

УДК 541.64:539.2

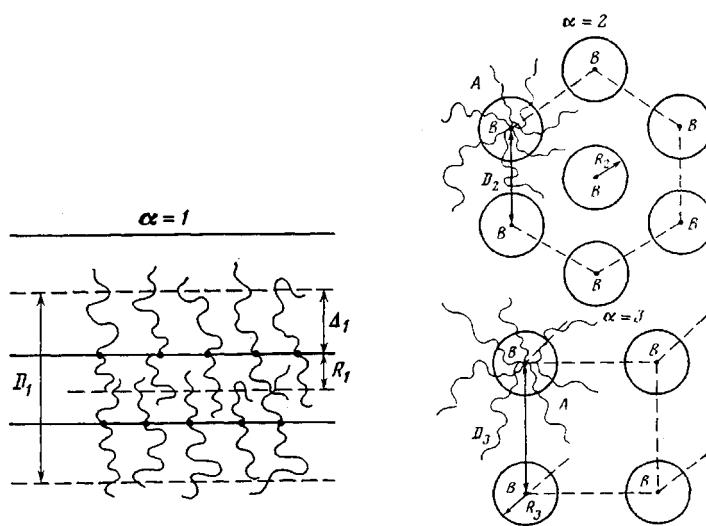
**РАВНОВЕСНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СУПЕРСТРУКТУР
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М.

На основе скейлингового подхода получены аналитические выражения, связывающие геометрические параметры суперструктур разной морфологии (сферы, цилиндры, ламели), образующихся в двублочных аморфных блок-сополимерах, с молекулярными характеристиками. Исследованы концентрационные и молекулярно-массовые зависимости равновесных размеров суперструктур, проведено детальное сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными.

Термодинамическая теория ламелярных суперструктур двух- и трехблочных сополимеров, развитая в работе [1] на основе скейлингового рассмотрения, позволила интерпретировать большое число экспериментальных закономерностей [2, 3]. Цель настоящей работы — обобщение теоретических результатов и сопоставление с экспериментальными данными для суперструктур всевозможных морфологий.

Параметры суперструктур. Рассмотрим суперструктуры, образованные двублочными сополимерами типа $A_{N_A}B_{N_B}$, $N_A, N_B \gg 1$. Пусть А и В — компоненты, принадлежащие классу гибкодепных аморфных полимеров (случай, когда один из блоков кристалличен, рассмотрен в работе [1]). Обозначим индексами $\alpha=1$ плоскую ламелярную структуру, $\alpha=2$ и 3 — цилиндрические и сферические домены на соответствующих пространственных решетках (D_α — период структуры, R_α — полуширина одного из слоев для $\alpha=1$ и радиус цилиндра ($\alpha=2$) или сферы ($\alpha=3$)).



Положим, что степень сегрегации велика, так что в каждом элементе структуры (слой, домен, матрица) содержится только один из компонентов полимера. Пусть для определенности в случаях $\alpha=2$ и 3 домен (цилиндр, сфера) образуют блоки В, а блоки А входят в состав окружающей матрицы. Объемные доли полимеров c_i ($i=A, B$) в соответствующих эле-

ментах структуры определяются общим количеством и термодинамическим качеством введенного растворителя и связаны со структурными параметрами соотношением

$$c_i = M_i \bar{v}_i S_\alpha / \sigma_\alpha V_{\alpha i}, \quad (1)$$

где M_i и \bar{v}_i — ММ и удельный объем i -го компонента, $V_{\alpha i}$ — объем i -го элемента структуры α -типа (в случаях $\alpha=2$ и 3 $V_{\alpha B}$ — объем домена, $V_{\alpha A}$ — объем матрицы в расчете на домен), S_α и σ_α — площади поверхности домена в целом и удельная (в расчете на цепь) соответственно.

