

УДК 541.64:539.2

ГЕОМЕТРИЯ ЛАМЕЛЯРНЫХ СУПЕРСТРУКТУР БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.

Построена скейлинговая теория, позволяющая связать геометрические параметры ламелярной суперструктуры двух- и трехблочных блок-сополимеров с рядом исходных характеристик системы. Исследована зависимость толщины доменов от числа блоков, ММ и жесткости цепей, степени внутридоменной упорядоченности, содержания селективного или неселективного растворителя, его ММ. Даны интерпретация основных экспериментально наблюдаемых закономерностей структуры блок-сополимеров.

Как известно, молекулы двух- и трехблочных сополимеров в условиях высокой концентрации образуют периодические регулярные суперструктуры. Подробные обзоры экспериментальных данных содержатся в работах [1, 2]. Пространственные элементы таких структур — домены (плоские слои, сферы, цилиндры, окружающая их матрица) содержат в основном один из компонентов блок-сополимера. Физической основой структурообразования является несовместимость компонентов, их тенденция к сегрегации. Морфология суперструктуры определяется соотношением ММ блоков [1, 2]. При заметном различии ММ образуется кубическая суперрешетка из сферических мицелл минорного компонента в матрице основного. Далее идет гексагональная суперрешетка из длинных цилиндрических доменов минорного компонента, а при сравнительной близости ММ — плоская слоистая ламелярная структура.

При добавлении селективного растворителя (хорошего только для одного из компонентов) элементы суперструктуры, содержащие этот компонент, набухают (рис. 1). При этом меняются геометрические параметры всей структуры, а в ряде случаев и морфология структуры [1].

Полная термодинамическая теория суперструктур блок-сополимеров должна связать морфологию и геометрию структуры с молекулярными характеристиками системы. Это требует детальных количественных расчетов с использованием достаточно громоздкого математического аппарата и сопоставления свободных энергий различных структур [3–7]. В работах [8, 9] проведен анализ возможности образования доменной структуры на основе механизма спинодального разделения.

Задача данной работы носит более ограниченный характер. Полагая морфологию структуры заданной и считая систему термодинамически равновесной, исследуем зависимость геометрических параметров структуры от молекулярных характеристик блоков (ММ и жесткости), их числа (два или три блока) и состояния (аморфное или кристаллическое), содержания селективного или неселективного растворителя, ММ растворителя. Ограничимся исследованием ламелярных

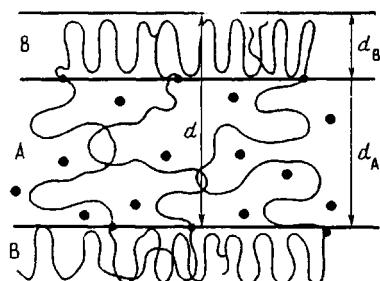


Рис. 1. Схематическое изображение ламелярной структуры блок-сополимеров. Черными точками обозначены молекулы растворителя

структур, предполагая в дальнейшем провести аналогичный анализ для структур другой морфологии.

Для решения поставленной задачи достаточно использовать сравнительно простой метод скейлинга [10], причем в ряде случаев можно опустить сложно оцениваемые численные коэффициенты, не влияющие на исследуемые зависимости. Как будет показано, этот подход позволяет нарисовать общую картину конформаций полимерных цепей в суперструктуре и дать интерпретацию основных закономерностей, экспериментально наблюдавшихся в блок-сополимерных системах.

Модель и метод. Рассмотрим двублочный сополимер типа $A_{N_A} - B_{N_B}$, где А и В – химически различные компоненты. Пусть блоки достаточно велики $N_A, N_B \gg 1$ и относятся к классу гибкоцепных полимеров (параметры асимметрии сегментов $p_A \approx p_B \approx 1$ [11]). Будем считать выполнеными все условия образования ламелярной суперструктуры с сегрегированными компонентами и пусть c_i и $(1-c_i)$ – фиксированные концентрации полимера и растворителя в домене i -го сорта ($i=A, B$).

Следуя работам [12, 13], выделим три вклада в свободную энергию цепи в суперструктуре

$$\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_B + \Delta F_n, \quad (1)$$

где ΔF_n – свободная энергия поверхности раздела между доменами, а ΔF_A и ΔF_B – свободные энергии блоков А, В в доменах. Поверхностная свободная энергия зависит от величины удельной (в расчете на цепь) поверхности σ и возрастает с ростом σ

$$\Delta F_n = \gamma \sigma \quad (2)$$

Здесь и далее все энергетические величины выражены в единицах kT .

