

УДК 541(515+64)

СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ЛИНЕЙНО-ДЕНДРИТНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫМ ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНОМ В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ

М.А. Симонова¹, А.Р. Хайруллин¹, О.Г. Замышляева²,
А.П. Филиппов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
г. Санкт-Петербург

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Национальный исследовательский университет

Методами статического и динамического рассеяния света, вискозиметрии и диэлектрической спектроскопии исследовано поведение линейно-дендритных блок-сополимеров полиметил-метакрилата с полифениленгерманом в разбавленных растворах и пленках. В качестве растворителей использовали хлороформ и метилэтилкетон. Изученные образцы различались по молекулярной массе линейного компонента (полиметилметакрилата). Определено влияние бис-(пентафторфенил)гермильной группы на возможность «наращивания» сверхразветвленного фрагмента гибридных структур. Установлено, что свойства гибридных блок-сополимеров зависят от термодинамического качества растворителя не только в растворах, но и в пленках. Значение диэлектрической проницаемости для пленок блок-сополимеров, которые были получены из метилэтилкетона, выше, чем у пленок, отлитых из хлороформа, что связано с различным характером упаковки макромолекул при образовании пленок.

Ключевые слова: статическое и динамическое рассеяния света, диэлектрическая спектроскопия, самоорганизация.

Главной особенностью строения гибридных линейно-дендритных блок-сополимеров, определяющей их поведение в растворе и в блоке, является наличие компонентов, различающихся как по химической природе (амфифильные сополимеры), так и по архитектуре (линейные и разветвленные блоки). Сочетание различных структурных элементов в одной макромолекуле обуславливает появление новых свойств, отсутствующих у отдельных блоков или их смеси. В частности, селективность блоков по отношению к растворителю может приводить к процессам самоорганизации и образованию надмолекулярных структур в растворах. Поэтому интерес ученых сосредоточен на исследовании свойств полимеров подобной структуры как в изолированном состоянии, так и при процессах самоорганизации [1].

В работах [2; 3] методами светорассеяния света и вискозиметрии исследованы конформационные и гидродинамические свойства линейно-дендритных блок-сополимеров ПС-трисПФГ и ПММА-трисПФГ, линейных полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА) со сверхразветвленным полифениленгерманом (ПФГ) в разбавленных растворах в хлороформе. Для сравнения были исследованы ПС и ПММА, функционализированные по концам цепи фенилгермилльными группами $\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, которые являются структурными единицами трисПФГ. Показано, что для функционализированных ПС и ПММА реализуется конформация клубка. Макромолекулы гибридных ПС-трисПФГ и ПММА-трисПФГ имеют в растворах более компактную и симметричную форму, а также более высокую внутримолекулярную плотность. Для них реализуется конформационная модель, при которой сверхразветвленный трисПФГ экранирован от идеального растворителя клубком линейного полимера, для которого хлороформ является хорошим растворителем [4]. Процессы самоорганизации также были изучены для блок-сополимеров ПММА с ПФГ в метилэтилкетоне (МЭК), диоксане и этилацетате. В этих растворителях наблюдается агрегатообразование, а агрегаты блок-сополимеров имеют палочкообразную форму [5].

В настоящей работе изучено поведение в растворах и пленках сополимера ПММА-бисПФГ, в котором структурной единицей сверхразветвленного блока являлась бис(пентафтор)фенилгермилльная группа. Цели данного исследования – установление влияния структуры разветвленного блока бисПФГ на способность его к «наращиванию» большей ММ по сравнению с блок-сополимерами ПММА-трисПФГ, изучение процессов самоорганизации систем в селективном растворителе (МЭК); определение свойств сополимеров в пленках, отлитых из растворителей различного термодинамического качества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ПММА-бисПФГ использованы преполимеры – ПММА, функционализированные по концам цепи бис(пентафторфенил)германом. Образцы преполимеров синтезированы при разной концентрации соединения $\text{GeH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ в реакционной смеси. Соответственно они различались по ММ. Сополиконденсацию функционализированных ПММА с $\text{GeH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ проводили в метилэтилкетоне (МЭК) при температуре, равной 25 °С, в атмосфере аргона. Подробно синтез ПММА-бисПФГ и преполимеров описан в работе [6]. Используемый метод синтеза приводит к тому, что формируются макромолекулы, функционализированные по одному (структура «головастик») или по двум концам цепи (структура «гантель»).

