

УДК 541.64:535.5:532.5

ГИДРОДИНАМИКА И РАССЕЯНИЕ СВЕТА В РАСТВОРАХ БЛОК-СОПОЛИМЕРА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПЕРФТОРИРОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНА С ПММА¹

© 2006 г. Е. Р. Гасилова*, М. А. Коблякова*, А. П. Филиппов*,
О. Г. Захарова**, С. Д. Зайцев**, Ю. Д. Семчиков**

*Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Нижегородский государственный университет

им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, корп. 2

Поступила в редакцию 20.12.2005 г.

Принята в печать 24.04.2006 г.

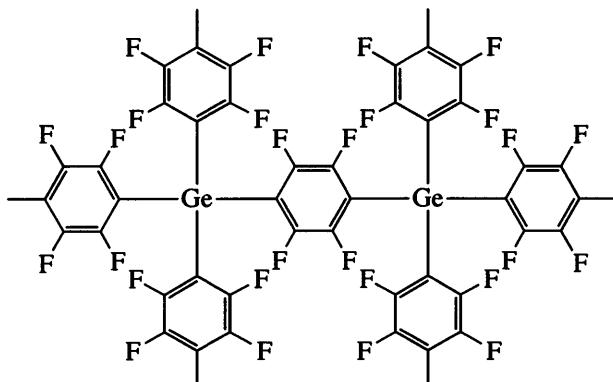
Методами динамического и статического рассеяния света, а также вискозиметрии исследованы разбавленные растворы блок-сополимера сверхразветвленного перфторированного полифенилengerмана с ПММА. Показано, что макромолекулы блок-сополимера агрегируют во всех исследованных растворителях (МЭК, диоксан, этилацетат) с образованием мицелл вытянутой формы.

ВВЕДЕНИЕ

Блок-сополимеры в селективных растворителях образуют мицеллы, во многих отношениях аналогичные мицеллам низкомолекулярных ПАВ в воде [1]. Однако критическая концентрация мицеллообразования блок-сополимеров в отличие от ПАВ часто бывает так мала, что ее нельзя зафиксировать даже с помощью такого чувствительного метода, как рассеяние света [2, 3]. Поэтому о факте мицеллообразования приходится судить по косвенным признакам: например, по способности мицелл разрушаться под действием внешних полей – в том числе и тех, которые присущи ряду экспериментальных методов [4]. Чувствительность мицелл к условиям эксперимента заставляет выбирать неразрушающие методы исследования (такие, как рассеяние света или рассеяние нейтронов). Следовательно, при изучении мицелл необходим комплексный подход. В ряде случаев, несмотря на сложность изучения этих систем, удалось сделать заключения о гибкости мицелл, их форме и характере взаимодействия [5–9].

Зависимости форм мицелл линейных блок-сополимеров от соотношения компонентов, ММ блоков и селективности растворителя достаточно хорошо изучены [10]. Однако в последнее время активно создаются новые блок-сополимеры путем варьирования архитектуры блоков. Это открывает широкие возможности изменения фазовых диаграмм блок-сополимеров.

Цель настоящей работы – оценка размеров, ММ и форм мицелл новых блок-сополимеров усложненной архитектуры, растворенных в селективных растворителях. Исследован блок-сополимер сверхразветвленного фторированного полимера с линейным ПММА. Его особенности вызваны присутствием в нем сверхразветвленного полимера – перфторированного полифенилengerмана (ПФГ)



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-33152 и 06-03-32872) и Научной программы Санкт-Петербургского научного центра Российской академии наук.

E-mail: gasilova@hq.macro.ru (Гасилова Екатерина Рэмовна).

Интерес к полуфторированным блок-сополимерам обусловлен возможностью их применений, например, в мембранах или в виде ПАВ (в жидком CO₂).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали разбавленные растворы блок-сополимера ПФГ с линейным ПММА в трех растворителях: МЭК, диоксане и этилацетате. Для сравнения изучены исходные полимеры ПФГ и ПММА, синтезированные в тех же условиях, что и блок-сополимер на их основе.

ПФГ получали активированной поликонденсацией *tris*-(пентафторменил)германа, описанной в работе [11]. В работе [12] показано, что ПФГ представляет собой смесь фракций с $M = 7.2 \times 10^3$ (64%) и 22.0×10^3 (36%), что соответствует второй и третьей генерациям (с радиусом 1.5 и 3.3 нм соответственно). Синтез блок-сополимера ПФГ–ПММА осуществляли за счет реакции передачи цепи в процессе радикальной полимеризации ММА в присутствии ПФГ. Детали реакций описаны в работах [13, 14]. Блок-сополимер ПФГ–ПММА выделяли на ранних стадиях реакции при конверсии 18% и фракционировали осаждением 1%-ного раствора в ацетоне гексаном. Изучали высокомолекулярную фракцию, состав которой определен в работах [13, 14] с помощью ИК-спектроскопии (ПММА:ПФГ = 85:15 мас. %).

