

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

УДК 544.3.01:544.3.032.1:544.3.032.4:541.64

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

М.А. Симонова¹, А.Р. Хайруллин¹, В.О. Тюрина²,
В.Я. Никулин², А.Б. Кузнецова², И.В. Иванов¹, Т.К. Мелешко¹,
А.П. Филиппов¹, А.В. Якиманский¹

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

² Высшая школа технологии и энергетики,
г. Санкт Петербург

Свойства амфифильных привитых сополимеров с полиимидной основной цепью и боковыми цепями, которые являются блок-сополимерами поли-терт-бутилметакрилата и полиметилметакрилата, исследованы методами статического и динамического рассеяния света в разбавленных растворах. В качестве растворителей использовали хлороформ, диметилформамид, тетрагидрофуране 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 диметилформамиде. Гидродинамический размер агрегатов, образующихся в растворах диметилформамида, значительно больше, чем гидродинамический радиус надмолекулярных структур, формирующихся в этаноле.

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

DOI: 10.26456/vtchem1

Процессы самоорганизации в селективных растворителях мультикомпонентных щеток являются предметом активных исследований [1]. Регулирование структурных параметров привитых сополимеров, таких, как длины основной и боковых цепей, плотность прививки отдельных блоков, степень полидисперсности, гибкость и т.п., приводит к изменению свойств полимеров. Например, показано,

что поведение растворов привитых дифильных сополимеров с основной полиимидной (ПИ) цепью и боковыми цепями поливинилового ряда зависит от густоты прививки и длины боковых цепей [2], а конформация макромолекул в значительной степени определяется термодинамическим качеством растворителя по отношению к компонентам [3; 4]. Селективность компонентов ПИ щеток по отношению к растворителю делает такие системы интересным объектом для различных практических приложений. В частности, привитые сополимеры с ПИ хребтом и боковыми цепями полиметакриловой кислоты способны контролируемо инкорпорировать гидрофобные комплексы большого размера [5].

Новое направление – изучение молекулярных щеток с боковыми цепями, которые сами являются ди-блок-сополимерами, т.е. привитой сополимер становится тройным блок-сополимером, сочетающим три различающихся по химической природе блока. В работе [6] описан синтез ПИ щеток с дифильными блок-сополимерными боковыми цепями: 1) полимер, в котором к основной цепи привит поли-терт-бутилметакрилат (ПТБМА), а внешним блоком является полиметилметакрилат (ПММА) и 2) ПИ щетка с внутренним блоком полиметакриловой кислоты (ПМАК) и внешним ПММА. Показано, что варьирование длины и плотности прививки блоков ПМАК и ПММА приводит к изменению размеров агрегатов, формирующихся в растворах сополимеров.

Цель данной работы – анализ поведения в растворах тройных амфифильных привитых сополимеров ПИ-прив-(ПТБМА-блок-ПММА) с основными ПИ цепями и боковыми блок-сополимерными цепями ПТБМА-блок-ПММА (наружный блок – ПММА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец ПИ-прив-(ПТБМА-блок-ПММА) исследован методами светорассеяния в сильно различающихся по термодинамическому качеству растворителях: хлороформе (плотность $\rho_0 = 1.486 \text{ г/см}^3$, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.57 \text{ сПз}$, показатель преломления $n_0 = 1.4446$), этаноле ($\rho_0 = 0,79 \text{ г/см}^3$, $\eta_0 = 1.08 \text{ сПз}$, $n_0 = 1.359$), диметилформамиде (ДМФА, $\rho_0 = 0,94 \text{ г/см}^3$, $\eta_0 = 0.80 \text{ сПз}$, $n_0 = 1.428$), тетрагидрофуране (ТГФ, $\rho_0 = 0,89 \text{ г/см}^3$, $\eta_0 = 0.46 \text{ сПз}$, $n_0 = 1.405$).

Статическое и динамическое рассеяние света изучали на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия), в которой источником света служил диодный лазер (мощность от 5 до 30 мВт, длина волны света $\lambda = 659.1 \text{ нм}$). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света обрабатывали с помощью коррелятора Photocor-PC2 с числом каналов 288. Измерения проводили при углах

рассеяния, в интервале от 45° до 135 °С. Калибровку проводили по толуолу, для которого Релеевское отношение равно $10.8 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

Инкремент показателя преломления для растворов ПИ-прив-(ПТБМА-блок-ПММА) измеряли на рефрактометре Refractometer RA – 620 (КЕМ, Япония).

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

Полученные характеристики образца ПИ-прив-(ПТБМА-блок-ПММА) в разных растворителях приведены в табл. 1.

