ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1999, том 41, № 5, с. 870–876

УДК 541.64:539.2

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПОЛИСТИРОЛ–ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД[1]

© 1999 г. Л. В. Дубровина, Г. И. Тимофеева, Л. М. Бронштейн, Д. А. Чернышов, Т. П. Брагина, П. М. Валецкий, А. Р. Хохлов

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

Поступила в редакцию 16.06.98 г.
Принята в печать 10.08.98 г.

Методами седиментации в ультрацентрифуге, статического рассеяния света и вискозиметрии изучены свойства разбавленных растворов блок-сополимера (полистирола с полиэтиленоксидом) в общем и селективном растворителях. В водном растворе сополимера образуются мицеллы и агрегаты мицелл. Четкое разделение пиков на седиментограмме позволило количественно охарактеризовать частицы каждого типа. Установлено влияние условий растворения на структуру блок-сополимера в растворе.

Интерес к блок-сополимерам вызван большими потенциальными возможностями практического применения таких материалов. Хорошо известно [1, 2], что блок-сополимеры при растворении в селективных растворителях образуют мицеллы с ядром, состоящим из нерастворимых блоков, и короной из растворимых цепей. Наиболее интересными с практической точки зрения являются амфифильные блок-сополимеры с гидрофобным и гидрофильным блоками, которые образуют мицеллы в водных растворах. Такие водорастворимые мицеллярные системы могут быть использованы при решении ряда проблем в области фармакологии и катализа химических реакций.

Блок-сополимер ПС с ПЭО один из таких водорастворимых сополимеров. В ряде работ [3–5] представлены результаты изучения свойств растворов ПС–ПЭО в различных селективных растворителях, процесса мицеллообразования в селективных растворителях, а также структуры мицелл в зависимости от длины гидрофобного и гидрофильного блоков. Методами флуоресцентного анализа и поверхностного натяжения определена ККМ [5–7]. Одна из особенностей этого сополимера заключается в том, что в водном растворе обнаружено два типа частиц, различающихся по размерам. Как показано [8], соотношение этих частиц существенно зависит от концентрации сополимера в растворе. Анализ экспериментальных данных с использованием теоретических моделей [9–11] показал, что малые частицы являются регулярными мицеллами, а большие – набухшими мицеллярными кластерами.

Задача настоящей работы – детальное изучение структуры ПС–ПЭО в воде и количественная характеристика образующихся частиц. Для решения этой задачи были использованы следующие методы: седиментация в ультрацентрифуге, статическое рассеяние света, вискозиметрия и дилатометрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диблочный сополимер ПС–ПЭО $[CH_2CH(C_6H_5)]_n$–$[OCH_2CH_2]_m$ получен от фирмы "Goldschmidt AG". Степень полимеризации ПС-блока $n = 9.6$, ПЭО-блока $m = 68.2$. Образец блок-сополимера дополнительно не очищали. В качестве растворителя использовали деионизированную воду.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32845).

ММ образца определяли методом рассеяния света на фотогониодиффузометре "Fica-50" (Франция) в вертикально поляризованном свете при λ = 546 нм в интервале углов 30°–150° при 25°C. Калибровку прибора осуществляли по бензолу. Растворы очищали фильтрованием через фильтры фирмы "Millipore" с размером пор 0.45 мкм. Разбавление раствора проводили непосредственно в измерительной кювете. Для каждого образца относительную интенсивность рассеяния измеряли не менее, чем при пяти концентрациях в интервале 0.20–0.02 г/дл. Полученные данные экстраполировали на нулевые концентрации и угол с помощью известного построения Зимма [12]. Рассчитанные из диаграмм Зимма значения M_w и среднеквадратичного радиуса инерции вследствие композиционной неоднородности сополимеров являются "кажущимися" величинами [13, 14]. "Истинное" значение $M_w^{(m)}$ определяли по соотношению

$$M_{w\,app}(dn/dc)^2 = M_w^{(m)}(dn/dc)_A(dn/dc)_B + \\ + \{(dn/dc)_A^2 - (dn/dc)_A(dn/dc)_B\}W_A M_w^A + \\ + \{(dn/dc)_B^2 - (dn/dc)_A(dn/dc)_B\}W_B M_w^B, \quad (1)$$