Вязкость растворов определяли в вискозиметрах Оствальда при 21°C. Время истечения растворителей МЭК, этилацетата и диоксана составляло 87.6, 92.5 и 66.5 с соответственно.

При исследовании динамического (ДРС) и статического (СРС) рассеяния света использовали гониометр фирмы ALV, гелий-неоновый лазер с длиной световой волны $\lambda = 632.8$ нм фирмы "Spectra Physics Inc.", коррелятор фирмы "PhotoCor". Угол рассеяния варьировали от 40° до 140°. Измерения проводили при комнатной температуре. Данные ДРС анализировали с помощью программы DynaLS (PhotoCor). Растворы фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм. Показатели преломления растворов определяли на рефрактометре в видимом свете.

Молекулярные массы определяли с помощью метода СРС двойной экстраполяцией (к нулевому

углу рассеяния и к бесконечному разбавлению) в соответствии с уравнением [15, 16]

$$Kc/R(q, c) = 1/P(q)M_w + 2A_2c \quad (1)$$

Здесь c – концентрация полимера в растворе; $q = 4\pi n_s \sin(\theta/2)/\lambda$ – волновой вектор (n_s – показатель преломления растворителя, θ – угол рассеяния); M_w – среднемассовая ММ полимера; A_2 – второй вироильный коэффициент; $P(q)$ – формфактор; K – оптическая постоянная раствора, равная для поляризованного падающего света $K = 4(\pi n_s v)^2/N_A \lambda^4$ (N_A – число Авогадро, v – удельный инкремент показателя преломления полимера); R – рэлеевское отношение избыточного рассеяния света, равное с учетом поправки на рассеивающий объем $R = R_b \frac{I - I_s}{I_s} \left(\frac{n_s}{n_b} \right)^2$, где $R_b = 11.6 \times 10^{-6}$ см⁻¹ – рэлеевская постоянная эталонной жидкости (бензола), n_b – ее показатель преломления, I и I_s – интенсивность рассеяния света раствором и растворителем соответственно.

Методом СРС оценивали среднеквадратичный радиус инерции макромолекул R_g , используя приближение $P(q) = 1 + \frac{q^2 R_g^2}{3}$, справедливое при $qR_g < 1$.

В растворах дилектронных сополимеров, компоненты которых обладают различными инкрементами показателя преломления (v_A, v_B), ММ и размеры, оцененные с помощью рассеяния света, являются кажущимися:

$$M_k = w_A v_A^2 M_A + (1 - w_A) v_B^2 M_B \quad (2)$$

$$(R_g^2)_k = x R_{gA}^2 + (1 - x) R_{gB}^2 + x(1 - x) \Delta_{AB}^2, \quad (3)$$

где w_A, w_B, M_A, M_B и R_{gA}^2, R_{gB}^2 – массовые доли, ММ и квадраты радиусов инерции компонентов А и В; $x = w_A v_A / v$; Δ_{AB} – среднеквадратичное расстояние от центра инерции структур, содержащих звенья А до центра инерции структур со звеньями В. В блок-сополимерах (AB)_m, содержащих m блоков АВ, $\Delta_{AB}^2 = 2(R_{gA}^2 + R_{gB}^2)/m$. Таким образом, радиус инерции блок-сополимера зависит не только от оптического фактора, но и от его микроблочности: в дилектронных блок-сополимерах ($m = 2$) Δ_{AB}^2 максимально, в статистических сопо-

лимерах при $m \rightarrow \infty$ $\Delta_{AB}^2 \rightarrow 0$. Известно [15–17], что при $(v_A - v_B)/v < 1$ влиянием оптического фактора на ММ можно пренебречь.

Гидродинамическое поведение макромолекул исследовано путем анализа функции корреляции интенсивности рассеянного света $G(t)$, получаемой методом ДРС [18]; $G(t) = \int G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma$, где $G(\Gamma)$ – распределение скоростей спада $\Gamma = 1/\tau$ (τ – время корреляции). Зная τ , можно определить средний коэффициент самодиффузии полимеров $D = 1/\tau q^2$ и гидродинамический радиус эквивалентной сферы R_d :

$$R_d = kT/6\pi D\eta_0 \quad (4)$$

(k – константа Больцмана, η_0 – вязкость растворителя).

