

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЛУЧЕВЫХ ПОЛИМЕРОВ В ДЕЙТЕРОТОЛУОЛЕ¹

© 2011 г. В. Т. Лебедев*, Гу. Тögök**, Л. В. Виноградова***

* Учреждение Российской академии наук

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН
188300 Гатчина, Ленинградская обл.

** Research Institute for Solid State Physics and Optics
POB-49, 1525 Budapest, Hungary

*** Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 19.03.2010 г.

Принята в печать 06.07.2010 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов в дейтеротолуоле изучена самоорганизация звездообразных полимеров, содержащих шесть лучей из ПС и шесть – из полярного полимера на общем C_{60} -центре ветвления. Данные сопоставлены со свойствами шестилучевых звездообразных фуллеренсодержащих ПС. Установлено, что введение дополнительных полярных лучей в шестилучевую макромолекулу приводит к ее сжатию за счет усиления степени свернутости полярных цепей в неполярном растворителе. Гетеролучевые звезды в растворах образуют надмолекулярные структуры в виде кластеров, размеры и плотность которых зависят от природы полярных лучей. Звезды с лучами из ПС и поли-2-винилпиридина слабо ассоциированы, среднее число частиц в ассоциате составляет ~1.3. Гибридные полимеры, содержащие лучи из ПС и поли-*трет*-бутилметакрилата, обнаруживают способность к взаимному проникновению, способствующему образованию крупномасштабных структур с диаметром ~50 нм, содержащих до 12 макромолекул. Гибридные звезды с лучами из ПС и диблок-сополимера (поли-2-винилпиридин–поли-*трет*-бутилметакрилат) проявляют умеренную склонность к самоорганизации, проявляющуюся в образовании цепных ассоциатов из четырех макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

Гетеролучевые (гибридные) звездообразные полимеры, сочетающие на общем центре ветвления лучи различной природы, представляют значительный интерес благодаря присущим им свойствам *smart* полимеров [1, 2] и мицеллообразующих агентов [3–7]. На их основе получают пленки Ленгмюра [8] и материалы микродоменной морфологии с высокой периодической упорядоченностью на молекулярном уровне [9, 10]. Среди известных литературных данных по синтезу звездообразных полимеров количество работ, описывающих синтез гибридных звезд методами анионной полимеризации, сравнительно невелико. Большинство гетеролучевых звездообразных

полимеров являются полидисперсными по ММ, а часто и по степени ветвления. Структурная гетерогенность таких образцов весьма затрудняет определение их молекулярных характеристик и числа ветвлений. В последние годы для синтеза гибридных звездообразных полимеров с заданной структурой предлагаются методы, использующие различные способы сочетания полимерных цепей неполярной и полярной природы на общем центре ветвления – молекуле фуллерена C_{60} [11–13]. Звездообразные фуллерен(C_{60})содержащие макромолекулы с таким малым центром ветвления обладают “эталонной” структурой, которая формируется за счет высокой региоселективности реакций “живущих” неполярных анионных полимеров с фуллереном, строгого числа присоединений и регулируемой активности образующихся на C_{60} -ядре анионных центров, использующихся в полимеризации полярных мономеров. Подобные звезды представляют собой наиболее совершенные модельные объекты для изучения фундаментальных законов самоорганизации наносистем.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 (Раздел 2 “Наноматериалы”) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-00191-а).

E-mail: vlebedev@pnpi.spb.ru (Лебедев Василий Тимофеевич).

Как известно, классические гидродинамические методы имеют ограниченные возможности для исследования структуры полимеров на наноскопическом уровне. В связи с этим все более актуальными становятся высокочувствительные дифференциальные и интегральные методы рассеяния нейтронов, не возмущающие структуру и химическую природу полимера. В нашей предыдущей работе [14] изучены молекулярные характеристики и особенности тонкой структурной организации звездообразных фуллереносодержащих прото- и дейтеро-ПС методами нейтронного рассеяния в растворах. В настоящей работе этот высокоинформативный метод использован для исследования структурных особенностей гетеролучевых звезд и их надмолекулярных образований в дейтеротолуоле.

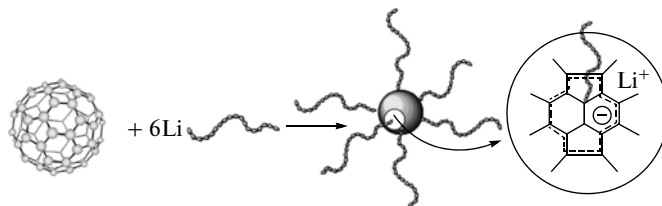
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимерных образцов

Все полимеризационные процессы проводили в специальной высоковакуумной (10^{-6} мм рт. ст.) цельнопаянной стеклянной аппаратуре с разбиваемыми тонкостенными перегородками.

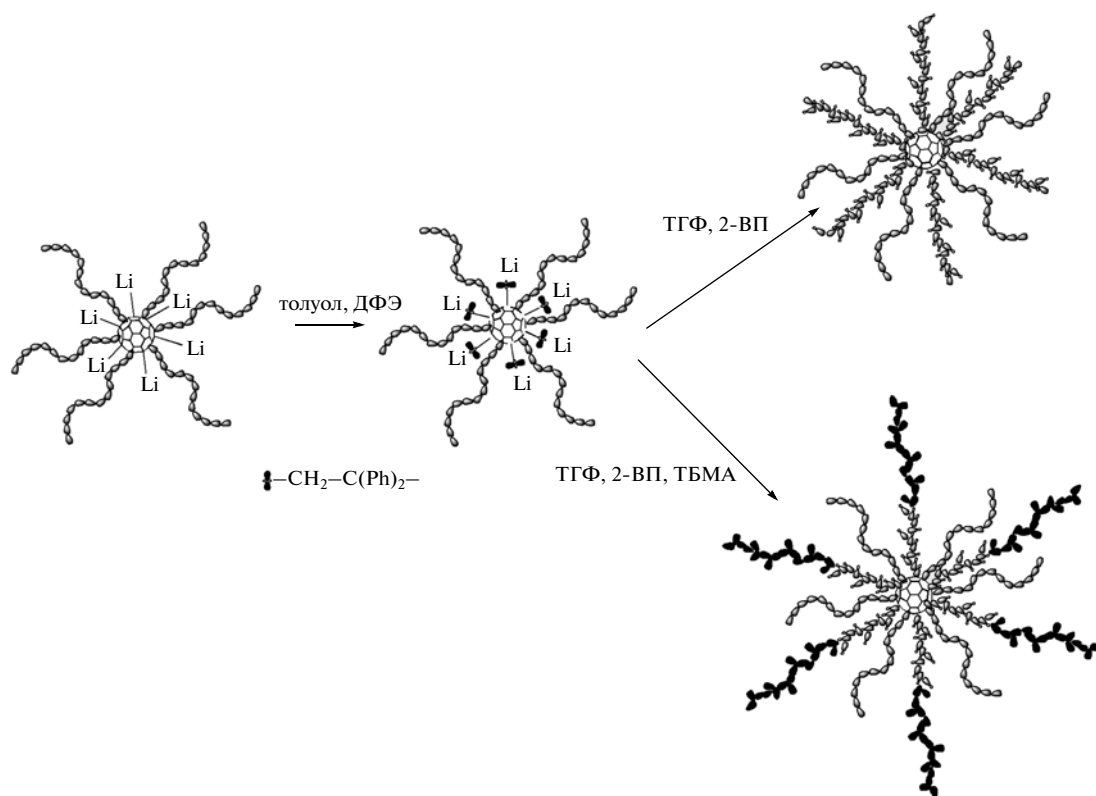
Образцы полистириллития (ПСЛ), линейные ПС-предшественники, синтезировали методом анионной полимеризации стирола в бензоле. Инициатором служил олигостириллитий со средней степенью полимеризации, равной 6–8. Звездообразные шестилучевые ПС с центром ветвле-

ния фуллереном C_{60} – $(PS)_6C_{60}$ получали методом исчерпывающего графтирования фуллерена C_{60} цепями ПСЛ в смеси бензол–толуол при комнатной температуре и соотношении ПСЛ : C_{60} = 6 : 1 [15].