Коэффициент «поверхностного натяжения» γ зависит от степени несовместимости компонентов блок-сополимера, а также от толщины и структуры промежуточного слоя, разделяющего микродомены. Если толщина этого слоя невелика по сравнению с поперечными размерами микродоменов, то ее можно считать независимой характеристикой, рассматривая γ как отдельный параметр, не зависящий от N_A и N_B . При этом не исключается зависимость γ от концентраций растворителя в доменах.

Поверхностное натяжение ΔF_n стремится уменьшить удельную поверхность σ . Этому препятствует вызываемое уменьшением σ растяжение блоков, с необходимостью следующее из условия постоянства объема, занимаемого блоком при фиксированных N_i и c_i ($i=A, B$). Соответствующее изменение свободных энергий при растяжении имеет вид [10, 14]

$$\Delta F_i \sim \frac{d_i^2}{\bar{h}_i^2}, \quad (3)$$

где d_i – толщина ламелей, а \bar{h}_i^2 – среднеквадратичные размеры свободных блоков при концентрации c_i . Как известно [10], $\bar{h}_i^2 \approx \bar{h}_{i_0}^2 c_i^{-1/4}$, где $\bar{h}_{i_0}^2$ – невозмущенные гауссовые размеры блоков.

Результатирующие толщины доменов определяются компромиссом между компонентами свободной энергии в уравнения (1)–(3) и находятся путем минимизации выражения

$$\Delta F = \gamma \sigma + k_A \frac{d_A^2}{\bar{h}_A^2} + k_B \frac{d_B^2}{\bar{h}_B^2}, \quad (4)$$

где k_A и k_B – численные коэффициенты.

Величины ΔF_i в уравнении (3) и ΔF в уравнении (4), вообще говоря, должны содержать и концентрационные вклады. Однако в указанной постановке задачи (фиксированные концентрации полимеров c_i) концентрационные вклады не зависят от величин d_i и σ и не влияют на результат минимизации ΔF , что позволило опустить их в проводимом рассмотрении.

Геометрия ламелярных структур. Параметры структуры связаны очевидным соотношением

$$\sigma = \frac{M_i \bar{v}_i}{d_i c_i}, \quad (5)$$

где \bar{v}_i и M_i — удельный объем и ММ i -го компонента. Минимизация уравнения (4) проводится по единственному независимому параметру и приводит к следующим выражениям

$$d_i = \frac{q_i x_i M^{q_i}}{(Q + \Delta x \Delta Q)^{q_i}} \quad (6)$$

$$d = d_A + d_B = \frac{M^{q_A} (q + \Delta x \Delta q)}{(Q + \Delta x \Delta Q)^{q_A}}, \quad (7)$$

где $M = M_A + M_B$ — полная ММ цепи; $x_A = M_A/M$ и $x_B = 1 - x_A$ — весовое содержание компонентов А и В; $\Delta x = x_A - x_B$, а величины Q и q включают зависимость от концентраций полимера

$$q_i = \left(\frac{\gamma}{2} \right)^{q_i} \frac{\bar{v}_i}{c_i} \quad (8)$$

$$Q_i = \frac{k_i \bar{v}_i^2}{c_i^{q_i} (\bar{h}_{i0}^2 / M_i)} \quad (9)$$

$Q = (Q_A + Q_B)/2$; $\Delta Q = (Q_A - Q_B)/2$; $q = (q_A + q_B)/2$; $\Delta q = (q_A - q_B)/2$. Отметим, что $\bar{h}_{i0}^2 / M_i = 2a_i/m_i$, где a_i — персистентная длина i -го блока, а m_i — масса на единицу его контурной длины.

Уравнения (6)–(9) полностью определяют зависимость равновесных геометрических параметров ламелярной структуры от M , x_i , c_i и жесткости блоков. Такие зависимости исследовали экспериментально в целом ряде работ; большое число данных суммировано в обзоре [1]. Покажем, что результаты простого анализа, позволившего получить уравнения (6)–(9), дают хорошее описание наблюдаемых закономерностей.

