

УДК 541.64.539.199

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЙ МНОГОЛУЧЕВОЙ БЛОК-СОПОЛИМЕР ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИИЗОПРЕН¹

© 1998 г. Д. К. Поляков*, Г. М. Игнатьева*, Е. А. Ребров*,
Н. Г. Василенко*, S. S. Sheiko**, M. Möller**, A. M. Музафаров*

*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**University of Ulm, Organische Chemie III
89069 Ulm, Germany

Поступила в редакцию 05.12.97 г.
Принята в печать 05.03.98 г.

Синтезирован многолучевой звездообразный блок-сополимер с использованием монофункциональных линейных блоков различной природы и разветвляющего полифункционального центра дендритной структуры. Полистирольные и полизопреновые блоки заданной величины получены анионной полимеризацией соответствующих мономеров с *втор.-BuLi* в качестве инициатора. Описан синтез индивидуального карбосиланового дендримера с активными группами Si–Cl в наружном слое. Показана способность многолучевого блок-сополимера к самоорганизации в сферические и цилиндрические мицеллы.

ВВЕДЕНИЕ

Блок-сополимеры нелинейной структуры привлекают внимание исследователей благодаря особенностям надмолекулярной организации и перспективам получения полимерных материалов со специфическими макросвойствами. Отличие звездообразных структур от более известных привитых блок-сополимеров заключается в наличии единого центра ветвления линейных участков, представляющих собой блоки различной химической природы. Описан синтез трех- и четырехлучевых блок-сополимеров, а также их производных *T*- и *H*-образных сополимеров, содержащих два или три различных типа блоков, и изучена их морфология [1–4]. Сопоставление свойств синтезированных продуктов с соответствующими линейными дублок-сополимерами показало, что архитектура макромолекул не только существенно влияет на параметры обычных гетерофазных образований, но и может приводить к образованию новых микроструктур.

Особый интерес вызывают многолучевые макромолекулы, в которых центр ветвления представляет собой достаточно объемный многолучевой узел, и область затрудненной подвижности линейных блоков вокруг него должна оказывать значительное влияние на свойства полимера. Кроме того, увеличение числа лучей в составе звездообразного блок-сополимера не может не сказаться на существенно большем взаимном влиянии отдельных блоков. Существуют два подхода к синтезу таких структур. Первый – сшивание “живых” монофункциональных линейных блоков с сохранением активных центров на образующемся узле и затем последующая полимеризация мономера другой химической природы на полученном полифункциональном инициаторе [5, 6]. Такой подход не обеспечивает необходимого контроля за соотношением блоков в звездообразной структуре, и полученный продукт обладает высокой полидисперсностью по ММ и по составу блок-сополимера.

Разработка второго способа синтеза звездообразных многолучевых блок-сополимеров была обусловлена появлением индивидуальных полифункциональных соединений – дендримеров с практически неограниченным и в то же время точно определенным числом функциональных групп.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-0937а).

В этом случае синтез осуществляется последовательным взаимодействием "живых" монофункциональных линейных блоков различной химической природы с полифункциональным дендритным центром [7]. Исследование морфологии первого образца этого типа (16-лучевого звездообразного блок-сополимера) показало, что, как и было предсказано теоретически, образец имеет ламеллярную морфологию, аналогичную простому линейному дублок-сополимеру [8]. Обнаруженные различия заключаются в том, что увеличение функциональности центра приводит к расширению межфазных "диффузных" зон и к специфической ориентации части лучей параллельно поверхности раздела фаз в отличие от преимущественно перпендикулярного к поверхности раздела расположения блоков в линейном сополимере [9].

За рамками первых публикаций остались вопросы распределения лучей различной природы по многофункциональным разветвляющим центрам, а также поведение подобных многолучевых образований в растворителях различной природы. Между тем, способность к формированию мицелл является одним из важнейших свойств линейных блок-сополимеров, которое широко используют в практических целях [10–14]. И если первые сведения, полученные по микрофазовому разделению в многолучевых блок-сополимерах, предоставляют возможность прогнозирования макросвойств материалов на основе подобных объектов, то результаты исследований по особенностям формирования мицелл в различных растворителях позволяют получить представление о возможностях использования многолучевых звезд для формирования макромолекулярных образований с определенной формой и размерами.

Настоящая работа посвящена синтезу звездообразного 12-лучевого блок-сополимера ПС-полиизопрен взаимодействием монофункциональных блоков и кремнийорганического дендримера и изучению мицеллообразования в различных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы контроля

Для ГЖХ-анализа растворителей, реагентов и некоторых синтезированных продуктов использовали прибор ЛХМ-8МД. Длина колонок 1 и 2 м, диаметр 3 мм. Газ-носитель гелий, скорость 30 мл/мин, детектор катарометр. Неподвижная фаза "Chromaton-N-AW" (5% SE-30).

