

УДК 541.64:539.2.532.73

АССОЦИАТИВНАЯ СТРУКТУРА И ДИНАМИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА С ГИДРОФОБНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

© 1998 г. Н. Н. Ульянова*, Е. Б. Тарабукина*, Н. В. Сабанеева*, Е. Н. Быкова*,
О. В. Каллистов*, J. Francois**, С. И. Кленин*

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Institut Charles Sadron
6 rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France

Поступила в редакцию 24.07.97 г.
Принята в печать 15.01.98 г.

Образцы ПЭО с гидрофобными концевыми группами, различающиеся длиной цепи, исследованы в воде методами светорассеяния, скоростной седиментации, трансляционной диффузии и вискозиметрии. Показано, что в растворе образуются макромолекулярные агрегаты; протекание агрегации зависит от длины полимерной цепи и концентрации раствора, т.е. от баланса гидрофильно-гидрофобных взаимодействий. В случае коротких цепей ($M_w = 10 \times 10^3$) агрегаты состоят из пяти макромолекул, в случае длинных цепей ($M_w = 20 \times 10^3$) – из трех. Агрегаты оптически анизотропны, их размеры уменьшаются с ростом концентрации полимера, при этом взаимная ориентация оптических осей рассеивающих элементов внутри агрегата высока и не меняется с изменением концентрации. Сопоставлены структурные особенности водных растворов полимера в статических условиях и при воздействии гидродинамического поля.

В последние годы водорастворимые структураобразующие полимеры являются объектом многочисленных исследований. Блок- и статистические сополимеры, содержащие гидрофильные и гидрофобные последовательности, а также гидрофильные полимеры, модифицированные гидрофобными фрагментами, находят широкое применение в качестве красящих покрытий и фармацевтических ингредиентов, а также в нефтеперерабатывающей и бумажной промышленности. Типичным примером таких ассоциативных полимеров [1, 2] является, в частности, ПЭО с гидрофобными концевыми группами, применяемый в качестве загустителя, улучшающего свойства водорастворимых красящих покрытий.

С целью изучения механизма ассоциации и получения данных о форме и размерах образующихся агрегатов предпринято большое число исследований для различных типов загустителей. Макроскопические реологические свойства и характеристики на молекулярном уровне изучены как для простых модельных систем, так и для готовых к производству красок [2]. Обычно полагают, что агрегация ассоциативных полимеров начинается с объединения концевых групп макромолекул в мицеллоподобные кластеры при низких концентрациях и заканчивается образова-

нием сетчатой структуры при высоких концентрациях. Согласно представлениям, развитым в работе [2], имеется ряд критических концентраций ассоциативных полимеров, которые соответствуют образованию небольших агрегатов, возникновению гидрофобных доменов, перекрыванию агрегатов и появлению непрерывной сетки.

Цель настоящей работы – дальнейшее изучение структуры и динамики ассоциативных полимеров в водных растворах. В работе исследовано ассоциативное поведение ПЭО с гидрофобными концевыми группами в водных растворах. Для этого использованы методы рассеяния света (анализ как изотропной, так и анизотропной компонент рассеяния), скоростной седиментации, трансляционной диффузии и вискозиметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Изучали два образца модельного ассоциативного полимера (ПЭОМ) следующей химической структуры:



Образцы различались длиной ПЭО-цепи, ММ которой составляла 1.0×10^4 и 2.0×10^4 соответственно для образцов 1 и 2.

Исходные полимеры синтезировали и очищали согласно методике, описанной в работах [2, 3]. Все оптические и гидродинамические исследования образцов проводили в воде при температуре 21°C. Характеристическую вязкость измеряли в вискозиметре Оствальда со временем истечения растворителя $\tau = 70$ с.

Рассеяние света

С целью получения данных о средних ММ и термодинамических параметрах (вторых виральных коэффициентах) полимера в разбавленном растворе использовали фотогениодиффузометр "Sofica". Измерения проводили по стандартной методике [4, 5] при длине волн света 546 нм, калибровка прибора по бензолу $R_{V_e} = 2.32 \times 10^{-5}$ см⁻¹. Инкремент показателя преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-23.

Для определения структурных характеристик умеренно концентрированных растворов использовали фотоэлектрический прибор светорассеяния ФПС-3М (Москва), позволяющий определять как изотропную, так и анизотропную компоненты рассеяния.

