

УДК 541.64:532.73

СИНТЕЗ И ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ И В МАССЕ АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН–2,2,3,3-ТЕТРАФТОРПРОПИЛМЕТАКРИЛАТ)¹

© 2011 г. О. Г. Замышляева*, И. В. Денискина*, А. П. Филиппов**, Ю. Д. Семчиков*

* Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

** Учреждение Российской академии наук

Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.09.2010 г.

Принята в печать 16.03.2011 г.

Показана возможность синтеза амфифильных диблок-сополимеров поли(N-винилпирролидон–2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат), которые получены за счет реакции передачи цепи на *бис*-(пентафторфенил)герман при полимеризации N-винилпирролидона и последующей постполимеризацией выделенных функциональных полимеров в среде 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата. Свойства в разбавленных растворах и способность к самоорганизации функциональных полимеров на основе поли(N-винилпирролидона), содержащих на конце цепи *бис*-пентафторфенильные группы, и амфифильных диблок-сополимеров на их основе, изучены методами статического и динамического светорассеяния и вискозиметрии. Поверхностные свойства на границе раздела фаз пленок оценены методом смачивания.

В настоящее время повышенный интерес вызывают амфифильные блок-сополимеры, имеющие различную природу блоков. Большое количество работ посвящено разработке методов синтеза подобных высокомолекулярных соединений, изучению их свойств в растворах и в массе, анализу процессов агрегации [1–4]. Несмотря на интенсивные исследования физико-химических свойств амфифильных блок-сополимеров, многие вопросы, связанные с влиянием различного рода взаимодействий на конформационное поведение макромолекул и их способность образовывать надмолекулярные структуры, остаются пока открытыми. Несовместимость мономерных блоков (гидрофильного и гидрофобного) в указанных сополимерах ведет к сегрегации, которой препятствует связанность звеньев различной природы. Это обуславливает, с одной стороны, появление новых интересных свойств, но затрудняет процессы синтеза и исследования таких систем, с другой.

Поиск методов синтеза блок- и привитых сополимеров на основе фторированных соедине-

ний не в последнюю очередь вызван поверхностными свойствами этих материалов, которые характеризуются низкими значениями поверхностной энергии [5, 6]. Кроме того, наличие фторированных групп с сильным когезионным потенциалом в составе блок-сополимеров приводит к повышенной склонности к самоорганизации макромолекул в растворе. Дифильность компонентов таких систем является причиной самоорганизации на внутри- и надмолекулярном уровнях, характер которой определяется конкурирующими взаимодействиями различного типа.

Цель настоящей работы – синтез амфифильных диблок-сополимеров на основе N-винилпирролидона (ВП) и 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата (ФМА), определение их структурных и молекулярных характеристик, а также изучение процессов их самоорганизации в растворах и в массе. Результаты таких исследований могут дать полезную информацию, необходимую для получения новых функциональных полимеров, находящих применение в нанотехнологии, супрамолекулярной химии, молекулярной биологии, оптоэлектронике и других областях.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 09-03-00662, 09-03-90744, 08-03-90707, 08-03-00421).

E-mail: zam.olga@mail.ru (Замышляева Ольга Георгиевна).

Таблица 1. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики функциональных полимеров ПВП-ДГ, полученные методом статического рассеяния света (растворитель – метанол)

Образец, №	$[(C_6F_5)_2GeH_2]$, моль/л	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^3$, см ³ моль/г ²	$[\eta]$, дл/г	R_h , нм
1	0.008	57 ± 1	0.8 ± 0.03	0.36	8.3
2	0.005	43 ± 1	0.9 ± 0.02	0.29	7.9
3	0.010	26 ± 1	2.2 ± 0.1	0.28	7.4
4	0.020	22 ± 4	1.8 ± 0.4	0.15	4.7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез функциональных полимеров на основе ВП и $(C_6F_5)_2GeH_2$, определение относительных констант передачи цепи

Все используемые в работе мономеры и растворители подвергали очистке. ФМА предварительно сушили хлоридом кальция, ВП – гидридом кальция и перегоняли при атмосферном давлении (ФМА) или при пониженном давлении (ВП). Для предотвращения полимеризации в ходе перегонки к мономерам добавляли ингибитор 2,2',6,6'-тетраметилпиперидиноксил-1. Используемые растворители очищали в соответствии с общепринятыми методиками [7]. В качестве инициатора радикальной полимеризации использовали ДАК (5×10^{-3} моль/л). Его очищали двукратной перекристаллизацией из диэтилового эфира.