Синтез гибридных полимеров проводили в две стадии. На первой стадии в результате реакции ПСЛ с фуллереном C_{60} при комнатной температуре синтезировали “живой” гексааддукт $(PS^-)_6C_{60}(Li^+)_6$ [15], который далее модифицировали путем реакции с 1,1-дифенилэтиленом (ДФЭ) и использовали в качестве полифункционального макроинициатора для полимеризации полярных мономеров, *трет*-бутилметакрилата (ТБМА) или 2-винилпиридина (2-ВП) [11, 12, 16].

Полимеризацию полярных мономеров осуществляли в ТГФ в течение 1 ч в присутствии LiCl ($LiCl : C_{60}-Li \geq 2$) при -30 и $-78^\circ C$ для ТБМА и 2-ВП соответственно. Для получения гибридных полимеров с полярными лучами из диблок-сополимера вначале проводили полимеризацию 2-ВП при $-78^\circ C$, затем перекомденсацией в вакууме в реакционную смесь вводили второй мономер (ТБМА) и поднимали температуру до $-30^\circ C$.



Через 1 ч реакционную смесь дезактивировали раствором этанола в ТГФ, не нарушая вакуума.

Полимеры стирола выделяли из реакционных смесей осаждением в метанол, гетеролучевые полимеры – путем осаждения в гексан и сушили в вакууме.

Хроматографический анализ

Эксклюзионную хроматографию полимеров проводили на хроматографе фирмы “Waters” с детекторами 994 UV и 410 RI при 30°C. Использовали колонки с линейным стирогелем и стирогелями 10^4 и 10^3 Å. Элюентом служил хлороформ с добавкой 0.1% триэтиламина. Для калибровки применяли линейные ПС-стандарты.

Нейтронные исследования

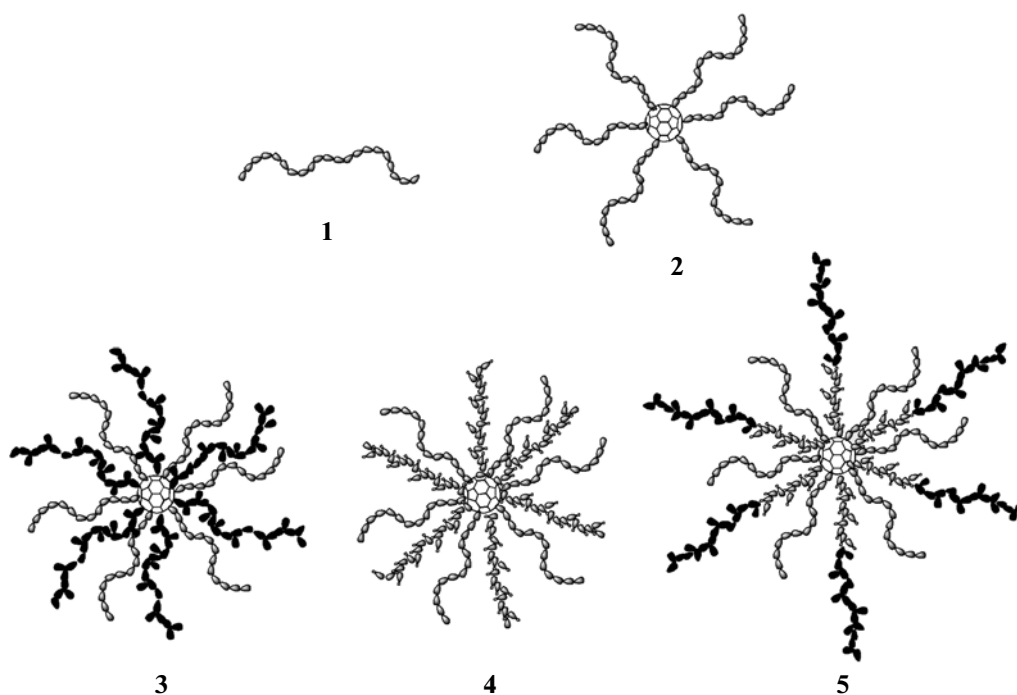
Для экспериментов по рассеянию холодных нейтронов растворы фуллеренсодержащих звездообразных ПС и гибридных полимеров готовили в D-толуоле при 20°C, выдерживая в течение суток для достижения равновесного состояния. Использовали растворы полимеров с концентрацией $c \sim 1$ г/дл.

Серию экспериментов проводили на дифрактометре “Yellow submarine” (Нейтронный центр, Будапешт, Венгрия) в диапазоне импульсов $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.08\text{--}4.5$ нм⁻¹ (θ – угол рассеяния). Чтобы расширить диапазон импульсов, измерения выполняли при длине волн $\lambda = 0.386$ и 0.751 нм. Ширина спектра на полувысоте от максимума $\Delta\lambda/\lambda$ составляла 0.1.

Рассеяние в растворе является изотропным в плоскости импульсов, поэтому интенсивность зависит только от модуля импульса. Для определения абсолютных сечений рассеяния растворов $\sigma(q) = d\sigma/d\Omega$ в расчете на единицу телесного угла Ω детектора и 1 см³ объема образца данные нормировали на интенсивности, измеренные в тех же условиях для слоя H₂O (толщина 1 мм, 20°C), служившего стандартом известного сечения рассеяния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для нейтронных исследований были использованы образцы звездообразных полимеров, различающиеся природой лучей (неполярные и полярные), присоединенных к общему центру ветвления – молекуле фуллерена C₆₀. В шестилучевых звездообразных ПС-предшественниках, синтезированных для последующего получения гибридных звезд, ММ отдельного ПС-луча варьировали в узких пределах $M = (4\text{--}7) \times 10^3$ (табл. 1), поэтому в качестве полимеров сравнения в экспериментах по рассеянию нейтронов использовали линейный ПС с $M_n = 6.3 \times 10^3$ (образец 1) и синтезированный на его основе звездообразный ПС (образец 2), представляющий собой звезду, у которой к одной молекуле фуллерена C₆₀ присоединено шесть ПС-лучей (C₆₀(PS)₆). Гетеролучевые звездообразные полимеры (образцы 3–5) содержали на C₆₀-центре ветвления шесть цепей из ПС (табл. 1) и шесть цепей из полярного полимера – из ПТБМА (образец 3), из П-2-ВП (образец 4), из диблок-сополимера П-2-ВП–ПТБМА (образец 5).



Молекулярные массы лучей из полярных полимеров в гетеролучевых звездах 3 и 4 задавали близкими ММ луча ПС в той же макромолекуле концентрацией соответствующего мономера при синтезе (табл. 1). В звездообразном полимере 5 ММ луча из диблок-сополимера по условиям синтеза в ~2 раза превышала ММ луча из ПС при заданном равенстве длин блоков из П-2-ВП и ПТБМА (табл. 1).