Для узких распределений ($\Delta\Gamma/\Gamma \leq 1$) применим метод кумулянтов, согласно которому $G_1(t) = e^{-\Gamma t}[1 + \mu_2(\bar{\Gamma}\tau)^2/2! - \mu_3(\bar{\Gamma}\tau)^3/3! + \dots]$, где $\bar{\Gamma} = \int \Gamma G(\Gamma) d\Gamma$, $\mu_i = \int (\Gamma - \bar{\Gamma})^i G(\Gamma) d\Gamma$ – моменты распределения. Первые два момента дают соответственно средние размеры и ширину распределения частиц по размерам (или коэффициент полидисперсности $\sqrt{\mu_2/\bar{\Gamma}}$ – безразмерную ширину распределения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости η_{ud}/c растворов исходного ПММА и блок-сополимера ПММА–

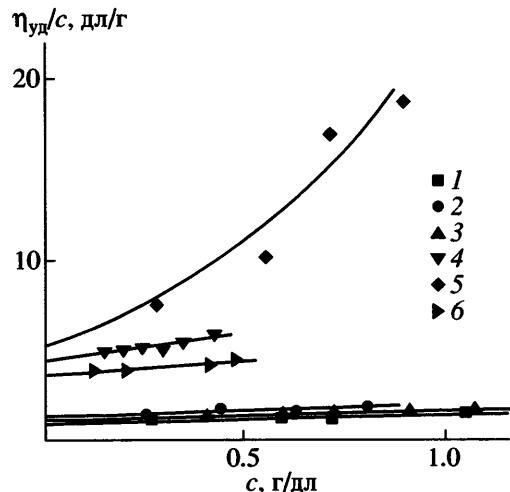


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной вязкости растворов ПММА (1–3) и ПФГ-ПММА (4–6) в этилацетате (1, 4), диоксане (2, 5), МЭК (3, 6).

ПФГ, которые анализировали с использованием уравнения Хаггинса:

$$\eta_{ud}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c + \dots \quad (5)$$

Здесь $[\eta]$ – характеристическая вязкость, k_H – константа Хаггинса. Известно, что величины $[\eta]$ и k_H определяются ММ и формой полимера (или мицеллы), термодинамическим взаимодействием полимер–растворитель и гидродинамикой раствора [19–22]. Полученные значения $[\eta]$ приведены в табл. 1. Из нее следует, что величина $[\eta]$ блок-сополимера сильнее зависит от выбора растворителя, чем $[\eta]$ ПММА, что свидетельствует о мицеллообразовании в исследованных растворах блок-сополимеров. Во всех растворителях вели-

Таблица 1. ММ, характеристическая вязкость, инкремент показателя преломления, а также второй вириальный коэффициент ПММА и ПММА–ПФГ

Полимер	Растворитель	$[\eta]$, дл/г	k_H	v , мл/г	$M_k \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4$, мл моль/ г^2	M/M^*
ПММА	МЭК	1.2	0.3	0.118	700	4.5	–
	Этилацетат	1.0	0.4	0.140	700	4.2	–
	Диоксан	1.3	0.4	–	–	–	–
ПФГ	МЭК	0.02 [13]	–	0.071	12.5*	-0.3	–
Блок-сополимер	МЭК	3.6	0.1	0.089	12000	1.5	150
	Этилацетат	4.4	0.1	0.155	3500	4.3	44
	Диоксан	5–6	0.1	0.020	3000	0.3	38

* Средняя величина, рассчитанная на основе значений, приведенных в работе [13].

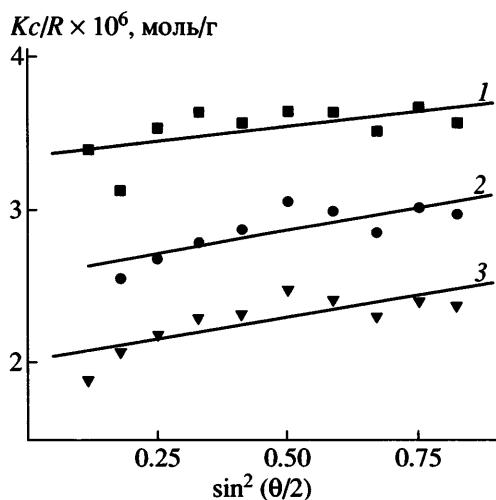


Рис. 2. Угловые зависимости Kc/R растворов ПФГ-ПММА в МЭК при $c = 0.9$ (1), 0.7 (2) и 0.5 г/дл (3).

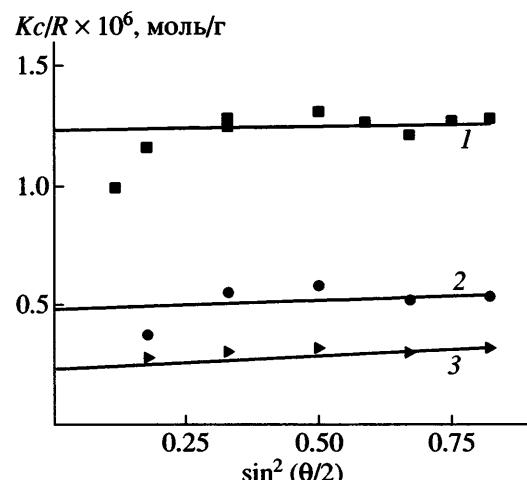


Рис. 3. Угловые зависимости Kc/R растворов блок-сополимера в диоксане при $c = 1.4$ (1), 0.6 (2) и 0.4 г/дл (3).

