

УДК 541(64+24):539.2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ САМОСБОРКИ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ С ОБЪЕМНЫМИ БОКОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ И В РАСТВОРАХ¹

© 2008 г. М. А. Щербина*, С. Н. Чвалун*, V. Percec**

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**University of Pennsylvania
Philadelphia, PA 19104-6323 USA

Поступила в редакцию 29.12.2006 г.
Принята в печать 02.05.2007 г.

Методами малоуглового рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии проведено сравнительное исследование самоорганизации полиметакрилата с объемными боковыми заместителями на основе галловой кислоты в конденсированном состоянии и в растворе в гексане. Проанализированы размер и форма образующихся надмолекулярных агрегатов полимера с двумя величинами степени полимеризации: 150 и 21. В свежем растворе низкомолекулярного полимера формируются вытянутые стопки, состоящие из нескольких молекул. Каждая молекула представляет собой диск диаметром ~4.4 нм, близким к диаметру цилиндров колончатой фазы в твердом состоянии. В растворе высокомолекулярного полимера несколько молекул образуют червеобразную частицу. Наблюдаемые надмолекулярные агрегаты нестабильны – в течение нескольких месяцев порядок разрушается и частицы растворяются.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование общих закономерностей процессов самосборки и самоорганизации, основанных на молекулярном распознавании эндо- и экзозрепторов и спонтанном образовании функциональных надмолекулярных структур вследствие слабых нековалентных взаимодействий (ван-дер-ваальсовых и электростатических сил, водородных связей и т.п.), является одной из важнейших проблем современной науки о полимерах. Для разработки методов дизайна и направленного синтеза самоорганизующихся систем необходимо систематическое исследование структуры и свойств модельных групп и классов соединений, различающихся химическим строением мезогенных группировок, изучение влияния различных факторов (структурой полимерной цепи, фторофобного эффекта, длины и количества алкильных окончаний) на процессы самосборки в веществе.

С начала 90-х годов проводился [1–7] сравнительный анализ фазового поведения дендронов нескольких поколений на основе галловой кислоты с разной длиной и строением алкильных окончаний, а также полимеров с дендронами в качестве боковых заместителей. Эти соединения проявили многообразие фаз: двумерные – упорядоченную и неупорядоченную гексагональную [1, 3, 4, 6], моноклинную [5]; трехмерные – кубические $Pm\bar{3}n$, $I\bar{m}\bar{3}m$ [8], биконтигуальную $Ia\bar{3}d$ [7], тетрагональную [9].

Такое многообразие, однако, подчиняется некоторым достаточно простым правилам. Для секторообразных монодендронов характерна упорядоченная колончатая фаза, которая при повышении температуры переходит в неупорядоченную колончатую в кооперативном процессе, включающем последовательное “плавление” алифатических окончаний и мезогенных групп [4, 6]. Увеличение жесткости цилиндров колончатой фазы, например, вследствие фторофобного эффекта [10] (дендроны с частично фторированными окончаниями) приводит к термотропному пе-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32904).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

реходу в трехмерную кубическую фазу за счет взаимной организации флуктуаций диаметра колонн [7, 11]. Конусообразные дендроны формируют сферические мицеллы, которые организуют обычно кубические фазы различной симметрии. В зависимости от степени полимеризации полимеры с такими дендронами в качестве боковых заместителей образуют либо сферические мицеллы с неупорядоченной конформацией основной цепи, либо цилиндры [12].

Для исследования общих закономерностей самоорганизации, связанных с действием слабых нековалентных сил, представляется интересным определить структуру надмолекулярных объектов не только в конденсированном состоянии, но и в растворе. Так, в работе [13] методом статического и динамического светорассеяния изучали растворы в ТГФ соединения H12-ABG-PMA ($M_w = 3.49 \times 10^6$). Оказалось, что радиус инерции частиц $R_g = 79.7$ нм при 25°C , а гидродинамический радиус $R_h = 50.4$ нм. Для ПММА той же степени полимеризации, равной 3245, значения радиуса инерции гауссова клубка существенно меньше: $R_g = 21.0$ нм и $R_h = 13.5$ нм. Резкое увеличение R_g и R_h связано с увеличением жесткости полимерной цепи в H12-ABG-PMA из-за сильного стерического отталкивания присоединенных дендритных боковых групп.

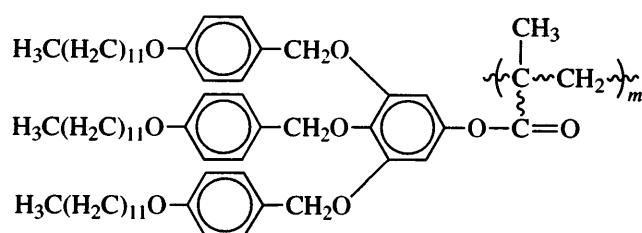
Цель настоящей работы – сравнительное изучение процессов самоорганизации вещества в твердом состоянии и в растворе, а также определение влияния ММ полимера на его способность к самосборке. Для определения характера взаимодействия мезогенных групп между собой и их взаимной упаковки были исследованы форма и размер образующихся надмолекулярных агрегатов.