Компоненты измеряли в интервале углов 40°–140° при концентрациях растворов $(0.02\text{--}3.27) \times 10^{-2}$ г/см³. Полученные данные обрабатывали на основе статистической теории [6], которая связывает экспериментально определяемые рэлеевские отношения для анизотропной R_{H_v}

и изотропной $R_{V_v} - \frac{4}{3}R_{H_v}$ компонент рассеяния с такими статистическими структурными параметрами раствора как $\langle \eta^2 \rangle$ – средний квадрат флуктуации поляризуемости, a_{V_v} – радиус корреляции этих флуктуаций, δ^2 – средний квадрат плотности оптической анизотропии рассеивающего элемента объема, a_{H_v} – радиус корреляции ориентации оптических осей этих элементов:

$$R_{H_v} = \frac{4}{15} \pi k_0^4 \delta^2 \int_0^\infty f(r) \frac{\sin 2krs}{2krs} r^2 dr$$

$$R_{V_v} - \frac{4}{3}R_{H_v} = 4\pi k_0^4 \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin 2krs}{2krs} r^2 dr$$

Здесь $k = k_0 n$, n – средний показатель преломления среды; $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, λ_0 – длина волны света в вакууме; $s = \sin \theta/2$, $f(r)$ и $\gamma(r)$ – функции корреляции флуктуаций поляризуемости и ориентации оптических осей соответственно. Среда со случайными флукту-

ациями поляризуемости обычно характеризуется соотношениями $f(r) = e^{-r/a_{H_v}}$ и $\gamma(r) = e^{-r/a_{V_v}}$. Зависимости $(R_{V_v} - \frac{4}{3}R_{H_v})^{-1/2}$ и $(R_{H_v})^{-1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$ имеют линейный характер. Величины a_{V_v} и a_{H_v} определяются экспериментально из угловых зависимостей соответственно изотропной и анизотропной компонент рассеяния.

Для экспоненциальной функции $\gamma(r) = e^{-r/a_{V_v}}$ справедливо соотношение [7]

$$a_{V_v} = R_g^{\text{агр}} / \sqrt{6},$$

где $R_g^{\text{агр}}$ можно рассматривать как среднеквадратичный радиус инерции ансамбля рассеивающих элементов.

Согласно теории, функция корреляции $f(r)$ определяется углом θ между оптическими осями двух произвольных элементов i и j и зависит только от расстояния r между этими элементами: $f(r) = \langle (3\cos^2 \theta_{ij} - 1) \rangle / 2$. Когда оси параллельны, т.е. $\theta_{ij} = 0$, функция $f(r) = 1$; для случайной ориентации $\langle \cos^2 \theta_{ij} \rangle = 1/3$ и $f(r) = 0$. Предполагая экспоненциальную форму для функции корреляции и считая $\langle \cos^2 \theta_{ij} \rangle$ на расстоянии $r = a_{V_v}$, получаем

$$F_v = \langle \cos^2 \theta_{ij} \rangle_{a_{V_v}} = \frac{1}{3}(1 + 2e^{-a_{V_v}/a_{H_v}}),$$

где F_v – фактор локальной ориентации анизотропных оптических элементов, находящихся в объеме, определяемом радиусом инерции агрегата.

Скоростная седиментация и поступательная диффузия

Седиментационные исследования проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180 при частоте вращения ротора 45000 об/мин. Седиментационную границу формировали методом наслаждания растворителя на раствор. Исследовали растворы в диапазоне концентраций полимера $(0.035\text{--}1.0) \times 10^{-2}$ г/см³.

Коэффициенты поступательной диффузии D измеряли с помощью поляризационного диффузометра [8], расчеты проводили по методу площадей и максимальных ординат. Для определения константы диффузии D_0 использовали растворы с концентрацией $c \approx 0.03 \times 10^{-2}$ г/см³, что избавляло от необходимости изучения концентрационной зависимости коэффициента диффузии. ММ рассчитывали по формуле Сведберга [8]

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{1 - v\rho_0},$$

Характеристики образцов ПЭОМ в воде при 21°C

Образец	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	k'	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4$, см ³ /г ² моль	$S_0 \times 10^{13}$, с	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$S_0 \times 10^{13}$, с	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{SD} \times 10^{-3}$
						основной пик			высокомолекулярный пик	
1	0.23	—	55	1.7	0.53	5.8	16.6	1.3	3.4	60
2	0.37	0.67	60	3.2	0.63	7.5	10.6	1.3	3.1	65