На основе предшествующих данных по гидродинамическим исследованиям звездообразных ПС [17] и гибридных полимеров 3 и 4 [11, 18] было показано, что структура полученных звезд соответствует регулярной, а в гетеролучевых макромолекулах общее число ветвлений f составляет ~12.

Анализ импульсных зависимостей сечения нейтронного рассеяния

Для получения представлений о молекулярной и надмолекулярной структуре звездообразных полимеров в D-толуоле (20°C) было изучено поведение сечений рассеяния нейтронов σ в зависимости от переданного импульса q (рис. 1) в диапазоне его изменения, отвечающего масштабам $\sim \pi/q$ от длины сегмента цепи ПС и выше (~1–40 нм). Рассеяние, наблюдающееся у верхнего края q -диапазона ($q \geq 0.5 \text{ нм}^{-1}$), обусловлено наличием в растворах неоднородностей концентрации звеньев сегментального масштаба (длина сегмента цепи ПС $A = 2.0 \text{ нм}$, число звеньев в сегменте – 7.9 [19]). Из сравнения зависимостей $\sigma(q)$ (рис. 1, точки 1–5) видно, что в указанном выше интервале импульсов q значения сечений рассеяния σ в растворах шестилучевого ПС (точки 2) и образцов гибридных полимеров (точки 3–5) близки друг к другу. Эти результаты свидетельствуют о том, что в толуоле статистическая гибкость линейного ПС-предшественника и лучей в звездообразных полимерах на сегментальном масштабе существенно не различается, что согласуется с близкими размерами сегментов Куна ($A \sim 2 \text{ нм}$) для ПС, ПТМБА и П-2-ВП в растворителях хорошего термодинамического качества [19].

Вблизи нижнего края q -диапазона ($q \leq 0.1 \text{ нм}^{-1}$) при импульсах, отвечающих масштабам цепей и надмолекулярных структур, в растворе образца 3 ((PS)₆C₆₀(PTBMA)₆) наблюдалось рассеяние (рис. 1, точки 3), на порядок более сильное по сравнению с данными для шестилучевых ПС-звезд (рис. 1, точки 2), что свидетельствует о наличии в указанной системе рассеивающих объектов значительных размеров – надмолекулярных образований в виде крупных кластеров, образующихся в результате ассоциации гетеролучевых макромолекул. На то, что гибридные звезды (PS)₆C₆₀(PTBMA)₆ интегрированы в крупномас-

штабные структуры, указывает прирост величины пропускания $T_r = \exp(-\sigma_r x_s)$, где σ_r – сечение рассеяния на единицу объема образца (см³) толщиной x_s в область углов вне апертуры центральной ячейки детектора (телесный угол, перекрываемый одной ячейкой площадью 1 см², составляет $\Delta\Omega \sim 3 \times 10^{-6}$ стерических радиан). Параметр T_r представляет собой долю нейтронов, прошедших через образец без рассеяния, либо рассеянных нейтронов в пределах апертуры ячейки детектора (характерный угол рассеяния $\theta_m \sim 1 \times 10^{-3}$ рад, импульс $q_m = (4\pi/\lambda)\sin(\theta_m/2) \sim 1 \times 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$). Измеренная для образца 3 величина T_r выше на ~10% по сравнению с T_r для остальных систем (табл. 2), т.е. в образце 3 выражено рассеяние в область весьма малых углов $\theta \leq \theta_m$, что обусловлено наличием крупных структур диаметром $\sim 2\pi/q_m \sim 10^3 \text{ нм}$.

Подобные явления в рассеянии нейтронов обнаружены и для растворов гибридных полимеров с полярными лучами блочной природы с концевым блоком из ПТБМА (образец 5). По сравнению с образцом 3 у гибридных звезд (PS)₆C₆₀(P2VP-b-PTBMA)₆ ассоциация менее выражена, а средние размеры надмолекулярных структур меньше. Об этом свидетельствует сдвиг области импульсов, в которой детектируется избыточное рассеяние относительно уровня рассеяния для ПС-звезд, в сторону больших значений $q \leq 0.3 \text{ нм}^{-1}$ (рис. 1).

Для гибридов, содержащих лучи из ПС и П-2-ВП (образец 4), характер зависимости $\sigma(q)$ близок тому, который наблюдался для ПС-звезд (образец 2).

Структурная организация звездообразных полимеров в растворах

Более развернутая информация о структурной организации звездообразных полимеров была получена с помощью Фурье-преобразования сечений рассеяния $\sigma(q)$ в пространственные функции молекулярных корреляций $\gamma(R)$ [20, 21]:

$$\sigma(q) = (\Delta K)^2 N_p V_p^2 F(q)^2 S(q), \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \gamma(R) &= (\Delta K V_p)^2 \langle \Delta n(0) \Delta n(R) \rangle = \\ &= (1/2\pi)^3 \int \sigma(q) [\sin(qR)/(qR)] 4\pi q^2 dq \end{aligned} \quad (2)$$

Зависимость сечения рассеяния от импульса $\sigma(q)$ (1) для системы из N_p полимерных цепей включает структурный фактор $S(q)$, отражающий степень упорядочения системы, квадрат фактора контраста $(\Delta K)^2$ в рассеянии между полимером и растворителем, форм-фактор $F(q)$ и исключенный объем V_p отдельной цепи. Функция $\gamma(R)$ (2), в которую входит квадрат объема звена цепи V_1 , определяется усредненным произведением от-

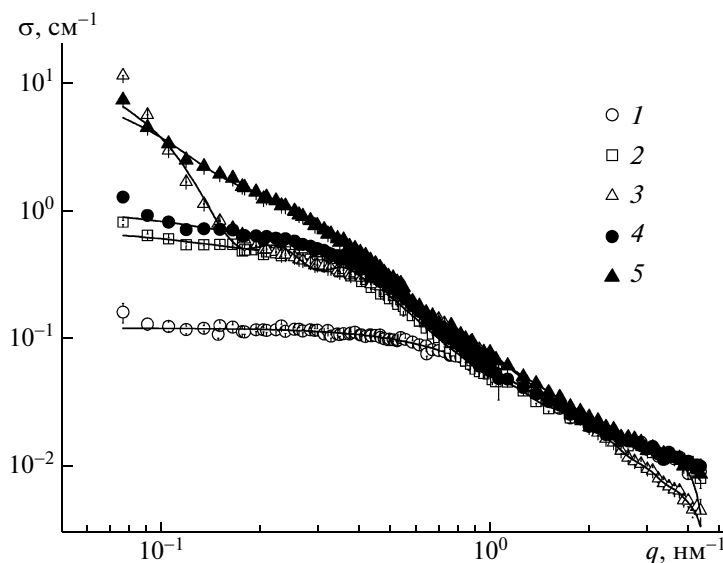


Рис. 1. Зависимости сечений рассеяния σ от импульса q в дейтеротолуоле для линейного ПС-предшественника (1), шестилучевого ПС (2), а также гибридов 3 (3), 4 (4) и 5 (5).

клонений численной концентрации звеньев $\Delta n(0)$ и $\Delta n(R)$ в двух точках на расстоянии R . Звенья ПС имеют фактор контраста в толуоле $\Delta K_{\text{ПС}} = 4.26 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, для звеньев из ПТБМА фактор контраста несколько выше ($5.14 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$). В случае П-2-ВП параметр $\Delta K_{\text{П2ВП}}$ равен $3.97 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что сопоставимо с аналогичной харак-

теристикой для ПС. Учитывая, что в каждой из гибридных звезд число полярных лучей равно числу ПС-лучей, рассеивающую способность звездообразных макромолекул (образцы 3, 4 и 5) можно оценить как $(\Delta K_3/\Delta K_{\text{ПС}})^2 = 1.28$, $(\Delta K_4/\Delta K_{\text{ПС}})^2 = 0.93$ и $(\Delta K_5/\Delta K_{\text{ПС}})^2 = 1.09$. Из приведенных данных видно, что для всей серии образцов эффективная рассеивающая способность макромолекул находится на одном уровне, а степень различия по данному параметру не превышает 30%.