Одной из основных методик при исследовании объектов с размером от десятых долей до сотен нанометров является метод малоуглового рентгеновского рассеяния. В отличие от других способов он не требует удаления растворителя при подготовке образцов к эксперименту. Такая процедура часто приводит к нарушению формы и(или) структуры растворенных надмолекулярных частиц, что делает результаты эксперимента неоднозначными. Кроме того, рентгеновские лучи в большинстве случаев оказываются наиболее щадящими для частиц, связанных слабыми некова-

лентными взаимодействиями. Разработанные к настоящему времени аналитические и вычислительные методики обработки и интерпретации экспериментальных данных [14–18] делают метод малоуглового рентгеновского рассеяния чрезвычайно плодотворным для решения поставленных нами задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали соединение H12-ABG-PMA с $M_w = 160400$ и 22000 (степень полимеризации 150 и 21 соответственно).



Методика синтеза исходных соединений детально описана в работе [19].

ММ полимера определяли методом ГПХ по ПС-стандарту. Ранее [13] было показано, что ход зависимостей радиуса инерции от ММ полимера $R_g(M_w)$ немонотонный, что приводит к неоднозначности при определении ММ. Однако этот эффект сказывается лишь при очень высоких степенях полимеризации (более 1000). Его влияние для исследованных в статье полимеров неизначительно.

Образцы представляли собой порошок, хорошо растворимый в ряде органических растворителей (ТГФ, гексан, хлороформ). В качестве растворителя в работе выбрали гексан как наиболее удобный для приготовления растворов и одновременно дающий достаточно высокий контраст электронной плотности. С целью устранения эффекта межчастичной интерференции готовили серию растворов массовых концентраций 10, 5, 2 и 1%. В дальнейшем будут введены обозначения РВМ и РНМ для растворов в гексане высокомолекулярного полимера с $M_w = 160400$ и низкомолекулярного с $M_w = 22000$ соответственно.

Навеска вещества составляла ~1 мг. Свежеприготовленные растворы интенсивно перемешивали в течение ~5 мин. Затем их запаивали в тонкостенные стеклянные ($\delta = 0.01$ мм) капилля-

ры диаметром 1.5 мм. Длина капилляра превышала 2 см. Исследование малоуглового рентгеновского рассеяния растворами Н12-АВГ-РМА проводили с помощью малоугловой камеры КРМ-1 и компакт-камеры Кратки (CuK_α-излучение, Ni-фильтр) не позднее, чем через 3 суток после приготовления раствора. Использовали формирующую щель шириной 0.1 мм, допускающую надежную регистрацию дифрагированного излучения при $s \geq 0.06 \text{ нм}^{-1}$. Капилляры с растворами образцов хранили в темном месте, переворачивая ежедневно для предотвращения осаждения полимера. Повторные малоугловые исследования осуществляли через несколько месяцев после начала эксперимента.

Проводили измерения рассеяния чистым растворителем, которое вычитали из рассеяния образцом, учитывая таким образом вклады рассеяния растворителем и рассеяния на деталях камеры (коллимирующие щели, держатель и т.п.).

Для анализа геометрических параметров частицы рассчитывали корреляционную функцию частицы (самосвертку электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$) $\gamma(r) = \langle \rho(\mathbf{r})\rho(-\mathbf{r}) \rangle$ [20] и функцию распределения по расстояниям $p(r) = r^2\gamma(r)$, которые связаны как с геометрией частицы (они количественно описывают набор отрезков, соединяющих элементы объема частицы), так и с распределением внутричастичных неоднородностей. В частности, $p(r) = 0$ при $r > D$, где D – максимальный размер частицы, а положение ее максимума соответствует минимальному размеру рассеивающего объекта. Кроме того, для однородных частиц

$$\begin{aligned}\gamma(0) &= \rho^2 V \\ \gamma'(0) &= -\frac{\rho^2 S}{4},\end{aligned}\quad (1)$$

где ρ , V , S – плотность, объем и площадь поверхности частицы.

Для анализа формы частицы сопоставляли полученные размеры и радиус инерции частицы R_g , который определяли из начальной части кривой рассеяния по формуле Гинье

$$I(s) = I(0)\exp(-s^2 R_g^2/3) \quad (2)$$

Здесь $I(0)$ – экстраполированная на нулевой угол интенсивность рассеяния, которая характеризует общее количество рассеивающей материи:

$$I(0) = 4\pi \int_0^D r^2 \gamma(r) dr = \left| \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (3)$$

Для однородных по плотности частиц из выражения (3) имеем $I(0) = (\rho V)^2$. Поэтому можно записать

$$V = \frac{2\pi^2 I(0)}{Q} = \frac{2\pi^2}{Q_0}, \quad (4)$$

где $Q_0 = \int_0^\infty i(s)s^2 ds$, $i(s) = \frac{I(s)}{I(0)}$ – нормированные инвариант Порода и интенсивность рассеяния соответственно.

