УДК 544.773.432; 547.995.1

О.Г. Будішевська, О.О. Кудіна, О.І. Хоменко, В.І. Штомпель, М.В.Чекайло, С.А. Воронов Національний університет "Львівська політехніка", кафедра органічної хімії

СТРУКТУРА АМФІФІЛЬНИХ ГРЕБІНЧАСТИХ КОПОЛІМЕРІВ МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ ТА А-ОЛЕФІНІВ

© Будішевська О.Г., Кудіна О.О., Хоменко О.І., Штомпель В.І., Чекайло М.В., Воронов С.А., 2011

З використанням методів рентгеноструктурного аналізу та скануючої електронної мікроскопії встановлено, що гребінчасті амфіфільні кополімери α -олефін-комалеїновий ангідрид та одержані їх полімераналогічними перетвореннями α -олефін-комалеїновий ангідрид-ко-метоксиполіоксиетилмалеїнат у масі мають шарувату структуру, яка сформована одним або двома типами бокових та основним ланцюгами.

Ключові слова: амфіфільні гребінчасті кополімери, шарувата структура.

Using X-ray diffraction techniques and scanning electron microscopy we found that the amphiphilic comb-like copolymers α-olefin-co-maleic anhydride and obtained via polymeranalog reactions α-olefin-co-maleic anhydride-co- methoxypolyethylenoxymaleate have a layered structure in bulk that is formed by one or two types of side and main chains. Key words: amphiphilic comb-like copolymers, layered structure.

Постановка проблеми. Амфіфільні полімерні молекули у розчинниках здатні до самовпорядкування з утворенням агрегатів, структура яких зумовлена взаємною несумісністю блоків або бокових відгалужень макромолекули або кращою сольватацією фрагментів макромолекул певної природи відповідним розчинником. У розчинниках цей процес супроводжується мікрофазовим розділенням на рівні однієї макромолекули, з подальшим утворенням складних агрегатів за збільшення концентрації розчинів [1]. Особливо цікавими є гребінчасті альтернатні кополімери, які містять бокові ланцюги ліпофільної або ліпофільної та гідрофільної природи, альтернатно розташовані уздовж основного ланцюга. Відомо, що у розчинах такі макромолекули унаслідок мікрофазової сегрегації утворюють стрижнеподібні структури типу «янус» [2]. Супрамолекулярні агрегати амфіфільних макромолекул у розчинниках використовують як наноконтейнери для імобілізації ліків або біологічно-активних речовин, як нанореактори тощо. З огляду на це, встановлення структури амфіфільних гребінчастих кополімерів у масі, за відсутності розчинника, є теоретично і практично доцільним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Структура полімерних систем, які складаються з гребінчастих або блок-кополімерів, фрагменти яких мають різну структуру і природу, визначається поведінкою кожного з фрагментів макромолекули. Ця поведінка визначається вимушеним упакуванням кожного з фрагментів однакової природи та взаємним відштовхуванням несхожих за природою фрагментів. Наслідком цих процесів є фазова сегрегація, яка характеризується певною морфологією у двоблочних системах і залежить від багатьох чинників: загального ступеня полімеризації, природи та довжини ланцюгів, об'єму кожної з фракцій, температури тощо [3]. Вважають, що найпростішою структурною одиницею гребінчастих кополімерів є двофазна область альтернатних шарів основного та бокових ланцюгів [3, 4]. Гребінчасті кополімери кристалізуються з невеликим вмістом кристалічної фази у різних модифікаціях (орторомбічній, моноклинній, триклинній тощо). На утворення кристалітів впливає основний ланцюг, причому полі-1-октен не кристалізується, а, починаючи з довжини бокового ланцюга 10–12 атомів C в утворенні кристалічної фази, разом з основним беруть участь бокові ланцюги, які за подальшого зростання їх довжини мають визначальний вплив [5, 6, 7**0**шибка! Закладка не определена.] (рис. 1).

347



Рис. 1. Схема упакування бічних ланцюгів за зміни фізичного стану основного полімеру [**Ошибка!** Закладка не определена.]