Поскольку конфигурация $V_{\alpha A}$ ($\alpha=2, 3$) определяется морфологией и типом пространственной упаковки В-доменов, аппроксимируем $V_{\alpha A}$ (как это принято [4, 5]) цилиндрическим ($\alpha=2$) или шаровым ($\alpha=3$) слоем толщины Δ_α

$$V_{\alpha A} = V_{\alpha B}(R_\alpha + \Delta_\alpha) - V_{\alpha B}(R_\alpha),$$

что дает

$$\Delta_\alpha = R_\alpha [(1+x)^{1/\alpha} - 1], \quad (2)$$

где $x = V_{\alpha A}/V_{\alpha B} = (M_A \bar{v}_A c_B)/(M_B \bar{v}_B c_A)$ — соотношение объемов А и В фаз. Для полного периода суперструктуры имеем

$$D_\alpha = \kappa_\alpha R_\alpha (1+x)^{1/\alpha}, \quad (3)$$

где κ_α — численные коэффициенты, определяемые типом пространственной решетки. Так, для ламеллярной ($\alpha=1$), гексагональной ($\alpha=2$) и объемно-центрированной ($\alpha=3$) решеток $\kappa_1=2$, $\kappa_2=(2\pi/\sqrt{3})^{1/2}$, $\kappa_3=(2\pi/3)^{1/3}$.

Свободная энергия. Следуя формализму работы [1], рассмотрим конформационную свободную энергию цепи сополимера в структуре α -типа

$$\Delta F_\alpha = \Delta F_{\alpha \text{п}} + \Delta F_{\alpha \text{y}} + \Delta F_{\alpha \text{к}} \quad (4)$$

Концентрационная составляющая свободной энергии $\Delta F_{\alpha \text{к}}$ не зависит от размеров А- и В-доменов и может быть исключена из последующего рассмотрения (ср. работу [1]).

Упругая составляющая $\Delta F_{\alpha \text{y}} = \Delta F_{\alpha \text{yA}} + \Delta F_{\alpha \text{yB}}$ включает в себя потери свободной энергии при растяжении блоков обоих компонентов. В принятом скейлинговом приближении

$$\Delta F_{\alpha \text{yA}} = \frac{3}{2} k_{\alpha A}^2 \frac{\Delta_\alpha^2}{\bar{H}_{0\alpha}^2} kT, \quad \Delta F_{\alpha \text{yB}} = \frac{3}{2} k_{\alpha B}^2 \frac{\Delta_\alpha^2}{\bar{H}_{0\beta}^2} kT, \quad (5)$$

где T — температура, \bar{H}_{0i}^2 — среднеквадратичное расстояние между концами i -го блока, помещенного в раствор таких же блоков концентрации c_i [6]

$$\bar{H}_{0i}^2 = l_i^2 N_i c_i^{-1} = l_i^2 \frac{M_i}{m_i} c_i^{-1}, \quad (6)$$

где m_i и l_i — масса и эффективная (Куновская) длина мономера i -го типа, $k_{\alpha i} \approx 1$ — коэффициенты, учитывающие взаимное расположение встречных блоков i -го типа внутри соответствующих доменов. Более точные оценки $k_{\alpha i}$ [7] выходят за рамки используемого подхода.

Наконец, третий член в соотношении (4) $\Delta F_{\alpha \text{п}}$ — поверхностный вклад в ΔF_α , возникающий за счет контактов между А- и В-мономерами на границе доменов

$$\Delta F_{\alpha \text{п}} = \gamma \sigma_\alpha = \gamma \frac{\alpha}{R_\alpha} \cdot \frac{M_B \bar{v}_B}{c_B}, \quad (7)$$

где γ — коэффициент поверхностного натяжения на границе домена. В приближении предельно узкого переходного слоя γ определяется химической структурой А- и В-блоков, не зависит от молекулярной массы и состава сополимера, но может зависеть от концентрации растворителя в системе $\gamma=\gamma(c_A, c_B)$.