Из уравнения (3) следует, что определение $I(0)$ позволяет при известном химическом составе частицы рассчитать ее массу [21]:

$$M = \frac{W(0)}{W_0} \frac{21a^2}{(z_{px} - \rho_{sx}\bar{v})^2 dc} \quad (5)$$

Здесь z_{px} и ρ_{sx} – число моль-электронов соответственно на грамм вещества частицы и на кубический сантиметр растворителя, \bar{v} – удельный парциальный объем частицы, a – расстояние от образца до детектора и d – толщина образца, выраженные в сантиметрах, c – массовая концентрация частиц в г/см³. Основной задачей при расчете массы частицы являются измерения абсолютной интенсивности – определение отношения мощности рассеяния в нулевой угол к общей мощности первичного пучка $W(0)/W_0$. Для этого использовали вторичный эталон [22].

В общем случае экспериментально определяемая интенсивность рассеяния спадает с увеличением координаты рассеяния как некоторая ее степень. Показатель степени в законе спада $I \sim s^{-\alpha}$ связан с фрактальной размерностью d объекта, которая для масс-фракталов есть показатель скейлинговой зависимости массы объекта от его линейного размера, а для поверхностного – площади поверхности от линейного размера. Для масс-фракталов $d_f = \alpha$, а для поверхностных фракталов $d_s = 6 - \alpha$. Таким образом, если $1 < \alpha < 3$, рас-

сеивающий объект является масс-фракталом, если $3 < \alpha < 4$ – поверхностным фракталом. При $\alpha > 4$ на границе между частицей и средой имеется переходной слой [23]. Границы (верхняя и нижняя) выявляемого линейного участка на графике зависимости интенсивности рассеяния от координаты рассеяния в двойных логарифмических координатах $\lg(I)-\lg(s)$ показывают размер области самоподобия, в которой объект является фракталом.

Обработку полученных данных (и моделирование формы частицы) осуществляли с помощью пакета программ ATSAS, разработанного в группе Д.И. Свергунова [16–18].

Термический анализ проводили на ДСК-калометре “Perkin-Elmer” (модель DSC-7) со скоростью нагревания/охлаждения 20 град/мин в диапазоне 0–200°C. Температуру фазовых переходов определяли как максимум соответствующих эндотермических пиков на кривой нагревания. Текстуру образцов исследовали с помощью оптического поляризационного микроскопа “Olympus BX-40”, снабженного температурной приставкой “Mettler FP-82”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Самосборка H12-ABG-PMA в твердом состоянии

При комнатной температуре образцы H12-ABG-PMA характеризуются неупорядоченной колончатой ϕ_h -фазой. Переход в изотропное состояние происходит при $\sim 110^\circ\text{C}$. В аналогичном соединении H12-ABG-4EO-PMA, отличающемся от H12-ABG-PMA наличием между полимерной цепью и ABG-группой гибкого спейсера из четырех этиленоксидных групп [6], температура перехода порядок–беспорядок была ниже ($T \approx 95^\circ\text{C}$), так как развязка упрощает разориентацию мезогенных групп при повышении температуры. Теплота перехода порядок–беспорядок составляет ~ 1 Дж/г для обоих веществ, что является типичным для ЖК-мезофаз [24].

Диаметр цилиндров колончатой фазы, рассчитанный из положения максимума первого малоуглового рефлекса 10, равен 5.1 нм (рис. 1). Рефлексы 11 и 20 слабо выражены, что связано с несовершенством двумерной решетки, о чем свидетельствует и значительная ширина рефлек-

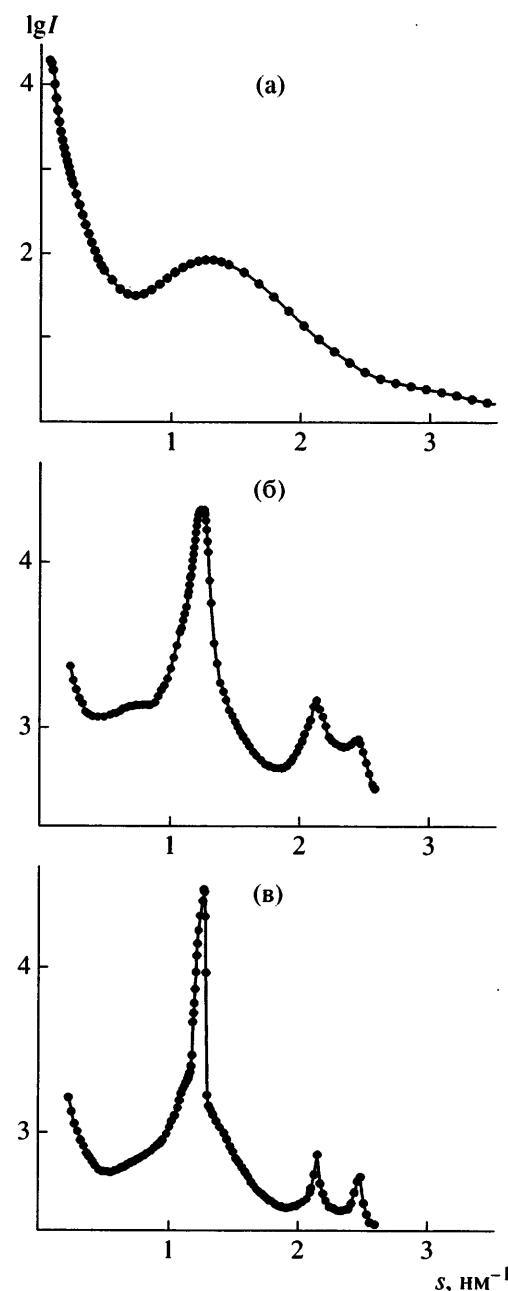


Рис. 1. Малоугловые кривые рассеяния: а – H12-ABG-PMA при комнатной температуре; б – H12-ABG-4EO-PMA при комнатной температуре, упорядоченная колончатая фаза; в – H12-ABG-4EO-PMA при 76°C , неупорядоченная колончатая фаза.

