ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXX 1988 № 9

УДК 541.64:539.3:536

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОФАЗНО РАССЛОЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Семенов А. Н.

Теоретически рассмотрены структурные изменения, которые могут происходить при растяжении микрорасслоенных полимерных образцов с цилиндрическими доменами. Исследованы два типа растяжения: перпендикулярно оси цилиндров (т. е. вдоль оси x) и параллельно этой оси (оси z). В случае растяжения вдоль оси x прямолинейная конформация цилиндров может потерять устойчивость; если относительная деформация ε превысит некоторое достаточно малое критическое значение, то конформация цилиндров становится волнообразной. При растяжении вдоль оси z цилиндры разрываются на участки большой длины, если $\varepsilon>152\%$.

В настоящей работе рассмотрены сополимеры, которые могут состоять из двух блоков (диблок-сополимеры) или из любого большого числа блоков (полиблок-сополимеры). Одна из наиболее интересных особенностей расплавов блок-сополимеров связана с возможностью микрофазного расслоения в этих системах [1]. Причина расслоения — плохая совместимость блоков, а связанность этих блоков в одну цепь не позволяет системе разделиться на две макроскопические фазы. В результате образуется микродоменная суперструктура [2], причем в зависимости от соотношения между компонентами полимера домены могут иметь форму плоских слоев (ламелей), цилиндров или сфер.

Цель данной работы — исследование структурных изменений, происходящих при деформации блок-сополимерных пленок с цилиндрическими доменами. Цилиндры обычно располагаются параллельно поверхности пленки и образуют двумерную гексагональную структуру (рис. 1, *а*). Принципиально различаются два типа деформации пленки: растяжение вдоль оси x, т. е. перпендикулярно оси цилиндров (оси z), и растяжение параллельно этой оси. Как показал анализ, в случае растяжения первого типа существенные изменения происходят при малых относительных деформациях, поэтому этот случай можно исследовать с помощью линейной теории упругости. Полученные результаты должны быть универсальными, справедливыми для блок-сополимеров с произвольной структурой. При растяжении второго типа (параллельно оси цилиндров) необходимо исследовать область достаточно больших деформаций. Для этой цели использован теоретический подход, развитый в работах [3, 4].

Растяжение вдоль оси x. Деформированное состояние образца зададим двумерным векторным полем $u_\alpha(\mathbf{r})$, $\alpha=x, y$, которое определяет смещение в плоскости $x-y$ участка цилиндра, расположенного вблизи точки $\mathbf{r}$ (рис. 1, *б*). Свободная энергия F, связанная с деформацией образца, очевидно, должна быть квадратичной формой следующих переменных:

$$\frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial z^2},\ \frac{\partial u_\alpha}{\partial x},\ \frac{\partial u_\alpha}{\partial y}$$

Используя симметрию гексагональной структуры, нетрудно показать, что эта квадратичная форма должна иметь следующий вид:

$$F=\frac{1}{2}A(u_{\alpha\alpha})^2+\frac{1}{2}B\left(u_{\alpha\beta}-\frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}u_{\gamma\gamma}\right)^2+\frac{1}{2}K\left(\frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial z^2}\right)^2, \qquad (1)$$

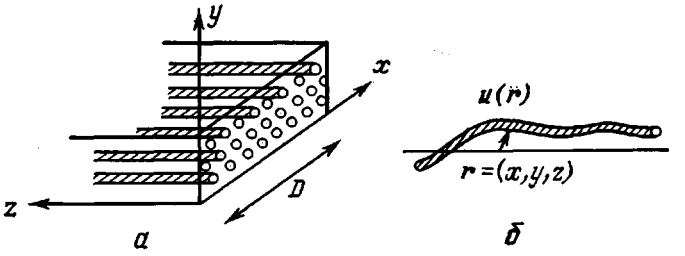

Рис. 1. Гексагональная упаковка цилиндров (*а*) и единичный деформированный цилиндр (*б*)

где

$$u_{\alpha\beta}=\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta},\quad \beta=x,\,y$$

и подразумевается суммирование по повторяющимся индексам.

Константы $A>0$, $B>0$, $K>0$ определяют упругость системы по отношению соответственно к растяжению вдоль оси z, продольному сдвигу в плоскости $x-y$, изгибу вдоль оси z.

