

УДК 541.64:539.199:547.246

СТРУКТУРНО-КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И СТИРОЛА

© 2013 г.

*М.А. Симонова,¹ О.Г. Замышляева,² О.С. Лаптева,²
А.П. Филиппов,¹ Ю.Д. Семчиков²*¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург²Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

zam.olga@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2013

Амфифильные блок-сополимеры на основе винилпирролидона и стирола были получены методом радикальной полимеризации. Синтезированные образцы блок-сополимеров различались содержанием гидрофильного блока. Структура выделенных сополимеров была подтверждена методами ИК- и (¹H)ЯМР-спектроскопии. Методами статического и динамического рассеяния света, а также вискозиметрии в разбавленных растворах в хлороформе определены молекулярно-массовые и структурно-конформационные характеристики образцов. Для блок-сополимеров, содержащих 65–71 масс.% поли-N-винилпирролидона, в растворе зафиксированы агрегаты.

Ключевые слова: амфифильные блок-сополимеры, молекулярно-гидродинамические характеристики, статическое и динамическое рассеяние света.

Введение

В последнее время в химии полимеров активно развиваются исследования, направленные на изучение особенностей поведения амфифильных макромолекул в растворах. Использование принципов блок-сополимеризации для получения такого рода систем позволило соединить свойства гидрофобных и гидрофильных фрагментов, что существенно расширило возможности применения этих материалов. Дифильность компонентов сополимеров является причиной самоорганизации на внутри- и надмолекулярном уровнях, характер которой определяется конкурирующими взаимодействиями. Сюда относятся взаимодействия различного характера (притяжение и отталкивание) и с различным радиусом действия, которые одновременно присутствуют в системе. Поэтому не всегда удается определить структурно-конформационные характеристики полимеров такого строения.

Ранее нами были получены амфифильные блок-сополимеры поливинилпирролидон-(Ge(C₆F₅)₂-полистирол (ПВП-блок-ПС) [1]. На первой стадии были синтезированы функциональные полимеры N-винилпирролидона (ПВП-Ge(C₆F₅)₂H) с различной ММ, имеющие на конце цепи активный водород за счет реакций передачи цепи на бис-(пентафторфенил)герман, а далее последующей постполимеризацией выделенных ПВП-Ge(C₆F₅)₂H в стироле были получены блок-сополимеры с различной длиной гидрофильного блока. Молекулярно-массовые характеристи-

ки полученных блок-сополимеров были определены методами ГПХ, поверхностные свойства исследованы методами смачивания.

Цель настоящей работы – изучение структурно-конформационных свойств амфифильных блок-сополимеров ПВП-блок-ПС (с содержанием 65–71 масс.% гидрофильного блока) и сравнение их с аналогичными данными для экстрагированного ПС, который содержит 5–7 масс.% блока ПВП.

Экспериментальная часть

Амфифильные блок-сополимеры были получены по методике, описанной в работе [1], и экстрагированы на аппарате Сокслета в специально подобранном растворителе (циклогексане). В результате были выделены две серии образцов: основные блок-сополимеры ПВП-блок-ПС с различной длиной гидрофильного блока (ММ от 36000 до 354000, образцы 1.2, 2.2, 3.2) и его содержанием 65–71 масс.% ПВП и ПС (образцы 1.1, 2.1, 3.1), имеющие незначительное количество звеньев ПВП на конце цепи (5–7 масс.%) [1].

Методом ИК- и (¹H)ЯМР-спектроскопии была подтверждена структура блок-сополимеров и экстрагированных ПС, содержащих незначительную долю звеньев ПВП. ИК-спектры таблеток полимеров с KBr снимали на Фурье-спектрометре «Infracum FT-801». Спектральный диапазон прибора составляет 550–5500 см⁻¹, разрешение 0.05 см⁻¹. В ИК-спектрах двух серий сополимеров при-

сутствуют полосы поглощения, характерные для группы $-C_6F_5$ (624, 973, 1460 cm^{-1}). В спектрах ПМП (*Agilent DD2 400*, 400 МГц, растворитель – дейтерохлороформ) присутствуют химические сдвиги протонов, соответствующие каждому из звеньев, которые входят в состав блок-сополимеров.

Для определения *ММ* и размеров макромолекул ПВП–блок–ПС использовали методы статического и динамического светорассеяния. Эксперименты проводили 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. Измерения проводили при углах рассеяния (θ), находящихся в интервале от 45° до 135° . Калибровку проводили по толуолу, для которого Релеевское отношение при $\lambda_0 = 632.8$ равно $10.8 \times 10^{-6} cm^{-1}$.