са 10. На рис. 1 показаны также малоугловые кривые рассеяния для соединения H12-ABG-4EO-PMA: при комнатной температуре (рис. 1б) наблюдали упорядоченную колончатую ϕ_{oh} -фазу, с диаметром цилиндров 5.9 нм, которая лишь при 42°C переходила в неупорядоченную ϕ_h -фазу с диаметром колонны 6.2 нм (рис. 1в). Поскольку

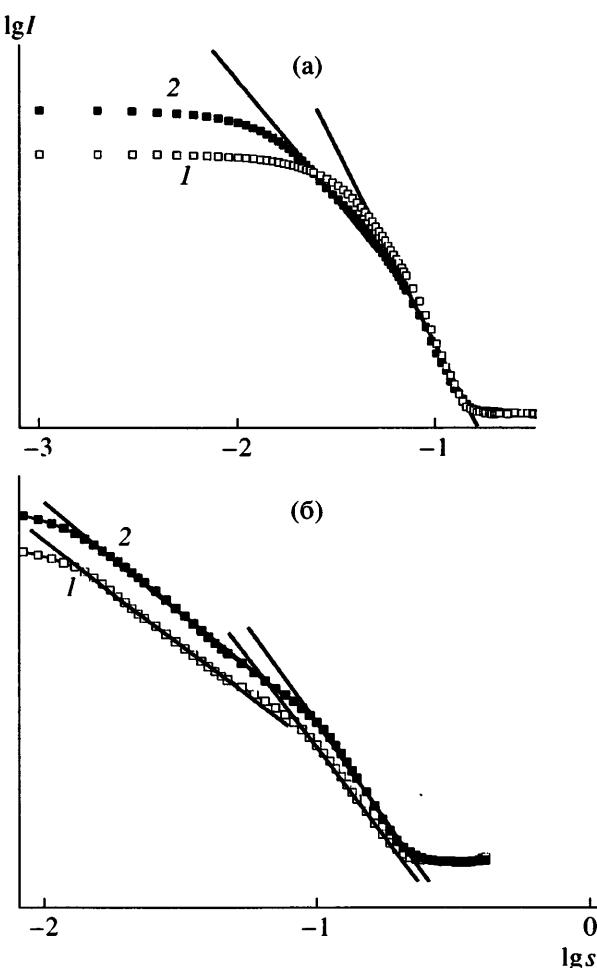


Рис. 2. Малоугловые кривые рассеяния РНМ (1) и РВМ (2). Концентрация 1 мас. %. а – свежие растворы; б – растворы, выдержаные в течение нескольких месяцев.

длина этиленоксидного спейсера, составляющая в выпрямленном состоянии 1.25 нм, неплохо соответствует разнице между диаметрами цилиндров в образцах H12-ABG-4EO-PMA и H12-ABG-PMA (6.2 нм – 5.1 нм ≈ 1.1 нм), можно сделать вывод о сходстве строения цилиндров в этих соединениях.

Отмеченные различия в структуре и температурном поведении соединений H12-ABG-PMA и H12-ABG-4EO-PMA легко объясняются отсутствием в H12-ABG-PMA гибкой этиленоксидной связки – мезогенные группы жестко привязаны к полимерной цепи и в отличие от H12-ABG-4EO-PMA не имеют достаточной свободы движения для взаимной организации в спиральные структуры – упорядоченная колончатая фаза не формируется и одновременно уменьшается размер двухмерно упорядоченных доменов.

Согласно современным представлениям о самоорганизации соединений на основе галловой кислоты [6], наличие протяженных цилиндрических самоорганизующихся структур в твердом состоянии обусловлено действием слабых нековалентных ван-дер-ваальсовых взаимодействий между мезогенными группами. Однако действие таких сил универсально и должно сказываться не только в твердом состоянии, но и в растворах. Исследованию процессов самосборки соединения H12-ABG-PMA в растворах гексана посвящен следующий раздел.

Самосборка H12-ABG-PMA в растворе

Данные малоуглового рассеяния, полученные для серий РВМ и РНМ различной концентрации, показали, что в пределах разрешения установки (100 нм) зависимости кривых рассеяния от концентрации вплоть до 8 мас. % не наблюдается. Таким образом, для определения надмолекулярной организации полиметакрилата с объемными боковыми заместителями использовали кривые малоуглового рассеяния 1%-ного раствора (рис. 2а).

