

13. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971, с. 212.
 14. Rätzsch M. T., Kehlen H., Bergmann J. Z. phys. Chem., 1983, B. 264, N. 2, S. 318
 15. Kehlen H., Rätzsch M. T. Z. phys. Chem., 1983, B. 264, N. 6, S. 1153.
 16. Kehlen H., Rätzsch M. T., Bergmann J. Z. phys. Chem., 1984, B. 265, N. 1, S. 194.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
6.I.1986

УДК 541.64:532.77

СКЕЙЛИНГОВАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ МИЦЕЛЛ ИЗ ДВУБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М.

Характерной особенностью растворов блок-сополимеров является, как известно [1, 2], образование надмолекулярных структур с сегрегированными компонентами — отдельных мицелл в слабоконцентрированных растворах и ЖК-структур разной морфологии при высокой концентрации блок-сополимеров.

Равновесная теория, описывающая структурообразование в блок-сополимерных системах, развита в основном для высококонцентрированных систем (расплавов) [3–8], где хорошо работают методы самосогласованного поля, требующие, однако, трудоемких расчетов. Учет растворителя в рамках теории среднего поля проводили в работе [9] для высококонцентрированных систем и в работе [10] для сравнительно разбавленных растворов блок-сополимеров. Развитие скейлинговой теории растворов полимеров [11] позволило адекватно рассмотреть различные надмолекулярные структуры в разбавленных растворах блок-сополимеров и получить степенные зависимости характеристик изолированных мицелл от молекулярных параметров [12–15]. Скейлинговый подход оказался также весьма продуктивным для построения теории суперструктур разной морфологии в условиях высокой концентрации сополимера [16, 17].

В настоящей работе продолжим скейлинговый анализ надмолекулярных структур и рассмотрим мицеллярные растворы двублочных сополимеров в широком интервале концентраций. Не претендуя на полноту теории (в используемом здесь скейлинговом описании вычисляются лишь показатели в степенных зависимостях, численные коэффициенты опускаются), тем не менее проанализируем общую картину поведения растворов блок-сополимеров в условиях мицеллообразования и сопоставим ее с экспериментом.

Модель и метод. Модель изолированных мицелл, образованных двублочными сополимерами $A_{N_A}B_{N_B}$ в селективном низкомолекулярном растворителе описана в работе [15]. Принимается, что блоки гибкоцепные, растворитель термодинамически хороший для A-блоков и осадитель для B-блоков, в качестве монозвена выбран элемент цепи с длиной, равной ее толщине a . Здесь ограничимся рассмотрением сополимеров с заметно различающимися длинами блоков ($x=N_A/N_B \gg 1$), образующих в растворе мицеллы сферической формы.

Вид конформационной свободной энергии изолированной сферической мицеллы при произвольном x обсуждался в работе [15]. Обобщим рассмотрение результатов работы [15] на случай взаимодействующих в растворе мицелл. Как и в случае изолированных мицелл, конформационная свободная энергия цепи представляется в виде

$$\Delta F = \Delta F_a + \Delta F_A + \Delta F_B,$$

где $\Delta F_{\text{п}}$ — поверхностная энергия, учитывающая невыгодность гетероконтактов на границе ядра В и опушки А, а ΔF_A и ΔF_B — свободные энергии блоков А и В в мицелле.

Ясно, что функциональный вид $\Delta F_{\text{п}}$ и ΔF_B не зависит от межмицеллярных взаимодействий

$$\Delta F_{\text{п}} = \varphi \sigma \simeq \varphi \frac{N_B}{R} \quad (1)$$

$$\Delta F_B \simeq \frac{R^2}{N_B}, \quad (2)$$

где φ — коэффициент поверхностного натяжения; R — радиус ядра; $\sigma \simeq \frac{R^2 N_B}{R^3} \simeq \frac{N_B}{R}$ — площадь поверхности ядра в расчете на цепь, а уравнение (2) учитывает растяжение блоков В в ядре. Здесь и ниже все энергетические величины выражены в единицах kT , отсчет ΔF ведется от состояния разделенных блоков, когда блок А находится в разбавленном растворе, а блок В — в расплаве себе подобных. В приближении узкого переходного слоя φ не зависит от N ($N \gg 1$) и определяется деталями гомо- и гетеровзаимодействий и объемной долей растворителя $(1 - c_A)$ в опушке (c_A — объемная доля А-звеньев в опушке). Будем в дальнейшем полагать $\varphi = \varphi(c_A)$ параметром системы.