Радикальною кополімеризацією ряду α-олефінів з малеїновим ангідридом (МА) було одержано альтернатні гребінчасті кополімери α-олефін-МА [7, 8]. Далі ацилуванням монометилових етерів поліетиленгліколів різної молекулярної маси вказаними альтернатними гребінчастими кополімерами α-олефін-МА одержані амфіфільні гребінчасті кополімери α-олефінко-малеїновий ангідрид-ко-метоксиполіоксиетилмалеїнат (α-олефін-МА-МПЕГ), макромолекули яких містили альтернатно розташовані уздовж основного ланюга ліпофільні алкільні ланцюги та гідрофільні поліоксиетиленові ланцюги (рис. 2) [8].



Рис. 2. Схема утворення амфіфільних гребінчастих кополімерів полімер аналогічними перетвореннями бінарних гребінчастих кополімерів 1-олефін-ко-малеїновий ангідрид

Мета роботи – встановити структуру альтернатних гребінчастих кополімерів 1-олефін-МА та амфіфільного гребінчастого кополімеру 1-додецен-ко-МА-ко-метоксиполіоксиетилмалеїнат (ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀), одержаного ацилуванням монометилового етеру поліетиленгліколю з молекулярною масою 350 Да кополімером 1-додецен-ко-МА (ДДЦ-МА).

Експериментальна частина. Дослідження структури гребінчастих бінарних кополімерів 1-октен-ко-малеїновий ангідрид (О-МА) і 1-додецен-ко-малеїновий ангідрид (ДДЦ-МА) та амфіфільних гребінчастих кополімерів ДДЦ-МА-ПЕГ₃₅₀ на молекулярному рівні і просторове впорядкування ланцюгів макромолекул у масі проводили методами ширококутового розсіювання рентгенівських променів з використанням типового дифрактометра ДРОН-4-07, рентгено-оптична схема якого виконана за методом Дебая-Шеррера.

Проведення досліджень надмолекулярної структури на нанорозмірному рівні гребінчастих амфіфільних кополімерів проводили методом малокутового розсіювання рентгенівських променів із використанням малокутової камери КРМ-1 зі щілинним коліматором, виконаним за методом Краткі. Геометричні характеристики камери задовольняють умовам для нескінченної висоти колімаційних щілин [9]. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину фактора послаблення первинного пучка випромінювання зразками полімерів та їх розсіювального об'єму. Усі рентгеноструктурні дослідження проводили в СиКα-випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром за T=295K.

СЕМ мікрофотографії сухих кополімерів одержували за допомогою растрового вимірювального електронного мікроскопа з камерою високого вакууму РЭМ-106И фірми Selmi при використанні датчика реєстрації вторинних електронів (ВЕ) з напругою прискорення 20,0 kV. Для мікрофотографування готували кріозлами сухих кополімерів у рідкому азоті та злами за кімнатної температури та здійснювали напилення міддю.

Результати і обговорення. Із зіставлення ширококутових рентгенівських дифрактограм гребінчастих кополімерів (рис. 3) бачимо, що всі досліджувані кополімери характеризуються аморфно-кристалічною структурою. При цьому залежно від довжини бокових відгалужень основних макромолекулярних ланцюгів можливе утворення шаруватої структури, яка складається із системи базальних кристалічних площин. Так, прояв дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало), кутове положення ($2\theta_{max}$) якого становить 18,2° на дифрактограмі О-МА і 19,0 на дифрактограмах ДДЦ-МА і ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀, свідчать про ближнє упорядкування під час трансляції у просторі, очевидно, фрагментів основних макроланцюгів гребінчастих кополімерів, зокрема фрагментів МА. Величина періоду *d* ближнього упорядкування цих фрагментів макромолекулярних ланцюгів і деяких бокових відгалужень за рівнянням Брегга: $d = l (2 \sin \theta_{max})^{-1}$, де l – довжина хвилі характеристичного випромінювання анода рентгенівської трубки (λ =0,154 нм для СиК_а-випромінювання), становить 0,49 нм в об'ємі гребінчастих кополімерів О-МА, а в об'ємі ДДЦ-МА і ДДЦ-МА і ДДЦ-МА.