где $(dn/dc)_A$, $(dn/dc)_B$ – инкременты показателей преломления компонентов сополимера: А – ПС, В – ПЭО; M_w^A, M_w^B – ММ компонентов А и В; W_A, W_B – массовые доли компонентов А и В. Величину инкремента показателя преломления раствора ПС в воде $(dn/dc)_A$ рассчитывали исходя из аддитивности инкрементов показателей преломления компонентов сополимера по уравнению

$$(dn/dc) = (dn/dc)_A W_A + (dn/dc)_B W_B \quad (2)$$

Величина $(dn/dc)_A$ оказалась равной 0.239. Инкременты показателей преломления блок-сополимера и ПЭО в воде измеряли на рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой при λ = 546 нм и температуре 25°C.

Коэффициенты диффузии и седиментации измеряли на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия) с использованием оптики Филпота–Свенссона при 25 ± 0.1°C и длине волны 546 нм. Общий для всей системы блок-сополимер–вода коэффициент диффузии D_0 определяли в границеобразующей ячейке путем наслоения растворителя на раствор при скорости вращения ротора 6000 об/мин.

Путем подбора скорости вращения ротора (40–50000 об/мин) методом скоростной седиментации удалось четко разделить пики, относящиеся к частицам различных типов, и рассчитать для них коэффициенты седиментации и диффузии, на основании которых определили M_{SD} этих частиц.

Коэффициенты диффузии D_c для каждой структуры в отдельности определяли по соответствующему пику седиментограммы. Обработку седиментограммы для оценки D_c проводили по отношению площади Q под кривой к максимальной ординате H в момент времени $t(c)$ [15]

$$D_c = \frac{(Q/H)^2}{4\pi t} \quad (3)$$

Коэффициент седиментации S_c структур, присутствующих в водных растворах, рассчитывали из данных скоростной седиментации по формуле [15]

$$S_c = \frac{dx/dt}{\omega^2 x}, \quad (4)$$

где x – координата максимума кривой градиента концентрации в области седиментирующей границы (см); t – время (с); ω – угловая скорость вращения ротора (радиан).

Опыты по измерению коэффициентов диффузии и седиментации проводили для четырех–пяти концентраций в диапазоне 0.2–0.6 г/дл. Экстраполяцией значений D_c и $1/S_c$ на $c \longrightarrow 0$ определяли константы диффузии D_0 и седиментации S_0.

Молекулярную массу M_{SD} рассчитывали по измеренным значениям S_0 и D_0 с использованием так называемой первой формулы Сведберга

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0}\frac{RT}{(1 - \bar{v}\rho_0)} \quad (5)$$

Парциальный удельный объем полимера в растворе $\bar{v}$ и плотность растворителя ρ_0 измеряли пикнометрически при 25 ± 0.05°C. Калибровку пикнометра перед измерениями осуществляли по ртути.

Гидродинамический радиус R_g частиц находили из диффузионных данных, используя уравнения Стокса для сферических частиц

$$R_g = kT/D_0 6\pi\eta_0 \quad (6)$$

Здесь k – константа Больцмана, T – абсолютная температура (K), D_0 – коэффициент диффузии ($см^2/с$), η_0 – вязкость растворителя, в котором движется частица (П).

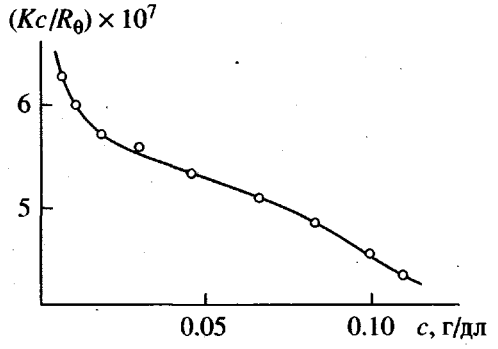

Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния света от концентрации водного раствора ПС–ПЭО (растворение при 25°С).