Конформационная свободная энергия растворимых блоков ΔF_A включает в себя как внутри-, так и межмицеллярную составляющие

$$\Delta F_A = \Delta F_A^{\text{в}} + \Delta F_A^{\text{м}},$$

которые в свою очередь состоят из упругого и концентрационного вкладов

$$\Delta F_A^{\text{в}} = \Delta F_{A\text{упр}}^{\text{в}} + \Delta F_{A\text{конц}}^{\text{в}}$$

$$\Delta F_A^{\text{м}} = \Delta F_{A\text{упр}}^{\text{м}} + \Delta F_{A\text{конц}}^{\text{м}}$$

Разбавленный раствор мицелл. Начнем с краткого повторения результатов работы [15], которые потребуются в дальнейшем. В случае разбавленного раствора невзаимодействующих мицелл ($\Delta F_A^{\text{м}} = 0$) свободная энергия А блока в опушке, т. е. в сферическом слое из P цепей длины N_A , привитых к сфере радиуса R , имеет вид [13, 15]

$$\Delta F_A = \Delta F_A^{\text{в}} \simeq P^{1/3} \ln \frac{D}{R}, \quad (3)$$

где $P \simeq R^3/N_B$ — количество цепей в мицелле, а ее общий размер

$$D \simeq P^{1/3} N_A^{2/3} \\ (D \gg R)$$

Концентрация звеньев $c_A(r)$ убывает к периферии опушки по закону [14]

$$c_A(r) \simeq P^{2/3} r^{-4/3}, \quad r \geq R,$$

где r отсчитывается от центра мицеллы. Обозначим концентрации А-звеньев на периферии опушки и вблизи границы ядра через c_A^* и c_A^{**} ,

$$c_A^* \simeq c_A(D) \simeq P^{2/3} N_A^{-4/3}$$

$$c_A^{**} \simeq c_A(R) \simeq P^{2/3} R^{-4/3} \simeq \sigma^{-4/3}$$

Минимизация ΔF с учетом соотношений (1), (2) и (3) и использованием при $x \gg 1$ очевидного неравенства $\Delta F_A \gg \Delta F_B$ дает равновесные характеристики изолированных мицелл, суммированные в табл. 1. Не останавливаясь на их обсуждении, отметим, что P и R оказываются степен-

Таблица 1

Зависимости характеристик мицелл в разных областях концентраций *

Характеристика	Область концентраций		
	$c_A < c_A^*$	$c_A^* < c_A < c_A^{**}$	$c_A > c_A^{**}$
P	$(\varphi/K)^{6/5} N_B^{1/5}$		$\varphi N_B c_A^{3/4}$
R	$(\varphi/K)^{2/5} N_B^{3/5}$		$\varphi^{1/3} N_B^{2/3} c_A^{1/4}$
D	$(\varphi/K)^{6/25} N_A^{3/5} N_B^{1/25}$	$(\varphi/K)^{2/5} N_A^{1/5} N_B^{4/15} c_A^{-1/3}$	$\varphi^{1/3} N_A^{1/3} N_B^{1/3} c_A^{-1/12}$

* $K = \ln [c_A^{**}/\max(c_A, c_A^*)]$.

ными функциями лишь N_B и слабыми логарифмическими функциями N_A (через параметр K). Полученная здесь зависимость $P \sim N_B^{4/5}$ отличается от недавнего результата работы [10], где было получено $P \sim N_B$. Причина расхождения лежит в неадекватной оценке свободной энергии опушки авторами работы [10], использовавшими модель мицеллы с равномерным распределением плотности в опушке и последующим среднеполевым приближением для ΔF_A . При этом оказываются неучтеными корреляционные эффекты, существенные в слабоконцентрированных полимерных растворах в условиях хорошего растворителя [11].

Взаимодействие мицелл ($c_A^* < c_A < c_A^{**}$). С увеличением концентрации раствора $c_A > c_A^*$ отдельные мицеллы начинают перекрываться своими растворимыми опушками. Будем полагать (см. также работы [18, 19]), что при этом опушка мицеллы разбивается на два слоя — невозмущенный внутренний, сохраняющий структуру опушки изолированной мицеллы, и возмущенный внешний — полуразбавленный раствор концентрации c_A , образованный периферийными участками цепей от разных мицелл, сохраняющими остаточную вытяжку (подробнее в работе [19]). Профиль концентрации при этом приобретает вид

$$c_A(r) \simeq \begin{cases} P^{2/5} r^{-4/5} & R \leqslant r \leqslant \rho \\ c_A & r > \rho, \end{cases} \quad (4)$$

где ρ — размер внутреннего слоя, определяемый из стыковки соотношений (4)

$$\rho \simeq P^{1/2} c_A^{-3/4},$$

количество P цепей в мицелле может зависеть от c_A .