Рис. 3. Ширококутові рентгенівські дифрактограми сухих зразків гребінчастих кополімерів: О-МА (1), ДДЦ-МА (2) і ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ (3)



До того ж прояв дифракційних максимумів за $2\theta_{max}=4.8^{\circ}$ у випадку О-МА, або $2\theta_{max}=2.3^{\circ}$ і 2.8° , у випадку ДДЦ-МА і ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ відповідно, вказує на існування шаруватої структури у об'ємі цих кополімерів (рис. 3). Однак істотна величина кутової напівширини β цього дифракційного максимуму (20=4,8°) на дифрактограмі О-МА порівняно із напівшириною відповідних максимумів на дифрактограмах ДДЦ-МА із алкільними децильними бічними відгалуженнями вказує на те, що в об'ємі кополімера О-МА шарувата структура відсутня, але існує, очевидно, ближній трансляційний порядок під час розміщення у просторі стосовно коротких гексильних бокових відгалужень (контурна довжина -C₆H₁₃ з урахуванням конформації типу «плоский зигзаг» l_c=0,75 нм). У випадку ДДЦ-МА та ДДЦ-МА-ПМЕГ₃₅₀ з довшими бічними децильними замісниками у ланках-фрагментах 1-додецену (*l*_c=1,25 нм) та метоксиполіетиленоксидними бічними ланцюгами (*l*_c=2,125 нм) шарувата структура реалізується. Під час формування шаруватої кристалічної структури двома типами бічних ланцюгів-відгалужень (децильними і поліетиленоксидними) у ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ середня бреггівська відстань d між утворюваними базальними площинами є меншою (3,15 нм), ніж під час формування базальних кристалічних площин лише децильними бічними відгалуженнями у ДДЦ-МА (3,84 нм) (табл. 1). Такі величини відстані між базальними площинами d для бінарного гребінчастого кополімеру ДДЦ-МА можуть свідчити про упакування бокових алкільних ланцюгів двошаровим способом (рис. 1). У випадку ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ спостерігається зближення базальних площин із частковим збереженням двошарового розташування бокових ланцюгів і наближенням до одношарового.

Оцінка ефективного розміру кристалітів (*L*), утворених базальними площинами, проведена із використанням рівняння Шеррера [10]:

$L = K\lambda(\beta \cos\theta_m)^{-1}$,

де *К* – коефіцієнт, величина якого залежить від форми кристалітів (за невідомої форми кристалітів *К*=0,9). Розрахунки показали, що у випадку ДДЦ-МА *L*=3,1 нм, а у випадку ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ *L*=3,5 нм (табл. 1).

На усіх ширококутових рентгенівських дифрактограмах існує прояв також і малоінтенсивного дифракційного максимуму дискретного типу за $2\theta_{max}=27,8^{\circ}$ – у випадку О-МА і ДДЦ-МА та за $2\theta_{max}=26,2^{\circ}$ – у випадку ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀. Прояв цього максимуму на дифрактограмах О-МА і ДДЦ-МА характеризує, ймовірно, часткову кристалізацію основних молекулярних ланцюгів гребінчастих кополімерів. Оцінка ефективного розміру кристалітів цього типу, проведена за чітким максимумом на дифрактограмі О-МА, показала, що $L \approx 6,2$ нм, тоді як прояв інтенсивнішого максимуму на дифрактограмі ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀, очевидно, характеризує часткову кристалізацію як основних, так і їх бокових поліетиленоксидних ланцюгів з розміром кристалітів $L\approx 5,1$ нм (таблиця).

Доказом відсутності шаруватої структури в об'ємі кополімеру О-МА та її наявності у ДДЦ-МА і ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ є дані малокутової рентгенографії.

Кополімер	Кутове положення		Величина періоду	Розрахункова контурна	Розмір
	максимуму $2\theta_{max}$,		$d=l(2\sin\theta_{max})^{-1},$	довжина бічного	кристалітів
	град		HM	ланцюга l _c , нм	$L_i = K\lambda(\beta \cos\theta_m)^{-1},$
					HM
O-MA	$2\theta \max_1$	4,8	1,8	0,75 (-C ₆ H ₁₃)	-
	$2\theta \max_2$	18,2	0,49		-
	$2\theta \max_3$	27,8	0,32		6,2
ДДЦ-МА	$2\theta \max_1$	2,3	3,84	1,25 (-C ₁₀ H ₂₁)	3,1
	$2\theta \max_2$	19,0	0,47		-
	$2\theta \max_3$	27,8	0,32		-
ДДЦ-МА-	$2\theta \max_1$	2,8	3,15	-1,25 (-C ₆ H ₂₁) -2,13 (-OC ₂ H ₄)-OCH ₃	3,5
$M\Pi E\Gamma_{350}$	$2\theta \max_2$	19,0	0,47		-
	$2\theta \max_3$	26,2	0,34		5,1