Зависимости параметров структуры от ММ. Как видно из уравнений (6)–(9), при изменении ММ двублочного сополимера в условиях постоянства состава x_i (а также концентрации c_i) имеем

$$d_i \sim M^{q_i} \quad (10)$$

$$d \sim M^{q_A} \quad (11)$$

Из уравнения (7) следует, что соотношение (11) остается приближенно справедливым и при изменении состава блок-сополимера, если $(q + \Delta x \Delta q) / (Q + \Delta x \Delta Q)^{q_A} \approx \text{const}(x_i)$. Легко видеть, что при $c_A = c_B$ (неселективный растворитель, включая отсутствие растворителя, $c_A = c_B = 1$) всегда $\Delta x \Delta q / q \leq 1$ и $\Delta x \Delta Q / Q \leq 1$. Более того, из-за близости \bar{v}_i имеем $\Delta q / q \ll 1$, так что $q + \Delta x \Delta q \approx q \approx \text{const}(x_i)$. Что касается отношения $\Delta Q / Q$, то оно зависит от соотношения значений \bar{h}_{i0}^2 / M_i и требует специального анализа для каждой пары конкретных блоков. Рассмотрим блок-сополимеры полистирол — полибутадиен (ПС–ПБ) и полистирол — полизопрен (ПС–ПИ). В таких сополимерах оба блока имеют однотипную структуру, оба аморфны, так что можно положить $k_A \approx k_B$. Из данных по размерам молекул гомополимеров в θ -условиях [15–17] имеем $\bar{h}_0^2 / M (\text{\AA}^2) = 0,46$ (ПС); 0,76–0,90 (ПБ); 0,58–0,90 (ПИ). Оценки по уравнению (9) дают для сополимеров ПС–ПБ и ПС–ПИ $\Delta Q / Q < 0,3$. Кроме того, в пределах устойчивости ламелярной структуры изменение состава Δx невелико, так что $Q + \Delta x \Delta Q \approx \text{const}$. Таким образом, для равновесных структур указанных двублочных сополимеров должно выполняться соотношение (11).

На рис. 2 представлены экспериментальные данные [1, 18]. Видно хорошее согласие с уравнением (11) как при постоянстве состава, так и при нарушении этого условия.

Особым случаем являются блок-сополимеры с одним аморфным (А) и одним кристаллизующимся (В) блоками, например экспериментально

исследованные блок-сополимеры полистирола или полибутадиена и полиоксиэтилена (ПС–ПОЭ и ПБ–ПОЭ) [1, 19].

Кристаллический компонент В (ПОЭ) в таком сополимере не дает вклада в упругое растяжение, что соответствует условию $k_B=0$ в уравнении (4).

Поверхностная энергия ΔF_n , по-прежнему, описывается формулой (2), где коэффициент поверхностного натяжения γ включает в себя теперь помимо обычных потерь на границе А и В компонентов энергетические потери на складках в кристаллическом В-блоке (обозначим их число

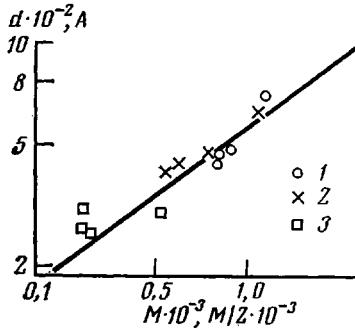


Рис. 2

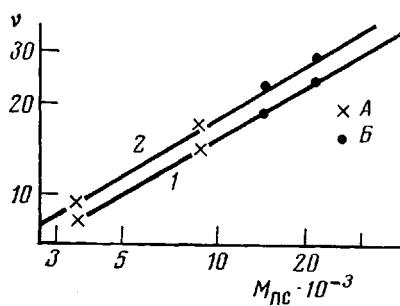


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость периода ламели d от ММ для двублочных сополимеров ПС–ПБ (1) и от $M/2$ для трехблочных сополимеров ПБ–ПС–ПБ (2) и ПС–ПБ–ПС (3) [1, 18]. Тангенс угла наклона прямой линии в соответствии с уравнением (11) равен $2/3$.

Рис. 3. Зависимость числа складок ν кристаллизующегося блока ПОЭ от $M_{\text{ПОЭ}}$ для двублочного сополимера ПОЭ–ПС в отсутствие растворителя (1) и при 40% содержании растворителя в ПС-блоках (2) при $M_{\text{ПОЭ}}=5,5 \cdot 10^3$ (А) и $2,04 \cdot 10^4$ (Б) [1, 19].