чины $[\eta]$ блок-сополимера больше, чем $[\eta]$ ПММА. Следовательно, ММ блок-сополимера больше, чем молекулярная масса ПММА. Как следует из табл. 1, величина k_h блок-сополимера меньше, чем у ПММА. Далее мы вернемся к обсуждению величин k_h блок-сополимеров, проанализировав их вторые вириальные коэффициенты A_2 .

На рис. 2 и 3 представлены зависимости Kc/R от $\sin^2(\theta/2)$ растворов блок-сополимера в МЭК и диоксане соответственно. В растворах в МЭК и этилацетате экспериментальные данные аппроксимировали прямыми линиями, т.е. ММ и радиусы R_g определяли стандартным образом. В растворах блок-сополимера в диоксане указанные зависимости при увеличении концентрации становятся нелинейными, что видно на рис. 3. Появление избыточного малоуглового рассеяния света в наиболее концентрированных растворах ($c = 1.4$ г/дл) указывает на перекрывание макромолекул, т.е. на выполнение условия $c[\eta] > 1$. Грубую оценку ММ из данных для растворов блок-сополимеров в диоксане сделали, исключив при $c = 1.4$ г/дл наиболее высокомолекулярную фракцию из рассмотрения (т.е. отбросив начальные точки на кривой). Результаты анализа данных СРС представлены в табл. 1.

Аналогичные кривые рассеяния для растворов ПФГ в МЭК приведены на рис. 4, на котором наблюдается избыточное малоугловое рассеяние, свидетельствующее о неидеальности данного рас-

твора. Отметим слабую зависимость величины Kc/R от концентрации ПФГ, приводящую к отрицательному значению A_2 (табл. 1). Оценка молекулярной массы ПФГ, проведенная в области больших углов рассеяния, дает величину 5×10^4 . Это выше, чем среднее значение 1.25×10^4 , рассчитанное с помощью седиментационного анализа [12], что, возможно, вызвано тем, что рассеяние света дает оценку ММ не индивидуальных макромолекул ПФГ, а их агрегатов.

Из табл. 1, следует, что M_k мицелл блок-сополимеров много больше, чем ММ исходных ПММА и ПФГ, о чем качественно свидетельствует и сравнение величин $[\eta]$. Оценим, соответствуют

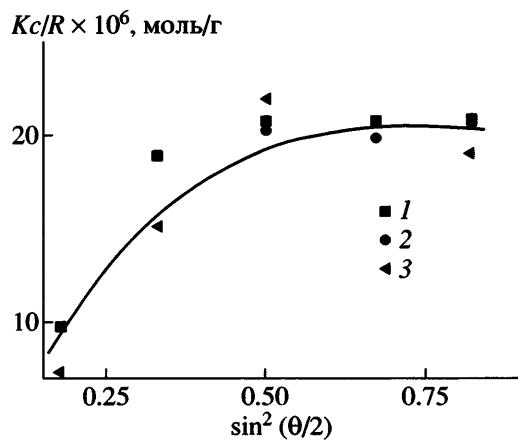


Рис. 4. Зависимости Kc/R от $\sin^2(\theta/2)$ раствора ПФГ в МЭК при $c = 3.6$ (1), 1.5 (2) и 1.0 г/дл (3).

ли полученные значения M_k блок-сополимеров их истинным ММ. Для этого рассчитаем отношение $(v_A - v_B)/v$. Согласно работам [15, 16],

$$v_A = v_A(n_A - n_s), \quad v_B = v_B(n_B - n_s), \quad (6)$$

где v_A и v_B – удельные парциальные объемы полимеров А и В, n_A и n_B – их показатели преломления в блоке. Для ПММА $n_A = 1.500$, $v_A = 0.787 \text{ см}^3/\text{г}$ [19], для ПФГ $v_B = 0.510 \text{ см}^3/\text{г}$ [12], величину $n_B = 1.517$ оценили из измеренного значения v для ПФГ в МЭК. Подставив полученные значения v_A и v_B в формулу

$$v = w_A v_A + w_B v_B \quad (7)$$

при $w_A = 0.85$ получили, что отношение $(v_A - v_B)/v = 0.26$ в растворах в МЭК и этилацетате и 0.19 в растворах в диоксане. Итак, условие $(v_A - v_B)/v < 1$ выполнимо для исследованных растворов. Следовательно, влияние растворителя на ММ блок-сополимеров ПФГ-ПММА (табл. 1) не связано с разницей инкрементов показателя преломления блоков, а указывает на различную степень агрегации блок-сополимеров. Поскольку неагрегированных макромолекул блок-сополимеров ниже критической концентрации мицеллообразования наблюдать не удалось, степень агрегации оценить невозможно. Однако, зная молекулярную массу M^* фрагмента блок-сополимера, состоящего из макромолекулы ПФГ с привитыми к нему макромолекулами ПММА, можно рассчитать число макромолекул ПФГ в одной мицелле $N = M/M^*$. Оценку M^* произвели, пользуясь результатами работ [12–14]. Согласно работе [12], средняя молекулярная масса ПФГ равна 1.25×10^4 . Поскольку массовая доля ПФГ в блок-сополимере составляет 15% [13, 14], значение $M^* \approx 8 \times 10^4$. Таким образом $M^* \ll M$ блок-сополимера, т.е. количество рассматриваемых фрагментов с M^* в мицеллах блок-сополимера велико (табл. 1).