Пусть пленка растягивается вдоль оси x, причем относительная деформация равна ε. Естественно предположить, что поле деформации имеет вид

$$u_x=\varepsilon x,\quad u_y=-\varepsilon' y \tag{2}$$

Подставляя соотношения (2) в выражение (1) и минимизируя результат по ε', находим

$$\varepsilon'=\frac{A-B/2}{A+B/2}\varepsilon$$

Повышение свободной энергии при деформации, описываемой выражениями (2), связано с увеличением расстояния между соседними цилиндрами. Это расстояние можно эффективно уменьшить, если ввести волнообразную деформацию оси цилиндров (рис. 2, *а*)

$$u_x=\varepsilon x+v(x,\,z),\quad u_y=-\varepsilon' y \tag{3}$$

$$v(0,\,z)=v(0,\,z)=0, \tag{4}$$

где D — размер пленки в x-направлении. Угол γ между осью цилиндра и осью z (рис. 2, *а*) равен $\gamma=\partial u_x/\partial z$. Эффективное расстояние между соседними цилиндрами уменьшается за счет наклона в соответствие с простым законом

$$l_2=l_1\cos\gamma,$$

где $l_1=l_0(1+\partial u_x/\partial x)$, а l_0 — равновесное расстояние между цилиндрами. Таким образом, относительное изменение относительного расстояния равно

$$\frac{\Delta l}{l_0}=\frac{\partial u_x}{\partial x}-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial z}\right)^2$$

Следовательно, величину $\partial u_x/\partial x$ в выражении для упругой свободной энергии системы необходимо заменить на $\partial u_x/\partial x-{}^1/_2(\partial u_x/\partial z)^2$. Подставляя соотношение (3) в выражение (1) и учитывая эту замену, находим

$$F=F_0+\frac{1}{2}\left(A+\frac{B}{2}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2-\frac{AB}{A+B/2}\varepsilon\left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2+\frac{1}{2}K\left(\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}\right)^2, \tag{5}$$

где F_0 — упругая свободная энергия в отсутствие возмущения $v(x,\,z)$.

Минимизируя выражение (5) при дополнительном условии (4), находим, что однородное состояние (с $v=0$) впервые теряет устойчивость по отношению к моде вида

$$v(x,\,z)=v_0\sin\frac{\pi x}{D}\,e^{iqz}, \tag{6}$$

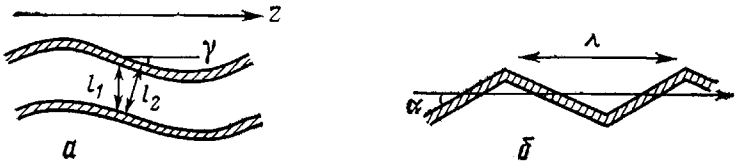

Рис. 2. Волнообразная деформация оси цилиндров (*а*) и зигзагообразная форма цилиндров (*б*)

причем критические значения параметров равны

$$q_c^2=\frac{\pi}{D}\left(\frac{A+B/2}{k}\right)^{1/2} \tag{7}$$

$$\varepsilon_c=\frac{\pi}{D}\left(\frac{k(A+B/2)^3}{A^2B^2}\right)^{1/2} \tag{8}$$

Возмущению (6) соответствует синусоидальная форма оси цилиндрических доменов. Из соображений размерности следует, что $A\sim B$, $K/A\sim l_0^2$. Таким образом, критическая деформация имеет порядок отношения расстояния между цилиндрами l_0 к размеру образца D; $\varepsilon_c\sim l_0/D$; критический период волнообразной деформации — порядок среднего геометрического этих двух длин; $\lambda_c=2\pi/q_c\sim\sqrt{l_0D}$.

При увеличении ε в области $\varepsilon>\varepsilon_c$ амплитуда волнообразной деформации возрастает; одновременно меняется форма оси цилиндров. Нетрудно показать, что при $\varepsilon\gg\varepsilon_c$ минимуму свободной энергии соответствует зигзагообразная форма цилиндров (рис. 2, *б*), причем сегменты зигзага должны быть наклонены к оси z под углом

$$\alpha=\arccos\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right) \tag{9}$$

Заметим, что рассмотренная волнообразная деформация вполне аналогична деформации Хельфриха — Юро [5], возникающей при растяжении смектического жидкого кристалла в направлении, перпендикулярном его слоям.