в расчете на цепь через ν) и энтропию смешения складок от В-блоков различных макромолекул. Воспользовавшись очевидной связью между числом складок ν и удельной поверхностью σ , получаем из уравнений (5)–(9) при $k_B=0$

$$d_A \approx M_A^{2/3} \bar{v}_A^{1/2} \gamma^{1/4} c_A^{-3/12} \left(\frac{\bar{h}_{AO}^2}{M_A} \right)^{1/4} \quad (12)$$

$$d_B \approx M_B^{2/3} \bar{v}_B^{1/2} \gamma^{1/4} \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{1/2} \left(\frac{\bar{v}_B}{\bar{v}_A} \right)^{1/2} c_A'^{-3/12} \left(\frac{\bar{h}_{AO}^2}{M_A} \right)^{1/4} \quad (13)$$

$$\nu + 1 \sim \sigma \sim M_A^{1/2} c_A^{-7/12} \left(\frac{\bar{h}_{AO}^2}{M_A} \right)^{-1/2} \quad (14)$$

Особенно интересным представляется уравнение (14), согласно которому, число складок цепи кристаллизующегося компонента В не зависит от M_B и определяется M_A , концентрацией c_A и жесткостью \bar{h}_{AO}^2/M_A аморфного компонента. В общем виде этот результат означает, что задание ММ аморфной прослойки определяет число складок кристаллической прослойки.

Согласно экспериментальным данным [1, 19], число складок ν в системах ПОЭ–ПС и ПОЭ–ПБ действительно не зависит от M_B и растет с M_A , $\nu \sim M_A^{0.6}$ (рис. 3). Однако зависимость $\nu(M_A)$ оказывается сильнее, чем предсказываемая уравнением (14) (а при $M_B/M_A > 2$ появляется также зависимость ν от M_B). При фиксированных M_A и M_B значение ν оказывается больше для системы ПОЭ–ПС, чем для ПОЭ–ПБ ($\nu=12$ и $\nu=7$). Это коррелирует с различием значений \bar{h}_0^2/M для ПС и ПБ (см. выше), однако оказывается более сильным, чем по уравнению (14), что, возможно, связано с различием коэффициентов γ в двух системах.

Влияние селективного растворителя на параметры структуры. Для аморфно-кристаллического блок-сополимера кристаллический домен не набухает ($c_B=1$). Зависимость параметров структуры от c_A описывается уравнениями (12)–(14). Видно, что увеличение концентрации растворителя ($1-c_A$) в домене А приводит не только к естественному эффекту — утолщению этого домена, но и к сжатию не затрагиваемого растворителем кристаллического домена В вследствие увеличения числа складок v . Зависимость d_B и v от c_A , как и аналогичная зависимость от M_A , обусловлена «боковым растягиванием» блоков А, сопротивляющихся растяжению в своем домене.

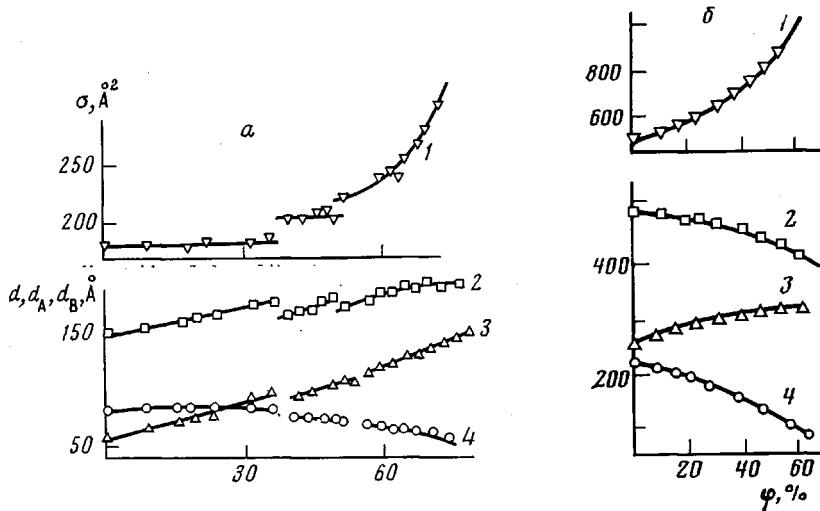


Рис. 4. Зависимость параметров ламеллярной структуры σ (1), d_A (2), d_B (4) для аморфно-кристаллического блок-сополимера ПС – ПОЭ (А – В) (а) и аморфного блок-сополимера ПБ – ПС – ПБ (В – А – В) (б) от объемной доли растворителя ϕ в блоке ПС [1, 19]

Экспериментальные данные для системы ПС–ПОЭ [1, 19] полностью подтверждают зависимость параметров кристаллического блока ПОЭ от набухания аморфного блока: с ростом ($1-c_A$) число складок v растет, а толщина домена d_B убывает, причем из-за целочисленности v изменение параметров происходит скачкообразно (рис. 4, а).