В качестве передатчиков цепи при полимеризации использовали $(C_6F_5)_2GeH_2$ (ДГ) и $(C_6F_5)_3GeH$ (ФГ), концентрацию которых изменяли в интервале от 0 до 0.02 моль/л. Относительные константы передачи цепи при полимеризации ФМА, ВП на $(C_6F_5)_2GeH_2$ и ФМА на $(C_6F_5)_3GeH$ определяли в массе; полимеризацию ВП с $(C_6F_5)_3GeH$ проводили в растворе ТГФ $[VP] = 4.71$ моль/л). Полимеризацию проводили в ампулах-дилатометрах. Мономерные смеси предварительно очищали трехкратным перемораживанием в вакууме. При достижении конверсии 10% ампулы извлекали из термостата и охлаждали жидким азотом для прекращения реакции. Ниже приведены определенные методом Майо [8] по тангенсу угла наклона прямой в координатах $1/\rho - [S]/[M]$ значения относительной константы передачи цепи c_s на ДГ и ФГ:

Мономер	Передатчик цепи	Значение c_s
ВП	ДГ	1.80
ВП	ФГ	0.02
ФМА	ДГ	0.26
ФМА	ФГ	3.87

Полученные полимеры на основе винилпирролидона (ПВП), содержащие бис-пентафторфенильные группы (ПВП-ДГ) и трис-пентафтор-

фенильные группы (ПВП-ФГ) на конце цепи очищали трехкратным переосаждением диэтиловым эфиром из хлороформа, а полимеры на основе ФМА (ПФМА-ДГ, ПФМА-ФГ) – петролевым эфиром из ацетона и сушили в вакууме при 40°C до постоянного массы.

Синтез диблок-сополимеров на основе ВП и 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата

Амфифильные диблок-сополимеры с различной длиной гидрофильного блока получали постполимеризацией ПВП-ДГ в смеси мономера ФМА с ацетоном при соотношении 4 мас. % ПВП : мономер (соотношение ФМА : ацетон = 1 : 2) до конверсии 12%. Выделенные гибридные полимеры П(ВП-ФМА) высаживали тексаном из ацетона.

Метод горячей экстракции

В ходе постполимеризации функциональных полимеров ПВП-ДГ в ФМА наряду с диблок-сополимерами возможно образование гомополимера ФМА, который отделяли экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета.

Также в процессе постполимеризации функциональных ПВП-ДГ в ФМА не все макромолекулы с активной бис-пентафторфенильной группой могли участвовать в реакциях передачи цепи (из-за того, что некоторая часть макромолекул, имеющая наиболее высокомолекулярный блок ПВП, свернута в клубок, тем самым затрудняя доступ к нему радикалов роста). Поэтому после синтеза гибридного продукта необходимо было также отделить оставшийся функциональный гомополимер ПВП. Для этого последующей экстракцией водой выделены блок-сополимеры серии П(ВП-ФМА). Растворитель подобрали таким образом, что блок-сополимер в нем растворялся, а гомополимер оставался в аппарате Сокслета.

Состав блок-сополимеров начальных конверсий определяли по содержанию азота модифицированным методом Кьельдаля [9]. Данные по экстракции приведены в табл. 1.

ИК-спектры снимали на приборе "Infracum FT-801".