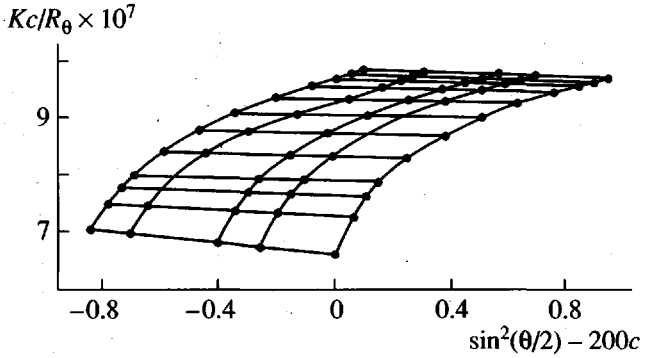

Рис. 2. Диаграмма Зимма водного раствора ПС–ПЭО после прогревания раствора при 70°С в течение 7 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Детальный анализ интенсивности рассеянного света в широкой области концентраций раствора в селективном растворителе позволяет судить о структуре исследуемого раствора. Одним из селективных растворителей для ПС–ПЭО является вода. На рис. 1 представлена зависимость Kc/R_{90} от концентрации c блок-сополимера в растворе. Такая зависимость характерна для мицеллярных растворов. Величина ККМ сополимера ПС–ПЭО в воде составляет по разным данным 2.48×10^{-5} г/мл [7] или 0.5×10^{-5} г/мл [5]. Свидетельством наличия мицелл в растворе блок-сополимера является большая величина кажущейся ММ при малой характеристической вязкости и малых размерах частиц [1]. Измеренная методом рассеяния света в водном растворе кажущаяся $M_w = 2.24 \times 10^6$, а в общем растворителе (ТГФ) $M_w = 6.2 \times 10^3$, в то время как значения характеристической вязкости в этих растворителях невелики: 0.14 дл/г в воде и 0.11 дл/г в ТГФ. Такое соотношение характеристической вязкости и ММ указывает на присутствие в водном растворе плотных частиц сополимера. На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что в селективном растворителе действительно образуется мицелярный раствор ПС–ПЭО.

При измерении интенсивности рассеянного света было обнаружено, что индикатрисы рассеяния света для всех измеренных образцов нелинейны (рис. 2). Такие искривления на диаграмме Зимма в области малых углов обычно характерны для систем, полидисперсность которых обусловлена наличием в растворе очень крупных частиц [13]. Асимметрия рассеяния Z, которая является мерой размера частиц в растворе, для изученной системы не превышала 1.3–1.6, что позволяет рассчитать радиус инерции частиц из линейной части диаграмм Зимма при малых углах (опуская точки при больших углах). Поскольку при больших ММ начальная ордината диаграммы Зимма определяется с большой относительной погрешностью, мы использовали построение "обращенных диаграмм Зимма" и нашли $M_w^{(m)}$. Расхождение в значениях $M_w^{(m)}$, полученных этими двумя способами, не превышает 5–8%. Используя экспериментальные значения $M_w^{(m)}$ и M_w (величина кажущейся M_w сополимера в неассоциированном состоянии – в ТГФ), рассчитали число агрегации N [16]

$$N = M_w^{(m)}/M_w$$

Оказалось, что $N = 360$. По известной величине N на основании предположения о сферической форме мицелл можно определить радиус ядра мицеллы, используя формулу

$$V_c = \frac{4}{3}\pi R_c^3 = \frac{NM_{ps}n_{ps}}{\rho_{ps}N_A}, \qquad (7)$$

где V_c и R_c – объем и радиус мицеллярного ядра соответственно; M_{ps}, n_{ps} – ММ и степень полимеризации ПС-блока; ρ_{ps} – плотность ПС (при этом предполагается, что ПС-ядро не содержит растворителя и имеет ту же плотность, что и ПС в блоке); N_A – число Авогадро. С учетом этих допущений мы рассчитали радиус ядра мицелл. Он оказался равным $R_c = 5.1$ нм (независимо от условий растворения образца).