Статическое и динамическое рассеяние света изучали на установке Photocor (ООО «АНТЕК-97», Россия) с He-Ne-лазером Spectra-Physics в качестве источника света (длина волны $\lambda_0 = 632.8$ нм, мощ-

ность ~ 10 мВ). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photocor-FC с числом каналов 288. Анализ автокорреляционной функции флуктуации интенсивности рассеяния проводили методом кумулянтов и регуляризации. Измерения проводили при углах рассеяния, в интервале от 45° до 135° . Калибровку проводили по толуолу, для которого Релеевское отношение равно $10.8 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Асимметрия рассеянного света в растворах в хлороформе отсутствовала, и средневесовые молекулярные массы M_w определяли по методу Дебая (см. [7]).

Исследования проводились в хлороформе (плотность $\rho_0 = 1.489 \text{ г/см}^3$, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.57 \text{ сПз}$, показатель преломления $n_0 = 1.446$), который является по термодинамическому качеству хорошим для ПММА [8] и Θ -растворителем для разветвленного блока ПФГ [9]. Выбор растворителя обеспечил получение молекулярно-дисперсных растворов. Вторым растворителем являлся метилэтилкетон ($\rho_0 = 0,86 \text{ г/см}^3$, $\eta_0 = 0.38 \text{ сПз}$, $n_0 = 1.376$), МЭК – плохой по термодинамическому качеству для сверхразветвленного блока, что приводило к агрегатообразованию в растворах ПММА-ПФГ [5].

Эксперименты проводились при температуре 21°C . Все исследуемые растворы и растворитель фильтровали через мембранные фильтры («Millipore», США-Франция) с диаметром пор 0.45 мкм .

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда.

Для исследования релаксационных процессов в полимерных системах использовали метод диэлектрической релаксации [10]. Были изучены пленки, отлитые из хлороформа и МЭК. Изменения диэлектрической проницаемости (ϵ'), фактора диэлектрических потерь (ϵ'') или тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$) от величины $\omega\tau$, где ω – круговая частота приложенного электрического поля, τ – время релаксации, описываются уравнениями Дебая. В настоящей работе величину $\omega\tau$ изменяли вариацией температуры в интервале от 20 до $+90^\circ \text{C}$ при фиксированных частотах в диапазоне $10^{-2} - 10^6 \text{ Гц}$. Диэлектрические величины были измерены на приборе «LCR Meter 4270» фирмы «Wayne Kerr». Температуру образца измеряли непосредственно на его поверхности термопарой хромель-капель. Измерения проводились при постепенном повышении температуры со скоростью 0.5°C/мин .

Диэлектрическую проницаемость образцов вычисляли с погрешностью 2% по формуле

$$\epsilon' = 14.4 \frac{hC}{d^2},$$

где h – толщина образца, d – диаметр измерительного электрода, C – емкость образца при заданной температуре. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего, отметим, что при одинаковых условиях синтеза ММ блок-сополимеров ПММА-*бис*ПФГ выше, чем ММ ПММА-*трис*ПФГ, ранее исследованных. Этот факт позволяет заключить, что способность к наращиванию сверхразветвленного фрагмента определяется структурой функционализированной группы на конце линейной цепи полиметилметакрилата.

Методом динамического светорассеяния для растворов ПММА-*бис*ПФГ в хлороформе зафиксирована одна мода (рис. 1 а). Следовательно, можно заключить, что во всех случаях образуются истинные молекулярные растворы. Напротив, в растворах в МЭК зафиксировано существование двух мод (рис. 1 (б)).