Имеется, однако, некоторое количественное различие, относящееся к разностному эффекту. Из уравнения (12) и (13) получаем для общего периода ламели $d=d_A+d_B$

$$d \sim \left\{ c_A^{-5/12} + \frac{M_B \bar{v}_B}{M_A \bar{v}_A} c_A^{1/12} \right\}, \quad (15)$$

так что при $(M_B \bar{v}_B)/(M_A \bar{v}_A) > 5/7$, должно наблюдаться падение d с добавлением растворителя, а при $(M_B \bar{v}_B)/(M_A \bar{v}_A) < 5/7$, рост d . В эксперименте слабый рост d наблюдается при $M_B/M_A=1.5$ [1, 19].

Влияние концентрации селективного растворителя ($1-c_A$) на структуру нерастворимых блоков В проявляется и в случае блок-сополимеров с двумя аморфными блоками. Полагая в уравнениях (8) и (9) $k_A=k_B=k$, $\bar{v}_A=\bar{v}_B=\bar{v}$ и $c_B=1$, удобно представить уравнение (6) в виде

$$d_A = \alpha \frac{M^{3/2} x_A^{7/3}}{c_A^{5/12} \left(1 + \frac{x_B}{x_A} \beta c_A^{1/4} \right)^{1/3}} \quad (16)$$

$$d_B = \alpha \frac{M_A^{1/2} x_B c_A^{1/2}}{x_A^{1/2} \left(1 + \frac{x_B}{x_A} \beta c_A^{1/2}\right)^{1/2}}, \quad (16)$$

где $\alpha = (\gamma \bar{v}/2k)^{1/2} \cdot (\bar{h}_{A_0}^2/M_A)^{1/2}$ и $\beta = (\bar{h}_{A_0}^2/M_A)/(\bar{h}_{B_0}^2/M_B)$. Видно, что с ростом $(1-c_A)$ толщина d_A набухающего домена должна возрастать, а толщина d_B нерастворимого домена уменьшаться (при соответствующем возрастании c по уравнению (5) при $i=B$). Большое число экспериментальных данных [1] полностью согласуется с этим выводом (рис. 4, б).

Более сложно обстоит дело с полной толщиной ламели $d=d_A+d_B$, представляющей собой сумму величин с противоположными знаками концентрационных зависимостей. Согласно эксперименту, всегда наблюдается

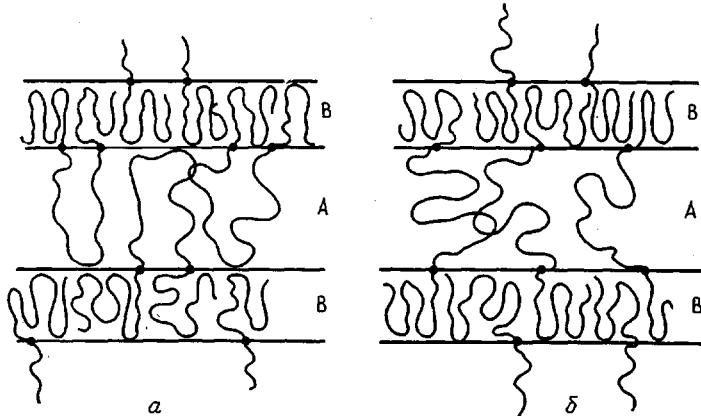


Рис. 5. Схематическое изображение ламелярной структуры трехблочного сополимера B - A - B со сложенными (a) и проходными (б) цепями

убывание d с ростом $(1-c_A)$ (убывание d_B сильнее роста d_A). С другой стороны, по уравнениям (16) концентрационное поведение d должно зависеть от соотношения молекулярных параметров блоков; условием убывания d с ростом $(1-c_A)$ является соотношение $1 - \frac{12}{7} \beta c_A^{1/2} > \frac{5}{7} \frac{x_A}{x_B c_A}$, в ряде случаев не выполняющееся в исследуемых системах.

