с

Таблица 1. Инкременты показателей преломления dn/dc гомополимеров в различных растворителях

Образец	Величина dn/dc		
	ТГФ	хлороформ	бензол
Поликарбонатуретан	0.188	0.164	-
Олигосилоксануретан	0.058	0.027	-0.018

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики сополимера в разных растворителях

Растворитель	$[\eta]$, дл/г	\bar{M}_w	dn/dc	$A_2 \times 10^4$, см ³ /г
ТГФ	0.465	4.0×10^4	0.162	22.0
Хлороформ	0.400	4.6×10^4	0.128	3.0
Бензол	0.265	$2 \times 10^{6*}$	0.075	-

* M_w полимолекулярных мицелл.

Таблица 3. Коэффициенты диффузии и седиментации для различных концентраций сополимера в бензole

Концентрация, г/дл	$D_c \times 10^7$, см ² /с	$S_c \times 10^{13}$, с ⁻¹	\bar{V} , см ³ /г
0.3	5.84	3.2	-
0.5	4.84	2.7 (1)	0.8390
-	-	22.9 (2)	
2.5	1.79	2.8	0.8262

дифференциальной кюветой. Температура $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$.

Седиментационный анализ

Коэффициенты седиментации и диффузии определяли на ультрацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия) с использованием оптики Филпота-Свенсона при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Растворитель бензол. Коэффициенты диффузии D_c измеряли в границеобразующей ячейке путем наслойения растворителя на раствор. Скорость вращения ротора 4000 об/мин. Поскольку градиентные кривые по форме достаточно близки к гауссовым кривым, для оценки D_c использовали метод расчета по отношению площади под кривой Q к максимальной ординате H в момент времени t :

$$D_c = \frac{(Q/H)^2}{4\pi t}$$

Коэффициент седиментации S_c определяли из опытов по скоростной седиментации при скорости вращения ротора 50000 об/мин

$$S_c = \frac{dr/dt}{rw^2},$$

где r – расстояние от оси вращения ротора до максимума градиентной кривой, см; t – время, с; w – угловая скорость вращения ротора, радиан.

Удельный парциальный объем измеряли пикнотрически при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$.

Результаты приведены в табл. 1–3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании свойств растворов блок- и граffт-сополимеров авторы работ [2–5] обратили внимание на необычное явление – формирование в селективном растворителе частиц значительно большего размера, чем размеры мицелл. Указанием на появление в растворе крупных частиц послужило также резкое увеличение параметра z – асимметрии рассеяния ($z = I_{45}/I_{135}$ – отношение интенсивностей рассеяния света под углами 45° и 135°). Это явление получило название аномального мицеллообразования. В работах [2–6] наблюдали значительное увеличение интенсивности и асимметрии рассеяния при изменении термодинамических параметров системы – при повышении температуры измерений или при увеличении содержания осадителя в смешанном растворителе. Это явление объясняли следующим образом.

В начальный период при растворении сополимера в селективном растворителе происходит формирование мономолекулярных мицелл, не растворимые блоки которых образуют затем ядро больших частиц. Поскольку эти образования нестабильны, при ухудшении термодинамического качества растворителя они трансформируются в плотные сферические частицы – мицеллы. Так, при изучении ассоциации дублонного сополимера полистирол–полиизопрен [4–9] был сделан вывод, что в области большой асимметрии рассеяния частицы имеют широкое распределение. Подтверждение присутствия в растворе частиц с широким распределением получено в работе [2] на основании седиментационного анализа системы ПС–ПБ–ПС/изопропилацетат. Что касается причин аномального мицеллообразования, то окончательно этот вопрос не решен. Предполагают, что одной из причин может быть то, что системы в определенных условиях близки к области фазовой нестабильности.