Внутримицеллярная составляющая ΔF_A^B в соответствии с уравнениями (3) и (4)

$$\Delta F_A^B \simeq P^{1/2} \ln \frac{\rho}{R} \simeq P^{1/2} \ln \left(\frac{c_A^{**}}{c_A} \right) \quad (5)$$

Для оценки внешней составляющей $\Delta F_{A \text{ упр}}^M$ рассмотрим внешний слой как расплав цепей из блоков размера $\xi \simeq c_A^{-3/4}$, прикрепленных одним концом к сферическому ядру размера ρ . Как показано в работе [19], даже при плотной укладке своих блоков радиальный размер $(D - \rho)$ внешнего слоя мицеллы оказывается больше, чем размер $\bar{R}^2(c_A)$ цепи в растворе концентрации c_A . Простейшая оценка $\Delta F_{A \text{ упр}}^M \simeq (D - \rho)^2 / \bar{R}^2(c_A)$, проведенная в работе [19], дает $\Delta F_A^M \simeq P^{1/2} \left(\frac{c_A^{**}}{c_A} \right)^{6/12}$. С учетом неравномерности растяжения цепей из блоков в сферическом слое получаем, обобщив

подход работы [8], большее значение

$$\Delta F_A^M \text{ упр} \simeq \frac{P\xi}{\rho} \simeq P_{1/2} \quad (6)$$

Концентрационная составляющая $\Delta F_{A \text{ конц}}^M \simeq N_A c_A^{5/4}$ не зависит от параметров мицеллы и поэтому в последующей минимизации ΔF не участвует.

Как видно из соотношений (5) и (6), свободная энергия А-блока ΔF_A определяется в основном невозмущенной внутренней частью опушки, так что свободная энергия всей мицеллы в режиме $c_A^* < c_A < c_A^{**}$ соответствует свободной энергии изолированной мицеллы с уменьшенным значением N_A . В предыдущем разделе было показано, что равновесные параметры изолированной мицеллы (кроме ее общего размера D) обладают лишь слабой логарифмической зависимостью от N_A . Аналогичным образом получаем, что эти равновесные параметры (количество цепей P , радиус ядра R) сохраняют в режиме $c_A^* < c_A < c_A^{**}$ невозмущенные значения с точностью до логарифмической концентрационной зависимости, включенной в коэффициент K (табл. 1).

Что касается общего размера D , то с началом перекрывания мицелл $c_A > c_A^*$ зависимость D от c_A носит «квазиглобулярный» характер [19]

$$D \simeq P^{1/3} N_A^{1/3} c_A^{-1/3},$$

сохраняющийся также в области $c_A > c_A^{**}$, где, однако, $P = P(c_A)$.

Концентрированный раствор мицелл ($c_A > c_A^{}$).** С ростом концентрации $c_A > c_A^{**}$ внутренний слой исчезает ($\Delta F_A = 0$), и все пространство между ядрами мицелл оказывается заполненным однородным по концентрации раствором А-блоков (расплавом цепей из блоков). В этом режиме

$$\Delta F_A^M \text{ упр} \simeq \frac{P\xi}{R} \simeq \frac{R^2}{N_B} c_A^{-1/4} \quad (7)$$

Минимизация ΔF с учетом соотношений (1) и (7) дает параметры мицелл, суммированные в табл. 1. Как видно из табл. 1, наиболее существенным отличием области $c_A > c_A^{**}$ является изменение зависимости всех параметров мицелл от ММ. Так, при фиксированном составе $x = \text{const}$ размеры мицеллы $R \sim D \sim N^{1/3}$, что характерно для суперструктур любых морфологий при высокой концентрации сополимера [17].