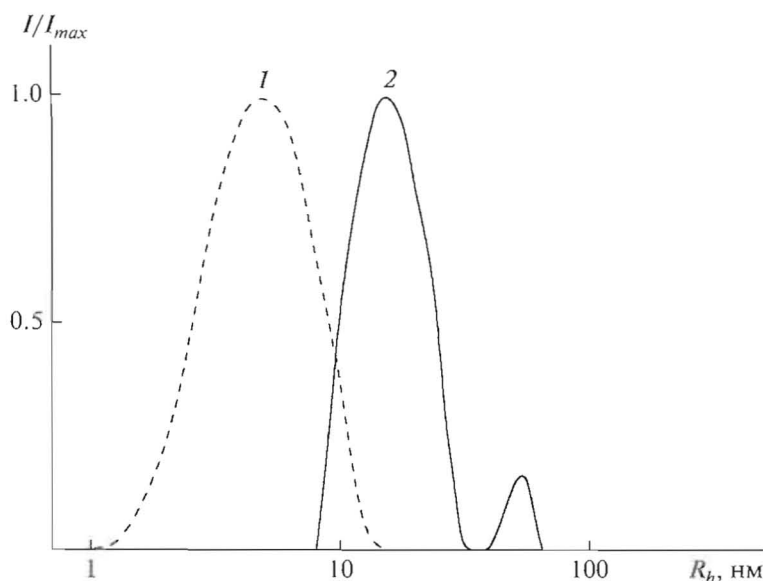


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности рассеянного света I/I_{max} от гидродинамического размера рассеивающих частиц R_h для растворов функционального полимера ПВП-ДГ-1 (1) при концентрации 0.0016 г/см^3 и амфифильного диблок-сополимера П(ВП-ФМА)-4 после экстракции ацетоном и водой (2). Концентрация в метаноле 0.0076 г/см^3 , угол 90° . I — текущая интенсивность рассеянного света, I_{max} — максимальная интенсивность рассеянного света при указанной концентрации.

Определение молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик полимеров

ПВП-ДГ анализировали методом ГПХ в хлороформе (скорость потока 1 мл/мин) на жидкостном хроматографе Клауег с RI и UV- детекторами и колонкой Phenomenex Linear, 10 мкм ($7.8 \times 300 \text{ мм}$). Стандарты — полистирол Phenomenex с $M = 12.6 \times 10^3 - 1.09 \times 10^6$ [10].

Для определения статистических и гидродинамических размеров макромолекул и ММ, полученных полимеров, использовали методы статического и динамического светорассеяния. Эксперименты проводили на установке Photocor (Открытого объединенного общества «АНТЕК-97», Россия), оптическая часть которой укомплектована гониометром «Photocor», а в качестве источника света использовали He-Ne-лазер «Spectra-Physics» с длиной волны $\lambda_0 = 632.8 \text{ нм}$ и мощностью $\sim 10 \text{ мВ}$. Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора «Photocor-FC» с числом каналов 288. Измерения проводили при углах рассеяния $\theta = 30^\circ - 135^\circ$. Анализ автокорреляционной функции флуктуации интенсивности рассеяния проводили методом кумулянтов и регуляризации. Значения гидродинамического радиуса 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 диф-

фузии рассеивающих частиц, k — постоянная Больцмана.

В качестве растворителя использовали метанол (плотность $\rho = 0.7866 \text{ г/см}^3$, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.54 \text{ сП}$ и $n_0 = 1.3284$) при 21.0°C . Все исследуемые растворы фильтровали через мембранные фильтры («Millipore», США—Франция) с диаметром пор 0.45 мкм .

Величину M_w и радиус инерции R_g определяли по методу Дебая [11] и методом двойной экстраполяции Зима.

Методом динамического рассеяния света для растворов функциональных полимеров ПВП-ДГ в метаноле зафиксирована одна диффузионная мода, для диблок-сополимеров П(ВП-ФМА)-1, 2 и 4 — две моды (рис. 1). Концентрационные зависимости соответствующих R_h приведены на рис. 2.

Инкремент показателя преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-4546 (Россия). Величину dn/dc определяли по тангенсу угла наклона зависимости показателя преломления исследуемого раствора от концентрации полимера.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в метаноле при 25°C в капиллярном вискозиметре Оствальда (время истечения растворителя 66.9 с).