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, S_0 – коэффициент седиментации, ρ_0 – плотность растворителя, \bar{v} – удельный парциальный объем ($\bar{v} = 0.84$ см³/г) [9]. Кроме того, ММ определяли по значениям коэффициентов седиментации и характеристической вязкости с использованием гидродинамического инварианта A_0

$$M_{S\eta} = \frac{R}{A_0} \left(\frac{S_0 \eta_0}{1 - v \rho_0} \right)^{3/2} \left(\frac{[\eta]}{100} \right)^{1/2}$$

Здесь A_0 – гидродинамический инвариант, значение которого для гибкоцепных полимеров составляет 3.2×10^{-10} г с м²/с град [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образцов ПЭОМ, полученные методами молекулярной оптики и гидродинамики, представлены в таблице.

Вискозиметрия

На рис. 1 представлены графики зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации для водных растворов образцов 1 и 2. Здесь же приведены данные для ПЭГ с $M_\eta = 9.0 \times 10^3$. Для ПЭГ в воде значения характеристической вязкости и константы Хатгинса составляют $[\eta] = 0.23$ и $k' = 0.72$. Характеристическая вязкость образца 1 практически совпадает с таковой для ПЭГ. Вместе с тем зависимость $\eta_{уд}/c$ от c для образца 1 имеет нелинейный характер начиная с концентрации $c = 0.1 \times 10^{-2}$ г/см³, что указывает на ассоциацию молекул этого образца в растворе. Для образца 2 в исследованном интервале концентраций ($c \leq 0.8 \times 10^{-2}$ г/см³) зависимость $\eta_{уд}/c$ от c линейна. На основе этих данных можно сделать вывод о том, что ассоциативные процессы гораздо сильнее выражены для образца с более короткой ПЭО-цепью.

Рассеяние света

Исследование образцов 1 и 2 на фотогениодиффузометре "Sofica" проводили в интервалах концентраций $(0.2-3.4) \times 10^{-2}$ и $(0.2-1.2) \times 10^{-2}$ г/см³ соответственно (рис. 2). Оба образца имели одинаковое значение инкремента показателя преломления $dn/dc = 0.138$, равное таковому для ПЭГ с $M_\eta = 9.0 \times 10^3$ и хорошо согласующееся с литературными данными [9]. Значения c/I (I – интенсивность рассеяния), представленные на рис. 2, соответствуют углу рассеяния $\theta = 90^\circ$. Значения M_w , приведенные в таблице, получены по методу Дебая [4, 5, 10], но без учета характеристической асимметрии рассеяния $[z] = I_{45}/I_{135}$. Величина $[z]$ (от 2 до 3) оказалась аномально велика для столь низких значений ММ. Эта аномалия может свидетельствовать о наличии в растворе некоторого количества частиц, размеры которых превышают молекулярные размеры основной части образца в несколько раз. Сравнение молекулярных характеристик исследуемых образцов с таковыми для ПЭО без гидрофобных концевых групп [9] показывает, что для данных образцов M_w не согласуются с экспериментально найденными $[\eta]$: значения M_w в несколько раз превышают такие же значения для обычного ПЭО с $[\eta] = 0.23$ или 0.37. Это указывает на ассоциативное поведение

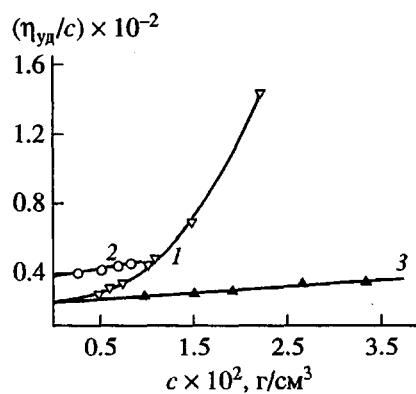


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации раствора c для образцов ПЭОМ 1 (1) и 2 (2) и образца ПЭГ (3).