Экспериментальному исследованию растворов блок-сополимеров в селективных растворителях посвящена обширная литература. При этом основное внимание уделялось высококоонцентрированным системам с развитым дальним порядком [2, 20–22]. Исследование слабоконцентрированных растворов носило менее систематический характер [23–26], что затрудняло количественное сопоставление теории и эксперимента. Лишь в недавней работе [27] было проведено детальное исследование ЖК-структур из сферических доменов в широком интервале концентраций и температур.

Исследовали двублочные сополимеры ПС–ПБ ($M_{\text{ПС}} = 1,56 \cdot 10^4$, $M_{\text{ПВ}} = 3,64 \cdot 10^4$) в *n*-тетрадекане (хорошем растворителе для ПБ и осадителе для ПС) в интервале объемных концентраций сополимера $0,07 \leq c \leq 0,55$. Как показывают результаты [27], вся исследованная область $0,07 \leq c \leq 0,55$ разбивается на две: $0,07 \leq c \leq 0,17$ (I) и $0,17 \leq c \leq 0,55$ (II), в каждой из которых параметры структуры описываются степенными законами со своими показателями, $D_0 \sim D \sim c^\alpha T^\beta$, $R \sim c^\beta$ (D_0 – период суперструктуры). Экспериментальные оценки показателей в этих областях представлены в табл. 2 (значение $\beta = 0,19$ получено нами по данным работы [27]).

Как видно из сопоставления результатов табл. 1 и 2, поведение системы в областях I и II довольно хорошо описывается зависимостями, полу-

Таблица 2

Сопоставление теоретических и экспериментальных (по работе [27]) значений показателей в зависимостях $D \sim c^{\alpha} T^{\gamma}$, $R \sim c^{\beta}$

α	β	γ	α	β	γ
область I			область II		
-0,33 -0,33	0 0	-0,33 -0,40	-0,14 -0,03	0,19 0,25	-0,33 -0,33

Примечание. В числителе экспериментальные, в знаменателе — теоретические значения.

ченными в настоящей работе для $c_A < c_A^{**}$ и $c_A > c_A^{**}$. Так, в области I в полном согласии с теорией для $c_A < c_A^{**}$ отсутствует степенная зависимость R от c_A и $D \sim D_0 \sim c_A^{-1/3}$. Несколько худшее согласие наблюдается для областей $c_A > c_A^{**}$ и II (табл. 2), причиной чего может служить неучтенная нами явно зависимость $\Phi = \Phi(c_A)$, существенная в этой области концентраций.

Оценим переходные концентрации $c_A^{*} \approx P^{2/3}/N_A^{1/3}$ и $c_A^{**} \approx \sigma^{-3/2}$. Исходя из экспериментальных значений $\sigma^{1/2} \approx 27 \text{ \AA}$, $P \approx 170$ (область I) [27], характерного поперечного размера гибкоцепных полимеров $a \approx 5-8 \text{ \AA}$, принятого за единицу длины, и переходя к объемной концентрации сополимера в растворе $c = c_A \left(1 + \frac{M_{\text{ПС}}}{M_{\text{ПВ}}} \frac{\rho_{\text{ПВ}}}{\rho_{\text{ПС}}}\right)$ ($\rho_{\text{ПВ}}$ и $\rho_{\text{ПС}}$ — плотности блоков), получаем $c^* \approx 0,04-0,09$ и $c^{**} \approx 0,15-0,27$, что также согласуется с экспериментом [27] ($c^{**} \approx 0,17$) и подтверждает нашу интерпретацию экспериментальных данных.

Экспериментальные значения температурного показателя γ также не плохо согласуются с результатами теории. Напомним, что величина Φ в табл. 1 представляет собой отношение коэффициента поверхностного натяжения и тепловой энергии kT .

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают построенную на основе скейлингового рассмотрения общую картину поведения раствора мицелл двублочных полимеров. Согласно полученным данным, при росте концентрации происходит переход от режима разбавленного раствора мицелл к режиму взаимодействующих мицелл с поджатыми опушками и практически постоянным числом цепей. При дальнейшем росте концентрации возникает новый режим, в котором количество цепей в мицелле растет с концентрацией.