Изучение поверхностных свойств полимеров

Поверхностные свойства пленок полимеров изучали методом смачивания. Для этого готовили

Таблица 2. Содержание диблок-сополимера П(ВП-ФМА) и гомополимеров после экстракции ацетоном и водой

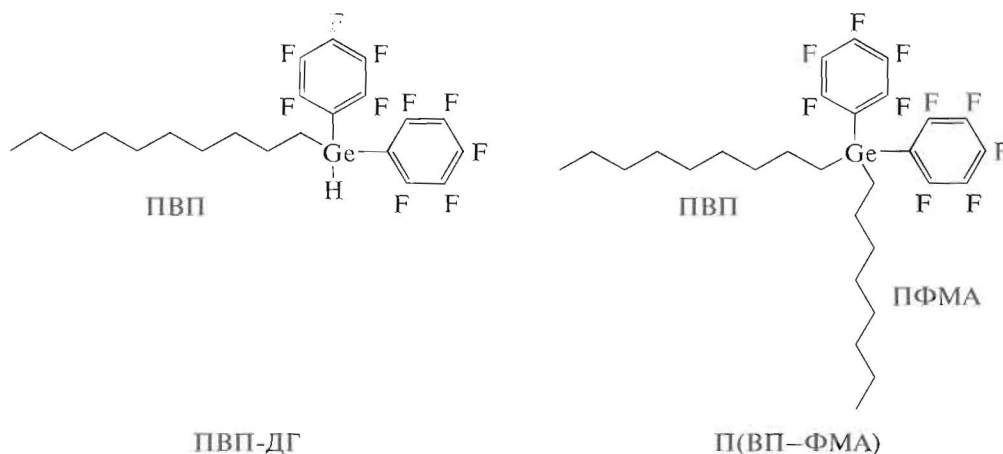
Образец, №	C[(C ₆ F ₅) ₂ GeH ₂], моль/л	Содержание (мас. %) в продукте постполимеризации			Содержание азота в блок-сополимерах П(ВП-ФМА), %
		гомо-ПФМА	гомо-ПВП	диблок-сополимер П(ВП-ФМА)	
1	0.008	3	22	75	12
2	0.005	7	22	71	10
3	0.010	5	29	66	10
4	0.020	1	33	66	11

растворы полимеров (0.035 г полимера в 5 мл метанола) и методом окунания наносили на кварцевые подложки, в качестве смачивающей жидкости использовали воду. Углы смачивания пленок определяли методом натекания, а поверхностное натяжение, его полярную и дисперсионную составляющие измеряли методом оттекания [12] с использованием ряда углеводородов (гексан, гептан, октан, гексадекан) с известными полярными и дисперсионными составляющими поверхностного натяжения [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Возможность синтеза амфифильных диблок-сополимеров (блоки которых имеют различную природу) была показана нами ранее на примере ПВП-ПС [10]. Из представленных выше значе-

ний относительной константы передачи цепи *c_s* на (C₆F₅)₂GeH₂ и (C₆F₅)₃GeH при полимеризации ВП и ФМА видно, что в случае ВП высокое значение *c_s* характерно только для *бис*-(пентафторфенил)германа (1.8); для ФМА наиболее ярко реакция передачи цепи проявляется с *трис*-(пентафторфенил)германом (*c_s* = 3.87). При полимеризации ВП в присутствии (C₆F₅)₂GeH₂ передача цепи идет за счет одного атома водорода [10], а образующиеся на начальной стадии ПВП-ДГ имеют на конце цепи *бис*-пентафторфенильные активные группы Ge(C₆F₅)₂H, способные в присутствии другого мономера к образованию диблок-сополимеров. Предполагаемое строение функциональных ПВП-ДГ и диблок-сополимеров П(ВП-ФМА) представлено схемой



Методом динамического светорассеяния для растворов функциональных полимеров ПВП-ДГ в метаноле зафиксирована только одна мода, а соответствующие ей гидродинамические радиусы *R_h* не зависят от концентрации, т.е. в исследованном интервале концентраций коэффициент диффузии *D₀* не зависит от *c*. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики функциональных полимеров представлены в табл. 1. Как видно, для растворов ПВП-ДГ в ме-

таноле получены положительные достаточно большие значения *A₂*, что свидетельствует о хорошем термодинамическом качестве растворителя. При этом не прослеживается зависимости второго вириального коэффициента от ММ полимера.