ГПХ-анализ синтезированных полимеров и дендримеров осуществляли на жидкостном хроматографе GPC (Чехословакия), детектор рефрактометр, колонка 4 × 250 мм, сорбент Силасорб-600 (7.5 мкм), обработанный гексаметилдисилазаном. Элюент толуол или ТГФ. ТСХ-анализ осуществляли на пластинах Silufol UV-254.

ЯМР-спектры регистрировали на приборе "Bruker WP-200 SY" (200.13 МГц). Растворитель CCl_4 . Внутренний стандарт тетраметилсилан.

Структуру тонких пленок исследовали методами сканирующей микроскопии атомных сил (АФМ) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM). Пленки, однородные по толщине, готовили поливом на быстро вращающуюся подложку из слюды (АФМ) или медно-графитовую (TEM). Структуру поверхности сканировали при комнатной температуре и атмосферном давлении с помощью Nanoscope III (Digital Instruments, California). Для измерений использовали кремниевые иглы с резонансной частотой около 350 кГц и константой упругости 50 Н/м. Для сканирования выбирали иглы с радиусом меньше 10 нм. Внутреннюю структуру пленок визуализировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа "Philips EM 400T" при ускоряющем напряжении 80 кВ. Интенсивность e -пучка поддерживали на максимально возможном уровне, чтобы уменьшить разрушение образца под действием падающих электронов. Для этого применяли вторую собирающую линзу (50 Pt) и объектив (30 Au).

Материалы

Органические растворители квалификации ч. д. а. подвергали тщательной осушке по стандартным методикам непосредственно перед использованием. Метилдихлорсилан и хлористый аллил очищали фракционированием также непосредственно перед использованием. Стирол, изопрен и толуол для полимеризации очищали бутиллитием.

Алкенилфункциональные олигомеры очищали на колонке (20 × 500 мм), заполненной силикагелем КСК (фракция 100/160).

Синтез карбосиланового дендримера $\text{PhSi}_{22}^{12}(\text{Cl})$

Синтез $\text{PhSi}_4^6(\text{Cl})$. В атмосфере инертного газа при 90°C осуществляли взаимодействие 12.6 г (0.055 г-моля) фенилтриаллилсилана и 22.9 г (0.199 г-моля) метилдихлорсилана в присутствии 0.11 мл раствора бис-(триоктилбензиламино)тетранитроплатины в толуоле (концентрация раствора 1.19 г Pt/л). Через 3 ч перемешивания из реакционной массы при пониженном давлении

удаляли низкомолекулярные продукты. Получили 44 г сырого продукта с содержанием Cl 36.33% (вычислено 37.1% Cl).

Синтез PhSi₄⁶(All). В условиях, аналогичных синтезу фенилтриаллилсилана, осуществляли взаимодействие 30.7 г (0.054 г-моля) PhSi₄⁶(Cl) и 27.06 г (0.354 г-моля) хлористого аллила, 8.48 г (0.353 г-ат) Mg в 100 мл сухого ТГФ. Смесь перемешивали при температуре кипения 12 ч. После стандартной процедуры обработки реакционной массы получили 28.7 г (87%) сырого продукта. Очистку 1.84 г продукта осуществляли на колонке с силикагелем (элюент петролейный эфир : бензол в соотношении 10 : 1), выделили 1.38 г (75%) чистого продукта. ПМР (CCl₄, 200 МГц): δ = 7.53 (м, 5H, -Si-C₆H₅), δ = 5.84 (м, H, -Si-CH₂-CH=CH₂), δ = 5.0 (м, 2H, -Si-CH₂-CH=CH₂), δ = 1.7 (д, 2H, -Si-CH₂-CH=CH₂), δ = 1.54 (м, 2H, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-Si-), δ = 1.03 (м, 2H, Ph-Si-CH₂-), δ = 0.84 (м, 2H, -Si-CH₂-), δ = 0.17 (с, 3H, -Si-CH₃).

Синтез PhSi₁₀¹²(Cl). В условиях, аналогичных синтезу PhSi₄⁶(Cl), осуществляли взаимодействие 11.68 г (0.019 г-моля) PhSi₄⁶(All) и 15.94 г (0.016 г-моля) метилдихлорсилана в присутствии 0.1 мл раствора *bis*-(триоктилбензиламино)тетранитритоплатины в толуоле (концентрация раствора 1.19 г Pt/l). Получили 24.8 г сырого продукта с содержанием Cl 34.7% (вычислено 32.79% Cl).