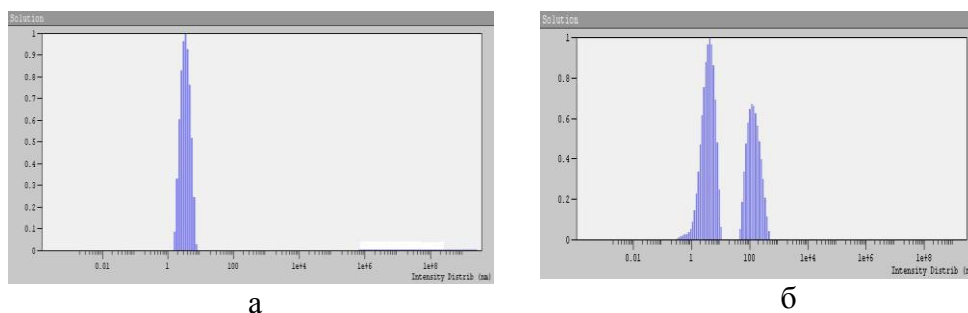
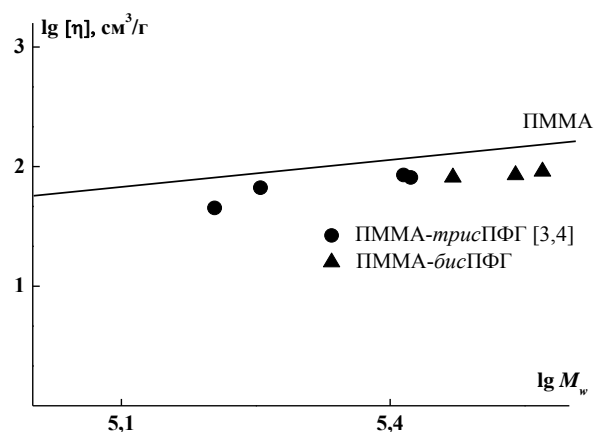


Рис. 1. Распределение рассеивающих объектов по гидродинамическим размерам для растворов ПММА-*бис*ПФГ в хлороформе при $c = 0.0315$ г/см³ (а) и в МЭК при $c = 0.0174$ г/см³ (б)

Для всех растворов ПММА-*бис*ПФГ в хлороформе получены положительные значения второго вириального коэффициента A_2 , что говорит о хорошем термодинамическом качестве хлороформа для ПММА-*бис*ПФГ. На рис. 2 $[\eta]$ образцов ПММА-*бис*ПФГ отложены в зависимости от молекулярной массы (ММ). Там же приведены зависимости $[\eta]$ от ММ для линейного ПММА в хлороформе. Последняя построена по соотношению $[\eta] \sim M^{0.80}$, полученному путем усреднения зависимостей Марка–Куна–Хаувинка (МКХ) для ПММА с ММ, лежащими в интервале значений ММ исследованных гибридных блок-сополимеров. Как видно на рис. 2, значения характеристической вязкости растворов ПММА-*бис*ПФГ лежат ниже зависимости МКХ для линейного ПММА.

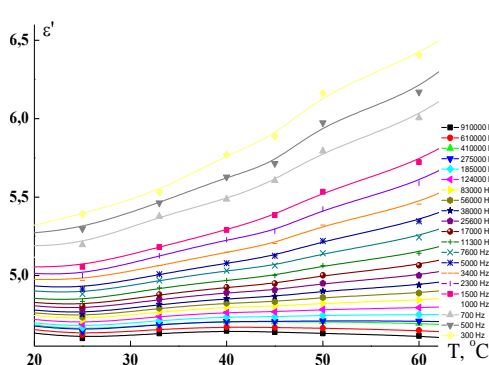


Р и с . 2. Значения $[\eta]$ для гибридных блок-сополимеров в зависимости от M_w и зависимость Марка–Куна–Хаувинка для линейного ПММА в хлороформе [8]

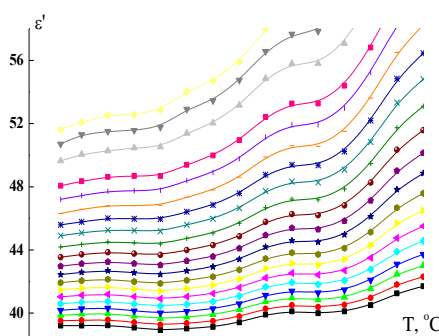
Т а б л и ц а 1

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики исследованных гибридных блок-сополимеров ПММА-бисПФГ в хлороформе

Полимер	z , моль/л	$[\eta]$, см ³ /г	$M_w \times 10^{-3}$ г/моль	R_h , нм
ПММА-бисПФГ-1	0.009	86	350	6.7
ПММА-бисПФГ-2	0.008	92	380	6.0
ПММА-бисПФГ-3	0.01	82	300	5.9



а



б

Р и с . 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для пленок блок-сополимеров ПММА-бисПФГ-2, полученных из хлороформа (а) и метилэтилкетона (б)

Следовательно, макромолекулы блок-сополимеров ПММА-бисПФГ имеют в растворах структуру большей плотности по сравнению с линейным полимером. Отметим, что подобное поведение было зафиксировано ранее для растворов ПММА-трисПФГ в хлороформе [3; 4].