Растяжение вдоль оси z. Рассмотрим случай, когда характерная энергия взаимодействия, приходящаяся на один блок, велика по сравнению с температурой. Это предположение соответствует приближению узких межфазных границ, которое используется в большинство теоретических работ на данную тему [2—4]. Как показано в работе [3], свободная энергия расслоенной системы с цилиндрическими доменами равна (в расчете на единицу длины цилиндра)

$$\mathcal{F}=AR^4+BR, \tag{10}$$

где R — радиус цилиндров, первый член представляет собой энергию растяжения блоков, а второй — поверхностную энергию межфазных границ. На единицу длины цилиндра приходится объем системы, равный $\varkappa R^2$ ($\varkappa$ — численный коэффициент), поэтому свободная энергия единицы объема равна

$$F=\frac{A}{\varkappa}R^2+\frac{B}{\varkappa}\frac{1}{R} \tag{11}$$

Минимизируя выражение (11), находим равновесный радиус цилиндров

$$R_0=(B/2A)^{1/3}$$

При растяжении образца вдоль оси цилиндров в $(1+\varepsilon)$ раз радиус цилиндров уменьшается до величины R_1,

$$(R_0/R_1)^2=1+\varepsilon \tag{12}$$

В растянутом состоянии наиболее опасным типом искажения структуры является такой, при котором толщина (радиус) цилиндров периодически то увеличивается, то уменьшается (рис. 3, *а*). Общий объем цилинд-

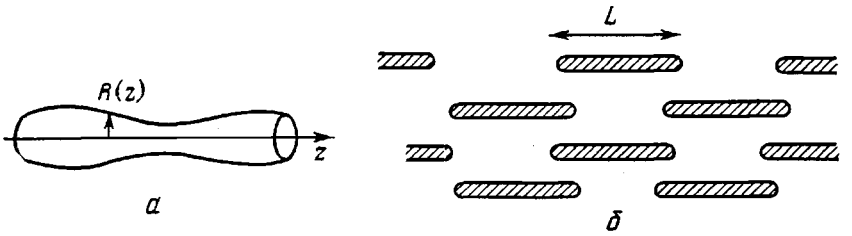

Рис. 3. Цилиндр переменной толщины (*а*) и структура с разорванными цилиндрами (*б*)

ра при этом, очевидно, должен оставаться неизменным, поэтому изменение радиуса можно записать в виде

$$R^2(z)=R_1^2+R_1\delta R\cos(qz), \tag{13}$$

причем $\delta R \ll R_1$.

Свободная энергия, приходящаяся на весь цилиндр, равна

$$F_1=\int\{\mathcal{F}(R(z))+\mathcal{F}'\}\,dz, \tag{14}$$

где слагаемое $\mathcal{F}(R)$ определяется формулой (10), а $\mathcal{F}'$ – градиентные поправки, которые, очевидно, пропорциональны q^2

$$\mathcal{F}'\propto q^2 \tag{15}$$

Уже отсюда следует, что наиболее выгодным должно быть в первую очередь искажение с $q\to 0$. Подставляя формулу (13) в интеграл (14) и минимизируя, находим, что однородное состояние теряет устойчивость при

$$R_1=R_c=R_0/2^{2/3} \tag{16}$$

Этому значению радиуса цилиндров соответствует относительная деформация

$$\varepsilon_c=(R_0/R_1)^2-1=2^{4/3}-1=152\% \tag{17}$$

При $\varepsilon\geqslant\varepsilon_c$ амплитуда искажения δR будет нарастать со временем до тех пор, пока цилиндры не разорвутся на отдельные участки длины $L\sim\sim 2\pi/q$ (рис. 3, *б*). В силу формулы (15) должно выполняться соотношение

$$q^2\propto\varepsilon-\varepsilon_c$$

поэтому характерная длина участков пропорциональна

$$L\propto\frac{1}{\sqrt{\varepsilon-\varepsilon_c}} \tag{18}$$

Рассмотренные здесь структурные изменения были экспериментально исследованы в работе [6]. Теоретические результаты данной работы качественно согласуются с экспериментальными данными. Количественное согласие, однако, отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Aggarwal S. L.* // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 938.
2. *Helfand E., Wasserman Z. R.* // Macromolecules. 1976. V. 9. № 6. P. 879; 1978. V. 11. № 5. P. 960; 1980. V. 13. № 4. P. 994.
3. *Семенов А. Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
4. *Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1613.
5. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М., 1977.
6. *Тарасов С. Г., Цванкин Д. Я., Годовский Ю. К.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1534.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.IV.1987