На рис. 2 приведены спектры молекулярных корреляций с использованием функции $G(R) = R^2\gamma(R)$, наиболее удобной для описания изотропных систем, которыми являются растворы звездообразных полимеров. Значения $G(R)$ характеризуют вероятности парных корреляций частиц (звеньев цепей, сегментов, лучей и звезд в целом) в сферических слоях на расстоянии радиуса R от любой выбранной центральной частицы.

Спектры корреляций для линейного ПС-луча и ПС-звезд представлены широкими пиками с максимумами при значениях радиуса $R_m \sim 2$ и ~ 4 нм соответственно (рис. 2, точки 1 и 2). Это свидетельствует о том, что размер ПС-звезд вдвое больше размеров клубка ПС-предшественника. В приближении Бенуа [22] для функции рассеяния звезд с гауссовыми лучами положение максимума R_m корреляционной функции примерно соответствует радиусу инерции звезды $R_{Gst} = R_m/\beta \sim \sim 4$ нм, где коэффициент $\beta \sim 1$. Расчеты показали, что закону рассеяния Бенуа для звездообразных

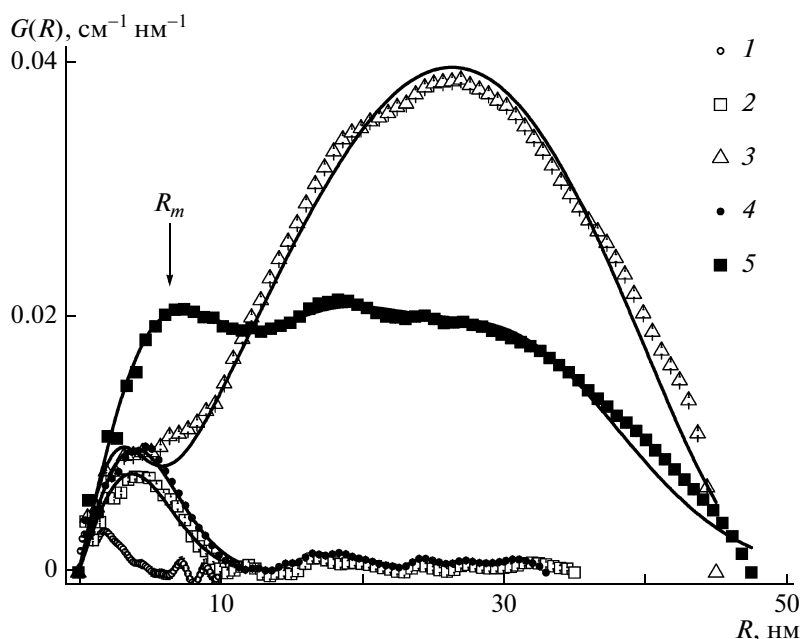


Рис. 2. Корреляционные функции $G(R)$ в зависимости от радиуса R для ПС-предшественника (1), шестилучевого ПС (2), а также гибридов 3 (3), 4 (4) и 5 (5). Кривые – функции аппроксимации (4)–(6).

Таблица 1. Молекулярные характеристики образцов полимеров 1–5

Образец	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_{\text{теор}} \times 10^{-3}$ полярного луча	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$ звезды**
	ПС-луча*			
PS (ПС-предшественник) (1)	6.3	1.05		
(PS) ₆ C ₆₀ (2)	6.3	1.05		
(PS) ₆ C ₆₀ (PTBMA) ₆ (3)	4.2	1.06	6.7	48 ± 8
(PS) ₆ C ₆₀ (P2VP) ₆ (4)	6.3	1.06	6.0	75 ± 6
(PS) ₆ C ₆₀ (P2VP-b-PTBMA) ₆ (5)	6.9	1.04	12.1	

* Данные эксклюзионной хроматографии.

** Данные диффузионно-вискозиметрического анализа [11, 18].

Таблица 2. Величины пропускания нейтронов T_r (безразмерные) и параметры аппроксимации модельных функций (4)–(6) для образцов полимеров 1–5

Образец, №	T_r		$\alpha \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ нм}^{-2}$	R_{Gst} , нм
	$\lambda = 0.386 \text{ нм}$	$\lambda = 0.751 \text{ нм}$		
1				2.00 ± 0.06
2	0.702	0.641	43.23 ± 0.26	4.05 ± 0.02
3	0.828	0.792	52.48 ± 0.31	2.71 ± 0.02
4	0.694	0.646	40.28 ± 0.23	4.07 ± 0.02
5	0.701	0.701	50.66 ± 0.15	6.22 ± 0.01

Примечание. α – множитель, характеризующий рассеивающую способность звезд, R_{Gst} – радиус инерции звезды.

полимеров в достаточной степени отвечает корреляционная функция

$$R^2\gamma(R) = G(R) = G_{st}(R) \sim R \exp[-R^2/2R_m^2] \quad (3)$$

(индекс “st” здесь и в дальнейшем означает использование корреляционной функции для описания структуры звезд).

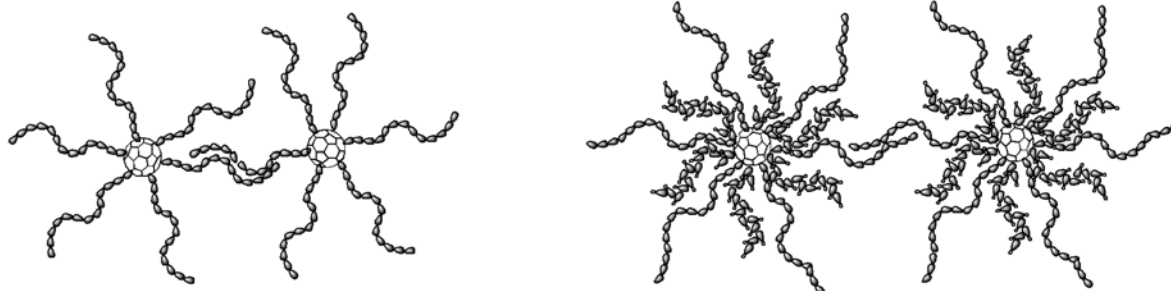
Параметр $R_m = \beta R_{Gst}$ связан с их радиусом инерции через коэффициент β , равный 0.95 и 0.98 для звезд с числом ветвлений $f = 6$ и 12 соответственно. Величины коэффициента β предварительно были найдены из численных расчетов с использованием функции Бенуа [22].

В спектре $G(R)$ образца 3 (гибрид (PS)₆C₆₀(PTBMA)₆) (рис. 2, точки 3) вклад корреляций звеньев лучей внутри звезд при $0 \leq R \leq 10$ нм (верхний предел соответствует диаметру звезды $\sim 2R_{Gst}$) суммируется с вкладом надмолекулярных корреляций, поэтому радиус инерции звезды R_{Gst} можно определить лишь приблизительно величиной ~ 3 нм. Вклады надмолекулярных корреляций сильно проявлены на масштабах $R \sim 10\text{--}45$ нм $\geq 2R_{Gst}$ и отражают ассоциацию звезд в кластеры с радиусом $R_{CL} \sim 27$ нм, что соответствует положению максимума спектра R_m . Среднюю степень ассоциации для частицы n_A (число частиц, связанных с ней в кластере) можно оценить из отноше-

ния площадей под кривой $G(R)$ в интервалах $10 \leq R \leq 45$ нм и $0 \leq R \leq 10$ нм, соответствующих межмолекулярным (S_A) и внутримолекулярным (S_{st}) корреляциям ($n_A = S_A/S_{st}$). Внутри кластера в среднем каждая звезда связана с определенным числом аналогичных частиц, $n_A \sim 11$, т.е. кластер представляет собой объект диаметром ~ 50 нм, собранный из ~ 12 звездообразных макромолекул.