Суммарная молекулярная масса ПММА, привитого к одной макромолекуле ПФГ, составляет 7×10^4 . Она много меньше молекулярной массы ПММА, синтезированного в тех же условиях, но без ПФГ, что является следствием передачи цепи на ПФГ при полимеризации MMA в его присутствии. В работе [13], где определена относительная константа передачи цепи на модельное соединение *tetra-kis*-(пентафторфенил) герман ($C_6F_5)_4Ge$, установлено, что ММ одной привитой

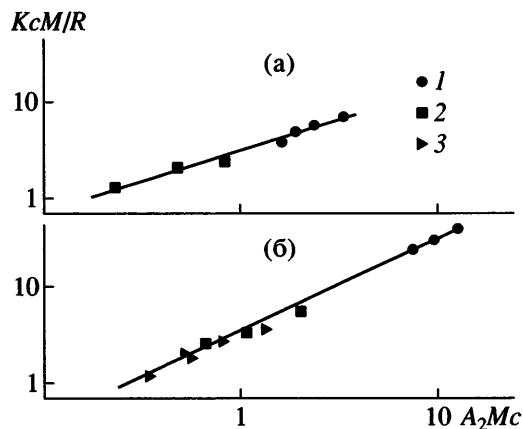


Рис. 5. Зависимости KcM/R от A_2Mc растворов ПММА (а) в МЭК (1) и этилацетате (2), и ПФГ-ПММА (б) в МЭК (1), этилацетате (2) и диоксане (3).

цепи ПММА составляет 4×10^4 . Поэтому на одну макромолекулу ПФГ приходится в среднем одна – две цепи привитого ПММА.

Обратимся к анализу термодинамического качества исследованных растворителей, характеризуемого значением A_2 .

Во-первых, покажем, что использованные углеводородные растворители селективно растворяют ПММА-компонент блок-сополимера. Действительно, из табл. 1 следует, что МЭК и этилацетат являются хорошими растворителями для ПММА ($A_2 > 0$). Для раствора полифениленгермана в МЭК величина $A_2 < 0$, следовательно, МЭК – плохой растворитель для ПФГ. Таким образом, селективность углеводородных растворителей должна привести к мицеллообразованию исследованного блок-сополимера. Способность к мицеллообразованию полуфтотирированных блок-сополимеров известна [23].

Во-вторых, попытаемся сопоставить величины A_2 исследованных блок-сополимеров. Обращает на себя внимание то, что величины A_2 блок-сополимера положительны, хотя при мицеллообразовании, казалось бы, должны наблюдаться отрицательные значения A_2 . Более того, величины A_2 ПФГ-ПММА и ПММА достаточно близки, несмотря на то, что введение ПФГ, который плохо растворяется в углеводородных растворителях, очевидно, также должно привести к уменьшению A_2 . При анализе отличий величин A_2 блок-сополимера и ПММА оказалось полезным построить

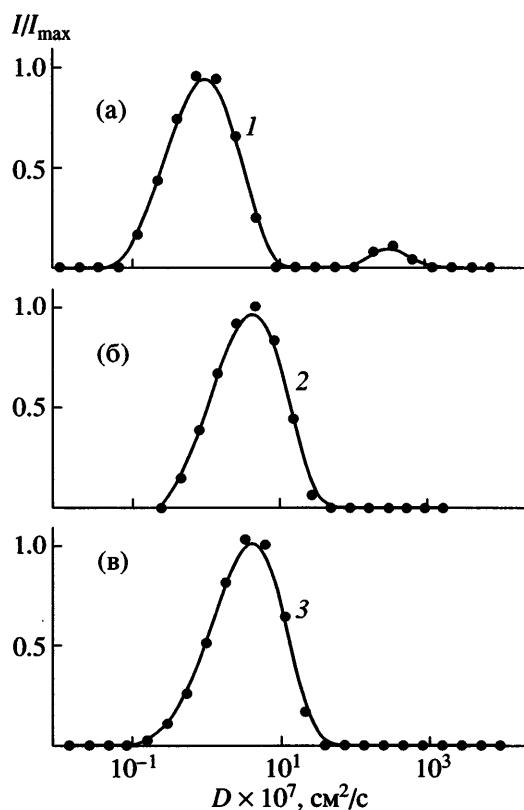


Рис. 6. Распределение коэффициентов диффузии растворов ПФГ-ПММА в диоксане (1), МЭК (2) и этилацетате (3).