Характеристики диблок-сополимеров представлены в табл. 2. Прежде всего отметим, что при переходе от функциональных ПВП-ДГ к диблок-сополимерам П(ВП-ФМА) наблюдается умень-

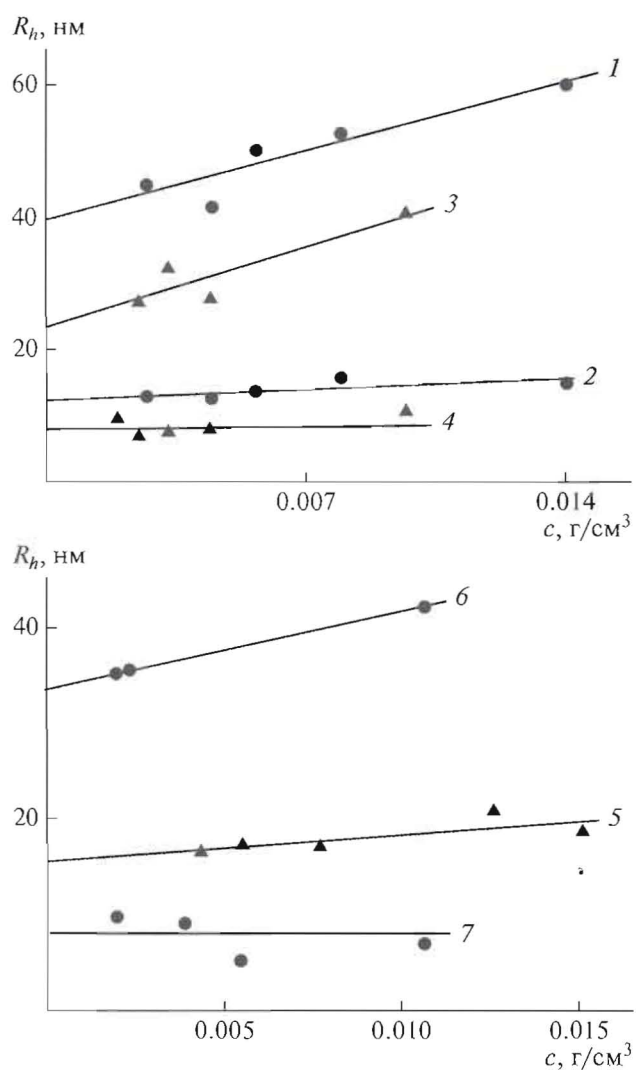


Рис. 2. Зависимости гидродинамических радиусов R_h от концентрации растворов амфифильных диблок-сополимеров П(ВП-ФМА)-1 (1, 2), П(ВП-ФМА)-2 (3, 4), П(ВП-ФМА)-3 (5) и П(ВП-ФМА)-4 (6, 7). Кривые 2, 4, 7 – “быстрая” мода и 1, 3, 6 – “медленная” мода.

шение A_2 (практически на порядок), т.е. термодинамическое качество растворителя заметно ухудшается. Одной из причин этого может быть формирование надмолекулярных структур в растворах диблок-сополимеров.

Действительно, для растворов всех индивидуальных диблок-сополимеров П(ВП-ФМА), кроме образца 3, зафиксировано две диффузионные моды (рис. 1). Как будет показано ниже, одна из них соответствует индивидуальным макромолекулам, а вторая – надмолекулярным структурам – мицеллам. Величина гидродинамического радиуса R_h частиц, ответственных за быструю и медленную моды, изменяется с уменьшением концентрации (рис. 2). Для определения гидродинами-

ческого размера рассеивающих объектов мы проводили линейную экстраполяцию соответствующей характеристики к нулевой концентрации. Использование другого, возможно теоретически более обоснованного подхода [14], не представляется в данном случае полезным. Для быстрой моды вследствие малых значений R_h (<12 нм) точность определения гидродинамического радиуса и соответственно коэффициента диффузии невысока. Высокая погрешность (до 20%) перекрывает различия, которые могут возникнуть при использовании разных теоретических подходов к описанию концентрационных зависимостей коэффициента диффузии D_0 . Что касается медленной моды, то следует учитывать, что в данном случае размеры рассеивающих объектов могут заметно меняться с концентрацией, и поэтому предсказать зависимость D_0 от c практически невозможно. Определенные таким образом значения радиуса быстрой R_{h-f} и медленной R_{h-l} мод приведены в табл. 3.