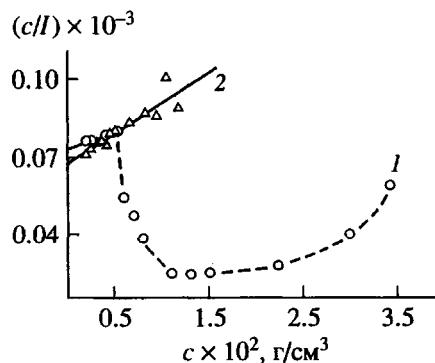


Рис. 2. Зависимость обратной интенсивности рассеяния c/I от концентрации раствора c для образцов 1 (1) и 2 (2).

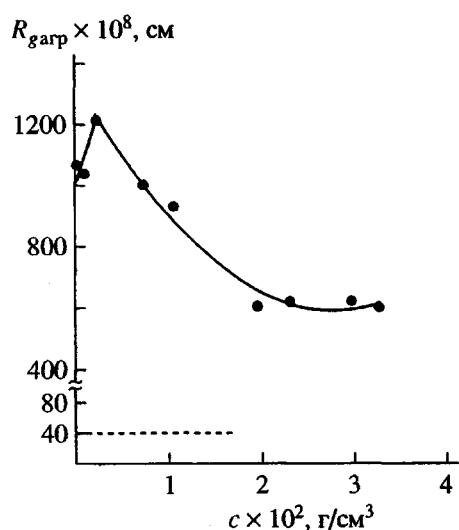


Рис. 3. Зависимость R_g^{agg} от c . Горизонтальная линия соответствует гидродинамическому радиусу изолированной макромолекулы R_h .

исследуемых образцов в воде, которое сильнее выражено в случае образца 1.

Как следует из значений M_w , приведенных в таблице, в случае образца 1 агрегат состоит из пяти макромолекул, в то время как для образца 2 – из трех. Анализ графиков зависимости обратной интенсивности рассеяния c/I от c показывает, что данная зависимость для образца 2 не имеет аномалий в исследованной области концентраций, а для образца 1 является аномальной (рис. 2). Оценка M_w по этой зависимости в интервале концентраций $1.0 \times 10^{-2} \leq c \leq 3.0 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ приводит к значению M_w , которое соответствует агрегату, состоящему из почти 20 макромолекул. При концентрации раствора ниже $10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ агрегаты частично распадаются, тем не менее даже в области

концентраций $0.2 \times 10^{-2} \leq c \leq 0.5 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ они состоят из пяти макромолекул.

Данные, полученные на фотогениодиффузометре "Sofica" для образца 1, были обработаны также и по методу Зимма [4, 5, 11]. Был сделан вывод о форме графика зависимости c/I от $\sin^2(\theta/2)$. График имеет загиб в области малых углов, обусловленный присутствием в растворе небольшого количества частиц, размеры которых существенно превышают молекулярные размеры основной части образца. Это не позволило получить надежную информацию о молекулярных характеристиках агрегатов и индивидуальных макромолекул. Попытка очистить раствор центрифугированием даже при 10000 об/мин приводит к частичному распаду агрегатов, что делает систему нестабильной ввиду изменения распределения частиц по размерам.

Значения второго вириального коэффициента A_2 для системы полимер–растворитель были получены из графика зависимости c/I от c для угла $2 = 90^\circ$ в интервалах концентраций $(0.2–0.5) \times 10^{-2}$ и $(0.2–1.2) \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ для образцов 1 и 2 соответственно. Полученные значения A_2 практически на порядок меньше таковых для обычного ПЭО той же ММ в воде, что является подтверждением ассоциативного поведения образцов 1 и 2 в растворе. При этом значение A_2 для образца 1 почти вдвое меньше такового для образца 2.

Все представленные выше данные указывают на то, что для обоих исследованных образцов ПЭО с гидрофобными концевыми группами в воде наблюдаются ассоциативные процессы, причем эти процессы выражены сильнее для образца с более короткой ПЭО-цепью.

Как упоминалось выше, исследование поляризованного рассеяния света позволяет получить дополнительную уникальную информацию о структуре изучаемых растворов.