результаты СРС в безразмерных координатах $K_c M / R - A_2 M c$, удобных для сопоставления [17]. На рис. 5, где приведены кривые светорассеяния для ПММА и блок-сополимера в предложенных координатах, видно, что указанные зависимости как для растворов ПММА, так и для растворов блок-сополимера универсальны. Однако кривая для блок-сополимера сдвинута в область больших аргументов $A_2 M c$ по сравнению с кривой для ПММА, по-видимому, в связи с различиями вторых вироидальных коэффициентов для ПММА и ПФГ-ПММА.

Мы полагаем, что высокие значения A_2 блок-сополимера являются следствием вытянутой формы его мицелл. Действительно, для жестких частиц, согласно работе [17], $A_2 M = \frac{N_A}{M} \frac{8V_p f}{2}$, где V_p – объем частицы, f – возрастающая функция осевого отношения эллипсоида p : $f(p) = 1 + p(1 + 1/2p)(1 + \pi/2p)$. Таким образом, неожиданно высокие значения A_2 (ПФГ-ПММА) по сравнению с

A_2 (ПММА) могут быть объяснены тем, что величина p мицеллы блок-сополимера много больше, чем клубка ПММА.

Возвращаясь к обсуждению концентрационных зависимостей приведенной вязкости, а именно коэффициентов k_H , отметим необычный факт: величина k_H блок-сополимера ниже, чем k_H ПММА. Действительно, если принять во внимание ухудшение качества растворителя при переходе от ПММА к его блок-сополимеру с ПФГ, то k_H блок-сополимера должна, наоборот, быть выше, чем k_H ПММА. Если бы исследованный блок-сополимер был звездообразным (многоголовым), то его k_H также должна была быть выше, чем k_H гауссова клубка ПММА [19–22]. (Известно, что в звездообразных полимерах k_H приближается к пределу $k_H = 0.99$, соответствующему твердым сферам.) То же было бы справедливо и для мицелл сферической формы. Все перечисленные факторы должны повысить k_H блок-сополимера по сравнению с k_H ПММА. Однако в действительности этого не происходит, по-видимому, в связи с вытянутой формой мицелл блок-сополимера.

Обратимся к анализу данных ДРС. На рис. 6 представлены результаты анализа распределения диффузионных констант растворов блок-сополимера. Видно, что в МЭК и этилацетате это распределение характеризуется одним максимумом, что свидетельствует об открытой модели ассоциации. Однако ширина распределения по размерам мицелл многое выше, чем у исходного ПММА: коэффициенты полидисперсности $\sqrt{\mu_2/\bar{\Gamma}}$ равны 0.35 и 0.15 соответственно. В диоксане, как видно на рис. 6, появляется второй, более медленный процесс, что свидетельствует о перекрывании мицелл при $c[\eta] > 1$. Поскольку в данном случае распределение R_d бимодально, метод кумулянтов не применим, и коэффициент полидисперсности распределения не определялся.

В табл. 2 приведены результаты расчетов гидродинамических размеров мицелл блок-сополимера и макромолекул ПММА на основании анализа результатов ДРС. Для корректного определения R_d важно понять, вносят ли вклад в функцию корреляции внутренние моды [24]. Для этого воспользуемся величинами R_g , определенными методом СРС, из которого следует, что в диапазоне $\Theta = 40^\circ - 140^\circ$ для растворов в этилаце-

Таблица 2. Характеристики размеров и форм макромолекул ПММА и мицелл блок-сополимера

Полимер	Растворитель	R_g , нм	R_d , нм	R_g/R_d	R_η , нм		$A_0 \times 10^{10}$, эрг/град
					клубок	сфера	
ПММА	МЭК	32	16	2.0	30–25	24	18
	Этилацетат	32	16	2.0	28–23	22	18
ПФГ	МЭК		2*			2	
	Блок-сополимер	52	19	2.8	121–94	88	59
Блок-сополимер	Этилацетат	74	32	2.3	90–66	62	25
	Диоксан	39	18	2.2	92–68	64	45

* Средняя величина, рассчитанная из значений, приведенных в работе [12].

тате выполняется неравенство $0.7 < qR_g < 1.9$, для растворов в МЭК $0.5 < qR_g < 1.3$. Это означает, что диффузия мицелл должна наблюдаться почти во всем диапазоне углов рассеяния в растворах в МЭК и в области углов $\theta < 70^\circ$ для растворов в этилацетате. Еще одной проверкой корректности оценок R_d является проверка линейности зависимости скорости корреляции $1/\tau$ от q^2 . Приведенные на рис. 7 зависимости для $1/\tau$, определенной методом кумулянтов, от q^2 для растворов блок-сополимера в этилацетате и в МЭК линейны и проходят через начало координат. Таким образом, в этих растворителях методом кумулянтов действительно измерена диффузия мицелл. Как видно на рис. 7, зависимость $1/\tau$ от q^2 для раствора в диоксане нелинейна. Это согласуется со сделанным выше выводом относительно неприменимости метод кумулянтов в случае бимодального распределения.