В отличие от других подходов изучения структуры блок-сополимеров метод седиментации в ультрацентрифуге обеспечивает прямую информацию о распределении частиц в растворе при условии достаточно большого различия в плотности и показателях преломления сополимера и растворителя. На седиментограмме водного раствора

ПС–ПЭО в опытах по скоростной седиментации обнаружены два пика, соответствующие частицам двух типов, которые седиментируют со скоростью, различающейся более чем в 3 раза. Медленно седиментирующий пик отнесли к мицеллам, а более быстрый – к мицеллярным ассоциатам, которые (по аналогии с работой [9]) условно назвали "мицеллярными кластерами". Такой вывод сделан на основании сопоставления величин коэффициентов диффузии, относящихся к различным компонентам.

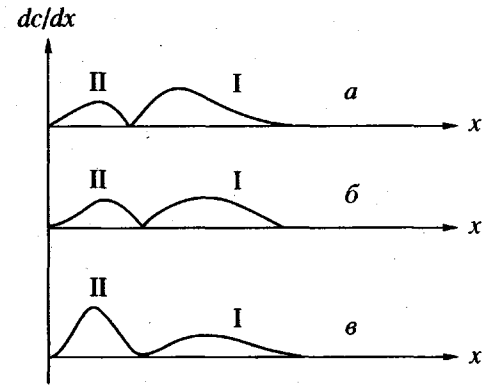

Рис. 3. Седиментограммы водных растворов ПС–ПЭО: I – пик соответствует мицеллярным кластерам, II – мицеллам. Здесь и на рис. 4 условия растворения: *а* – 25°C, I : II = 71 : 29; *б* – 70°C, 7 ч, I : II = 67 : 33); *в* – ультразвуковая баня, 50°C, 7 ч, I : II = 45/55 (табл. 1). Концентрация растворов 0.5 г/дл, скорость вращения ротора 40000 об/мин, время снимков 38 мин.

Для макромолекул блок-сополимера в общем растворителе, где раствор молекулярно дисперсен, коэффициент диффузии $D_0 = 12.5 \times 10^{-7}$ см^2/с; в водном растворе пику, отнесенному к мицеллам, соответствует величина коэффициента диффузии $D_0 = 2.0 \times 10^{-7}$ см^2/с, а пик с коэффициентом диффузии $D_0 = 0.61 \times 10^{-7}$ см^2/с отнесен к наиболее крупным частицам, т.е. мицеллярным кластерам. Из соотношения площадей под пиками рассчитали долю соответствующих компонентов в растворе. Например, для образца, растворение которого проводили при 25°C, доля мицеллярных кластеров достигает 70% от всего количества полимера в растворе, причем эта величина остается неизменной при всех исследованных концентрациях. Определив коэффициенты седиментации и диффузии частиц каждого типа (табл. 1), рассчитали кажущуюся ММ мицелл и мицеллярных кластеров. Средняя величина ММ частиц, присутствующих в растворе, может быть найдена по соотношению

$$M_w^{(m)} = w_1 M_1 + w_2 M_2, \qquad (8)$$

где w_1, M_1 и w_2, M_2 – массовая доля и ММ кластеров и мицелл соответственно. "Мицеллярная масса", определенная методом рассеяния света, также является средней величиной для частиц двух типов. Как видно из табл. 1 и 2, величины $M_w^{(m)}$,

Таблица 1. Характеристика мицелл и мицеллярных кластеров после термической обработки раствора ПС–ПЭО сополимера в воде