Для образца 3 (PS)₆C₆₀(PTBMA)₆ тонкая структура спектра $G(R)$ (рис. 2, точки 3), характеризующая наиболее вероятные расстояния между частицами, недостаточно выражена. Из этого следует, что образующиеся в растворе кластеры являются слабо упорядоченными.

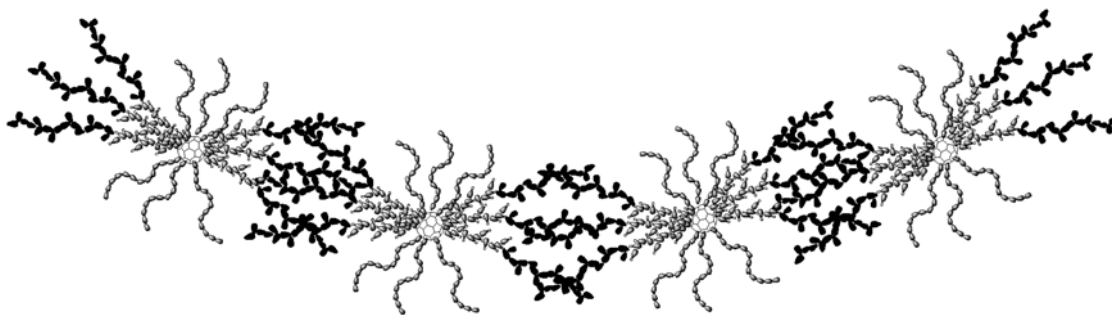
В отличие от гибридного образца 3 звезды с лучами из ПС и П-2-ВП (образец 4) ассоциированы слабо. Среднее число частиц в ассоциате, образованном звездообразными макромолекулами (PS)₆C₆₀(P2VP)₆, составляет $(n_A + 1) \sim 1.3$, что практически совпадает со степенью ассоциации ПС-звезд, $(n_A + 1) \sim 1.2$. Приведенная схема иллюстрирует взаимодействие ПС-звезд и гибридных звезд 3 через контакты ПС-лучей.



В отношении внутримолекулярных корреляций звезды, содержащие лучи из ПС и П-2-ВП, также не обнаруживают радикальных отличий от ПС-звезд, о чем свидетельствует примерно одинаковое положение максимумов спектров $R_m \sim 4$ нм для образцов 2 и 4 (рис. 2).

По сравнению с рассмотренными ПС-звездами и гибридами 3 и 4 звезды с полярными лучами из диблок-сополимера $(PS)_6C_{60}(P2VP-b-PTBMA)_6$ (образец 5) характеризуются увеличенными размерами, что следует из смещения максимума спектра в позицию $R_m \sim 7$ нм (рис. 2, точки 5), согласующемуся с заданной удвоенной ММ полярных лучей, по сравнению с молекулярной массой ПС-луча (табл. 1). Макромолекулы образца 5 проявляют умеренную склонность к ассоциации, о чем можно судить по вторичному максимуму ($R'_m \sim 18-19$ нм) и наличию области корреляций в спектре при $R \sim 20-40$ нм (рис. 2, точки 5). Вторичный максимум R'_m обусловлен контактами звезд, когда их центры сближены на расстояние

диаметра, однако при этом не происходит взаимного проникновения. Оцененный в приближении однородной частицы диаметр звезды $d_{st} = 2R_{Gst} (5/3)^{1/2} \sim 19$ нм соответствует позиции вторичного максимума $\sim R'_m$. Отношение площадей под спектральной кривой в интервалах $0 \leq R \leq 12$ нм, $12 \leq R \leq 48$ нм, в которых преобладают корреляции внутри звезд (S_{st}), либо между ними (S_A), дает координационное число $n_A = S_A/S_{st} \sim 2.9$. Отсюда следует, что в среднем каждая звезда ассоциирована приблизительно с тремя аналогичными частицами и находится в кластере радиусом ~ 20 нм, состоящим из ~ 4 макромолекул. Наличие плато на широком корреляционном максимуме ($12 \leq R \leq 48$ нм) означает, что число соседних частиц в первой и последующих координационных сферах примерно одинаковое. Следовательно, кластеры по своему строению близки к цепным структурам (внутри цепи к каждой частице примыкают 2 соседние частицы), как показано ниже:



В полярных лучах гибрида 5 внутренние блоки из П-2-ВП поджаты к ядру, но наружные блоки из ПТБМА выходят за пределы сферы цепей из ПС и способны взаимодействовать с "пучками" аналогичных полярных цепей, что и приводит к появлению цепных ассоциатов. Образование подобных надмолекулярных структур демонстрирует спектр молекулярных корреляций (рис. 2, точки 5).

Молекулярные корреляции в растворах звездообразных полимеров

Приведенная выше интерпретация экспериментальных данных в значительной степени носит качественный характер. Для количественного описания был проведен анализ на основе модельных корреляционных функций $G_{st}(R)$ для всех звездообразных полимеров:

для ПС-звезд и $(PS)_6C_{60}(P2VP)_6$

$$G_{st}(R) = \alpha R \exp[-R^2/2R_m^2], \quad (4)$$

для $(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$

$$G_1(R) = G_{st}(R) + G_{1A}(R), \quad (5)$$

для $(PS)_6C_{60}(P2VP-b-PTBMA)_6$

$$G_{SH}(R) = G_{st}(R) + G_{SHA}(R) \quad (6)$$

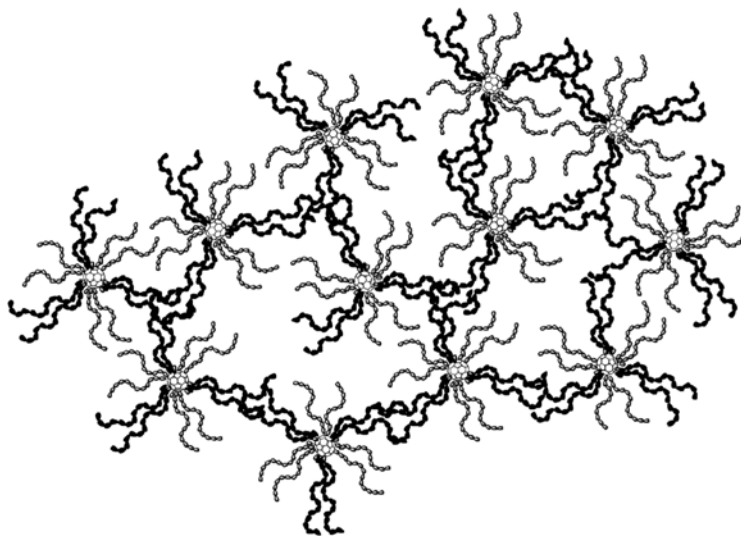
Параметры аппроксимации функций представлены в табл. 2. В равенствах (4)–(6) функция $G_{st}(R)$ включает множитель α , пропорциональный концентрации звезд, квадрату фактора контраста и массе отдельной звезды с радиусом инерции $R_{Gst} = R_m/\beta$, где, согласно расчетам, $\beta = 0.95$ и 0.98 при функциональности $f = 6$ и 12 (табл. 2).