Форма кривых рассеяния для РНМ соответствует рассеянию на компактных частицах с развитой поверхностью (размерность поверхности – фрактала, вычисленная из наклона линейного участка кривой рассеяния в логарифмических координатах, равна $d_s = 6 - 3.7 = 2.3$). В РВМ можно выделить два характерных масштаба: небольшие компактные частицы с резкими границами ($d_s = 6 - 3.5 = 2.5$) и радиусом инерции $R_g = 4.9$ нм, а также большие агрегаты, представляющие собой масс-фракталы ($d = 1.8$) с радиусом инерции 8.9 нм. Отметим, что длина линейных участков кривых рассеяния сравнительно невелика, что свидетельствует об ограниченности выводов о поверхности самоорганизующихся надмолекулярных агрегатов.

Для анализа геометрических параметров частиц полимера в РНМ и РВМ были рассчитаны функции распределения по расстояниям $p(r)$ (рис. 3а); как показано в экспериментальной части, положение максимумов функции $p(r)$ соответствует минимальному размеру структур, а значение r , при котором $p(r) = 0$, – максимальному размеру. Эти величины указаны на рисунке вертикальными стрелками. В бимодальной кривой $p(r)$ РВМ выделили вклад больших и малых ча-

стиц. Отметим, что для полимеров обеих ММ функции распределения по размерам плотных малых частиц не являются симметричными коло-колообразными. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что эти агрегаты не сферические, а скорее имеют вытянутую форму.

Малые размеры компактных частиц приблизительно одинаковы в РНМ ($R_{\max} \approx 13.2$ нм, $R_{\min} = 4.4$ нм) и РВМ ($R_{\max} \approx 8.5$, $R_{\min} = 4.4$ нм). Как будет показано ниже, указанный размер соответствует диаметру дисков, в которые упакованы мезогенные группы. Он меньше, чем диаметр колонн двумерной гексагональной фазы, образованной тем же соединением в твердом состоянии ($D = 5.1$ нм), и лишь немного меньше диаметра частиц в растворе ТГФ ($D = 4.6$ нм) [13], вероятно, вследствие слабого контраста алкильных окончаний с растворителем – гексаном.

Как показано в экспериментальной части, метод измерения абсолютной интенсивности рассеяния дает возможность определить массу частиц в растворе. Оказалось, что частица РНМ составлена из 189 мономерных звеньев (9 молекул со степенью полимеризации 21). Большая частица в РВМ состоит из четырех молекул (600 мономерных звеньев), а малая частица – из 240 (1.6 молекулы со степенью полимеризации 150). Плотность частиц, рассчитанная из их массы и объема Порода (таблица), составляет (1.03 ± 0.05) г/см³, что хорошо согласуется с плотностью вещества в блочном состоянии и свидетельствует о компактности надмолекулярных агрегатов в РНМ и РВМ.

Моделирование формы частиц с помощью программы DAMMIN (рис. 4) показало, что частица РНМ представляет собой вытянутый цилиндрический объект, разрезанный на несколько дисков, сдвинутых относительно друг друга в направлении, перпендикулярном оси цилиндра. Длина частицы, рассчитанная из известного диаметра цилиндра (R_{\min}) и максимального расстояния между двумя произвольными точками цилиндра (R_{\max}) как $l = (R_{\max}^2 - R_{\min}^2)^{1/2}$, составляет 12.5 нм. На одну молекулу в частице приходится $12.5 : 9 = 1.39$ нм или 0.0658 нм на одно мономерное звено.

Для блочных образцов полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями при комнатной температуре наблюдается спиральное (δ_1)

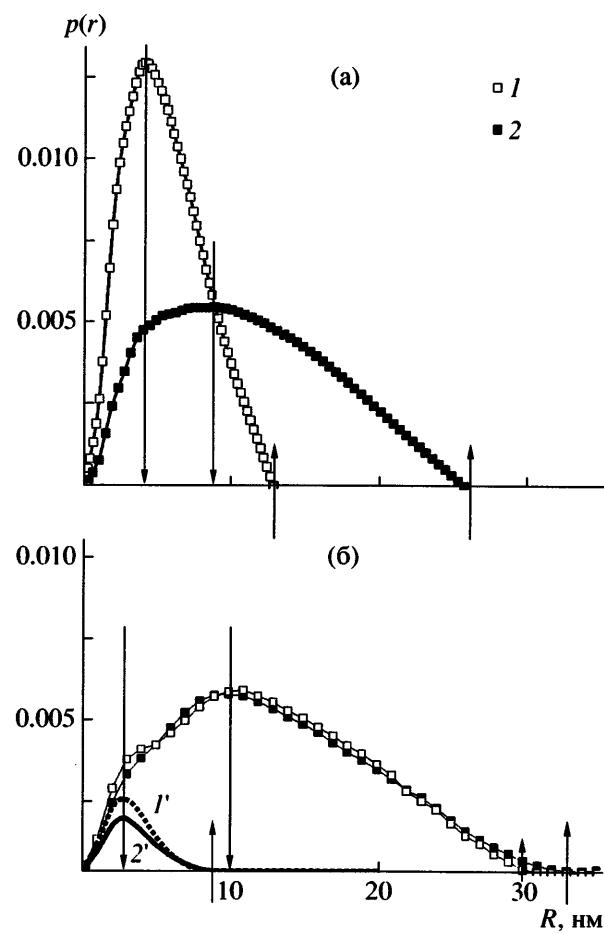


Рис. 3. Функции распределения по размерам для РНМ (1) и РВМ (2). Показан вклад малых частиц для РНМ (1') и РВМ (2'). Концентрация 1 мас. %. а – свежие растворы; б – растворы, выдержаные в течение нескольких месяцев. Стрелками показаны минимальные и максимальные размеры.