Синтез PhSi₁₀¹²(All). В условиях, аналогичных синтезу PhSi₄⁶(All), осуществляли взаимодействие 10.68 г (0.008 г-моля) PhSi₁₀¹²(Cl), 8.1 г (0.11 г-моля) хлористого аллила, 264 г (0.11 г-ат) Mg в 100 мл сухого ТГФ. Получили 9.6 г (85%) сырого продукта. После очистки 2.14 г сырого продукта на колонке с силикагелем (элюент петролейный эфир : бензол в соотношении 10 : 1) выделили 1.6 г (75%) чистого продукта. ПМР (CCl₄, 200 МГц): δ = 7.53 (м, 5H, -Si-C₆H₅), δ = 5.84 (м, H, -Si-CH₂-CH=CH₂), δ = 5.0 (м, 2H, -Si-CH₂-CH=CH₂), δ = 1.76 (д, 2H, -Si-CH₂-CH=CH₂), δ = 1.54 (м, 2H, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-Si-), δ = 1.03 (м, 2H, Ph-Si-CH₂-), δ = 0.84 (м, 2H, -Si-CH₂-), δ = 0.21 (с, H, -Si-CH₃), δ = 0.13 (с, H, -Si-CH₃).

Синтез PhSi₂₂¹²(Cl). В условиях, аналогичных синтезу PhSi₁₀¹²(Cl), осуществляли взаимодействие 7.2 г (0.00527 г-моля) PhSi₁₀¹²(All) и 9.0 г (0.095 г-моля) диметилхлорсилана в растворе 8 мл гексана в присутствии 0.12 мл раствора *bis*-(триоктилбензиламина)тетранитритоплатины в толуоле (концентрация раствора 2.235 г Pt/l). Через 6 ч перемешива-

ния при 85°C из реакционной массы удаляли низкомолекулярные продукты. Получили 13 г сырого продукта с содержанием Cl 17.9% (вычислено 17.02% Cl).

Синтез ПС-блока

В цельнопаянной стеклянной аппаратуре при 20°C проводили полимеризацию 7 г (0.067 г-моля) очищенного стирола в растворе 36 мл толуола в присутствии 1.1 мл раствора *втор*-BuLi (7×10^{-4} г-моля). Реакцию проводили в течение 24 ч, $M = 1 \times 10^4$ (ГПХ), коэффициент полидисперсности $d = 1.08$.

Синтез полизопренового блока

В цельнопаянной стеклянной аппаратуре, при 20°C осуществляли полимеризацию 4.76 г (0.074 г-моля) очищенного изопрена в растворе 42 мл толуола в присутствии 1.1 мл раствора *втор*-BuLi (5.2×10^{-4} г-моля). Время реакции 48 ч, $M = 1 \times 10^4$ (ГПХ), $d = 1.25$.

Синтез блок-сополимера

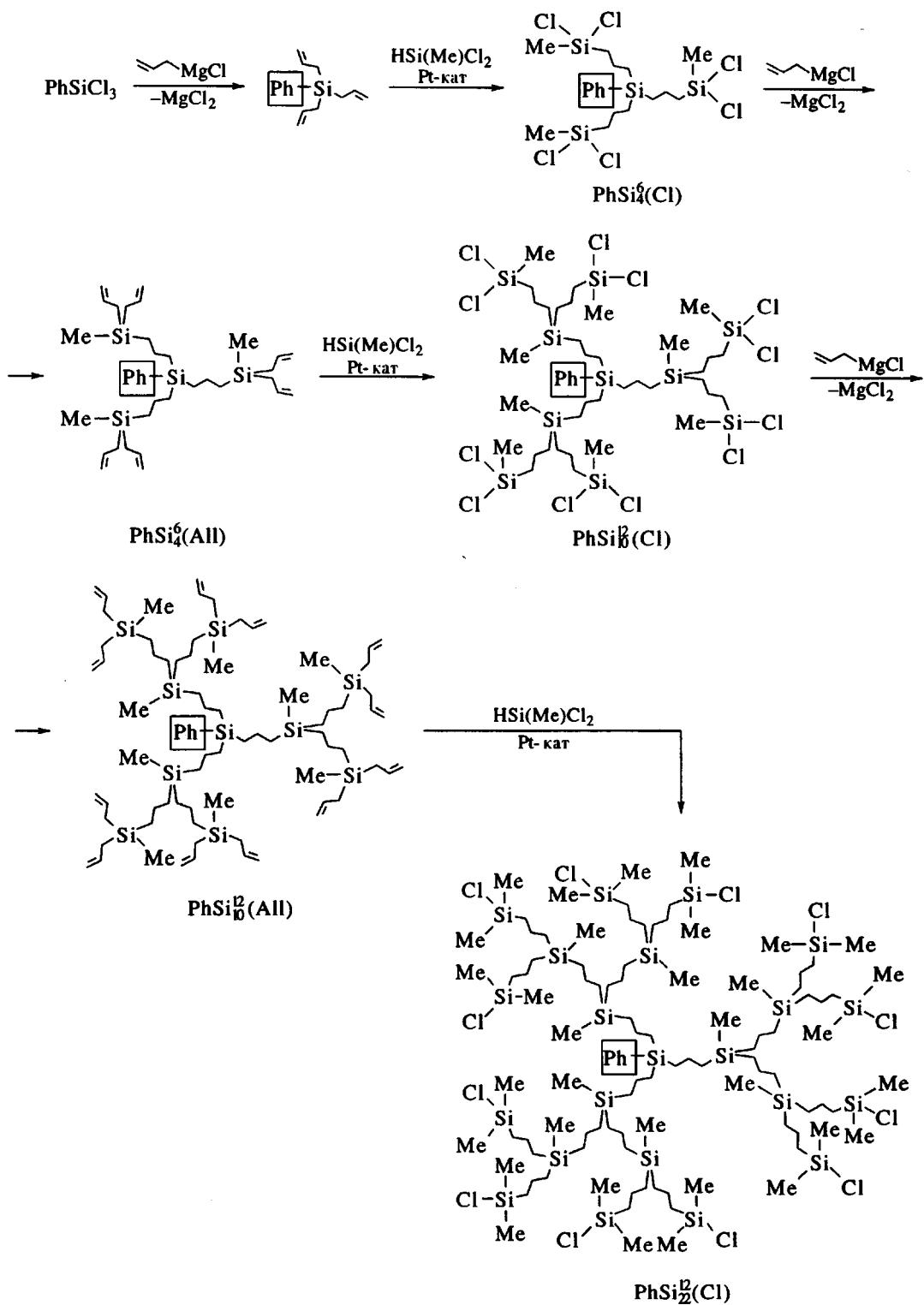
Стадия 1. В цельнопаянной стеклянной аппаратуре при комнатной температуре смешивали раствор полистириллития 3.91 г (3.7×10^{-4} г-моля) в толуоле и раствор 0.15 г (7.4×10^{-4} г-моля) PhSi₂₂¹²Cl. Реакцию проводили в течение 7 суток до полного обесцвечивания раствора.