Условия растворения	W_1, % (уравнение (8))	$S_0 \times 10^{13}$, с	$D_0 \times 10^7$, см^2/с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	R_g, нм	W_2, % (уравнение (8))	$S_0 \times 10^{13}$, с	$D_0 \times 10^7$, см^2/с	$M_{SD} \times 10^{-6}$	R_g, нм	$M_w^{(m)} \times 10^{-6}$ (уравнение (8))
	мицеллы					мицеллярные кластеры					
25°C	29	3.7	2.0	255	12.8	71	12.5	0.61	2.8	42.1	2.1
70°C, 7 ч	33	4.2	2.3	252	11.2	67	10.7	0.60	2.5	42.8	1.7
50°C, 7 ч	41	4.0	2.1	262	12.2	59	13.1	0.48	3.7	53.5	2.3
50°C, 7 ч, УЗО*	55	4.2	2.25	257	11.5	45	16.1	0.37	6.0	64.2	2.8
50°C, 14 ч, УЗО*	56	4.5	2.20	265	11.8	44	17.6	0.36	6.7	71.4	3.1

* Ультразвуковая обработка.

Таблица 2. Молекулярные характеристики сополимера ПС–ПЭО в воде

Условия растворения	$M_w^{(m)} \times 10^3$	$A_2 \times 10^4$, см^3 моль/г^2	$\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$, нм	$D_0 \times 10^7$, см^2/с	$\bar{v}$, см^3/г
25°C	2240	0.6	63	2.40	0.825
70°C, 7 ч	1500	≈0	67	2.90	0.830
50°C, 7 ч	2000	0.25	85	2.24	0.818
50°C, 7 ч, УЗО	2280	0.10	103	2.37	0.839
50°C, 14 ч, УЗО	3100	0.10	120	2.60	0.839
Растворитель ТГФ, 25° С	6.200	14.5	2.4	12.5	0.691

определенные двумя независимыми методами, хорошо согласуются между собой.

В работе [6] методом динамического рассеяния света в водном растворе ПС–ПЭО также наблюдали частицы двух типов. Меньшие частицы авторы отнесли к сферическим мицеллам по типу ядро–оболочка, большие частицы – к набухшим мицеллярным агрегатам. Природа образования больших агрегатов в растворе еще не совсем ясна, но авторы [3] рассматривают несколько возможностей формирования таких крупных частиц. Так, если мицеллы представляют собой сферические образования по типу ядро–оболочка, то большие частицы могут быть следствием ассоциации мицелл. Процесс образования такой структуры должен быть очень медленным и доля больших агрегатов, как полагают авторы, должна увеличиваться при разбавлении раствора. В отличие от результатов работы [3] анализ наших седиментационных данных показал, что при разбавлении раствора доля кластеров не меняется и составляет 70% при всех исследованных концентрациях.

ПЭО легко растворяется в воде и, подобно многим растворимым в воде полимерам, характеризуется НКТС, зависящей от ММ полимера [16]. Исследования [17] показали, что даже при комнатной температуре в водных растворах ПЭО образуются большие ассоциаты или комплексы. Их возникновение, вероятно, может объясняться водородными связями, гидрофобным эффектом и влиянием особенностей структуры воды. Поэтому вполне возможно, что мицеллы с достаточно длинными ПЭО-цепями в качестве наружной оболочки имеют тенденцию образовывать агрегаты (или ассоциативные комплексы), доля и структура которых зависит от состава блок-сополимера и условий растворения. Именно этими факторами можно объяснить формирование мицеллярных агрегатов в водных растворах исследуемого нами ПС–ПЭО.

Чтобы изучить влияние условий растворения на структуру сополимера в растворе, перед измерениями водные растворы прогревали при 50 или 70°C в течение 7 ч.