Равновесные размеры. Минимизацией ΔF_α по единственному независимому параметру R_α при заданных N_i и c_i ($i=A, B$) получаем равновес-

ные значения параметров суперструктур

$$R_\alpha = q \frac{\alpha^{\beta_2} M_B^{\gamma_2}}{c_B^{\beta_1/\alpha}} Q_\alpha^{-\gamma_3}, \quad (8)$$

где

$$Q_\alpha = \left\{ k_{\alpha A}^2 + k_{\alpha B}^2 \frac{g}{x} \left(\frac{c_B}{c_A} \right)^{\gamma_4} [(1+x)^{1/\alpha} - 1]^2 \right\}$$

$$q = \left(\frac{\gamma}{3kT} \frac{\bar{v}_B l_B^2}{m_B} \right)^{\beta_2}, \quad g = \frac{l_B^2 \bar{v}_A m_A}{l_A^2 \bar{v}_B m_B}$$

Подстановка соотношения (8) в выражения (7) и (4) дает для средней удельной поверхности (в расчете на цепь)

$$\sigma_\alpha = \frac{\bar{v}_B}{q} \alpha^{\beta_2} \frac{M_B^{\gamma_2}}{c_B^{\beta_1/\alpha}} Q_\alpha^{-\gamma_3} \quad (9)$$

и конформационной свободной энергии цепи сополимера в структуре α -типа

$$\Delta F_\alpha = G \frac{M^{\gamma_2} \alpha^{\beta_2}}{(1+M_A/M_B) c_B^{\beta_1/\alpha}} Q_\alpha^{-\gamma_3},$$

где

$$G = 3 \left(\frac{\gamma^2 \bar{v}_B^2 m_B}{l_B^2 k^2 T^2} \right)^{\beta_2}, \quad M = M_A + M_B$$

Концентрационные зависимости размеров. Соотношения (2), (8) и (9) определяют зависимости D_α , R_α и σ_α от объемных долей растворителя в i -ом элементе суперструктуры α -типа. Отметим, что геометрические параметры зависят от c_i непосредственно, как это следует из уравнений (2), (8) и (9), а также могут зависеть от c_i через коэффициент поверхностного натяжения $\gamma = \gamma(c_A, c_B)$. Начнем с предположения $\gamma = \text{const}(c_A, c_B)$.

В случае неселективного растворителя $c_A = c_B = c$ уравнения (2), (8) и (9) при $\gamma = \text{const}$ дают рост всех геометрических параметров при набухании (уменьшении c) системы любой морфологии

$$D_\alpha \sim R_\alpha \sim c^{-\beta_1/\alpha} \gamma^{\beta_2}, \quad \sigma_\alpha \sim c^{-\beta_1/\alpha} \gamma^{-\beta_3}. \quad (10)$$

Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными при не слишком сильном набухании суперструктур $c > 0,6$ [2].

Однако при увеличении степени набухания ($0,2 < c < 0,6$) в работе [8] наблюдался обратный эффект — убывание D_α и R_α с ростом набухания. Авторы объясняют этот эффект уменьшением поверхностного натяжения γ и увеличением толщины переходного слоя. Как видно из уравнения (10), убывание D_α и R_α с уменьшением c может иметь место при $\gamma \sim c^\beta$, где $\beta > \beta_1/\alpha$. Изменение знака эффекта при изменении степени набухания может наблюдаться при $\gamma = \gamma_0 (1 + ac^{-\beta})^{-1}$, где γ_0 и a — численные коэффициенты.

Пусть теперь растворитель предельно селективен и полностью сосредоточен либо в матрице А (случай 1, $c_A = c$, $c_B = 1$), либо в доменах В (случай 2, $c_A = 1$, $c_B = c$). По уравнениям (2), (8) и (9) при $\gamma = \text{const}$ набухание системы в обоих случаях должно приводить к росту размера набухающего блока и полного периода структуры D_α , а также росту удельной площади σ_α и к соответствующему уменьшению размеров нерастворимого компонента. Подчеркнем, что рост σ_α связан с увеличением растягивания цепей в набухающем компоненте по мере его набухания, а это автоматически приводит к уменьшению толщины нерастворимого компонента, хотя он непосредственно не затрагивается набуханием.