С использованием изотропной компоненты рассеяния R_{vv} были рассчитаны радиусы инерции флюктуационных агрегатов R_g^{agg} . На рис. 3 показана зависимость R_g^{agg} от концентрации c . На этом же рисунке приведено штриховой линией значение гидродинамического радиуса R_h изолированной макромолекулы, полученное с использованием методов седиментации и диффузии. Как видно, размеры флюктуационных агрегатов R_g^{agg} при всех исследованных концентрациях существенно больше размеров изолированной макромолекулы. Зависимость R_g^{agg} от c имеет экстремальный характер: R_g^{agg} сначала увеличивается, а затем уменьшается с ростом концентрации. Уменьшение

R_g^{arp} при уменьшении концентрации в области $c < 0.5 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ обусловлено, по-видимому, распадом агрегатов.

Эти данные коррелируют с результатами, полученными на фотогониодиффузометре "Sofica".

Наличие анизотропной компоненты (рис. 4) указывает на присутствие в растворе анизотропных рассеивающих элементов, характеристики которых изменяются с концентрацией полимера. Так, приведенная оптическая анизотропия δ^2/c уменьшается с ростом концентрации (рис. 5). Аналогичная зависимость δ^2/c от c имеет место для растворов гибкоцепных полимеров в хороших растворителях. Такая зависимость может быть объяснена эффектом макроформы молекуллярной цепи. Значения фактора локальной ориентации F_V оказались достаточно высокими (рис. 6) по сравнению с таковыми для систем с хаотически ориентированными частицами ($F_V = 1/3$, штриховая линия на рис. 6). Во всей исследованной области концентраций полимера взаимная ориентация элементов внутри агрегата практически не меняется с изменением концентрации, несмотря на изменение размеров агрегата.

Седиментационно-диффузионный анализ

Согласно данным хроматографии в ТГФ [12], образцы ПЭОМ характеризуются узким ММР ($M_w/M_n \approx 1.05$). Совершенно иную картину представляют собой ММР исследуемых образцов, полученные скоростной седиментацией в водных растворах. Седиментационные диаграммы для обоих исследуемых образцов были бимодальны, но площадь высокомолекулярного пика существенно меньше площади низкомолекулярного пика. Высокомолекулярный пик быстро, в начале опыта, исчезал. Это исчезновение можно трактовать как диффузионное расплывание седиментационной границы. Вместе с тем высокомолекулярная компонента может разрушаться под действием поля ультрацентрифуги.

Концентрационные зависимости коэффициентов седиментации образцов приведены на рис. 7 для основного (низкомолекулярного) и высокомолекулярного пиков седиментограммы. Концентрационная зависимость обратного коэффициента седиментации $1/S$ для основного пика образца 2 (рис. 7а, кривая 1) имеет прямолинейный вид, характерный для молекулярно-дисперсных растворов линейных полимеров. Напротив, зависимость $1/S(c)$, полученная для основного пика образца 1 (рис. 7б, кривая 1), имеет максимум в области концентраций $(0.3-0.5) \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$. При увеличении концентрации до $1.0 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ обратный коэффициент седиментации $1/S$ для этого пика уменьшается до значений, полученных для

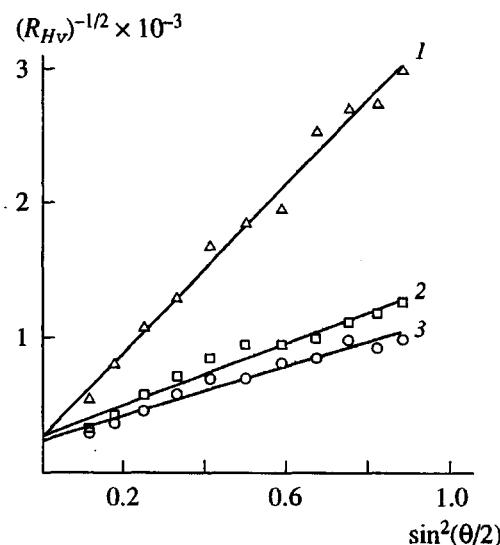


Рис. 4. Зависимость $(R_{Hv})^{-1/2}$ от $\sin^2(\theta/2)$ при концентрации полимера $c \times 10^2 = 0.097$ (1), 1.60 (2) и $2.96 \text{ г}/\text{см}^3$ (3).