ЛИТЕРАТУРА

- Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
- Галло Б. В кн.: Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Мир, 1982, с. 191.
- Meier D. J. J. Polymer Sci. C, 1969, № 26, p. 81.
- Helfand E., Wasserman Z. R. Macromolecules, 1978, v. 11, № 5, p. 960.
- Leibler L. Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, p. 1602.
- Ерухимович И. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1950.
- Leibler L., Orland H., Wheeler J. C. J. Chem. Phys., 1983, v. 79, № 7, p. 3557.
- Семенов А. Н. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1985, т. 88, № 1, с. 1242.
- Krigbaum W. R., Yazgan S., Tolbert W. R. J. Polymer Sci. A-2, 1973, v. 11, № 3, p. 511.
- Noolandy J., Hong K. M. Macromolecules, 1983, v. 16, № 9, p. 1443.
- Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
- De Gennes P. G. Solid State Physics. N. Y.: Acad. Press, 1978, p. 1.
- Жулина Е. Б. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 834.
- Жулина Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 794.
- Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 511.
- Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 8, с. 1613.
- Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 11.
- Daoud M., Cotton J. P. J. Phys., 1983, v. 43, № 3, p. 531.

19. Birshtein T. M., Zhulina E. B., Borisov O. N. Polymer, 1984, v. 25, № 10, p. 1453.
20. Hashimoto T., Fujimura M., Kawai H. Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, p. 1660.
21. Волкова Л. А., Григорьев А. И., Андреева Н. А., Подольский А. Ф., Орлова Н. Г., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1393.
22. Волкова Л. А., Андреева Н. А., Подольский А. Ф., Биценко М. И., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1180.
23. Price C., McAdam J. G., Lally T. P., Woods D. Polymer, 1974, v. 15, № 3, p. 228.
24. Kotaka T., Tanaka T., Hattori M., Inagaki H. Macromolecules, 1978, v. 11, № 1, p. 138.
25. Plesil J., Baldrian J. Macromolec. Chem., 1975, v. 176, № 4, p. 1009.
26. Stacy C. J., Kraus G. Polymer Engng Sci., 1977, v. 17, № 8, p. 627.
27. Shibayama M., Hashimoto T., Kawai H. Macromolecules, 1983, v. 16, № 4, p. 16.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13.I.1986

УДК 541(14+515+64)

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ВЫХОД РАДИКАЛОВ ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ ФОТОПРЕВРАЩЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

Иванов В. Б., Овчинников В. Н., Селихов В. В.

Известно, что фотопревращение сенсибилизаторов в полимерах проходит с существенно меньшими квантовыми выходами, чем в жидкой фазе. Квантовые выходы инициирования образования активных радикалов в свою очередь заметно ниже, чем квантовые выходы расходования сенсибилизаторов [1]. Предполагают, что это обусловлено клеточным эффектом, приводящим к быстрой рекомбинации первичных радикалов. В этом случае можно ожидать влияния ингибиторов, способных реагировать с радикалами, образующимися из сенсибилизатора и(или) среды, на эффективность инициирующего действия сенсибилизаторов. Однако данные, свидетельствующие о таком влиянии, отсутствуют. Эта проблема представляет значительный интерес как с точки зрения ингибирования фотоокисления полимеров, так и с точки зрения управления эффективностью фотосенсибилизаторов. В связи с этим в данной работе изучена кинетика расходования ингибиторов и сенсибилизаторов, а также окисления полимеров при сенсибилизированном фотопревращении полимеров различных классов. В качестве ингибиторов использовали стабильные нитроксильные радикалы (НР), так как именно они могут эффективно взаимодействовать с радикалами со свободной валентностью на атомах углерода, которые образуются при фотопревращении ароматических кетонов в полимерах.

В работе использовали опытно-промышленные образцы СКЭПТ (СКЭПТ-40, $M \approx 2 \cdot 10^5$, содержание звеньев дицикlopентадиена – 2 мол.%) и изопренстирольного термоэластопласта (ИСТ-30, содержание связанного стирола 28%, $M \approx 1 \cdot 10^5$), а также промышленный ПММА ($M \approx 1 \cdot 10^5$). Методики очистки полимеров, приготовления и облучения пленок, а также методы изучения кинетики окисления полимеров и расходования НР описаны в работах [2–4]. Ароматические кетоны (бензофенон, дibenзоил и 2,6-ди-*трет*-бутилантрахинон) очищали двух- или трехкратной перекристаллизацией из этанола, НР (2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиридин-1-оксил, 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиридин-1-оксил, нитрил (2,2,6,6-тетраметил-4-оксил-4-N-морфолино-1,2,5-тетрагидропиридин-5)-3-пропионовой кислоты) и пространственно затрудненный фенол (октадециловый эфир 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилпропионовой кислоты) – перекристаллизацией из гептана.