Полагаем, что одной из возможных причин расхождения является необходимость учета концентрационной зависимости коэффициента γ . Приняв в линейном приближении $\gamma = \gamma_0(1+\kappa c_A)$, легко получить из уравнений (16), что значение $\kappa > 0$ расширяет условия, при которых d убывает с ростом $(1-c_A)$. При этом величина κ оказывает основное влияние на слабую (разностную) концентрационную зависимость d , не значительно влияя на концентрационные зависимости d_A и d_B .

В случае неселективного растворителя, когда $c_A = c_B = c$, уравнения (6) - (9) предсказывают увеличение толщины обоих доменов и ламели в целом с набуханием, $d_A \sim d_B \sim d \sim c^{-1/2}$, что полностью согласуется с экспериментом [1].

Сополимеры строения АВ и ВАВ. До сих пор рассматривали только сополимеры из двух блоков. Можно, однако, ввести в рассмотрение и двухкомпонентные трехблочные сополимеры, для которых принципиально возможны два варианта ламелярной структуры со сложенными и проходными цепями (рис. 5). Проведенный анализ показал, что оба типа структуры приводят к близким закономерностям, так что имеющиеся экспериментальные данные не позволяют различить эти структуры. Ограничимся здесь соотношениями лишь для случая сложенных цепей, когда молекула трехблочного сополимера может трактоваться как две молекулы двублочного сополимера с MM, равной $M/2$ (M_A , M_B и $M = M_A + 2M_B - MM$

блоков и всей молекулы). Это позволяет обобщить на трехблочные сополимеры результаты, полученные выше. В частности, из соотношения (11) имеем

$$d(3; M) \approx d\left(2; \frac{M}{2}\right) \sim \left(\frac{M}{2}\right)^{\gamma_3} \quad (17)$$

Как видно из рис. 2, уравнение (17) согласуется с экспериментом.

Рассмотрим теперь изменение параметров структуры при добавлении к двублочному сополимеру третьего блока: АВ→БАВ. Обозначим $M(2)=M_A+M_B$; $M(3)=M_A+2M_B$; $x_B(2)=M_B/(M_A+M_B)$ и $x_B(3)=2M_B/(M_A+2M_B)=2x_B(2)/[1+x_B(2)]$. Ограничивааясь моделью сложенных цепей, когда молекулы трехблочного полимера ведут себя как двублочные с ММ, равной $M(3)/2$, получаем из уравнений (6)–(9), в которых принято $k_A=k_B$ и $\bar{v}_A=\bar{v}_B$

$$\frac{d_A(3)}{d_A(2)} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{x_B(3)}{x_B(2)} \frac{Q+\Delta Q[1-2x_B(2)]}{Q+\Delta Q[1-2x_B(3)]} \right\}^{\gamma_3} \quad (18)$$

$$\frac{d_B(3)}{d_B(2)} = 2 \frac{d_A(3)}{d_A(2)} \quad (19)$$

$$\frac{d(3)}{d(2)} = \left[\frac{x_B(3)}{x_B(2)} \right]^{\gamma_3} \left\{ \frac{Q+\Delta Q[1-2x_B(2)]}{Q+\Delta Q[1-2x_B(3)]} \right\}^{\gamma_3} \quad (20)$$

Ниже показаны результаты применения уравнений (18)–(20) к экспериментально исследованным системам [1, 20] ПС–ПБ и ПБ–ПС–ПБ (ММ блоков ПС $3,8 \cdot 10^4$, блоков ПБ $2,5 \cdot 10^4$). Экспериментальные значения указанных в левых частях формул (18)–(20) отношений равны соответственно 0,60; 1,25; 0,88. Расчет дает 0,55; 1,10; 0,80 соответственно.

Видно хорошее количественное согласие с наблюдаемым эффектом: при добавлении блока ПБ толщина d_A слоя ПС и полная толщина ламели d уменьшается, а толщина d_B слоя ПБ растет.

Полимеризация растворителя. Экспериментальная техника изготовления образцов для исследования суперструктур блок-сополимеров включает в себя полимеризацию растворителя в целях превращения набухшего геля в твердую фазу.

Рассмотрим зависимость равновесных параметров ламелярных структур от концентрации растворителя со степенью полимеризации P .