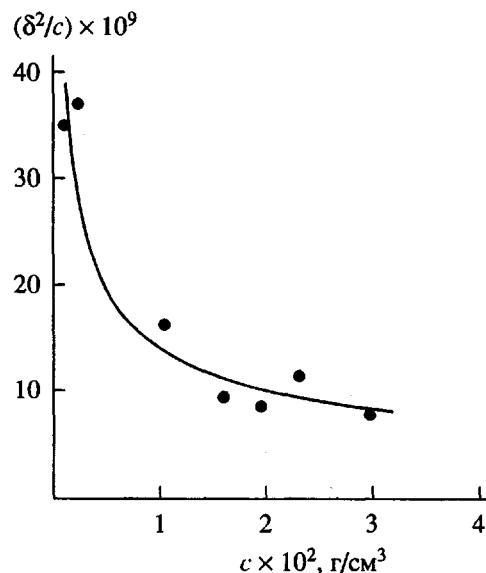


Рис. 5. Зависимость приведенной оптической анизотропии δ^2/c от концентрации полимера c .

высокомолекулярного пика. Коэффициент седиментации высокомолекулярного пика для обоих исследуемых образцов не зависит от концентрации. Коэффициенты седиментации низко- и высокомолекулярного пиков, экстраполированные к бесконечному разбавлению, приведены в таблице для обоих образцов.

Как и при анализе седиментационных данных, при исследовании поступательной диффузии

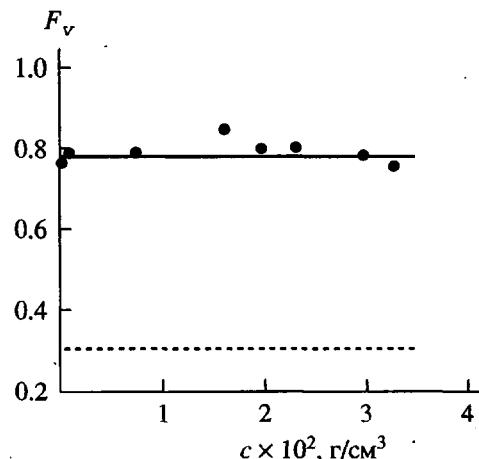


Рис. 6. Зависимость фактора локальной ориентации F_v от концентрации полимера c . Штриховая линия соответствует хаотической взаимной ориентации рассеивающих элементов.

удается зафиксировать довольно широкое распределение диффундирующих частиц по размерам и выделить два характерных коэффициента диффузии D_1 и D_2 , которые приведены в таблице.

Здесь же представлены значения гидродинамических ММ, рассчитанных для основного и дополнительного седиментационных пиков (низкомолекулярной и высокомолекулярной компонент полимерного раствора). Значения ММ низкомолекулярных компонент образцов 1 и 2 практически соответствуют величинам молекулярной массы ПЭО-цепей этих образцов. Величины ММ высокомолекулярных компонент сопоставимы со значениями ММ, полученными методом рассеяния света для этих образцов.

По всей вероятности, основной пик седиментационной диаграммы соответствует седиментации

индивидуальных макромолекул полимера, а высокомолекулярный пик – седиментации ассоциированных структур в растворе. Аналогично коэффициент диффузии D_1 отвечает диффузии молекулярно-дисперсного раствора, а D_2 – диффузии ассоциированных (надмолекулярных) частиц. Изменение коэффициента седиментации основного пика образца 1 (рис. 7б, кривая 1) в области концентраций $c > (0.3–0.5) \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ можно трактовать с позиций распада (при разбавлении) ассоциированных структур, преимущественно существующих в растворе при больших концентрациях ($c = 1 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$). При $c < 0.3 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ наблюдается линейная зависимость $1/S(c)$, характерная для молекулярно-дисперсных растворов полимеров.

Таким образом, согласно гидродинамическим данным, в растворе исследуемых полимеров при любых концентрациях существуют изолированные молекулы и ассоциированные структуры (агрегаты), количество которых растет с увеличением концентрации полимера. ММ агрегатов, регистрируемая гидродинамическими методами, согласуется с M_w ; значения M_w , которые получаются усреднением по всем частицам, присутствующим в растворе, несколько меньше, чем значения M_{SD} агрегатов, получаемые для высокомолекулярного пика. В то же время при концентрациях порядка $0.2 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ по данным светорассеяния большая часть раствора находится в агрегированном состоянии, а по седиментационным данным – в молекулярно-дисперсном. Возможно, что гидродинамическое поле ультрацентрифуги частично разрушает агрегаты. О разрушении агрегатов в сдвиговом поле капиллярного вискозиметра свидетельствуют значения характеристической вязкости, не соответствующие величинам M_w .