строительство цилиндров колончатой фазы [6], толщина одного витка составляет 0.50 нм, или 0.0625 нм на одно мономерное звено. Таким образом, можно предположить, что, как и в твердом состоянии, в гексановом растворе дендроны на основе галловой кислоты формируют стопки, которые в свою очередь за счет слабых нековалентных взаимодействий мезогенных групп между собой объединяются в протяженные частицы. Видимое уменьшение диаметра стопок вызвано, по нашему мнению, меньшим контрастом растворителя с алифатическими окончаниями мезогенных групп.

Как уже было отмечено выше, в РВМ можно выделить два характерных масштаба структуры. Большие частицы ($R_{\max} \approx 25.9$ нм и $R_{\min} = 8.5$ нм)

Геометрические характеристики частиц РВМ и РНМ

Частицы	Наклон, ±0.1	R_g , нм (±0.1)	R_{\max} , нм (±1)	R_{\min} , нм (±0.5)	V , нм ³ (±3%)	M , кг/моль (±3%)	$N_{\text{мон}}^*$	$N_{\text{мол}}^{**}$	ρ , г/см ³ (±0.05)
РНМ									
Большие	-/1.8	-/10.0	-/30.0	-/10.0	-/515	-/-***	-/-***	-/-***	-/-***
Малые	3.7/3	4.5/2.5	13.2/8.0	4.4/2.6	330/41	195/-***	189/-***	9/-***	1.01/-***
РВМ									
Большие	1.8/1.9	8.9/11.0	25.9/30.0	8.5/10.0	1140/755	614/-***	600/-***	4/-***	1.05/-***
Малые	3.5/3	4.9/2.7	8.5/8.0	4.4/2.6	420/49	247/-***	240/-***	1.6/-***	0.98/-***

Примечание. Через дробь приведены значения для свежих и выдержаных образцов.

* Количество мономеров в частице.

** Количество молекул в частице.

*** Абсолютные измерения интенсивности рассеяния для выдержанных растворов не проводили.

представляют собой червеобразные структуры, а малые частицы – элементы персистентной длины в большом агрегате. Малый размер больших частиц в РВМ равен удвоенному диаметру молекулы. Поэтому можно предположить, что большая частица состоит из двух параллельных цилиндров. Принимая, что в частицах РВМ, как и в РНМ, на одну мезогенную группу приходится 0.0658 нм длины цилиндра, получим, что большая частица РВМ имеет контурную длину $L \approx 19.7$ нм и диаметр $D = 8.5$ нм. Радиус инерции цилиндра равен

$$R_g = \left(\frac{D^2}{2} + \frac{L^2}{12} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Такая оценка дает значение $R_g = 8.3$ нм, что хорошо согласуется с экспериментально полученным значением $R_g = 8.9$ нм и является еще одним подтверждением предложенной модели. Следует, однако, отметить, что представление о частицах в растворах РНМ и РВМ как о правильных круговых цилиндрах не совсем корректно, поскольку рассчитанный объем частиц (таблица) существенно выше, чем наблюдался бы для кругового цилиндра с такими же параметрами R_{\max} и R_{\min} .

Предложенные надмолекулярные цилиндры эволюционируют с течением времени, что было обнаружено при повторном исследовании тех же растворов, выдержаных несколько месяцев при комнатной температуре. В течение этого времени растворы регулярно перемешивались для

предотвращения выпадения в осадок крупных надмолекулярных агрегатов.

Влияние времени на надмолекулярные объекты, образованные полимером H12-ABG-PMA в растворах

Как и в случае свежих растворов РВМ и РНМ, для определения надмолекулярной организации растворенного полиметакрилата с объемными боковыми заместителями были использованы малоугловые кривые рассеяния 1%-ного раствора (рис. 2б).

Анализ полученных зависимостей показал, что в растворах как высоко-, так и низкомолекулярного полимера можно выделить частицы двух типов: небольшие компактные с фрактальной размерностью $d = 3$ и с радиусом инерции $R_g \approx 2.7$ нм и большие агрегаты с размерностью $d = 1.9$ и радиусом инерции ~ 10.0 нм. На кривых рассеяния в координатах Кратки имеется два пика в области малых значений s . Их положения на обеих кривых примерно одинаковы, что позволяет предположить близость размеров образующихся объектов в растворах высоко- и низкомолекулярного полимера. Важно отметить, однако, что отсутствие концентрационной зависимости рассеяния ограничивает данный вывод, так как он может быть произведен лишь для структур определенного размера, не превышающего разрешение малоугловой камеры.

