

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

УДК 541(515+64)

САМООРГАНИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ ТРОЙНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИИМИДНОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ, КОТОРЫЕ ЯВЛЯЮТСЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

М.А. Симонова¹, А.Р. Хайруллин¹, В.О. Тюрина²,
В.Я. Никулин², И.В. Иванов¹, Т.К. Мелешко¹, А.В. Якиманский¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

²Высшая школа технологии и энергетики, г. Санкт-Петербург

Свойства амфифильных привитых сополимеров с полиимидной основной цепью и боковыми цепями, которые являются блок-сополимерами полиметакриловой кислоты и полиметилметакрилата исследованы методами статического и динамического рассеяния света в разбавленных растворах. В качестве растворителей использовали: хлороформ, диметилформамид и этанол. Установлено, что свойства амфифильных привитых сополимеров зависят от термодинамического качества растворителя. Гидродинамические радиусы макромолекул, определенных в хлороформе, совпадают с размерами изолированных макромолекул в ДМФА. Однако гидродинамический размер агрегатов, образующихся в растворах ДМФА, значительно больше, чем гидродинамический размер мицеллоподобных структур, формирующихся в хлороформе и этаноле.

Ключевые слова: статическое и динамическое рассеяние света, самоорганизация, привитые сополимеры.

Современные методы синтеза обеспечивают получение макромолекул разнообразных топологий – многолучевых звезд, молекулярных щеток, линейно-дендритных блок-сополимеров систем, сочетающих различные по архитектуре и химической природе блоки и др. [1–7]. Перечисленные системы, или, как их часто называют, полимеры сложной архитектуры, отличаются по комплексу физико-химических свойств от классических линейных полимеров. При усложнении архитектуры макромолекулы или при введении третьего химического блока (три-блок-сополимеры) морфологическое разнообразие полимерных фаз существенно возрастает [2; 4; 5]. Соответственно увеличиваются возможности регулирования свойств

полимерных систем на основе таких сополимеров. Процессы самоорганизации в их растворах являются предметом интенсивных исследований в настоящее время [8]. Прогресс, достигнутый в последние десятилетия в развитии методов контролируемой радикальной полимеризации, особенно радикальной полимеризации с переносом атома, позволил синтезировать амфифильные регулярно привитые сополимеры, основная цепь которых является гидрофильной, а боковые цепи гидрофобными, или наоборот. В частности, были синтезированы и исследованы регулярно привитые дифильные сополимеры с основной полиимидной цепью и боковыми цепями поливинилового ряда [4–6]. Показано, что их поведение в растворах зависит от густоты прививки и длины боковых цепей [6], а конформация таких макромолекул в значительной степени определяется различным термодинамическим качеством растворителя по отношению к компонентам. В целях дальнейшего усложнения структуры полиимидных щеток представляет интерес синтез новых полиимидных щеток с боковыми цепями, которые сами являются амфифильными блок-сополимерами. По сути, такие системы являются тройными блок-сополимерами сложной архитектуры, которые сочетают три сильно различающихся по химическому строению и природе блока. Наибольший интерес представляют полимерные щетки, содержащие в боковых цепях гидрофобный и гидрофильный блоки.

Цель работы – установление влияния топологии и химической структуры тройных амфифильных привитых сополимеров (ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА) с основными полиимидными цепями (ПИ) и боковыми цепями, построенными из блоков полиметилметакрилата (ПММА) и полиметакриловой кислоты (ПМАК), на процессы самоорганизации в растворителях различного термодинамического качества.

Экспериментальная часть

Синтезированы новые полиимидные щетки с дифильными блок-сополимерными боковыми цепями, состоящими из примыкающего к основной полиимидной цепи гидрофильного блока полиметакриловой кислоты и внешнего гидрофобного блока полиметилметакрилата. Синтез первоначально включал прививку к полиимидной основной цепи поли-трет-бутилметакрилата и последующую пост-полимеризацию метилметакрилата на полученном привитом сополиимиде как на разветвленном мультицентровом макроинициаторе. Прививочную сополимеризацию метакрилатов проводили способом «прививки от» по методу псевдоживой радикальной полимеризации с переносом атома. Путем селективного кислотного гидролиза сложноэфирных групп первого блока боковых цепей получали целевые щетки с дифильными боковыми цепями. Структура полимеров

подтверждена методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Подробно синтез полимеров описан в [8].