Как следует из большого числа экспериментальных данных (в частности из данных, представленных в обзоре Галло [2], типичные результаты показаны на рис. 1), при набухании в селективном растворителе размер набухающего блока действительно всегда растет с ростом набу-

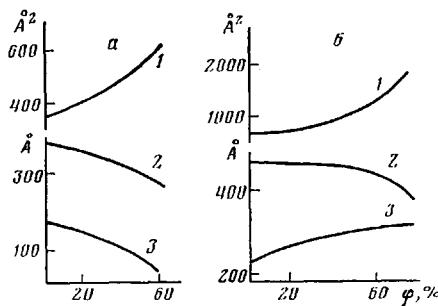


Рис. 1

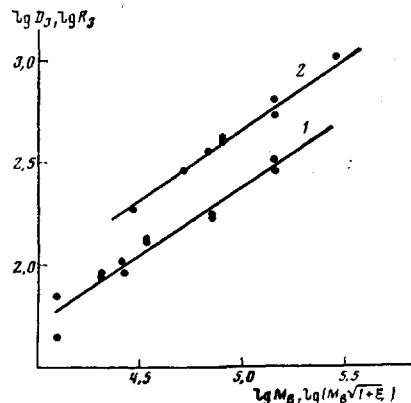


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальная зависимость геометрических параметров суперструктур σ_2 (1), D_2 (2) и $2R_2$ (3) от содержания растворителя φ в матрице (а) и цилиндрическом домене (б) для трехблочного сополимера ПБ – ПС – ПБ [2]

Рис. 2. Зависимости радиуса сферического домена R_3 (1) и периода суперструктуры D_3 (2) для двублочного сополимера ПС(А) – ПИ(В) [15, 17] от M_B и $M_B^{1/2+\xi}$ соответственно. Тангенс угла наклона прямых $v = \frac{2}{3}$ в соответствии с теорией (уравнение (12) и (13))

хания, увеличивается также удельная площадь σ_α и убывает размер нерастворимого блока. Этот результат справедлив для систем различной морфологии $\alpha=1, 2, 3$ и не зависит от положения набухающего компонента (случаи 1 и 2).

Однако в отличие от предсказаний теории при $\gamma=\text{const}$, в экспериментах обычно наблюдается не увеличение, а убывание общего периода структуры D_α по мере набухания в селективном растворителе [8]. Как отмечалось в работе [1], одной из возможных причин расхождения является зависимость γ от c . Учет такой зависимости [1] позволяет получить падение D_α с набуханием (убыванием c) по крайней мере вблизи $c \approx 1$, что отвечает условиям эксперимента.

Перестройки в суперструктурах по мере разбавления системы особенно наглядны для цилиндрической ($\alpha=2$) и сферической ($\alpha=3$) морфологий, где в первом случае меняется число цепей P_2 на единицу длины цилиндра ($P_2 = 2\pi R_2/\sigma_2$), а во втором случае – полное число цепей $P_3 = 4\pi R_3^2/\sigma_3$ в домене, а, следовательно, и общее число доменов. Так, имеем

$$\begin{aligned} P_2 &= \gamma^{\frac{1}{2}} M_B^{\frac{1}{2}} c_B^{\frac{1}{2}} Q_2^{-\frac{1}{2}} \\ P_3 &= \gamma M_B c_B^{-\frac{1}{2}} Q_3^{-1} \end{aligned} \quad (11)$$

Как видно из выражения (11), при набухании матрицы ($c_B=1$, $c_A=c$) P_2 падает, что согласуется с экспериментом [2, 10]. Уменьшение P_2 наблюдается [2] также и при набухании домена ($c_A=1$, $c_B=c$), что может быть получено из уравнений (11) с учетом концентрационной зависимости γ .

Молекулярно-массовые зависимости. Уравнения (11) дают также молекулярно-массовые зависимости числа цепей P . Отметим, что молекулярно-массовая зависимость P_3 (формула (11)) полностью согласуется с недавним теоретическим результатом [11], где методом самосогласованного поля рассматривались размеры сферических мицелл в селективном растворителе.