Для объектов обоих типов функции $p(r)$, как и в свежих растворах, не являются симметричными колоколообразными (рис. 3б), т.е. надмолекулярные агрегаты и больших и малых размеров не являются сферическими объектами и имеют вытянутую форму. Размеры и больших и малых агрегатов одинаковы в растворах высокомолекулярного полимера. Для больших субъединиц они составляют $R_{\max} \approx 30.0$ нм и $R_{\min} = 10.0$ нм, а для маленьких $R_{\max} \approx 8.0$ нм и $R_{\min} = 2.6$ нм.

Отметим следующие важные моменты эволюции надмолекулярных объектов в растворах H12-ABG-PMA. В РНМ происходит выделение более мелких агрегатов и наблюдаются объекты двух типов. Объем Порода исходной частицы 330 нм³. Через несколько месяцев он увеличился до 515 нм³, при этом фрактальная размерность объекта изменяется от 3.7 (твердая частица с гладкими границами) до 1.8 (гауссов клубок). В то же время внутри этого агрегата можно различить компактные частицы объемом 41 нм³, которые естественно отождествить с одной молекулой низкомолекулярного полимера. Таким образом, можно говорить о нарушении порядка и растворении надмолекулярного агрегата в РНМ, т.е. гексан является хорошим растворителем для исследованных полимеров.

Происходят изменения и в организации мономерных звеньев внутри отдельной молекулы. Она по-прежнему анизотропна и имеет диско-подобную форму, однако высота диска увеличивается с 1.65 нм до 2.6 нм (R_{\min} для дисков), а диаметр – с 4.4 нм (R_{\min} для цилиндров) до 7.5 нм ($D = (R_{\max}^2 - R_{\min}^2)^{1/2}$ для дисков), вероятно, вследствие ухудшения контакта между мезогенными группами, потери исходной спиральной конформации цилиндра и расположения мезогенных групп перпендикулярно к оси цилиндра.

В РВМ размер малой частицы также уменьшается. Как было показано выше, малая частица в РВМ представляет собой сегмент Куна червеобразного большого агрегата. Существенное уменьшение размеров малой частицы можно интерпретировать как сокращение корреляционной длины вследствие разупорядочения взаимного расположения мезогенных групп и соответствующего снижения жесткости полимерной цепи. Малые частицы в выдержаных в течение нескольки-

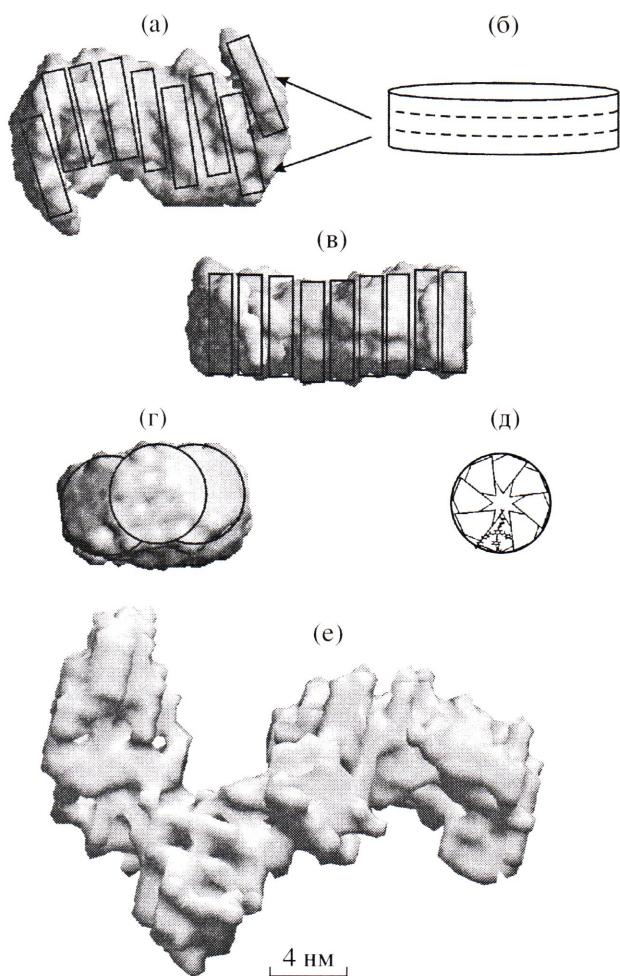


Рис. 4. Результаты моделирования частицы РНМ (а–д) и РВМ (е) в программе DAMMIN – вид сбоку (а, в) и с торца (г); схематически показано расположение девяти молекул, представляющих собой компактные диски (б, д).

ких месяцев РВМ и РНМ очень похожи друг на друга. Большая частица РВМ имеет такие же размеры, что и в свежем растворе низкомолекулярного полимера, включает в себя 4 молекулы и состоит из 12 малых агрегатов (3 агрегата на одну молекулу), представляющих собой цилиндрические участки молекулы, аналогичные сегменту Куна в червеобразной модели. Эти факты свидетельствуют об универсальности самосборки мезогенных групп на основе галловой кислоты.