Стадия 2. К раствору, полученному на первой стадии, добавляли раствор 3.91 г (3.7×10^{-4} г-моля) полизопрениллития. Реакцию проводили в течение 14 суток. Полученный сополимер после соответствующей обработки раствора и последующего фракционирования имел $M_w = 92950$ и $M_z = 106500$ (ГПХ), $d = 1.08$. Расчетное значение $M = 120000$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез многолучевого блок-сополимера состоял из ряда последовательных стадий: получения разветвляющего центра – карбосиланового дендримера с двенадцатью хлорсильными функциональными группами; синтеза линейных монофункциональных ПС- и полизопренового блоков методом анионной полимеризации с бутиллитием в качестве инициатора; последовательной обработки разветвляющего центра полученными на предыдущей этапе “живыми” лучами-блоками ПС и полизопрена.

Схема синтеза исходного разветвляющего центра может быть представлена следующим образом:

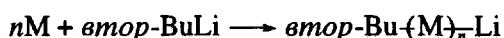


Особенностью приведенной схемы по сравнению с традиционными [15, 16] является использование фенилтриаллилсилана в качестве исходного разветвляющего центра, а также изменение функциональности основного реагента на последней стадии. В результате реализации схемы

был получен дендример с заданным числом атомов хлора в поверхностном слое. Индивидуальность и строение всех промежуточных продуктов была подтверждена данными ГПХ, спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si , а также функциональным анализом.