Асимметрия рассеянного света для объектов с малым содержанием ПВП отсутствовала даже для самых высокомолекулярных образцов. Средневесовые молекулярные массы (M_w) определяли по методике, подробно описанной в монографии [2], и рассчитывали по формулам

$$\frac{cH}{I_{90}} = \frac{1}{P(90^\circ)M_w} + 2A_2c, \quad (1)$$

где H – оптическая постоянная;

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4} \quad (2)$$

Здесь I_{90} – избыточная интенсивность света, рассеянного под углом 90° ; $P(90^\circ)$ – дебаевский фактор рассеяния для угла 90° ; c – концентрация раствора, A_2 – второй вириальный коэффициент; N_A – число Авогадро; dn/dc – инкремент показателя преломления, который был измерен на интерферометре ЛИР-2 (Россия). Методом динамического светорассеяния для всех растворов ПС (образцов 1.1, 2.1, 3.1) в хлороформе зафиксирована только одна мода, а соответствующие ей гидродинамические радиусы R_h не зависят от концентрации. Значения R_h вычисляли по уравнению Стокса–Эйнштейна $R_h = kT/6\pi\eta_0 D_0$, где η_0 – вязкость растворителя, T – абсолютная температура, D_0 – коэффициент диффузии рассеивающих частиц, k – постоянная Больцмана. В качестве растворителя использовали хлороформ (плотность $\rho = 1.486$ г/см³, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.53$ сП и $n_0 = 1.446$ при 21.0°C). Все исследуемые растворы фильт-

ровали через мембранные фильтры («Millipore», США–Франция) с диаметром пор 0.45 мкм.

Для ПС получены положительные и достаточно высокие значения A_2 . Инкремент показателя преломления измеряли на интерферометре ЛИР-2 (Россия) по величине оптической разности хода между лучами, прошедшими через раствор конечной концентрации и растворитель:

$$dn/dc = \lambda m/2lc,$$

где $\lambda = 546$ нм – длина волны света, m – число интерференционных полос, на которое смещается подвижная система полос вследствие разностей показателей преломления, $l = 2.0$ см – длина кюветы.

Отметим, что как для растворов блок-сополимеров, так и для экстрагированного ПС значения dn/dc практически не изменяются в пределах погрешности. Так, для первой серии оно составляет ~ 0.12, а для второй ~ 0.15.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в хлороформе при 21°C в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем течения растворителя $t_0 = 117.4$ с. Основные характеристики полимеров представлены в таблице.

Результаты и обсуждение

Методом динамического рассеяния света для растворов ПС в хлороформе зафиксирована только одна мода, а соответствующие ей радиусы не зависят от концентрации в исследуемом интервале. Кроме того, для этих растворов характерны достаточно большие значения второго вириального коэффициента A_2 . Это свидетельствует о хорошем термодинамическом качестве выбранного растворителя. Как видно из таблицы, при увеличении содержания гидрофильного блока значение второго вириального коэффициента уменьшается на порядок, т.е. термодинамическое качество растворителя заметно ухудшается. Значение гидродинамического радиуса, соответствующего медленной моде, падает с уменьшением концентрации. И в этом случае метод светорассеяния зафиксировал образование двух мод. Предположительно гидродинамический размер быстрой моды соответствует изолированным молекулам полимера. А значение второй моды характеризует агрегаты блок-сополимера ПВП–блок–ПС (рисунок). В пользу этого предположения свидетельствует согласованность размеров изолированных молекул ПС, содержащего на конце цепи триспентафторфенильную группу [3], и размеров быстрой моды, определенных для ПВП–блок–ПС. Образование второй моды обусловлено селективностью выбранного растворителя (хлороформа) по отношению к блокам поли-*N*-винилпирролидона и

Таблица

Характеристика блок-сополимеров ПВП–блок–ПС и экстрагированных ПС

Полимер	$M_w(\text{блока ПВП}) \cdot 10^{-5}$	$w(\text{ПВП}), \%$	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^5$	$dn/dc, \text{см}^3/\text{г}$	$[\eta], \text{см}^3/\text{г}$	$R_{hf}/R_{hs}, \text{нм}$
				$A_2 \times 10^3, \text{см}^3 \text{моль}/\text{г}^2$			
ПВП–блок–ПС (1.2)	3.54	66	120	135	0.13	32	6.0/–
ПВП–блок–ПС (2.2)	1.11	65	–	28	0.11	31	4.2/135
ПВП–блок–ПС (3.2)	0.36	71	–	1.87	0.11	30	4.5/100
ПС-1 (1.1)	–	5.5	200	1.28	0.16	41	4.9
ПС-2 (2.1)	–	5	95	1.09	0.15	23	4.9
ПС-3 (3.1)	–	7	100	1.01	0.15	33	4.8