Функция $G_{st}(R)$ является хорошим приближением для корреляционной функции звезд с гауссовыми лучами по Бенуа [22] и в такой форме хорошо аппроксимирует данные для гетеролучевых звезд (рис. 2, точки 3–5).

В формуле (5) для гибрида 3 $(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$ функция

$$G_{1A}(R) = \alpha_A R^2 [1 - (3/4)(R/R_A) + (1/16)(R/R_A)^3] \quad (7)$$

описывает ассоциаты звезд в рамках модели однородных сфер радиуса $R_A = 25.34 \pm 0.01$ нм, где множитель $\alpha_A = (3.96 \pm 0.01) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ нм}^{-3}$ пропорционален квадрату фактора контраста полимера в среде растворителя, концентрации полимера и массе кластера. Как видно из результатов анализа с использованием функций (4) и (7), ассоциаты гибридных звезд 3 представляют собой достаточно крупные глобулярные структуры диаметром ~ 50 нм, внутри которых различимы составляющие их структурные элементы. Радиус инерции таких элементов оказывается на $\sim 30\%$ меньше, чем у ПС-звезд, и составляет всего $R_{Gst} \sim 2.7$ нм (табл. 2). Величина R_{Gst} — это наблюдаемый радиус инерции звезд, когда они связаны перекрывающимися полярными лучами, и, по сути, представляет собой радиус плотных центральных областей взаимопроникающих звезд, центры которых сближены на расстояние $\sim 2R_{Gst}$. Формирование такого рода структур, строение которых схематически показано ниже, отражает тенденции к нанофазному разделению раствора полимера, включающего полярные и неполярные цепные компоненты.



В формуле (6) для образца 5 с полярными лучами из диблок-сополимера, $(PS)_6C_{60}(P2VP-b-PTBMA)_6$, функция

$$G_{SHA}(R) = \alpha_1 R^2 \exp[-(R - L_1)^2/2\delta_1^2] + \alpha_2 R^2 \exp[-(R - L_2)^2/2\delta_2^2] \quad (8)$$

характеризует корреляции звезд в ассоциатах, внутри которых центры масс звезд находятся на расстояниях L_1 и L_2 . Вероятности локализации звезд на этих расстояниях определяются факторами $\alpha_1 = (0.641 \pm 0.003) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ нм}^{-3}$ и $\alpha_2 =$

$(0.238 \pm 0.002) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ нм}^{-3}$. Дисперсии расстояний заданы параметрами δ_1 и δ_2 . Из расчетов установлено, что расстояния кратны радиусам инерции звезд, $L_1 = R_{Gst}$, $L_2 = 2R_{Gst}$. Что касается дисперсии L_1 , то она также может быть принята равной радиусу инерции $\delta_1 = R_{Gst}$. Для удвоенного расстояния (L_2) результирующая дисперсия определяется сложением двух случайных величин, т.е. $\delta_2 = \sqrt{2} \delta_1$. Таким образом, для аппроксимации данных, представленных на рис. 2, достаточно параметров α , α_1 , α_2 и R_{Gst} .

Внутримолекулярное строение
звездообразных полимеров

Наряду с обсуждением общей картины и модельных представлений о молекулярных и надмолекулярных корреляциях разветвленных полимеров значительный интерес представляет рассмотрение строения отдельных типов звезд путем оценки размеров полярных и неполярных лучей и сопоставления их с размерами линейных цепей ПС в растворе.

Из величины радиуса инерции ПС-звезды $R_{Gst} = 4.05 \pm 0.02$ нм по модели Бенуа был определен размер луча $R_{GA} = [f/(3f - 2)]^{1/2} R_{Gst} \sim 2.5$ нм (f – функциональность звезды). Данные рассеяния нейтронов для линейного ПС-предшественника с $M = 6 \times 10^3$ анализировали, используя непосредственно корреляционную функцию $\gamma(R)$ (рис. 3). Из аппроксимации данных с помощью корреляционной функции для гауссовой цепи

$$\gamma(R) \sim (1/R)\exp(-R/R_C) \quad (9)$$

было найдено значение радиуса корреляции цепи ПС $R_C = R_G/\sqrt{3} = 1.15 \pm 0.04$ нм и радиуса инерции $R_G = 2.00 \pm 0.06$ нм. С другой стороны, исходя из массы луча и известной длины сегмента Куна, $L_S \sim 2$ нм (~ 8 звеньев цепи) [19], значение R_G составляет ~ 2.2 нм. Таким образом, радиусы инерции лучей в ПС-звезде несколько выше, чем размеры свободных цепей ПС ($R_{Gst} \sim 2.0$ нм, табл. 2), что отражает звездообразное строение макромолекулы и возможное влияние центра ветвления на конформацию лучей.

Гибридные звезды $(PS)_6C_{60}(P2VP)_6$ (табл. 2, образец 4) имеют радиус инерции $R_{Gst} = 4.07$ нм, что очень близко к размерам ПС-звезд (образец 2). Из этого следует, что лучи различной природы в гибриде 4 по размерам и конформации подобны лучам в ПС-звездах, т.е. звездообразные макромолекулы проявляют себя как регулярные. Эти данные подтверждают заданную синтезом регулярную структуру полимеров и соответствуют результатам гидродинамических исследований [18]. В случае гибридов 2 (образец 3 $(PS)_6C_{60}(PTBMA)_6$) наблюдаемый радиус инерции вдвое меньше размера ПС-звезды (табл. 2), что также согласуется с заданными по условиям синтеза молекулярными параметрами гибридной звезды и ММ, определенными диффузионно-вискозиметрическим анализом (табл. 1) [11].

В случае гибридов с полярными лучами из диблок-сополимеров, (образец 5 $(PS)_6C_{60}(P2VP-b-PTBMA)_6$) с использованием уравнения

$$3R_{Gst}^2 = R_{GA}^2 + 2r_G^2$$

был оценен радиус оболочки из полярных цепей r_G . Величина r_G составила ~ 7.4 нм, что соответствует значению невозмущенного диаметра луча $h_0 \sim 7.6$ нм, имеющего контурную длину вдвое

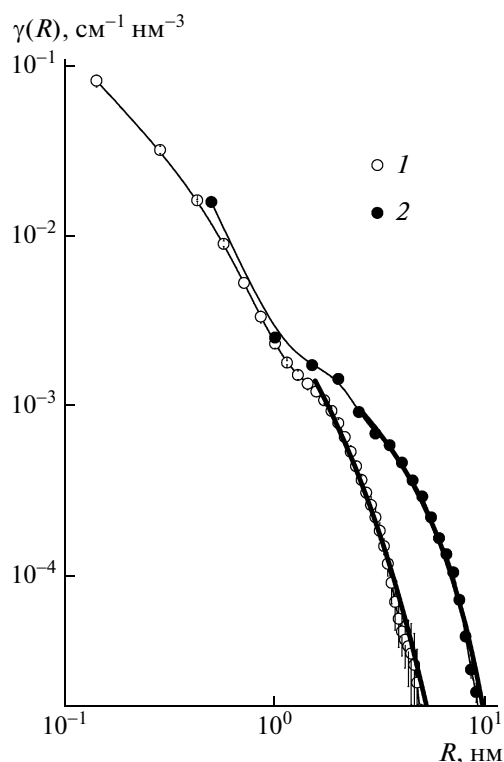


Рис. 3. Поведение корреляционной функции $\gamma(R)$ в зависимости от радиуса R для линейного ПС-предшественника (1) и звездообразного ПС (2). Линиями показаны модельные функции аппроксимации (9) и (4) для линейного и звездообразного ПС соответственно. В последнем случае использована функция (4), нормированная на величины R^2 .