Характеристики гибридного блок-сополимера ПММА-бисПФГ в растворах и пленках

Полимер	$[\eta]$, см ³ /г	$M_w \times 10^{-3}$ г/моль	R_{hf} , R_{hs} нм		ϵ'
ПММА-бисПФГ-2 /хлороформ	92	380	6.0		5.2
ПММА-бисПФГ-2 /метилэтилкетон	-	-	6.0	119	49

Значение диэлектрической проницаемости для пленок блок-сополимеров, которые были получены из МЭК, выше, чем у пленок, отлитых из хлороформа (рис. 3). Диэлектрическая проницаемость при 21 °С для хлороформа составляет 4.8, а для МЭК 18.4. Таким образом, полученное отличие в величинах диэлектрических проницаемостей плёнок не может быть связано только с наличием остаточного растворителя в образце. Вероятно, что отличие связано с различным характером упаковки макромолекул при образовании плёнок. Известно, что диэлектрические свойства пленок зависят от растворителя, из которого они были получены. В растворах ПММА-бисПФГ в хлороформе существуют только изолированные молекулы, в то время как в МЭК наблюдаются одиночные макромолекулы и агрегаты, в результате чего плёнки полимеров обладают различной супрамолекулярной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК -222.2014.3).

Список литературы

1. Wurm F., Frey H. // Prog. Polym. Sci. 2011.V. 36. P. 1.
2. Zakharova O.G., Simonova M.A. et al. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2009. V. 14: P. 454.
3. Симонова М. А., Симонова А. А., Замышляева О. Г. и др. // Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Сб. науч. тр. Тверь. 2014. вып. 20. С. 182–187.
4. Simonova M. A., Zamyshlieva O. G. et al. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2015. V. 20: P. 223.
5. Гасилова Е.Р., Коблякова М.А., Филиппов А.П., Захарова О.Г. и др. //Высокомолек. соед. 2006. Т. 48 А, № 9. С. 1673.
6. Замышляева О.Г. // Дис. ... д-ра хим. наук. Нижний Новгород, 2013.
7. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
8. Polymer Handbook (2nd Edition) / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut John Wiley & Sons, 1975. 1378 с.
9. Tarabukina E., Kozlov A, et al. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2011. V. 16. P. 368.
10. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573с.

PROPERTIES OF THE HYBRID LINEAR-DENDRITIC BLOCK-COPOLYMERS OF THE LINEAR POLYMETHYLMETHACRYLATE AND HYPERBRANCHED POLYPHENYLENGERMAN IN SOLUTIONS AND FILMS

**M.A. Simonova¹, A. R. Khayrullin¹, O.G. Zamyshlyayeva²,
A.P. Filippov¹**

¹Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Saint Petersburg

²Lobachevski Nizhny Novgorod State University

The behavior of the linear-dendritic block-copolymers of linear poly(methylmethacrylate) with hyperbranched polyphenylengermane was investigated by the methods of static and dynamic light scattering in dilute solution and films. The solvent were chloroform and methylethylketon. It was determined that, dependence of *bis*-(pentafluorophenyl)germany group on ability for growth of the hyperbranched block of the hybrid structure. It was established that, properties of the hybrid block-copolymers depend on thermodynamic quality of solvent. Correspondently, the dielectric properties of the films depended on solution, which was used for film formation. It can be explained by different supramolecular structure under for film formation.

Keywords: *static and dynamic light scattering, dielectric spectroscopy, aggregation/*

Об авторах:

СИМОНОВА Мария Александровна – научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: mariasimonova1983@mail.ru

ХАЙРУЛЛИН Андрей Ранифович – научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: ahairullin@hotmail.com

ЗАМЫШЛЯЕВА Ольга Георгиевна – профессор, старший научный сотрудник, ННГУ, e-mail: zaharova_olga@mail.ru

ФИЛИППОВ Александр Павлович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией молекулярной физики полимеров ИВС РАН. e-mail: afil@imc.macro.ru