Обратимся к анализу структурного фактора $\rho = R_g/R_d$, зависящего от формы макромолекул, ширины их распределения по размерам и качества растворителя [25]. Величиной ρ часто пользуются при определении молекулярных характеристик гомополимеров. Однако в случае блок-сополимера ее надо применять с осторожностью, поскольку величина R_g для блок-сополимера является кажущейся, зависящей от его оптического фактора и микроблочности. Для ММ блок-сополимеров известно условие малости искажений, вызванных оптическим фактором. Аналогично оценим, согласно формуле (3), отношение кажущегося радиуса инерции $(R_g)_k$ к величине $(R_g)_0$, которая при том же содержании и радиусе инерции компонентов наблюдалась бы при $v_A = v_B$ (т.е. в отсутствие искажений, вызванных оптическим фактором). Подставив в формулу (3) величины v_A, v_B

и v , рассчитанные по формулам (6) и (7), а также значения $R_{gB} = 2$ нм, $R_{gA} = 3$ нм, получили, что $(R_g)_k/(R_g)_0 = 1.05$ и не зависит от растворителя. Таким образом, для ПФГ-ПММА превышение измеренного кажущегося значения $(R_g)_k$ над истинным составляет 5%, т.е. в исследованных растворах блок-сополимера оптический фактор не сказывается и на значениях R_g . Следовательно, применим традиционный анализ формы макромолекул (или макромолекулярных образований), исходя из величины ρ . Известно [25], что для гауссова клубка в хорошем растворителе величина ρ может достигать значения 2.0, что и выполняется для ПММА, согласно табл. 2. Для блок-сополимера, как следует из табл. 2, значение $\rho > 2$. Это свидетельствует о том, что мицеллы блок-сополимера имеют вытянутую форму (например, цилиндрическую или эллиптическую).

В табл. 2 для сравнения приведены также оценки гидродинамических радиусов R_η исходных поли-

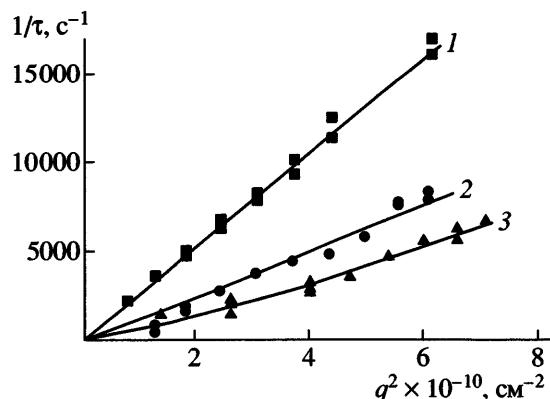


Рис. 7. Зависимость величины $1/\tau$, определенной методом кумулянтов, от q^2 в растворах блок-сополимера в МЭК (1), этилацетате (2) и диоксане (3).

меров и их блок-сополимера, полученные для гауссовых клубков по формуле $[\eta] = \Phi 6^{3/2} (R_\eta^2)^{3/2} / M$, где Φ – константа Флори. В табл. 2 показан диапазон R_η для θ - и хорошего растворителей (соответственно для констант Флори 3.62×10^{23} и 2.19×10^{23}).

В табл. 2 приведен вискозиметрический радиус эквивалентной сферы $R_\eta^0 = (3[\eta]M/10\pi N_A)^{1/3}$. Видно, что для ПММА $R_g > R_\eta > R_d$, а в случае блок-сополимера $R_\eta > R_g > R_d$. Неравенство $R_\eta > R_d$, обычно выполняющееся в растворах полимеров, обусловлено различием гидродинамических взаимодействий в экспериментах по вискозиметрии и диффузии: потери на вращательное трение при измерениях $[\eta]$ превышают потери на их поступательную подвижность [19]. Неравенство $R_\eta > R_g$, которое, как следует из табл. 2, выполняется для ПФГ–ПММА, необычно. По-видимому, оценка R_η блок-сополимера по формулам для эквивалентных сфер завышена в связи с несферической формой их мицелл. По крайней мере, это неравенство свидетельствует о том, что в нашем эксперименте в вискозиметре Оствальда мицеллы не разрушаются.