Характеристика кристалічної структури гребінчастих кополімерів О-МА, ДДЦ-МА і ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ на основі ширококутових дифрактограм

Як відомо, на профілях інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів полімерними нанокомпозитами, наповнювачем яких є шаруваті силікати (монтморилоніт), існує прояв інтерференційного максимуму із кутовим до положення, аналогічного положення максимуму на їх ширококутових дифрактограмах $2\theta_{max}\sim 2-6^{\circ}$ [11, ¹2]. Дійсно, прояв одного інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності малокутового розсіювання ДДЦ-МА із децильними або ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ із децильними і етиленоксидним боковими відгалуженнями (рис. 4) відповідають максимуму на ширококутових рентгенівських дифрактограмах з $2\theta_{max}\approx 2.2^{\circ}$ (ДДЦ-МА) і 2,9° (ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀). Це підтверджує існування шаруватої структури в об'ємі цих гребінчастих кополімерів (рис. 4. криві 2, 3). До того ж відсутність прояву інтерференційного максимуму на профілі О-МА є свідченням того, що у цьому кополімері шарувата структура не реалізується.

Отже, в результаті проведення рентгеноструктурних досліджень сухих зразків гребінчастих кополімерів О-МА, ДДЦ-МА та амфіфільного гребінчастого ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ встановлено, що усі вони характеризуються аморфно-кристалічною структурою. При цьому залежно від контурної довжини (l_c) бокових алкільних замісників у ланках α -олефінів (Окт або ДДЦ) та поліетиленоксидних бокових ланцюгів реалізується (в об'ємі ДДЦ-МА і ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀) або ні (О-МА) шарувата кристалічна структура, яка складається із системи базальних площин, які паралельні до осей X і Y. Присутність, крім децильних, також і поліетиленоксидних бокових відгалужень у ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ сприяє зменшенню бреггівської відстані між базальними кристалічними площинами, порівняно із кополімером ДДЦ-МА, у якого боковими відгалуженнями є лише децильні алкільні

ланцюги. На основі існування додаткових дифракційних максимумів дискретного типу на дифрактограмах усіх сухих зразків гребінчастих кополімерів в області $2\theta_{max}=27,8^{\circ}$ або 26,2° (рис. 3) можна зробити припущення про часткову кристалізацію основних макроланцюгів, а прояв такого максимуму значно більшої інтенсивності на дифрактограмі ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ свідчить про участь у кристалізації також і поліетиленокидних бокових відгалужень. Результати малокутової рентгенографії сухих зразків підтвердили існування шаруватої структури в об'ємі ДДЦ-МА і ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀, та її відсутність в об'ємі О-МА.

Підтвердженням структури є дослідження поверхні зразків гребінчастих кополімерів методом скануючої електронної мікроскопії. На рис. 5 показані СЕМ зображення кріозламів з різним збільшенням та зламів, одержаних за температури 293 К бінарного гребінчастого кополімеру ДДЦ-МА. Бачимо, що поверхня зразків має розвинену структуру та шаруватий характер, ідентичний як для кріозламів, так і для зразків, одержаних за температури 293 К, що підтверджує шарувату структуру цих гребінчастих кополімерів.



Рис. 5. Мікрофотографії СЕМ бінарних гребінчастих кополімерів ДДЦ-МА: 1 – злам, одержаний за температури 293 К; 2, 3 – кріозлами зразків ДДЦ-МА з різним збільшенням

Аналогічна поверхня із шаруватою структурою спостерігається на мікрофотографіях СЕМ інших бінарних гребінчастих кополімерів α-олефін-МА: О-МА, 1-тетрадецен-ко-малеїновий ангідрид (ТДЦ-МА) та 1-гептадецен-ко-малеїновий ангідрид (ГДЦ-МА) (рис. 6).



Рис. 6. Мікрофотографії СЕМ зламів бінарних гребінчастих кополімерів, одержаних за температури 293 К: 1, 2 – злами ТДЦ-МА з різним збільшенням; 3 – ГДЦ-МА, 4 – О-МА



Рис. 7. Мікрофотографії зламів амфіфільних гребінчастих кополімерів ДДЦ-МА-МПЕГ350: 1, 2 – кріозлами з різним збільшенням; 3 – злам, одержаний за температури 293 К

Як свідчать мікрофотографії СЕМ, поверхня зламів АГК ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀, як і бінарних ДДЦ-МА, має шаруватий вигляд (рис. 7), що також може бути підтвердженням рентгеноструктурних досліджень.