Как отмечено выше, для исследуемого сополимера бензол является селективным растворителем – растворителем олигосилоксануретанового блока и осадителем для олигокарбонатного блока. В результате измерения интенсивности рассеянного света обнаружили, что в определенной области концентраций произошло сильное увеличение мутности раствора, появление молочно-белой окраски, хотя визуально фазового разделения не наблюдали. До и после этой области ин-

тенсивность рассеяния значительно меньше, и асимметрия рассеяния близка к начальной величине. При значительном разбавлении (до 0.02 г/дл) раствор опять становится прозрачным, а величина интенсивности рассеяния довольно высокой (область I). Если сравнить картину изменения интенсивности рассеяния (рис. 1а) с данными, представленными в работе [4], то можно видеть, что отдельные участки этих кривых имеют сходный характер, с той лишь разницей, что в работе [4] по оси ординат отложена температура, а у нас концентрация.

В нашем случае (рис. 1б) также наблюдается увеличение асимметрии рассеяния в области концентраций от 0.1 до 1.6 г/дл (область II). При дальнейшем повышении концентрации (область III) асимметрия рассеяния становится близкой к начальной. В этой области интенсивность рассеяния не зависит от концентрации, что характерно для мицеллярных растворов. Еще одним доказательством наличия в растворе более плотных образований может служить величина удельного парциального объема \bar{V} . В области III $\bar{V}_c = 2.5 = 0.8262$, а в области II $\bar{V}_c = 0.5 = 0.8390 \text{ см}^3/\text{г}$, т.е. более плотные частицы (мицеллы) находятся в области III. Если к данным, полученным для концентрации 2.5 г/дл, применить модель гидродинамической эквивалентной сферы, то рассчитать радиус сферы можно, исходя из коэффициента диффузии и характеристической вязкости по соотношениям

$$R_{h,\eta}^3 = \frac{3[\eta]M^m}{10\pi N_A}, \quad R_{h,D} = \frac{kT}{6\pi\eta D},$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, N_A – число Авогадро, M^m – мицеллярный вес, k – константа Больцмана, T – температура, η – вязкость растворителя, D_c – коэффициент диффузии. Величины $R_{h,\eta}$ и $R_{h,D}$ мицелл, рассчитанных из измеренных величин $[\eta]$ и D_c , близки между собой и равны 20 нм.

Таким образом, из данных рассеяния света и удельного парциального объема видно, что при возрастании концентрации раствора ассоциаты проходят через область метастабильного микрофазового разделения. При дальнейшем повышении концентрации формируются полимолекулярные мицеллы, содержащие в среднем около 50 макромолекул сополимера. На вопрос о более детальном строении ассоциатов до стабильного микрофазового разделения можно ответить, исходя из данных седиментационного анализа [10]. Методом седиментации в ультрацентрифуге получены градиентные кривые, из которых рассчитаны коэффициенты седиментации S_c для растворов с концентрацией 2.5, 0.5 и 0.3 г/дл. На рис. 2б на градиентной кривой, соответствующей концент-

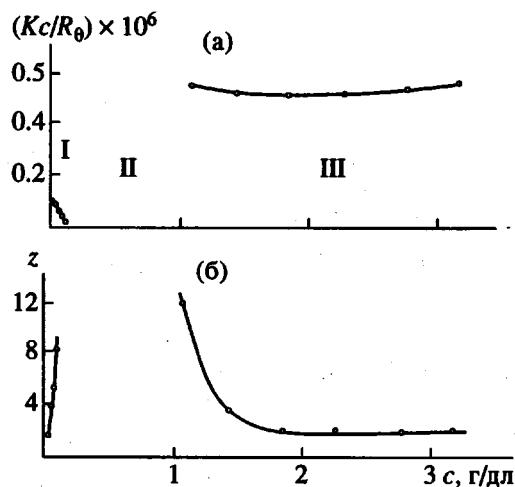


Рис. 1. Зависимость интенсивности (а) и асимметрии (б) рассеяния света от концентрации раствора.