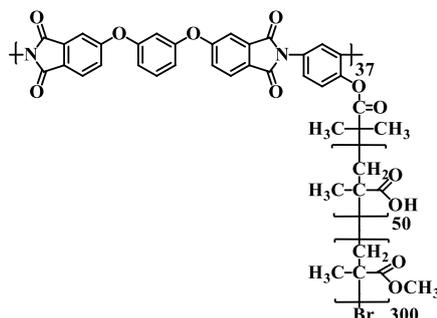


Рис. 1. Структура мультикомпонентного привитого сополимера ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА)

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, мощность ~ 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. Радиусы инерции $R_{\text{гк}}$ и вторые вириальные коэффициенты определяли по методу двойной экстраполяции Зимма. Измерения проводили при углах рассеяния, в интервале от 45 до 135 °С. Калибровку проводили по толуолу, для которого Релеевское отношение равно $10.8 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [9]. Инкремент показателя преломления dn/dc определяли на рефрактометре РА-620/РА-600.

Исследования проводились в хлороформе (плотность $\rho_0 = 1.489$ г/см³, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.57$ сПз, показатель преломления $n_0 = 1.446$), этаноле ($\rho_0 = 0,79$ г/см³, $\eta_0 = 1.08$ сПз, $n_0 = 1.359$), диметилформамиде ДМФА ($\rho_0 = 0,94$ г/см³, $\eta_0 = 0.80$ сПз, $n_0 = 1.428$).

Эксперименты проводились при температуре 21 °С. Все исследуемые растворы и растворитель фильтровали через мембранные фильтры («Millipore», США–Франция) с диаметром пор 0.25 мкм. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице.

Результаты и их обсуждение

Методом динамического светорассеяния для растворов ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА) в хлороформе и диметилформамиде зафиксировано существование двух мод, быстрая мода характеризует изолированные макромолекулы, вторая отражает диффузию агрегатов в

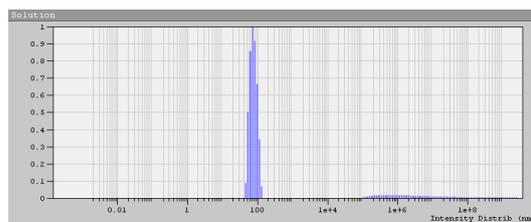


Рис. 2. Распределение рассеивающих объектов по гидродинамическим размерам рассеивающих частиц для растворов ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА) в этаноле при $c = 0.0315 \text{ г/см}^3$

растворе. Напротив, в этаноле в исследованном широком интервале концентраций для этого полимера характерно мономодальное распределение (рис. 2) с гидродинамическим радиусом 70 нм, причем эта величина не зависит от концентрации раствора, что позволяет заключить, что в растворе в этаноле формируются только мицеллоподобные структуры. Методом статического рассеяния света не удалось измерить истинные значения ММ и определить статистические размеры макромолекул, (в таблице приведены кажущиеся значения $R_{g \kappa}$), т. к. «медленные частицы», соответствующие второй моде (R_{hm} , R_{hs}), внесли основной вклад при определении этих величин в растворах всех используемых растворителей. Как известно, во-первых, интенсивность рассеянного света очень быстро увеличивается с ростом размеров частиц, а во-вторых, в этом методе происходит усреднение по всему ансамблю растворенных объектов.

Таблица 1
Гидродинамические характеристики исследованных растворов
ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА)

Растворитель	$R_{g \kappa}$, нм	R_h , нм	R_{hm} , нм	R_{hs} , нм	$A_2 \times 10^{-4}$ $\text{см}^3 \text{моль/г}^2$
Хлороформ	93	8.5	88.5	-	-0.004
Этанол	64	-	70	-	0.500
ДМФА	-	8.1		130	-1.600

Как следует из таблицы, гидродинамические радиусы макромолекул, определенных в хлороформе, совпадают с размерами изолированных частиц в ДМФА. Однако R_{hs} агрегатов, существующих в растворах ДМФА, значительно больше, чем R_{hm} мицеллоподобных структур, формирующихся в хлороформе и этаноле. Этот факт может быть объяснен термодинамическим качеством используемых растворителей по отношению к сополимеру. Значение второго вириального коэффициента, определенного для растворов ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА) в ДМФА, отрицательное $-1.600 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{моль/г}^2$, следовательно, ДМФА хуже по термодинамическому качеству для исследуемого

привитого сополимера, чем этанол и хлороформ, которые по термодинамическому качеству приближаются к тетра-растворителям, соответственно агрегационная способность в этом растворителе сильнее.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00543 мол_а.