Отметим, что при самосборке дендронов второго поколения, присоединенных к полиметакрилатной цепи, повышение степени полимеризации до некоторой критической величины (около 20) приводит к переходу от разупорядоченной конформации полимерной цепи к полностью вы-

прямленной. Такой надмолекулярный цилиндр имеет жесткость, намного превышающую жесткость полиметакрилата (сегмент Куна порядка 8.0 нм). В случае самосборки H12-ABG-PMA длина надмолекулярного цилиндра лишь в 1.5 раза меньше, чем контурная длина соответствующего участка полимера, что указывает на вытянутую конформацию цепи.

При анализе самоорганизации надмолекулярных структур полиметакрилатами с объемными боковыми заместителями как в растворе, так и в твердом состоянии важно учитывать два основных фактора: стерическое взаимодействие ароматических фрагментов и стремление системы к уменьшению поверхностной энергии на границе алкильных окончаний и ароматических групп. Эти процессы определяют переход из упорядоченной в неупорядоченную колончатую фазу за счет последовательного плавления алкильных окончаний, повышения подвижности и разупорядочения мезогенных групп в цилиндрах [6]. Важная стабилизирующая роль матрицы алкильных окончаний проявляется и в том факте, что дендроны с длиной алкильных окончаний менее 10 атомов углерода не формируют колончатых мезофаз. Растворение надмолекулярных частиц, образованных полиметакрилатами с объемными боковыми заместителями на основе галловой кислоты, в хорошем растворителе (гексане) приводит к разупорядочению алкильных окончаний в надмолекулярных колоннах и ухудшает организацию мезогенных групп. Отсутствие гибкого этиленоксидного спейсера между полимерной цепью и ароматическим боковым заместителем также уменьшает релаксационные возможности боковых заместителей при их взаимной организации.

Авторы благодарят А.Н. Озерина за помощь в интерпретации малоугловых данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kwon Y.-K., Chvalun S.N., Schneider A.I., Blackwell J., Percec V., Heck J.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6129.
2. Kwon Y.-K., Chvalun S.N., Blackwell J., Percec V., Heck J.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1552.
3. Чвалун С.Н., Квон Я.-К., Blackwell J., Percec V. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1978.
4. Chvalun S.N., Blackwell J., Cho J.D., Kwon Y.K., Percec V., Heck J.A. // Polymer. 1998. V. 39. № 19. P. 4515.
5. Chvalun S.N., Blackwell J., Cho J.D., Bykova I.V., Percec V. // Acta Polymerica. 1999. B. 50. № 1. S. 51.
6. Чвалун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В., Blackwell J., Percec V., Kwon Y.K., Cho J.D. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 40.
7. Чвалун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В., Blackwell J., Percec V. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2134.
8. Balagurusamy V.S.K., Ungar G., Percec V., Johansson G. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 9. P. 1539.
9. Ungar G., Liu Y., Zeng X., Percec V., Cho W.-D. // Science. 2003. V. 299. P. 1208.
10. Percec V., Johansson G., Ungar G., Zhou J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 41. P. 5855.
11. Barriere B., Sekimoto K., Leibler L. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 4. P. 1735.
12. Percec V., Cho W.D., Ungar G., Yeardley D.J.P. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 7. P. 1302.
13. Percec V., Ahn C.H., Cho W.D., Jamieson A.M., Kim J., Leman T., Schmidt M., Gerle M., Moeller M., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Cheng S.Z.D., Zhang A., Ungar G., Yeardley D.J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 7. P. 9618.
14. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
15. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. № 5. P. 485.
16. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. № 5. P. 495.
17. Svergun D.I. // Biophys. J. 1999. V. 76. № 6. P. 2879.
18. Konarev P.V., Petoukhov M.V., Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 2001. V. 34. № 4. P. 527.
19. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Ungar G. // J. Macromol. Sci. A. 1994. V. 31. № 8. P. 1031.
20. Debye P., Bueche A.M. // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. P. 518.
21. Kratky O., Porod G., Kahovec L. // Z. Elektrochem. 1951. B. 55. S. 53.
22. Kratky O., Pilz I., Schmidt P. // J. Colloid. Interface Sci. 1966. V. 21. № 1. P. 24.
23. Schmidt P. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. № 5. P. 414.
24. Wunderlich B. // Macromol. Symp. 1997. V. 113. P. 51.

A Comparative Analysis of Self-Assembly in Poly(methacrylates) with Bulky Side Substituents of Different Molecular Masses in the Solid State and in Solutions

M. A. Shcherbina^a, S. N. Chvalun^a, and V. Percec^b

^a Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

^b University of Pennsylvania,
Philadelphia, PA 19104-6323 USA
e-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—A comparative investigation of self-assembly in poly(methacrylates) with bulky substituents based on gallic acid both in the condensed state and in hexane solutions has been performed by using the methods of SAXS and DSC. The size and shape of the formed supramolecular aggregates have been analyzed for the polymers of two different degrees of polymerization (150 and 200). In fresh solutions of a low-molecular-mass polymer, extended piles composed of several molecules are formed. Each molecule is a disk with a diameter of ~4.4 nm, which is similar to the diameter of columnar phase cylinders in the solid state. In solutions of a high-molecular-mass polymer, several molecules form a wormlike particle. The observed supramolecular aggregates appear to be unstable: within several months, their order breaks down and particles are dissolved.