Величина P определяет «свободные» размеры набухших в растворителе блоков. Как показано в работах [21, 22], для полуразбавленного раствора, в котором химически идентичные растворенное вещество и растворитель отличаются лишь степенью полимеризации, имеем

$$\overline{h_i^2} \approx \begin{cases} \frac{\overline{h_{i0}}^2 c^{-1/4} P^{-1/4}}{h_{i0}^2} & c < P^{-1} \\ h_{i0}^2 & c > P^{-1} \end{cases} \quad (21)$$

Полимеризованный растворитель обычно удовлетворяет условию $P > c_A^{-1}$, где c_A – концентрация набухающего блока сополимера. Поэтому учет полимерной природы селективного растворителя в рассмотренной выше схеме минимизации свободной энергии сводится лишь к замене $h_A^2(c_A)$ в выражении (3) на h_{A0}^2 . Полученные в результате выражения подобны уравнениям (16), отличаясь от них лишь показателями степени при c_A .

$$d_A = d_B \frac{x_A}{x_B c_A} = \alpha \frac{M^{\gamma_3} x_A^{\gamma_3}}{c_A^{\gamma_3} \left(1 + \frac{x_B}{x_A} \beta c_A^2 \right)^{\gamma_3}} \quad (22)$$

Оценки по уравнениям (16), (22) показывают, что изменение размеров блоков (рост d_A и убытие d_B) с ростом концентрации растворителя $1 - c_A$ должно быть несколько меньше для полимерного растворителя, чем для низкомолекулярного. В целом эффект невелик. Отличие значений d_A при $c_A \approx 0,5$ составляет $\sim 5\%$, что полностью согласуется с экспериментом [1]. Для d_B эксперимент не обнаруживает различия размеров в слу-

чае низкомолекулярного и полимерного растворителя в А-блоке; согласно оценкам следует ожидать $\sim 5\%$ отличия.

Таким образом, теория показывает, что имеются две противоположные тенденции, компромисс между которыми определяет площадь поверхности раздела (в расчете на цепь): поверхностное натяжение и боковое растягивание аморфных блоков, обусловленное их сопротивлением к упругому растяжению при плотной прививке. Величина второго эффекта зависит от ММ блоков, их жесткости, степени набухания. Это приводит к зависимости размеров каждого из доменов от молекулярных характеристик не только своих блоков, но и блоков, входящих в другой (аморфный) домен.

Хорошее согласие между результатами равновесной скейлинговой теории и опубликованными экспериментальными данными может служить свидетельством как справедливости теории, так и равновесного характера наблюдаемых структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галло Б. В кн.: Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Мир, 1982, с. 191.
2. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
3. Meier D. J. J. Polymer Sci. C, 1969, № 26, p. 81.
4. Helfand E. Macromolecules, 1975, v. 8, № 3, p. 552.
5. Helfand E., Wasserman Z. R. Macromolecules, 1978, v. 11, № 7, p. 960.
6. Helfand E., Wasserman Z. R. Macromolecules, 1976, v. 9, № 6, p. 879.
7. Krigbaum W. R., Yazgan S., Tolbert W. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 3, p. 511.
8. Leibler L. Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, p. 1602.
9. Ерухимович И. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1942.
10. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
11. Бирштейн Т. М., Сарiban A. A., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, 1962.
12. De Gennes P. G. In: Solid State Physics. N. Y.: Acad. Press, 1978, p. 4.
13. Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 511.
14. Flory P. I. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953.
15. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964. 391 с.
16. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
17. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.
18. Douy A., Gallot B. Macromol. Chem., 1972, v. 156, p. 84; 1973, v. 165, p. 297.
19. Gervais M., Gallot B. Macromol. Chem., 1973, v. 171, p. 157.
20. Douy A., Gallot B. C. R. Acad. sci. C, 1976, v. 282, № 18, p. 895.
21. De Gennes P. G. Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1069.
22. Joanny J. F., Grant P., Pincus P., Turkevich L. A. J. Appl. Phys., 1981, v. 52, № 10, p. 5943.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.XII.1983

GEOMETRY OF LAMELLAR SUPERSTRUCTURES OF BLOCK COPOLYMERS

Birshtein T. M., Zhulina Ye. B.

Summary

The scaling theory is proposed permitting to relate the geometrical parameters of lamellar superstructure of two- and triblock block copolymers with some initial characteristics of the system. The dependence of the thickness of domains on the number of blocks, MM and rigidity of the chain, degree of intradomain ordering, content of selective or nonselective solvent, its MM has been studied. The interpretation of main experimentally observed regularities of the structure of block copolymers is given.