Оценка формы мицелл проведена также с помощью расчета гидродинамического инварианта

$$A_0 = \frac{D\eta_0([\eta]M)^{1/3}}{T} \quad [19].$$

Видно, что A_0 с точностью до

констант является отношением R_η/R_d . Согласно табл. 2, величина A_0 ПММА равна 18.5×10^{-10} эрг/град, т.е. для ПММА выполняется теория Кирквуда–Райзмана [19]. Как следует из таблицы, величина A_0 блок-сополимера выше, чем A_0 ПММА. Известно [19], что A_0 увеличивается с ростом осевого отношения эллипсоида. Таким образом, сравнение величин A_0 блок-сополимера ПФГ–ПММА и ПММА также указывает на более вытянутую форму мицелл блок-сополимера по сравнению с гауссовым клубком ПММА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рассеяния света и вискозиметрии исследованы растворы полуфторированного блок-сополимера сверхразветвленного ПФГ с линейным ПММА в трех растворителях. Критических концентраций мицеллообразования наблюдать не удалось. По-видимому, они меньше, чем мини-

мальная доступная концентрация даже при измерении таким чувствительным методом, как рассеяние света.

Тем не менее получены косвенные признаки мицеллообразования. В первую очередь о мицеллообразовании свидетельствует сильная зависимость $[\eta]$ и ММ блок-сополимера от растворителя. (Селективность растворителей оценивали на основе анализа величин A_2 .) Кроме того, высокие значения гидродинамического инварианта $A_0 \propto R_\eta/R_d$ и фактора формы $\rho = R_g/R_d$, а также результаты сравнения величин A_2 и k_H блок-сополимера и ПММА указывают на то, что мицеллы блок-сополимера имеют вытянутую форму. Таким образом, отличие форм мицелл ПФГ–ПММА от формы гауссова клубка, характерной для гомополимера ПММА, является еще одним косвенным свидетельством мицеллообразования.

Установлено, что распределение мицелл блок-сополимера по размерам шире, чем макромолекул ПММА. Показано, что в МЭК и этилацетате распределение характеризуется одним максимумом, свойственным открытой модели ассоциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa J. // Colloid. Polym. Sci. 1993. V. 271. № 2. P. 852.
2. Guenou P., Delsanti M., Gazeau D., Mays J.W., Cook D.C., Tirrell M., Auveray L. // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 1. № 1. P. 77.
3. Schalder V., Nardin C., Wissner U., Mendes E. // J. Phys. Chem. B. 2000. V 104. № 21. P. 5049.
4. Schnablegger H., Antonietti M., Goltner Chr., Hartmann J., Colfen H., Samori P., Rabe J.P., Hager H., Heitz W. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 212. № 1. P. 24.
5. Chapman T.M., Hillyer G.L., Mahan E.J., Shaffer K.A. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 24. P. 11195.
6. Chang Y., Kwon Y.C., Lee S.C. Kim C. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4496.
7. Motoda A., Okaka M., Imae T. // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. № 10. P. 945.
8. Park S., Chang T., Lee M. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 20. P. 6294.
9. Garamus V.M., Pedersen J.S., Maeda H., Schurtenberger P. // Langmuir. 2003. V. 19. № 9. P. 3656.

10. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блоксополимеры. М: Мир, 1980.
11. Силкин В.Б., Майорова Л.П., Бочкарев М.Н. // Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. № 6. С. 1338.
12. Зайцев С.Д., Туршатов А.А., Павлов Г.М., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н., Захарова О.Г. // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46. № 8. С. 1443.
13. Захарова О.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 2005.
14. Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Бочкарев М.Н. // Высокомолекулярные соединения. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1573.
15. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
16. Huglin M.B. Light Scattering from Polymer Solutions. London: Acad. Press, 1972.
17. Berry G.C. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. Mark H. F., Bikales N.M., Overberger Ch.G., Menges G., Kroschwitz J.T. New York: Wiley, 1987. V. 8.
18. Pecora R. Dynamic Light Scattering. New York: Plenum Press, 1985.
19. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
20. Yamakwa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row, 1971.
21. Kostacis K., Mourmouris S., Charlabidis D., Pitsikalis M. // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 10. № 1. P. 55.
22. Rueb C.J., Zukoski C.F. // J. Rheol. 1998. V. 42. № 6. P. 1451.
23. Hwang H.S., Heo J.Y., Jeong Y.T., Jin S.-H., Cho D., Chang T., Lim K.T. // Polymer. 2003. V. 44. № 18. P. 5153.
24. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
25. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 11.

Hydrodynamics and Light Scattering in Solutions of a Hyperbranched Perfluorinated Polyphenylenegermane–Poly(methyl methacrylate) Block Copolymer

E. R. Gasilova^a, M. A. Koblyakova^a, A. P. Filippov^a, O. G. Zakharova^b,
S. D. Zaitsev^b, and Yu. D. Semchikov^b

^a Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^b Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
e-mail: gasilova@hq.macro.ru

Abstract—The dilute solutions of the hyperbranched perfluorinated polyphenylenegermane–PMAA block copolymer have been studied by dynamic and static light scattering and viscometry. It has been demonstrated that macromolecules of the block copolymer aggregate in all the solvents under study (methyl ethyl ketone, dioxane, and ethyl acetate) and form elongated micelles.