больше, чем у луча ПС. Эти данные также не противоречат представлениям о структуре гибридной звезды 5, заданной условиями синтеза (полярные лучи по ММ вдвое больше лучей из ПС).

Чтобы выявить особенности распределения звеньев в полярных лучах гетеролучевых звезд в зависимости от химической природы полярных компонентов и подтвердить механизм ассоциации звезд в слабо полярном растворителе за счет сегрегации полярных лучей, были построены разностные корреляционные функции

$$\Delta\gamma(R) = \gamma_H(R) - \gamma_{PS}(R), \quad (10)$$

где $\gamma_H(R)$ относится к гибридам, а $\gamma_{PS}(R)$ – к ПС-звездам.

Разностный спектр $\Delta\gamma(R)$ для гибридов 3 (рис. 4а, точки 1) демонстрирует усиление молекулярных корреляций на масштабах $0 < R \leq 3$ нм (корреляционный максимум при $R \sim 0.86$ нм). Принимаются во внимание прежде всего корреляции между звеньями полярных лучей из ПТБМА (внутри лучей и между ними), а также вклад кросс-корреляций между полярными и неполярными звеньями. Наличие максимума $\Delta\gamma(R)$ при $R \sim 1$ нм явно свидетельствует о сильно выра-

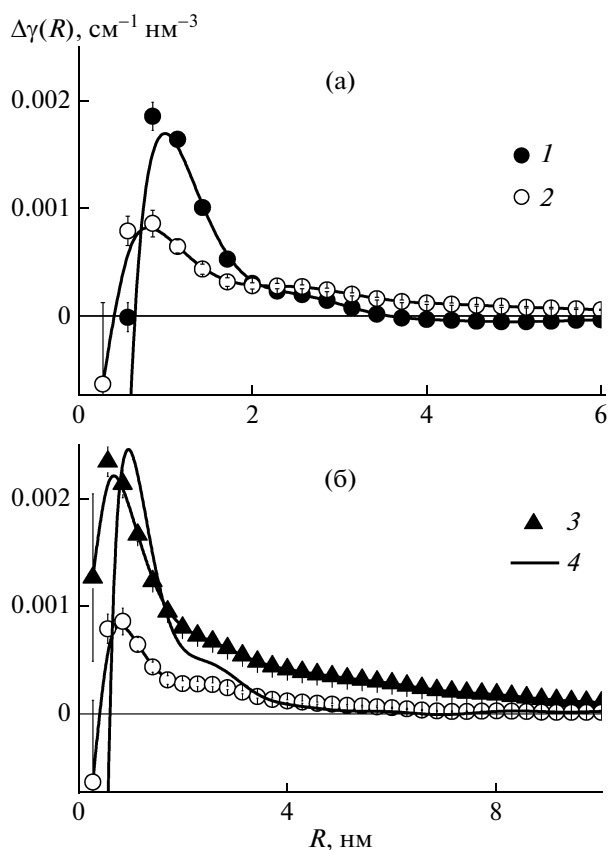


Рис. 4. Зависимость разности корреляционных функций $\Delta\gamma(R)$ (10) от R для образцов 3 (1) и 4 (2) (а), 4 и 5 (точки 2, 3) (б) в сравнении с функциями ПС-звезд. Кривая 4 – суммарная величина $\Delta\gamma(R)$ для образцов 3 и 4.

женных пространственных корреляциях между полярными лучами на малом характерном расстоянии $R \sim 1$ нм – на уровне поперечного диаметра цепи из ПТМБА. Подобный корреляционный эффект должен наблюдаться именно при плотной параллельной упаковке фрагментов цепей. Таким образом, полученный результат свидетельствует в пользу сегрегации полярных лучей и образования областей их перекрывания при

Таблица 3. Параметры аппроксимации импульсных зависимостей сечений рассеяния нейтронов (весовой множитель A и показатель D_f) для линейного ПС (1) и образцов звезд (2–5)

Образец, №	$A \times 10^{-4}, \text{cm}^{-1} \text{nm}^{-D_f}$	D_f
1	561 ± 6	1.29 ± 0.02
2	445 ± 5	1.21 ± 0.02
3	746 ± 5	1.86 ± 0.01
4	573 ± 6	1.29 ± 0.02
5	711 ± 6	1.46 ± 0.01

контакте звезд в растворе, что и ведет к образованию явно выраженных крупных ассоциатов.

Для гибридов 4, включающих лучи П-2-ВП, явления сегрегации полярных лучей менее выражены, чем для ПТБМА. Амплитуда максимума при $R \sim 1$ нм, отвечающего параллельной упаковке цепных фрагментов П-2-ВП, вдвое ниже (рис. 4а, точки 2). При наличии лучей П-2-ВП разностные молекулярные корреляции $\Delta\gamma(R)$ убывают на расстояниях $R \sim 2\text{--}6$ нм, что несколько меньше диаметра ПС-звезды ($\sim 2R_{\text{Гст}} \sim 8$ нм, табл. 2) и показывает тенденцию к сжатию полярных лучей в условиях слабо полярного окружения.

Присоединение диблок-сополимера к фуллереновому центру (образец 5) вызывает увеличение диаметра звезды в 1.5 раза, что видно в разностном спектре $\Delta\gamma(R)$ (рис. 4б, точки 3). Затухание функции $\Delta\gamma(R)$ наблюдается до расстояния $R \sim 10$ нм, причем лучи П-2-ВП концентрируются вокруг фуллеренового центра, а цепи ПТБМА образуют периферийную область (рис. 4б) и способны взаимодействовать с аналогичными лучами других звезд, что ведет к образованию цепных ассоциатов, как показано на схеме выше. Наблюдающееся смещение максимума к меньшим значениям радиуса ($R \sim 0.57$ нм) свидетельствует о более плотной параллельной упаковке фрагментов полярных лучей при характерном расстоянии между осями цепей, отвечающем положению указанного максимума (рис. 4б, точки 3). Следует заметить, что эффект усиления корреляций, вызванных наличием двух типов полярных звеньев, в периферийной области отнюдь не аддитивный. Сумма величин $\Delta\gamma(R)$ для гибридов 3 и 4 (рис. 4б, кривая 4) показывает весьма слабые корреляции при значениях радиуса $R \geq 4$ нм (масштаб радиуса инерции для звезды с ПС-лучами). Однако наблюдаемые величины $\Delta\gamma(R)$ на расстояниях $R \sim 4\text{--}10$ нм для гибрида 5 в несколько раз выше указанных суммарных значений $\Delta\gamma(R)$ для гибридов 3 и 4, что подтверждает структурную модель объединения гибридных звезд с полярными лучами блочного строения в цепные ассоциаты за счет взаимодействия концевых блоков из ПТБМА. Возникающие таким образом объекты представляют собой структуры типа инвертированных полимерных мицелл цилиндрической формы, вокруг оси которых концентрируются полярные лучи, а внешняя поверхность мицелл образована ПС-лучами (показано на схеме выше).