Данные измерений молекулярных параметров (мицеллярной массы, размеров частиц, коэффициентов седиментации и диффузии, а также доли мицелл и мицеллярных кластеров в растворе) показали, что после прогревания растворов при 70°C соотношение долей кластер–мицелла изменяется незначительно, уменьшается средняя ММ частиц (табл. 1, $M_w^{(m)}$ уравнение (8)), а радиус остается практически постоянным (табл. 1, 2). Прогревание раствора при 50°C в течение 7 ч приводит к заметному уменьшению доли кластеров с одновременным увеличением их размеров. При обработке растворов в ультразвуковой бане (7 и 14 ч при 50°C) доля кластеров уменьшается до 44–45%, а радиус увеличивается в 1.5 раза, т.е. при прогревании растворов доля крупных частиц только уменьшается, однако полного их исчезновения не происходит. Следует отметить, что термическая обработка растворов не затронула мицелл – их кажущаяся ММ и размер мицелл остались практически неизменными. Аналогичную картину наблюдали в работе [17] при исследовании водных растворов ПЭО. Показано, что при нагревании растворов до 60°C происходит увеличение M_w, а свыше 60°C M_w уменьшается, вероятно, вследствие диссоциации крупных агрегатов. Однако размер частиц растет при нагревании растворов вплоть до 70°C, а затем остается постоянным. Поскольку растворы ПЭО в воде имеют НКТС, с повышением температуры раствора A_2 уменьшается, приближаясь к θ-температуре. Аналогичное изменение A_2 видно из наших данных (табл. 2): при 70°C $A_2 \sim 0$. Это уменьшение A_2 согласуется с концепцией гидрофобных взаимодействий в водном растворе ПЭО, т.е. происходит упорядочение молекул воды вблизи ПЭО-цепей.

Об изменениях структуры блок-сополимера в растворе можно качественно судить по данным рассеяния света – по характеру изменения зависимости R_θ/c от $\sin^2\theta/2$. Такая зависимость показана на рис. 4 для системы ПС–ПЭО/H_2O при различных условиях подготовки растворов для измерений. После нагревания раствора в течение 7 ч при 70°C (рис. 4, кривая 2) интенсивность рассеянного света и асимметрия рассеяния несколько уменьшились. Это указывает на снижение доли больших частиц, которые рассеивают свет значительнее при малых углах. Как видно из табл. 1, по данным седиментационного анализа, доля крупных частиц действительно несколько упала, при этом размеры мицелл практически не изменились. После обработки раствора в ультразвуковой бане (50°C, 7 ч) интенсивность и асимметрия рассеяния возросли (рис. 4, кривая 3). Данные табл. 1 показывают, что в этом случае в растворе стало меньше (45%) больших частиц – мицеллярных кластеров с одновременным увеличением их размеров (до 60–70 нм), т.е. скорее всего произошла агрегация кластеров.

Обращает внимание существенное различие величин радиуса инерции, рассчитанных по седиментационным данным и из диаграмм Зимма. Величины среднеквадратичного радиуса инерции $\langle R^2\rangle_z^{1/2}$ (табл. 2), по данным светорассеяния, сильно превышают возможные размеры частиц в растворе. Если предположить, что ПЭО-блоки полностью вытянуты в *транс*-положении, то максимальная длина блока (при степени полимеризации ПЭО $m = 68.2$) должна быть порядка 21 нм. Радиус ядра R_c мицеллы, как сказано выше, равен 5.1 нм, и в таком случае, среднеквадратичный радиус инерции мицелл не может превышать 26 нм. В действительности же макромолекулы ПЭО в хорошем растворителе, каким для него является вода, не могут находиться в полностью вытянутой конформации. Следовательно, величины радиусов, указанные в табл. 2, по данным рассеяния света не могут характеризовать реальные сферические мицеллы. В то же время данные седиментационного анализа показали, что радиус мицелл не превышает 12.8 нм и фактически эта величина не меняется в зависимости от условий растворения (табл. 1).