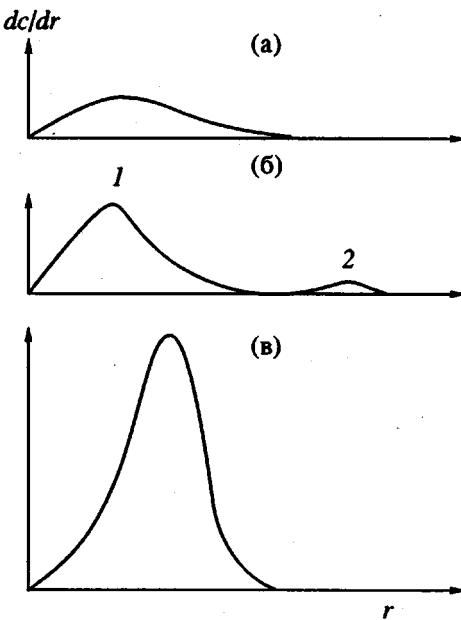


Рис. 2. Седиментационные диаграммы растворов сополимера в бензоле. Концентрация раствора 0.3 (а), 0.5 (б) и 2.5 г/дл (в).

рации 0.5 г/дл видны пики 1 и 2, которые седimentируют с различной скоростью (табл. 3). При $c = 0.3 \text{ г/дл}$ градиентная кривая получается широкой, что косвенно может указывать на большую полидисперсность ассоциатов. При сравнении коэффициентов седиментации, диффузии и площадей под кривыми при $c = 2.5$ и 0.5 г/дл оказывается, что уже при $c = 0.5 \text{ г/дл}$ основная часть ассоциатов имеет те же характеристики, что и при $c = 2.5 \text{ г/дл}$. И лишь около 5% ассоциатов ответственны за чрезвычайно большую асимметрию рассеяния и молочную мутность раствора.

Таким образом, на основании сопоставлений экспериментальных данных, полученных методом рассеяния света, седиментации и диффузии, охарактеризованы ассоциаты в области метастабильного и стабильного микрофазового разделения для полиблочных сополимеров. Полученные результаты можно рассматривать как свидетельство того, что "аномальное мицеллообразование" наблюдается и для полиблочных сополимеров, т.е. это явление носит общий характер для любого типа блок-сополимеров. Следует также отметить, что это исследование проведено при концентрации растворов ниже c_{kp} . Характеристическая вязкость в мицеллярной области равна 0.265, соответственно c_{kp} больше чем исследованный нами интервал концентраций. Следует ожидать, что при увеличении концентрации выше c_{kp} будет наблюдаться, как указано в работе [11], обращение внутримолекулярных контактов в мицеллах в межмолекулярные с образованием геля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tuzar Z., Kratochvil P. // Adv. Colloid Interface Sci. 1976. V. 6. P. 201.
2. Tuzar Z., Sikora A., Petrus V., Kratochvil P. // Makromol. Chem. 1977. B. 178. № 9. S. 2743.
3. Lally T.P., Price C. // Polymer. 1974. V. 15. № 5. P. 325.
4. Mandema W., Emeis C.A., Zeldenrust H. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 9. S. 2163.
5. Sicora A., Tuzar Z. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. № 9. S. 2049.
6. Utijama H., Takenaka K., Mizunori M., Fukuda M., Tsunashima Y., Kurata M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 4. P. 515.
7. Canham P.A., Lally T.P., Price C., Stubbersfield R.B. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 1857.
8. Selb J., Gallot Y. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 5. S. 1491.
9. Mandema W., Zeldenrust H., Emeis C.A. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 6. S. 1521.
10. Prochazka K., Glockner G., Hoff M., Tuzar Z. // Makromol. Chem. 1984. B. 185. № 5. S. 1187.
11. Semenov A.N., Joanny J.-F., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1066.

Micellization of Polyblock Copolymers in a Selective Solvent

L. V. Dubrovina, T. P. Bragina, L. I. Makarova, L. V. Filimonova,
S.-S. A. Pavlova, and A. A. Zhdanov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The association of polyblock copolymer, poly(siloxane-co-carbonate-co-urethane), in benzene (selective solvent for siloxane component) was studied by light scattering, viscometry, and sedimentation methods. Anomalous micellization was observed in a solution in the concentration range of 0.02–1.4 g/dl: as the concentration increases, the associates pass through the region of metastable microphase separation and then form polymolecular micelles.