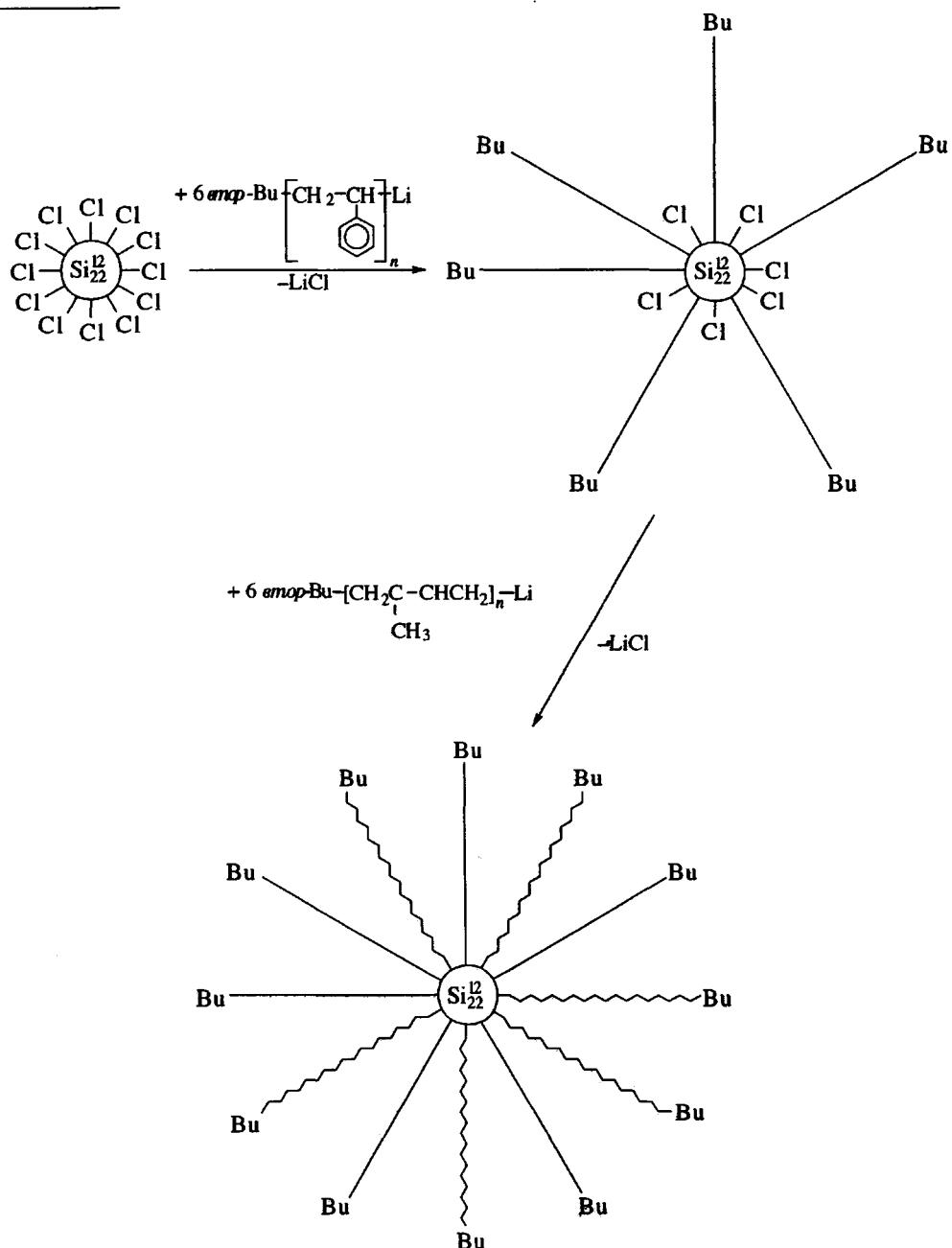
Полученный 12-функциональный разветвляющий центр отвечал ряду необходимых требований, а именно, имел компактную структуру, являлся монодисперсным как по размерам, так и по строению, и, что самое важное, по числу функциональных групп. Применение дендримера с единственной функциональной группой у каждого атома кремния в поверхностном слое обусловлено стерическими затруднениями при замещении второй функциональности у атома кремния в реакциях с объемными реагентами [17].

“Живые” монофункциональные гомополимеры ПС и полизопрена получали по известным методикам полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии *втор*-бутиллития



Условия проведения реакции определяли практически полное отсутствие побочных процессов, таких как обрыв и передача цепи, приводящих к появлению примесей гомополимеров и дифункциональных блоков, нарушающих структуру звездообразного блок-сополимера. Синтезированные соединения имели узкое мономодальное молекулярно-массовое распределение с $d = 1.05$ – 1.07 в случае ПС (рис. 1, кривая *a*) и 1.25 в случае полизопрена.

Последовательность прививки монофункциональных блоков на разветвляющий центр показана ниже.



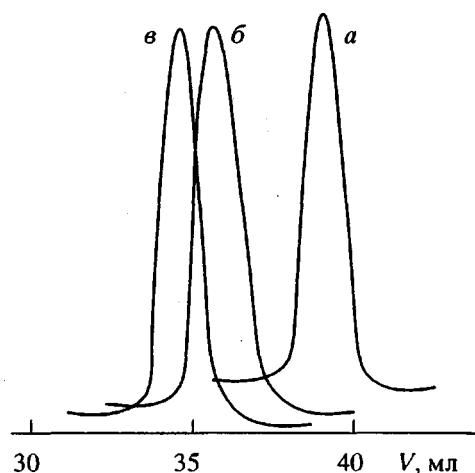


Рис. 1. Кривые ГПХ: *а* – линейный ПС-блок, *б* – звездообразный ПС-блок, *в* – звездообразный блок-сополимер ПС-полиизопрен.