Для геометрических параметров имеем из уравнений (2), (8) и (9) при фиксированном составе $\xi = (M_A \bar{v}_A) / (M_B \bar{v}_B)$

$$\sigma_\alpha \sim M_B^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$D_\alpha \sim M^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$R_\alpha \sim M^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

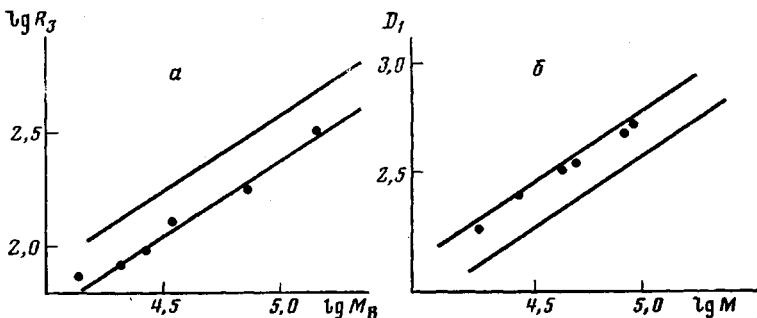


Рис. 3. Зависимости радиуса сферического домена R_3 [17] (а) и периода ламелярной структуры D_1 [13] (б) для двублочного сополимера ПС(А) – ПИ(В) от M_B и $M=M_A+M_B$ соответственно. Прямые линии соответствуют значениям R_3 и D_1 , следующим из формулы (8) при $k_{\alpha i}=1$ и $k_{\alpha i}=2$ ($\alpha=1,3$) и значениях параметров [18] $\gamma=3,1 \cdot 10^{-3}$ н/м, $T=360$ К, $l_B=6,3$ Å, $l_A=6,8$ Å, $v_i=(\rho_i m_i N_0)^{-1}$, $\rho_A=1,36 \cdot 10^4$ моль/м³, $\rho_B=1,01 \cdot 10^4$ моль/м³, $N_0 \approx 6,3 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Эти соотношения не зависят от морфологии суперструктурь.

Как показано в работе [1] для случая ламелярных суперструктур ($\alpha=1$), соотношения (12) – (14) должны приближенно выполняться также и при переменном ξ , что связано со сравнительно небольшими изменениями состава $\Delta\xi$ в области стабильности ламелярной структуры и с близостью значений \bar{v}_A и \bar{v}_B [1]. Этот вывод может быть распространен также на структуры иной морфологии.

Полученные асимптотические законы (уравнения (12) – (14)) близки к результатам работы Гельфандса [12], согласно которой для ламелярных структур при $M \rightarrow \infty$ $D \sim M^\nu$, где $\nu = 9/14 \approx 0,64$.

Многочисленные экспериментальные данные для ламелярных структур показывают, что молекулярно-массовые зависимости параметров структур близки к уравнениям (12) – (14). Это было показано в работе [1] для экспериментальных результатов, в основном цитированных в обзоре [2]. Здесь приведем дополнительные данные работ [13, 14], в которых для ламелярных суперструктур сополимеров стирол – изопрен (ПС – ПИ) и стирол – бутадиен (ПС – ПБ) специально исследовались показатели степени в зависимостях $D \sim M^\nu$ и $\sigma \sim M^\mu$. Для узкодисперсных фракций блок-сополимеров в интервале $2 \cdot 10^4 < M < 2 \cdot 10^5$ получили $\nu = 2/3$, $\mu = 1/3$ [13]. (В случае полидисперсных образцов [14] эти зависимости также выполнялись при замене M на среднечисленную молекулярную массу \bar{M}_n .)

Для суперструктур иных морфологий результаты экспериментов менее определены. Так, суммированные в работе [15] экспериментальные данные разных авторов для сферических доменов обладают значительным разбросом, затрудняющим единую степенную интерпретацию. В недавней работе [16], где малоугловым нейтронным рассеянием исследовались двублочные и трехблочные сополимеры, образующие сферы и цилиндры, разброс экспериментальных точек также не позволяет надежно оценить показатели в теоретических зависимостях (12) – (14).