Висновки. В результаті проведення рентгеноструктурних досліджень сухих зразків гребінчастих кополімерів О-МА, ДДЦ-МА та амфіфільного гребінчастого ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀ встановлено, що усі вони характеризуються аморфно-кристалічною структурою. Залежно від контурної довжини (l_c) бокових алкільних замісників в ланках α -олефінів (Окт або ДДЦ) та поліетиленоксидних бокових ланцюгів реалізується (в об'ємі ДДЦ-МА і ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀) або ні (О-МА) шарувата кристалічна структура. Під час формування шаруватої кристалічної структури двома типами бокових ланцюгів – поліметиленовими децильними у ланках ДДЦ та поліоксиетиленовими МПЕГ у ланках кислого естеру бреггівська відстань між двома базальними площинами кристалітів є значно меншою, ніж під час формування базальних кристалічних площин лише децильними бічними відгалуженнями. Утворення шаруватої структури підтверджуються дослідженням поверхні зламів методом СЕМ.

1. Boyce J. R. Stimuli-responsive brushlike macromolecules. Responsive polymer materials: design and application / J.R. Boyce, F.C. Sun, S.S. Sheiko [edited by S. Minko]. - Hannower:Blackwell Publishing, 2006. – 288 p. 2. Tsubaki K. Dilute solution properties and aggregation behavior of alternate hetero-arm copolymer brushes / K. Tsubaki, H. Kobayashi, J. Sato, K. Ishuzu. // Journal of Colloid and Interface science. – 2001 – Vol. 241. – P. 275–279. 3. Loos K. Microstructure and Crystallization of Rigid-Coil Comblike Polymers and Block Copolymers / K. Loos and S. Muñoz-Guerra // Suprumolecular polymers / [Edited by Aberto Ciferri]. – New York: Taylor & Francis Group. – 2005. – 778 p. 4. Vasilevskaya V.V. Microphase Separation within a Comb Copolymer with Attractive Side Chains: A Computer Simulation Stud y/ V. V. Vasilevskaya, A. A. Klochkov, P. G. Khalatur, A. R. Khokhlov, G. ten Brinke // Macromol. Theory Simul. – 2001. – Vol. 10. – Р. 389–394. 5. Платэ Н.А. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы / Н.А. Платэ, В.И. Шибаев. – М.: Химия, 1980. – 304 с. б. Платэ Н.А. Структура и физические свойства «гребнеобразных» полимеров / Н.А. Платэ, В.П. Шибаев, Р.В. Тальрозе // Высокомол. соединен. – 1977. – Т. 18(Б), № 5. – С. 110–115. 7. Кудіна О.О. Амфіфільні інвертабельні гребінчасті кополімери для одержання нанорозмірного колоїдного срібла / Кудіна О.О., Будішевська О.Г., Хоменко О.І., Воронов С.А. // Вісник НУ «Львівська політехніка» Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія та практика". – 2010. – №667. – С. 364–368. 8. Кудіна О.О. Амфіфільні гребінчаті кополімери малеїнового ангідриду як нанореактори для синтезу наночастинок срібла / О.О. Кудіна, О.Г. Будішевська, А.С. Воронов, А.М. Когут, С.А. Воронов // Доповіді НАН України. – 2010. – № 7. – С.120–125. 9. Kratky O. Absolute intensity measurement of small angle x-ray scattering by means of a standard sample/ O.Kratky, I.Pilz, P.J. Schmitz // J. Colloid Interface Sci. – 1966. – Vol.21, N1. – Р.24–34. 10. Штомпель В.И. Структура линейных полиуретанов / В.И. Штомпель, Ю.Ю Керча. – К.: Наук. думка, 2008. – 248 с. 11. Ray S.S. Polymer layared silicate nanocomposites: a raview from preparation to processing / S.S. Ray, M. Okamoto // Prog. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 28, N11. – P.1539–1641. 12. Chen C. Epoxy layered-silicate nanocomposites / C. Chen, M. Khobaib, D. Cuirliss // Prog. Org. Coat. -2003. - Vol. 47, N3-4. - P.376-383.

352