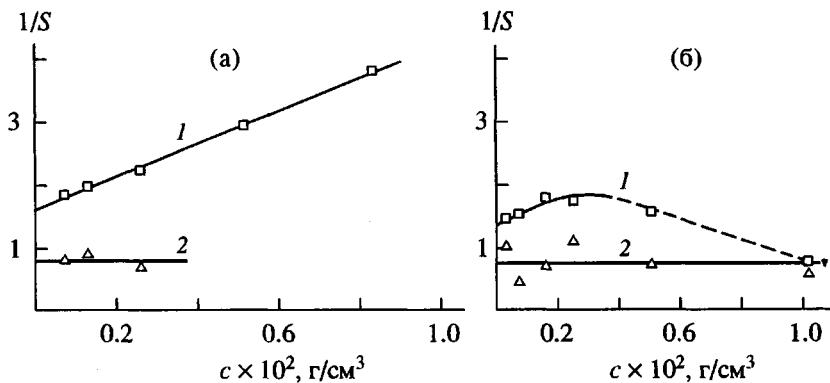


Рис. 7. Концентрационная зависимость коэффициента седиментации S для основного (1) и высокомолекулярного (2) пиков образца 2 (а) и 1 (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различие в значениях ММ, полученных двумя абсолютными методами (рассеянием света и седиментационно-диффузионным анализом) можно объяснить действием гидродинамического поля, которое разрушает агрегаты. Тем не менее гидродинамические методы позволяют обнаружить наряду с индивидуальными макромолекулами агрегаты с ММ, значения которой хорошо коррелируют с таковыми, полученными методом рассеяния света. Мы четко понимаем, что метод рассеяния света не является достаточно надежным при изучении ассоциативных систем и использование его в подобных случаях требует большой осторожности. Однако мы находим вполне приемлемым сопоставление данных светорассеяния и гидродинамических методов, которое позволяет сравнить поведение системы полимер-растворитель в статических условиях и под действием гидродинамического поля в одной и той же концентрационной области. Мы получили подтверждение того, что в статических условиях в системе присутствуют большие агрегаты, в то время как под действием гидродинамического поля они разрушаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schulz D.N., Glass J.E. Polymers as Rheology Modifiers. ACS Symp. Ser. 162. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1991.
2. Abrahmsen-Alami S., Alami E., Francois J. // J. Colloid. Interface Sci. 1996. V. 177.
3. Hydrophobic Polymers / Ed. by Alami E., Rawiso M., Isel F., Beinert G., Binana-Limbele W., Francois J. Adv. in Chem. Ser. 248. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc., 1995. Ch. 18.
4. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
5. Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by Huglin M.B. New York: Acad. Press, 1972.
6. Stein R.S., Wilson P.R. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 6. P. 1914.
7. Стейн Р.С. // Полимерные смеси. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 437.
8. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
9. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1975.
10. Debye P. // J. Appl. Phys. 1944. V. 15. № 4. P. 338.
11. Zimm B.H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 2. P. 1093.
12. Francois J. // Progr. Org. Coat. 1994. V. 24. P. 67.

Associative Structure and Dynamics of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide) Aqueous Solutions

N. N. Ul'yanova*, E. B. Tarabukina*, N. V. Sabaneeva*, E. N. Bykova*,

O. V. Kallistov*, J. Francois**, and S. I. Klenin*

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi proezd 31, St. Petersburg, 119004 Russia

** Institut Charles Sadron,
6 rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France

Abstract—Hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) samples of varying chain length were studied in aqueous solutions by the methods of light scattering, high-speed sedimentation, translational diffusion, and viscometry. It was shown that macromolecular aggregates are formed in solutions; the extent of aggregation depends on the length of the polymer chain and the polymer concentration in a solution, that is, on the balance between hydrophilic-hydrophobic interactions. In the case of short chains ($M_w = 10 \times 10^3$), the aggregates are composed of five macromolecules, whereas the aggregates of long-chain polymers ($M_w = 20 \times 10^3$) consist of three macromolecules. The aggregates are optically anisotropic, and their dimensions decrease with an increase in the polymer concentration. The mutual orientation of optical axes in the scattering elements inside the aggregates is high and does not vary with concentration. The structural features of the polymer aqueous solutions studied under static conditions and under the action of hydrodynamic field are compared.