Рассмотрим результаты экстрагирования в ацетоне и воде продуктов постполимеризации ПВП-ДГ в ФМА, проведенного с целью выделения чистых диблок-сополимеров. Как уже отмечено, в ходе синтеза возможно образование некоторого количества гомополимеров ПФМА и ПВП, для отделения которых были использованы специально подобранные растворители. Из табл. 2 видно, что количество ПФМА, образующееся в ходе постполимеризации, невелико (1–7 мас. %), в то время как количество гомополимера ПВП, который не участвует в реакции образования диблочных амфифильных макромолекул, значительно и составляет от 22 до 33 мас. % в зависимости от длины гидрофильного блока. Именно это обстоятельство и может оказывать существенное влияние на поведение амфифильных макромолекул в растворе, где присутствуют и молекулы ПВП-ДГ, имеющие на конце цепи бис-пентафторфенильные группы, природа которых близка к ПФМА. Поэтому методом динамического и статического рассеяния света были изучены как чистые диблок-сополимеры П(ВП-ФМА) (после экстракции ацетоном и водой), так и смесь этих амфифильных диблочных макромолекул с ПВП-ДГ (после экстракции ацетоном, но до экстракции водой). Полученные молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики представлены в табл. 3. Учитывая данные табл. 3, рассчитали длину гидрофобного блока ПФМА в выделенных полимерах (табл. 4). Представленные в таблице средние значения M_w рассчитаны исходя из усредненной ММ методом светорассеяния для всего набора макромолекул.

Вернемся к обсуждению данных для амфифильных диблок-сополимеров, полученных методами статического и динамического рассеяния

Таблица 3. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики смесей П(ВП–ФМА) + ПВП и индивидуальных диблок-сополимеров П(ВП–ФМА), полученные методом динамического и статического рассеяния света (растворитель – метанол)

Образец, №	$M_w \times 10^{-4}$	$A_2 \times 10^4, \text{см}^3 \text{ моль} / \text{г}^2$	$[\eta], \text{дл} / \text{г}$	$R_{h-f}, \text{нм}$	$R_{h-s}, \text{нм}$	$R_g, \text{нм}$
Смесь диблок-сополимеров П(ВП–ФМА) с ПВП (продукт полимеризации после отделения ПФМА экстракцией ацетоном)						
1	140	1.97	0.29	5.6	27	26
2	50	1.40	0.35	5.3	32	30
3	49	0.67	0.26	5.3	29	27
4	22	1.20	0.38	2.2	16	36
Диблок-сополимеры после отделения ПВП экстракцией водой и ПФМА экстракцией ацетоном						
1	174	1.49	0.49	12	40	36
2	27	1.40	0.60	8	23	27
3	45	1.48	0.55	–	15	19
4	120	1.66	0.37	8.0	34	22

Таблица 4. Полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения пленок диблок-сополимеров П(ВП–ФМА) и ПФМА

Полимерная пленка на основе	$M_w \times 10^{-4}$ гидрофильного блока ПВП	$M_w \times 10^{-4}$ гидрофобного блока ПФМА	Угол смачивания, град (вода, натекание)	$\sigma_p, \text{мДж} / \text{м}^2$	$\sigma_d, \text{мДж} / \text{м}^2$	$\sigma, \text{мДж} / \text{м}^2$
ПФМА	0	90	139	31.8	29.0	60.8
П(ВП–ФМА)-1	5.7	190	69	25.0	51.0	76.0
П(ВП–ФМА)-2	4.3	25	110	36.5	47.6	84.1
П(ВП–ФМА)-3	2.6	50	87	28.4	58.7	87.1
П(ВП–ФМА)-4	2.2	132	98	31.5	33.1	64.7

света. Прежде всего отметим, что значения R_h для частиц, ответственных за медленную и быструю диффузионные моды в растворах П(ВП–ФМА) после экстракции водой, различаются в 3–4 раза. Такое различие лежит вблизи предела чувствительности метода динамического рассеяния света. Вероятно, это может объяснить тот факт, что для П(ВП–ФМА)-3 зафиксирована одна мода. Можно предположить, что и в этом случае в растворе присутствуют два набора частиц. Однако, по-видимому, для данного образца различие R_h для этих частиц еще меньше, и нам не удалось экспериментально разделить диффузионные моды.