Интересно также отметить следующее. Известно [18, 19], что второй вириальный коэффициент характеризует степень межмолекулярного взаимодействия в растворе. Для ассоциирующих систем, таких как блок-сополимеры в селективном растворителе, A_2 уменьшается с ростом степени ассоциации. Величина A_2 связана с исключенным объемом (для модели жестких сфер), что

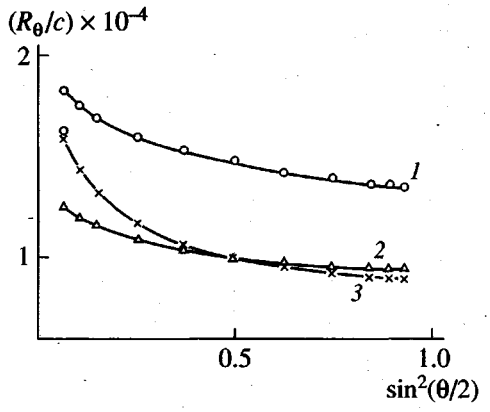

Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния света R_θ/c от $\sin^2\theta/2$ водных растворов ПС–ПЭО.

позволяет рассчитать термодинамический радиус частиц

$$R_T = 3A_2M^2/16\pi N_A \quad (9)$$

По данным рассеяния света, A_2 в водном растворе (т.е. в мицеллярном состоянии) сильно уменьшается по сравнению с A_2 в органическом растворителе и не превышает 0.6×10^{-4} (табл. 2). Рассчитанный по уравнению (9) термодинамический радиус (общий для мицелл и кластеров) оказался равным 31 нм, что вдвое меньше, чем полученный из диаграммы Зимма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tuzar Z., Kratochvil P.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1976. V. 6. P. 201.
2. *Роговина Л.З., Слонимский Г.Л.* // Успехи химии. 1977. Т. 66. № 10. С. 1871.
3. *Xu R., Winnik M.A., Hallett F.R., Riess G., Croucher M.D.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 87.
4. *Cogan K.A., Gast A.R.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 3. P. 745.
5. *Wilhelm M., Zhao C.-L., Wang Y., Xu R., Winnik M.A., Mura J.-L., Riess G., Croucher M.D.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 5. P. 1033.
6. *Calderara F., Hruska Z., Hurtrez G., Lerch J.-P., Nugay T., Riess G.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 5. P. 1210.
7. *Mortensen K., Brown W., Almdal K., Alami E., Jada A.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 3635.
8. *Zhao C.J., Winnik M.A., Riess G., Croucher M.D.* // Langmuir. 1990. V. 6. P. 514.
9. *Khougas K., Gao Z., Eisenberg A.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6341.
10. *Khan T.N., Mobbs R.H., Price C., Quinatana J.R., Stubberfield R.B.* // Eur. Polym. J. 1987. V. 23. № 3. P. 191.

11. *Xu B., Winnik M.A., Riess G., Chu B., Croucher M.D.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 3. P. 644.

12. *Zimm B.H.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 1099.

13. Light Scattering from Polymer Solution / Ed. by Huglin M.B. New York: Acad. Press, 1972.

14. *Tuzar Z., Kratochvil P.* Light Scattering – Principles and Development / Ed. by Brown W. Oxford: Clarendon Press, 1996.

15. *Elias H.-G.* Ultrazentrifugen Methoden / Munchen: Beckman Instruments GmbH, 1961.

16. *Polic W.F., Burchard W.* // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 978.

17. *Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M.* // Polymer. 1976. V. 17. № 8. P. 685.

18. *Khougas K., Astafieva I., Eisenberg A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7135.

19. *Yamakawa H.* Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper Pow, 1971.

Micellization in Dilute Aqueous Solutions of Poly(styrene)–*block*–poly(ethylene oxide)

L. V. Dubrovina, G. I. Timofeeva, L. M. Bronshtein, D. A. Chernyshov, T. P. Bragina, P. M. Valetskii, and A. R. Khokhlov

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

Abstract—The dilute-solution properties of block copolymer, poly(styrene)–*block*–poly(ethylene oxide), in common and selective solvents were studied by velocity sedimentation, static light scattering, and viscometry. It was shown that micelles and micellar aggregates are formed in an aqueous solution of the copolymer. A well-pronounced separation of the sedimentogram peaks made it possible to obtain quantitative characteristics of the particles of each type. It was established that the dissolution conditions affect the structure of the block copolymer in solution.