Список литературы

1. Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Igach D.M., Bauman M.A., Anan'eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balalaeva I.V., Douglas W.E. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2013. V. 51. P. 4267.
2. *Polymer Brushes* / ed. by Advincula R. C., Brittain W.J., Caster K.C., R  he J. Weinheim: Wiley, 2004. 483 p.
3. Филиппов А.П., Беляева Е.В., Игнатъева А.В. и др. // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение.* Вып. 19. Тверь: ТвГУ, 2013. С. 236–239.
4. Ильгач Д.М., Захарова Н.В., Филиппов А.П., Якиманский А.В. // *Вестник ТвГУ. Сер. «Химия».* 2016. № 2. С. 47.
5. Филиппов А.П., Беляева Е.В., Красова А.С., Симонова М.А., Тарабукина Е.Б., Мелешко Т.К., Ильгач Д.М., Богорад Н.Н., Якиманский А.В., Ларин С.В., Даринский А.А. // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 2014. Т. 56, № 1. С. 359–371.
6. Филиппов А.П., Беляева Е.В., Красова А.С., Симонова М.А., Тарабукина Е.Б., Мелешко Т.К., Богорад Н.Н., Ильгач Д.М., Якиманский А.В. // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 2014. Т. 56, № 1. С. 3–12.
7. Tarabukina E., Amirova A., Belyaeva E., Krasova A., Simonova M., Filippov A., Meleshko T., Igach D., Bogorad N., Yakimansky A. // *J. Macromol. Sci. Part B: Physics.* 2013. V. 52, № 11. P. 1545–1557.
8. Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Kashina A.V., Ivanov I.V., Bogorad N.N., Zakharova N.V., Filippov A.P. // *Europ. Polym. J.* in press.
9. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. *Структура макромолекул в растворах.* М.: Наука, 1964. 718 с.

AGGREGATION IN SOLUTIONS OF TRIPLE AMPHIPHILIC POLYMER BRUSHES WITH POLYIMIDE BACKBONE AND SIDE CHAINS OF BLOCK-COPOLYMER OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AND POLYMETHACRYLIC ACID

M.A. Simonova¹, A. R. Khayrullin¹,
V.O. Tyurina², V.Ya. Nikulin², I.V. Ivanov¹, T.K. Meleshko¹,
A.V. Yakimansky¹

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

²Higher School of Technology and Energy, Saint Petersburg

The aim of this work is to analyze the behavior of triple amphiphilic polymer brushes with polyimide backbone and side chains of block-copolymer of polymethylmethacrylate and polymethacrylic acid. The solutions of amphiphilic polymer brushes were investigated by the methods of static and dynamic light scattering. The behavior of the It was shown that the hydrodynamic radii of macromolecules, determined in chloroform, are equal to those in DMFA. It was observed that the micelle-like structures were formed in chloroform solutions, while the large aggregates were existed in DMFA. The hydrodynamic radii of aggregates in DMFA solution are higher strongly than hydrodynamic radii micelles formed in chloroform. This fact may be explained by difference in thermodynamic quality of the solvent with respect to amphiphilic copolymer brushes.

Keywords: *static and dynamic light scattering, aggregation, amphiphilic copolymer brushes.*

Об авторах:

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

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

ТЮРИНА Валерия Олеговна – студент ВШТЭ СПбГУП ТД, e-mail: Valeriya01996@mail.ru

НИКУЛИН Виктор Ярославович – студент ВШТЭ СПбГУП ТД, e-mail: mariasimonova1983@mail.ru

ИВАНОВ Иван Владимирович – младший научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: gangspil@gmail.com

МЕЛЕШКО Тамара Константиновна – старший научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: mariasimonova1983@mail.ru

ЯКИМАНСКИЙ Александр Вадимович – доктор химических наук, зам. директора по научной работе, ИВС РАН, e-mail: yak@hq.macro.ru