Полученные результаты дают возможность заключить, что частицы, ответственные за быструю моду, являются изолированными макромолекулами блок-сополимеров П(ВП–ФМА). В пользу этого предположения свидетельствует то, что значения R_h быстрой моды блок-сополимеров близки к величинам гидродинамических радиусов макромолекул для функциональных ПВП-ДГ (табл. 1 и 3).

Размеры “медленных” частиц в растворах П(ВП–ФМА) различаются менее чем в 2 раза и составляют 25–40 нм (табл. 3). Именно эти рассеивающие объекты дают основной вклад при определении M_w и радиусов инерции R_g методом статического светорассеяния. Так, интенсивность рассеянного света очень быстро увеличивается с ростом размеров частиц, и в этом методе происходит усреднение по всему ансамблю растворенных объектов [11, 15].

Ясно, что относительная доля частиц, ответственных за медленную моду, в растворе очень невелика (их много меньше, чем свободных макромолекул). Действительно, как видно на рис. 2, при рассеянии света растворами блок-сополимеров П(ВП–ФМА) интенсивность первого пика и площадь под ним много больше таковых для второго пика. Чтобы дать оценку соотношения количества больших частиц и макромолекул, необходимо знать размеры и форму обоих типов рассеивающих объектов и зависимость их от ММ. Мы такой информацией не располагаем. Обсуждаемое отношение можно очень грубо оценить, используя данные зависимостей I/I_{max} от R_h и значе-

ния M_w и R_h для исследованных полимеров, а также предполагая, что полидисперсность по ММ макромолекул и ассоциатов невысока и что форма надмолекулярных структур близка к сферической. Такая оценка показывает, что в растворах на одну надмолекулярную структуру приходится более пяти тысяч свободных макромолекул.

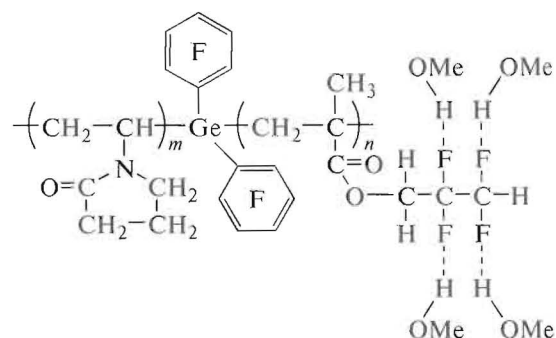
Как видно из табл. 3, значения радиуса инерции и гидродинамического радиуса медленной моды близки и соответствуют теоретически предсказываемым величинам для сферических частиц [16]. Однако делать вывод о форме ассоциатов, как нам кажется, нельзя, поскольку (как указано выше) значение R_g является величиной, усредненной по всему ансамблю растворенных частиц.

При сопоставлении данных, полученных методами светорассеяния и смачивания, видно, что для чистых диблок-сополимеров П(ВП-ФМА) характерна самоорганизация не только в изученном растворителе, но и в пленках на границе раздела фаз. Для всех выделенных диблок-сополимеров длина гидрофобного блока ПФМА значительно больше длины гидрофильного фрагмента ПВП. Так, например, для П(ВП-ФМА)-2 можно предположить, что макромолекулы в поверхностном слое пленки самоорганизуются таким образом, что гидрофобные звенья ПФМА обращены наружу. Об этом свидетельствуют данные смачивания пленок (угол натекания 110°). Мы полагаем, что значительный вклад в поверхностные свойства вносят фторированные кольца. Для образца 1 диблок-сополимера, у которого длина блока ПФМА также значительно больше размеров блока ПВП, следовало ожидать, что гидрофобные звенья будут преимущественно располагаться в поверхностном слое пленки из-за их значительного содержания в диблок-сополимере. Но полученные значения угла смачивания ($\theta = 69^\circ$) свидетельствуют об обратном, т.е. поверхность является гидрофильной. Последнее, возможно, связано с большой ММ блока ПФМА, так как при испарении растворителя и формировании пленки макромолекулы не успевают перестроиться, и преимущественно на подложке оказываются блоки гидрофобного блока, а часть гидрофильных звеньев сегрегирует в поверхностный слой пленки [17]. В случае П(ВП-ФМА)-4, несмотря на то что длина гидрофобного блока превышает длину гидрофильного в 60 раз (по данным метода смачивания $\theta = 98^\circ$), можно предположить, что из-за слишком малой длины блока ПВП в этом блок-сополимере гидрофильных блоков не хватает для покрытия гидрофобных блоков ПФМА; это резко меняет свойства поверхности, по которым она, судя по значениям поверхностного натяжения σ , приближается к индивидуальному фторированному полимеру (табл. 4).