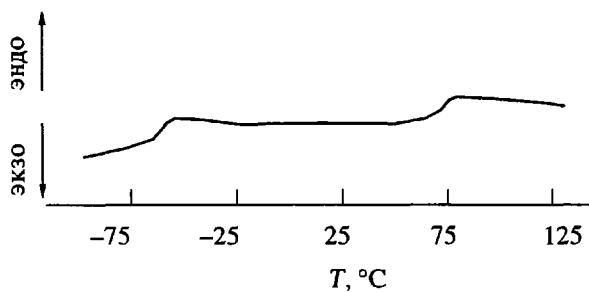


Рис. 2. Кривая ДСК 12-лучевого звездообразного блок-сополимера ПС-полиизопрен. Скорость нагревания 10 град/мин.

(ПС-блоки схематически показаны прямыми линиями, а полиизопреновые – волнистыми).

12-Функциональный дендример последовательно обрабатывали ПС-блоком в расчете на замещение шести функциональных групп, а затем полиизопреновым до полного замещения функциональных групп на разветвляющем центре.

Полученный блок-сополимер после переосаждения и осушки представляет собой стеклообразное вещество белого цвета. Данные ГПХ свидетельствуют о достаточно узком молекулярно-массовом распределении с \$d = 1.08\$ (рис. 1, кривая *в*). На рис. 2 приведены данные ДСК образца блок-сополимера. На кривой отчетливо зафиксированы две температуры стеклования (\$-50\$ и \$+79^{\circ}\text{C}\$), близкие к температурам стеклования соответствующих гомополимеров. В спектрах ПМР (рис. 3) обнаруже-

ны сигналы протонов, соответствующие химическому составу блок-сополимера, включая исходный разветвляющий центр, в соотношениях, удовлетворительно совпадающих с расчетными значениями. Полученный блок-сополимер полностью и без остатка растворим в толуоле, гексане, МЭК, ТГФ и может быть выделен из соответствующих растворов осаждением метиловым или этиловым спиртами.

Результаты анализов, как и данные по растворимости, свидетельствуют об отсутствии в составе полученного продукта гомополимеров и соответствии строения сополимера расчетным параметрам. Кроме того, характер распределения блоков по отдельным молекулам не может быть проанализирован в рамках использованных подходов. Даже промежуточный контроль полидисперсности, сразу после обработки только одним блоком, нельзя рассматривать в качестве абсолютного доказательства, так как ГПХ-анализ многолучевых звезд – это отдельная проблема, требующая проведения специальных исследований. Полная растворимость полученного полимера в растворителях, являющихся селективными осадителями для отдельных блоков (гексан для ПС и МЭК для полиизопрена), также не гарантирует отсутствия макромолекул, сильно обогащенных одним из блоков, из-за мицеллообразования.

Результаты исследования образцов полученного блок-сополимера, проведенные методами ТЕМ и АФМ, показали высокую чувствительность процессов самоорганизации макромолекул многолучевых блок-сополимеров к типу растворителя, в котором происходит формирование мицелл. На рис. 4 приведена ТЕМ-микрофотография образца, полученного нанесением из разбавленных растворов в гептане на медно-графитовую подложку. Отчетливо видны сферические частицы, идентичные по своему размеру. Хотя нанесение производили из очень разбавленных растворов, процессы агрегации частиц в ходе испарения растворителя не могут быть исключены. Однако в силу однородности размеров сферических образований мы предполагаем, что микрофотографии отражают вид агрегатов, существующих в разбавленном растворе в условиях равновесия, в

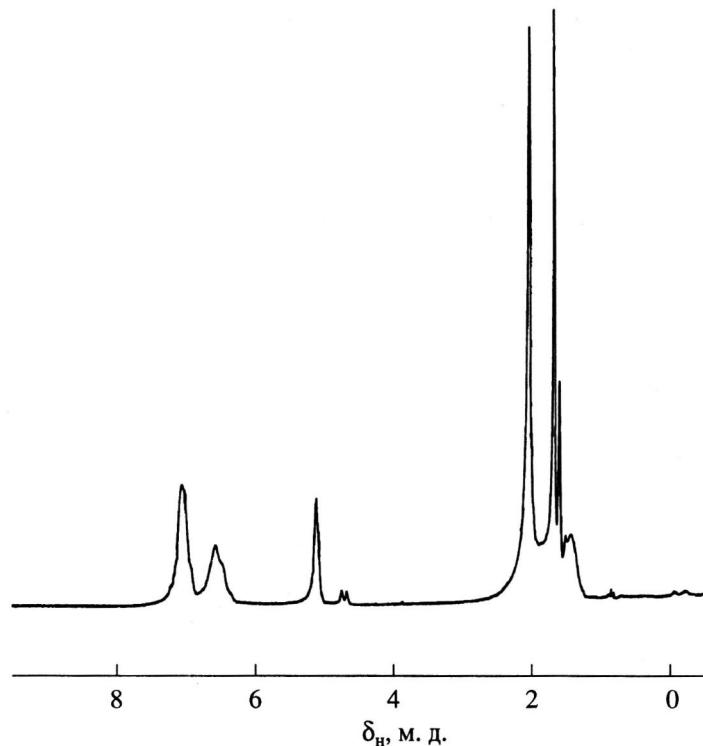


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H 12-лучевого звездообразного блок-сополимера ПС–полиизопрен.