Тем не менее проведенный анализ экспериментальных данных работ [15, 17], где методами электронной микроскопии и малоугловым рентгеновским рассеянием исследовались сферические домены, образованные наиболее высокомолекулярными двублочными сополимерами ПС – ПИ ($7 \cdot 10^4 < M < 7 \cdot 10^5$, $3 < \xi < 6$), показал, что (как видно из рис. 2) закон $R_3 \sim M_B^{2/3}$ (M_B – масса изопренового блока, образующего сферу) хорошо выполняется. Тангенс угла наклона прямых линий на рис. 2 равен $\nu = 2/3$. Вариация ξ , как показывает анализ формулы (8), несущественна. Хорошее согласие наблюдается и для D_3 , где по оси абсцисс в соответствии с формулой (3) отложена величина $\lg(M_B/1+\xi)$.

Численные оценки параметров. Принятое в работе скейлинговое приближение обычно используется для определения лишь показателей в сте-

пенных зависимостях размеров суперструктуры, как это делалось выше. Можно попытаться провести более детальное сопоставление теории и эксперимента. Именно с этой целью сохранялись все численные коэффициенты в исходных уравнениях (5)–(7) и были введены коэффициенты K_{ai} , учитывающие возможное расположение цепей внутри i -го элемента структуры.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные для ламелей [13] и сфер [15] сополимера ПС – ПИ, в также значения размеров, следующие из формул (2) и (8) (численные значения параметров в формуле (8) взяты из работы [18]). Как видно из рис. 3, экспериментальные точки укладываются в область значений $1 < k_{ai} < 2$.

Отметим в заключение, что согласие теории и эксперимента как по характеру молекулярно-массовой зависимости параметров, так и по численным значениям параметров суперструктуры, свидетельствует в пользу и справедливости теории, и равновесного характера эксперимента (последнее – в отличие от заключения в работе [15]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 8, с. 1613.
2. Галло Б. В кн.: Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Мир, 1982, с. 191.
3. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
4. Inoue T., Soen T., Hashimoto T., Kawai H. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 8, p. 1283.
5. Helfand E., Wasserman Z. R. Macromolecules, 1978, v. 11, № 5, p. 960.
6. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 87.
7. Meier D. J. J. Polymer Sci. C, 1969, № 26, p. 81.
8. Shibayama M., Hashimoto T., Hasegawa H., Kawai H. Macromolecules, 1983, v. 16, № 9, p. 1427.
9. Krigbaum W. R., Yazgan S., Tolbert W. R. J. Polymer Sci. A-2, 1973, v. 11, № 3, p. 511.
10. Волкова Л. А., Андреева Н. А., Подольский А. Ф., Биценко М. И., Эскин В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1180.
11. Noolandi J., Hong K. M. Macromolecules, 1983, v. 16, № 9, p. 1443.
12. Helfand E., Wasserman Z. R. Macromolecules, 1976, v. 9, № 5, p. 879.
13. Hashimoto T., Shibayama M., Kawai H. Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1237.
14. Hashimoto T. Macromolecules, 1982, v. 15, № 6, p. 1548.
15. Hashimoto T., Fujimura M., Kawai H. Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, p. 1660.
16. Richards R. W., Thomason J. L. Macromolecules, 1983, v. 16, № 6, p. 982.
17. Todo A., Kiuno H., Miyoshi K., Hashimoto T., Kawai H. Polymer Engng Sci., 1977, v. 17, № 8, p. 587.
18. Helfand E., Wasserman Z. R. Polymer Engng Sci., 1977, v. 17, № 8, p. 582.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20.V.1985

EQUILIBRIUM PARAMETERS OF SUPERSTRUCTURES OF BLOCK COPOLYMERS

Zhulina Ye. B., Birshtein T. M.

Summary

Basing on the scaling approach the analytic expressions have been derived relating the geometrical parameters of superstructures of various morphology (spheres, cylinders, lamellas) being formed in two-block amorphous block copolymers with molecular characteristics. The concentrational and molecular-mass dependences of equilibrium dimensions of superstructures were studied, the theoretical results were compared with experimental data in details.