Эти предположения о поведении амфифильных макромолекул на границе раздела фаз под-

тверждаются и значениями полярной σ_p и дисперсионной σ_d составляющих поверхностного натяжения пленок. Самое высокое значение полярной составляющей поверхностного натяжения пленки диблок-сополимера П(ВП-ФМА)-2 (36.5 мДж/м^2) и низкое значение дисперсионной составляющей (47.6 мДж/м^2) свидетельствует о специфических взаимодействиях блоков разной природы в поверхностном слое пленки. Для диблок-сополимеров, углы смачивания которых меньше 90° [П(ВП-ФМА)-1, П(ВП-ФМА)-3], поверхность гидрофилизируется, и θ уменьшается по сравнению с чистым ПФМА. Самоорганизация макромолекул в пленке приводит к резкому понижению полярной составляющей (25.0 и 2.4 мДж/м^2 соответственно) и значительному увеличению дисперсионной составляющей (51.0 и 58.7) по сравнению с ПФМА. По значениям σ_p и σ_d пленка диблок-сополимера П(ВП-ФМА)-4 практически идентична пленке ПФМА. Это подтверждает высказанное предположение об особенностях самоорганизации макромолекул этого диблок-сополимера на границе раздела фаз.

Подобное поведение макромолекул амфифильных блок-сополимеров в растворах в метаноле и на границе раздела фаз можно объяснить образованием водородных связей между молекулами растворителя и блоком гидрофобного фторированного фрагмента, наличие которых существенным образом зависит от соотношения гидрофобного и гидрофильного фрагментов:



Возможно, что в образовании водородных связей будут участвовать и атомы фтора перфторированных фенильных колец при атоме германия. Но это менее вероятно вследствие экранирования полимерными клубками группы $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ge}$ [18].

Таким образом, в работе показана возможность синтеза амфифильных диблок-сополимеров на основе N-винилпирролидона и 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата, определены молекулярные характеристики, а также изучены процессы самоорганизации макромолекул сополимеров в растворе в метаноле и в массе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Percec V., Johansson G., Zhou J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 9855.
2. Hadjiantoniou N.A., Patrickios C.S. // Polymer. 2007. V. 48. P. 7041.
3. Erdodi G., Kennedy J.P. // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. P. 1.
4. Guerrero-Sanchez C., Wouters D., Fustin C.A., Gohy J.F., Lohmeijer B.G., Shubert U.S. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 10185.
5. Modern Fluoropolymers / Ed. by J. Scheirs. New York: Wiley, 1997.
6. Block copolymers in Nanoscience / Ed. by M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
8. Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 12. P. 2324.
9. Баландина В.А., Гурвич Д.Б., Клещева М.С., Николаева А.П., Никитина В.А., Новикова Е.М. Анализ полимеризационных пластмасс. М.: Химия, 1965.
10. Захарова О.Г., Голягина Ю.В., Семчиков Ю.Д. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 4. С. 649.
11. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.
12. Пугачевич В.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982.
13. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. К.: Наукова Думка, 1971.
14. Zhulina E.B., Adam M., LaRue I., Sheiko S.S., Rubinstein M. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 5330.
15. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
16. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113.
17. Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Гуцина Ю.Ю., Семчиков Ю.Д., Гусев С.И. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 5. С. 861.
18. Захарова О.Г., Тарасова Э.В., Симонова М.А., Филиппов А.П., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 768.