то время как адсорбция макромолекул на подложку оказывает минимальное влияние на структуру пленки. Темный цвет агрегатов обусловлен диффузией RuO_4 в полиизопреновую оболочку мицелл. Аналогичные данные получены и при исследовании образцов, приготовленных из разбавленного раствора в гексане методом АФМ. На рис. 5а хорошо видны сферические мицеллярные образования с размерами 25 ± 2 нм, что соответствует 20–30 макромолекулам в составе одной сферической мицеллы.

Если учесть, что гексан является осадителем для ПС, то нетрудно предположить, что ядро мицеллы образовано именно ПС-лучами, а периферия – полиизопреновыми. Предполагаемая схема формирования такой мицеллы приведена на рис. 6а.

Безусловно, тип растворителя существенно влияет на форму и размеры образующихся мицелл, особенно, если растворитель проявляет селективность по отношению к одному из блоков. Так, при смене гексана на МЭК произошла не просто переориентация мицелл (МЭК – осадитель для полиизопрена и растворитель для ПС), но и изменение их формы. Как видно из рис. 5б, в этом случае формируются цилиндрические образования, в которых фаза ПС представляет собой

стенки цилиндра, а фаза полиизопрена – внутреннюю часть этого образования. Толщина такого цилиндрического образования (15–20 нм) соответствует значению, полученному из расчета на основе длины использованных блоков. Схема формирования подобного цилиндра изображена на рис. 6б. Видно, что изопреновые блоки образуют непрерывную внутреннюю фазу, скрытую полистирольной “шубой” от контактов с осадителем.

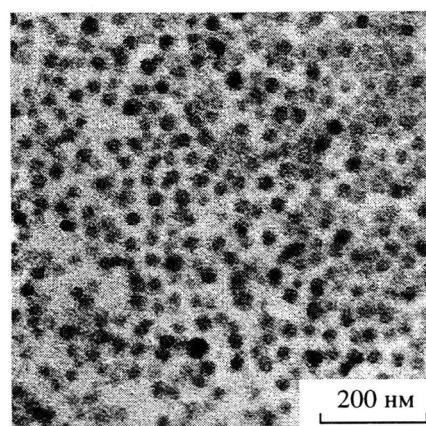


Рис. 4. TEM-микрофотография образца 12-лучевого звездообразного блок-сополимера ПС–полиизопрен.

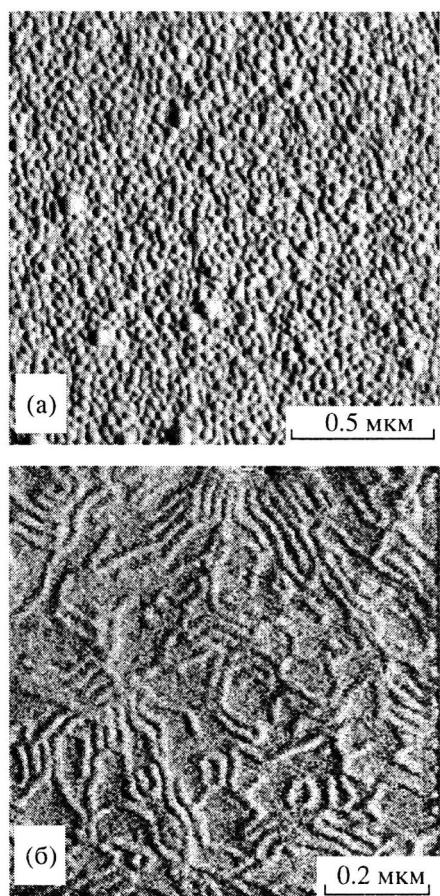


Рис. 5. АФМ-микрофотографии образцов 12-лучевого звездообразного блок-сополимера ПС–полизопрен, нанесенного на поверхность слюды из разбавленного раствора, в гексане (а) и в МЭК (б).