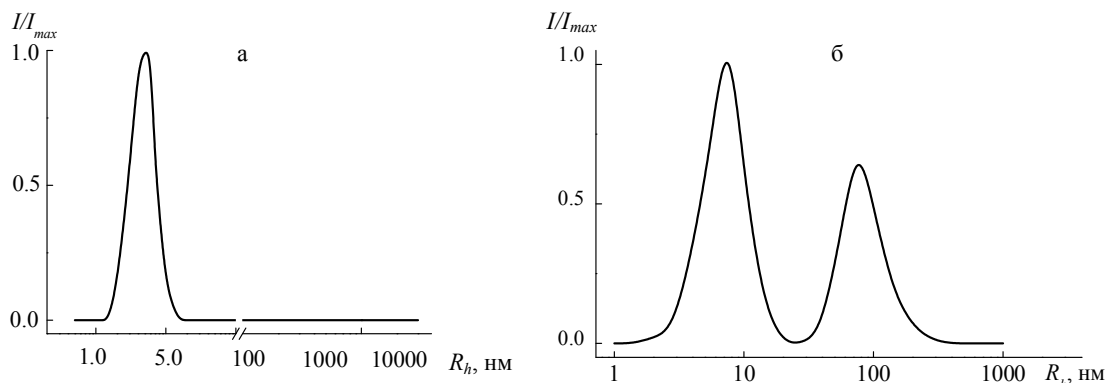


Рис. Зависимость относительной интенсивности рассеянного света I/I_{max} от гидродинамического размера рассеивающих частиц R_h для растворов экстрагированного ПС (образец 1.1) (а) и гибридных полимеров ПВП–блок–ПС (образец 3.2.) (б)

полистирола. Поэтому определяемая данным методом для этих объектов MM является кажущейся, т.к. происходит усреднение по всему ансамблю растворенных объектов [4]. Важно отметить, что доля частиц, ответственных за быструю моду, в растворе полимеров ПС невелика.

При переходе от гомополимеров ПС и ПВП к блок-сополимерам наблюдается уменьшение гидродинамических характеристик $[\eta]$ и R_{hf} . Можно предположить, что изменяется и конформация макромолекул. При фиксированной MM макромолекулы ПВП–блок–ПС имеют более компактные размеры и более высокую среднюю молекулярную плотность, чем молекулы линейных ПС и ПВП. Вероятно это происходит в результате микросегрегации блоков в макромолекулах ПВП–блок–ПС. Заметную роль в этом процессе может играть наличие в макромолекулах ПВП–блок–ПС германийорганического мостика, который гораздо хуже растворяется в хлороформе, чем блоки ПС и ПВП, и стремится уйти от растворителя внутрь молекулярного клубка.

Выводы

Таким образом, в работе исследованы структурно-конформационные свойства блок-сополимеров с различным содержанием гидрофиль-

ного блока. Показано, что в случае его малого содержания в растворах наблюдается образование только изолированных молекул. При увеличении содержания гидрофильного блока термодинамическое качество растворителя (хлороформа) значительно ухудшается, приводя к возникновению агрегатов. Макромолекулы блок-сополимера ПС–блок–ПВП имеют компактные размеры, соответствующие изолированным молекулам, и более высокую внутримолекулярную плотность по сравнению с молекулами гомополимеров ПС и ПВП.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (соглашение № 14.В37.21.2039).

Список литературы

1. Захарова О.Г., Голягина Ю.В., Семчиков Ю.Д. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 4. С. 649–654.
2. Цветков В.Н., Эскин В.Н., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 276 с.
3. Zakharova O.G., Simonova M.A., Tarasova E.V. et al. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2009. V. 14. P. 460–473.
4. Burchhard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113–117.

**STRUCTURAL AND CONFORMATIONAL PROPERTIES OF AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMERS
BASED ON *N*-VINYLPIRROLIDONE AND POLYSTYRENE**

*М.А. Simonova, O.G. Zamyshlyayeva, O.S. Lapteva, A.P. Filippov,
Yu.D. Semchikov*

Amphiphilic block copolymers based on poly-*N*-vinylpyrrolidone and polystyrene have been obtained by free radical polymerization. The synthesized samples of block copolymers differed in hydrophilic block content. The structure of the obtained copolymers was confirmed by IR and ¹H NMR spectroscopy. Molecular weight and structural-conformational characteristics of the samples were determined by the methods of static and dynamic light scattering and viscometry in dilute chloroform solutions. Aggregates were fixed in the solution for the block copolymers containing poly-*N*-vinylpyrrolidone 65–71 mass.%.

Keywords: amphiphilic block copolymers, molecular-hydrodynamic characteristics, static and dynamic light scattering.