Статистическая гибкость лучей звездообразных полимеров на сегментальном масштабе

Размеры звездообразных макромолекул в значительной степени определяются конформационными свойствами лучей. На локальном уровне (в пределах сегмента цепи) представление о них

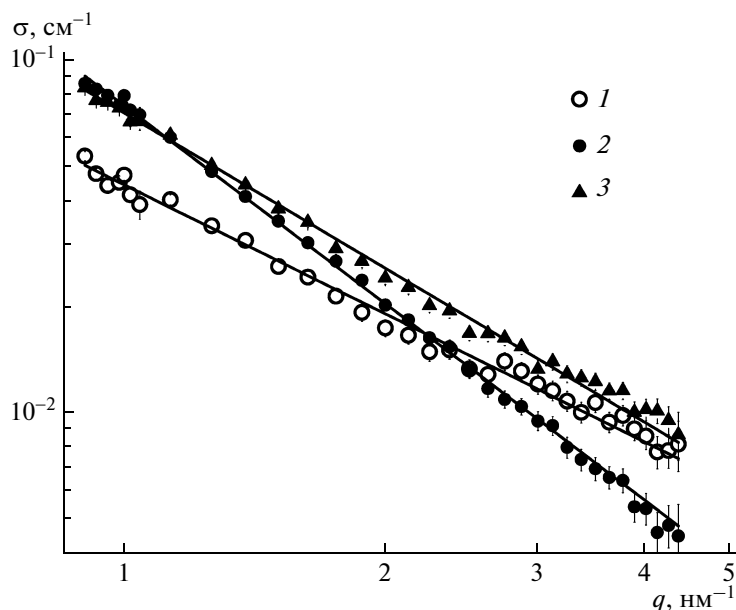


Рис. 5. Поведение сечений рассеяния σ в области высоких значений импульсов q для шестилучевого ПС (1), образца 3 (2) и образца 5 (3). Линии – функции аппроксимации (11).

получено из анализа поведения сечений $\sigma(q)$ при высоких импульсах $0.9 \leq q \leq 4.4 \text{ nm}^{-1}$. На рис. 5 приведены данные для ПС-звезд и образцов 3 и 5. В указанной области импульсов сечения рассеяния σ подчиняются степенному закону

$$\sigma(q) = A/q^{D_f}, \quad (11)$$

где параметр A пропорционален концентрации и квадрату фактора контраста полимеров, а показатель D_f описывает локальную геометрию цепей (табл. 3). По физическому смыслу величина D_f является фрактальной размерностью рассеивающих структур на уровне цепных фрагментов массой M_F и характерным размером R_F , которые связаны степенным законом [23]

$$M_F \sim R_F^{D_f}$$

Здесь $D_f = 2$ для гауссовых цепей, $D_{EX} = 5/3$ для цепей с исключенным объемом (показатель Флори) и $D_f = 1$ в случае распрямленных цепей. Найденные параметры лежат между указанными крайними значениями, $1 < D_f < 2$ (табл. 3).

Локально (в пределах сегмента) цепи линейного ПС-предшественника характеризуются показателем $D_f = 1.29$. Они являются сравнительно распрямленными по отношению к цепям в θ -условиях, когда $D_f = 2$, вследствие отсутствия объемных взаимодействий между звеньями. Этот факт свидетельствует о хорошем термодинамическом качестве растворителя (толуол, 20°C) для линейного ПС. Вполне естественно, что в ПС-звездах лучи приобретают более вытянутые конформации из-за стерического отталкивания, что выражается в уменьшении показателя до зна-

чения $D_f = 1.21$. Введение полярных лучей в структуру звезды меняет ее свойства противоположным образом. Для гибридной звезды качество растворителя хуже, мерой этого служит возрастание показателя D_f (табл. 3). В меньшей степени данная тенденция проявлена для гибрида 4 $(\text{PS})_6\text{C}_{60}(\text{P2VP})_6$, в большей – для гибрида 3 $(\text{PS})_6\text{C}_{60}(\text{PTBMA})_6$, а для гибрида 5 $(\text{PS})_6\text{C}_{60}(\text{P2VP-}b\text{-PTBMA})_6$ величина D_f имеет промежуточное значение (табл. 3).

Рассмотренная вариация конформационных свойств лучей коррелирует с изменениями радиуса инерции макромолекул (табл. 2). Низкий показатель $D_f \sim 1.2$ для ПС-звезд соотносится с их радиусом инерции ($R_G = 4.05 \text{ nm}$), который превосходит размер гибридных звезд 3 ($R_G = 2.71 \text{ nm}$). Для последних наблюдается относительно высокое значение $D_f \sim 1.9$, показывающее усиление степени свернутости лучей, что в целом ведет к сжатию звезд 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ особенностей поведения гетеролучевых звездообразных полимеров, включающих полярные и неполярные лучи, в растворителе низкой полярности позволил раскрыть физическую природу явлений внутренней сегрегации компонентов, вызывающих радикальные изменения в характере взаимодействия звезд и приводящих к их сборке в надмолекулярные кластерные структуры. Полученные результаты демонстрируют возможности нейтронных методов для изучения

многоуровневой структуры ансамблей звездообразных полимеров в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lupitsky R., Roiter Y., Tsitsilianis C., Minko S.* // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 19. P. 8591.
2. *Heise A., Hedric J.L., Frank C.W., Miller R.D.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 37. P. 8647.
3. *Voulgaris D., Tsitsilianis C., Esselink F.J., Hadziioannou G.* // *Polymer*. 1998. V. 39. № 25. P. 6429.
4. *Voulgaris D., Tsitsilianis C., Grayer V., Esselink F.J., Hadziioannou G.* // *Polymer*. 1999. № 21. V. 40. P. 5879.
5. *Tsitsilianis C., Voulgaris D., Stepanek M., Prodhajicka K., Prochazka K., Tuzar Z., Brown W.* // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 17. P. 6868.
6. *Stepanec M., Prodhajicka K., Prochazka K.* // *Langmuir*. 1999. V. 15. № 12. P. 4185.
7. *Hou S., Chaikof E.L., Taton D., Gnanou Y.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 11. P. 3874.
8. *Xu H., Erhardt R., Abetz V., Mueller A.H.E., Goedel W.A.* // *Langmuir*. 2001. V. 17. № 7. P. 6787.
9. *Mavroudis A., Avgeropoulos A., Hajichristisis N., Thomas E.L., Lohse D.J.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 10. P. 1976.
10. *Yamauchi K., Akasaka S., Hasegawa H., Iatrou H., Hajichristidis N.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 19. P. 8022.
11. *Виноградова Л.В., Лавренко П.Н., Амшаров К.Ю., Згонник В.Н.* // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 5. С. 750.
12. *Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Буторина Е.А., Adler H.-J.P.* // *Высокомолек. соед. А*. 2005. Т. 47. № 9. С. 1595.
13. *Виноградова Л.В., Кевер Е.Е., Филиппов А.П.* // *Высокомолек. соед. В*. 2009. Т. 51. № 5. С. 883.
14. *Лебедев В.Т., Виноградова Л.В., Török Gy.* // *Высокомолек. соед. А*. 2008. Т. 50. № 10. С. 1833.
15. *Ederle Y., Mathis C.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 9. P. 2546.
16. *Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Буторина Е.А., Kuckling D., Adler H.-J.P.* // *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. № 4. С. 655.
17. *Лавренко П.Н., Виноградова Л.В.* // *Высокомолек. соед. А*. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
18. *Лавренко П.Н., Коломиец И.П., Ратникова О.В., Виноградова Л.В.* // *Высокомолек. соед. А*. 2008. Т. 50. № 8. С. 1463.
19. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
20. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
21. *Svergun D.I.* // *J. Cryst.* 1992. V. 25. P. 495.
22. *Rawiso M.* // *J. Phys.* 1999. V. 9. P. 174.
23. *Новиков В.У., Козлов Г.В.* // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 4. С. 378.