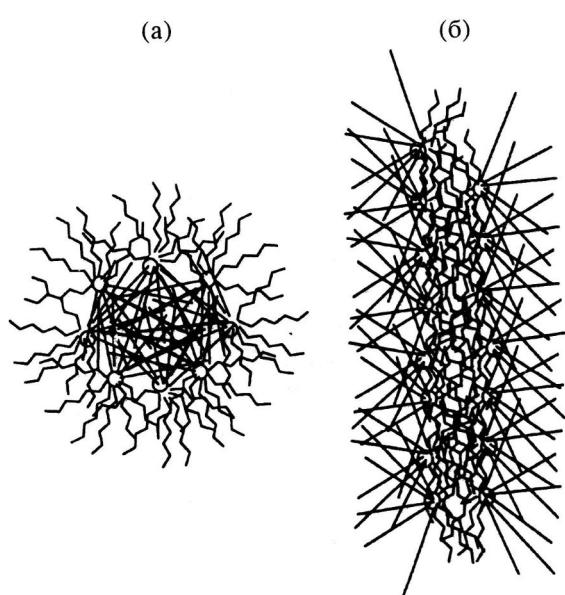


Рис. 6. Предполагаемая схема образования сферической (а) и цилиндрической (б) мицелл.

Интересно сопоставить способность к мицеллообразованию полученного звездообразного блок-сополимера и линейных дублок-сополимеров ПС–полидиен с близкими по значению составом и ММ. Так, в работе [18] найдено, что дублок-сополимер ПС–ПБ (45 : 55) с $M = 2.9 \times 10^4$ агрегирует в гептане с образованием только сферических мицелл. При этом число агрегации, рассчитанное из коэффициента диффузии и седиментации, составляет 212, т.е. на порядок выше, чем в случае синтезированного нами 12-лучевого блок-сополимера. Учитывая, что конформационная подвижность лучей в звездообразном полимере существенно ниже и осуществляется преимущественно за счет поворота вокруг разветвляющего центра, данное различие представляется вполне закономерным. По-видимому, те же причины (наряду с условиями формирования) обуславливают и большее многообразие форм мицелл.

Таким образом, в настоящей работе описан синтез нового 12-лучевого блок-сополимера. Показано, что многолучевые звездообразные блок-сополимеры образуют в растворах хорошо организованные мицеллы, форма и размеры которых зависят от селективности использованного растворителя. Эта способность позволяет рассматривать блок-сополимеры указанного типа как перспективные полимерные объекты с выраженной способностью к самоорганизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yatrou H., Hadjichristidis N. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4649.
2. Hadjichristidis N., Yatrou H., Behal S.K., Chludzinski J.J., Disko M.M., Garner R.T., Liang K.S., Lohse D.J., Milner S.T. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 21. P. 5812.
3. Tsvelikas Y., Yatrou H., Hadjichristidis N., Liang K.S., Mohanty K., Lohse D.J. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 6. P. 2456.
4. Hadjichristidis N., Tsvelikas Y., Yatrou H., Efstratidis V., Avgeropoulos A. // Pure Appl. Chem. A. 1996. V. 33. № 10. P. 1447.
5. Tsitsilianis C., Papandopoulos D., Lutz P. // Polymer. 1995. V. 36. № 19. P. 3745.
6. Tsitsilianis C., Boulgaris D. // Macromol. Rep. A. 1995. V. 32. P. 569.

7. Avgeropoulos A., Poulos Y., Hadjichristidis N. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 18. P. 6076.
8. Bayer F.L., Gido S.P., Poulos Y., Avgeropoulos A., Hadjichristidis N. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2373.
9. Jnone T., Soen T., Hashimoto T., Kawai U. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 8. P. 1283.
10. Tuzar Z., Kratochvil P. // Surf. Colloid Sci. 1993. V. 15. P. 1.
11. Vagberg L.J.M., Kogan K.A., Gast A.P. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 7. P. 1670.
12. Zang L., Eisenberg A. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 13. P. 3168.
13. Spatz J.P., Sheiko S.S., Moeller M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 9. P. 3220.
14. Spatz J.P., Moessmer S., Moeller M. // Chem. Eur. J. 1996. V. 2. № 12. P. 1552.
15. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Музрафаров А.М., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1302.
16. Zhou L.L., Roovers J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 963.
17. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Василенко Н.Г., Музрафаров А.М., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1086.
18. Авберух М.З., Никанорова Н.И., Розинеер Я.М., Луциков Н.И., Шаталов В.П., Гурари М.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 3. С. 419.

Star-shaped Multi-arm Poly(styrene-block-isoprene)

D. K. Polyakov*, G. M. Ignat'eva*, E. A. Rebrov*, N. G. Vasilenko*,
S. S. Sheiko**, M. Möller**, and A. M. Muzaferov*

* Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

** University of Ulm, Organische Chemie III, 89069 Ulm, Germany

Abstract—A multi-arm star-shaped block copolymer was synthesized from various kinds of multifunctional linear blocks and a dendrite polyfunctional branching center. Polystyrene and polyisoprene blocks with the desired lengths were prepared by anionic polymerization of the corresponding monomers initiated by *sec*-BuLi. The synthesis of an individual carbosilane dendrimer bearing active Si–Cl groups in the outside layer is described. It is shown that the multi-arm block copolymer is capable of self-organization to form spherical and cylindrical micelles.