Таблица 1

Гидродинамические характеристики исследованных растворов
ПИ-прив-(ПТБМА-блок-ПММА)

Растворитель	dn/dc , $\text{см}^3/\text{г}$	M_w , г/моль	R_{h-f} , нм	R_{h-s} , нм
Хлороформ	0.1041	650 000	8,7	-
ТГФ	0.1084	700 000	8,5	-
ДМФА	0.106	-	8.1	130
Этанол		-	8.4	91

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В хлороформе и ТГФ в исследованной области концентраций c для изученных растворов ПИ-прив-(ПТБМА-блок-ПММА) методом динамического светорассеяния получено унимодальное распределение. Следовательно, можно заключить, что в данных растворителях образуются истинные молекулярные растворы. При этом, и в хлороформе, и ТГФ гидродинамический радиус не зависел от концентрации c . Среднее значение гидродинамического радиуса для обоих растворителей – $R_{h-D} = (8.2 \pm 0.2)$ нм. Асимметрия светорассеяния отсутствовала, поэтому средневесовую молекулярную M_w полимера определяли по методу Дебая. Значения молекулярной массы, определенные в разных растворителях, совпадали в пределах погрешности: $M_w = 650\ 000$ г/моль в хлороформе и $M_w = 700\ 000$ г/моль в ТГФ.

В ДМФА и этаноле метод динамического рассеяния света зафиксировал существование двух мод. Быстрая характеризует изолированные макромолекулы сополимера, поскольку соответствующий ей гидродинамический радиус R_{h-f} совпадает с гидродинамическим размером макромолекул R_{h-D} , определенным в

хлороформе и ТГФ. Вторая мода отражает диффузию агрегатов в растворе, гидродинамический радиус которых R_{h-s} в этаноле больше, чем в ДМФА.

Зафиксированное различие в поведении ПИ-прив-(ПТБМА-блок-ПММА) в использованных растворителях может быть объяснено их различным термодинамическим качеством по отношению к компонентам привитых сополимеров. Данные по растворимости сополимера и его блоков даны в табл. 2.

Таблица 2

Таблица растворимости отдельных блоков привитых сополимеров ПИ-прив-(ПТБМА-блок-ПММА)

	Хлороформ	ТГФ	Этанол
Сополимер	Θ растворитель	Хороший растворитель	Плохой растворитель
ПИ	Не растворяется	Хороший растворитель	Не растворяется
ПТБМА	Хороший растворитель	Хороший растворитель	Плохой растворитель
ПММА	Хороший растворитель	Хороший растворитель	Плохой растворитель

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

Список литературы

1. Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 759.
2. Lee H., Pietrasik J., Sheiko S.S., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 24.
3. Neugebauer D. // Polymer. 2015. V. 72. P. 413.
4. Polymer Brushes / Ed. by Advincula R. C., Brittain W. J., Caster K. C., R  he J. Weinheim: Wiley, 2004. 483 p.
5. Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bauman M.A., Anan'eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balalaeva I.V., Douglas W.E. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 4267.
6. Т.К. Мелешко, И.В. Иванов, А.В. Кашина, Н.Н. Богорад,

- М.А. Симонова, Н.В. Захарова, А.П. Филиппов, А.В. Якиманский
Высокомолек. соед. Сер. А. 2018. Т. 60, № 1 (в печати).
7. Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Тюрина В.О., Никулин В.Я., Филиппов А.П. // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Химия». 2017. С. 40-47.
 8. 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.
 9. 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.

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

**М.А. Simonova¹, A.R. Khayrullin¹,
V.O. Tyurina², V.Ya. Nikulin², A.B. Kusnetsova², I.V. Ivanov¹,
T.K. Meleshko¹ A.P. Filippov¹, A.V. Yakimansky¹**

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

²Higher School of Technology and Energy,
Saint-Petersburg, Russia

The aim of this work is to study the behavior of triple amphiphilic polymer brushes with polyimide backbone and side chains of block-copolymer of poly tertbutylmethacrylate and polymethylmethacrylate. The solutions amphiphilic polymer brushes were investigated by the methods of static and dynamic light scattering. Chloroform, DMFA, ethanol and TGF were used as solvents. The molar masses, the hydrodynamic radii macromolecular and aggregates were obtained.

Solutions of studied polymers in chloroform and TGF were molecular. It was shown that the hydrodynamic radii of macromolecules, determined in chloroform, are equal to those in DMFA. The supramolecular structures were formed due to interaction of backbone and side chain. On the other hands the micelle-like structures were formed in ethanol solutions, while the large aggregates existed in DMFA. The hydrodynamic radii of aggregates in DMFA solution were higher than hydrodynamic radii micelles formed in ethanol. This fact may be explained by difference in thermodynamic quality of the solvent with respect to copolymer components.

Keywords: *polymer brushes, static and dynamic light scattering.*

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

ТЮРИНА Валерия Олеговна – студентка ВШТЭ СПБГУП ТД,
e-mail: Valeriya01996@mail.ru

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

КУЗНЕЦОВА Алена Борисовна – студентка ВШТЭ СПБГУП ТД
e-mail:

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 – зам. директора по научной
работе, д. х. н., e-mail: yak@hq.macro.ru

ФИЛИППОВ Александр Павлович – зав. лаб., д. ф.-м. н., e-mail:
afil@imc.macro.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года