

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НОВОЙ СУПЕРКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.

Как известно, несовместимость компонентов блок-сополимеров, обеспечивающая микрофазовое расслоение, приводит в случае двух- и трехблочных двухкомпонентных сополимеров к образованию регулярных надмолекулярных суперкристаллических структур. Известны и хорошо исследованы три типа таких структур — плоские ламели (при близком содержании компонентов) и цилиндрические или сферические домены из минорного компонента, последовательно реализующиеся при растущем содержании преимущественного компонента, сосредоточенного в сплошной матрице.

Недавно [1—3] был обнаружен новый тип регулярной суперструктуры. Авторы работ [1—3] синтезировали звездообразные блок-сополимеры из фиксированного числа ветвей $f=2-18$, каждая из которых являлась двублочным сополимером изопрена (внутренняя часть ветви) со стиrolом (внешняя часть ветви) весового состава 70:30 при узком распределении по ММ и составу. Исследовали звезды с ММ ветвей $M_v=(2,3-10)\cdot10^4$.

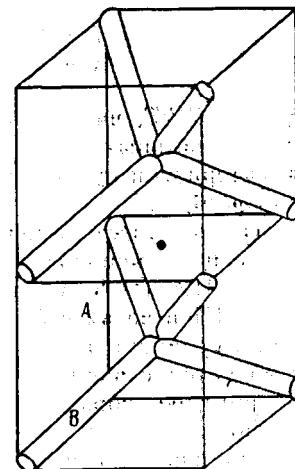
Линейные блок-сополимеры указанного состава (т. е. отдельные ветви звезды $f=1$) образуют суперкристаллическую структуру цилиндрического (Ц) типа: длинные цилиндрические домены ПС в матрице ПИ. Эта структура наблюдалась [1] и в случае блок-сополимерных звезд из небольшого числа ветвей $f < f_0$ ($f_0=6$ для наиболее исследованного образца с $M_v=3,3\cdot10^4$). При большом числе ветвей возникал новый тип надмолекулярной организации, в которой обе фазы ПИ и ПС непрерывны: блоки ПС сосредоточены в изломанных цилиндрах, формирующих две взаимопроникающие тетраэдрические решетки в непрерывной матрице ПИ [1—3] (рисунок). Будем, следуя авторам работ [1—3], называть эту структуру битетраэдрической (БТ).

Цель данного сообщения — разработка теории суперструктуры звездообразных блок-сополимеров на основе объединения развитых ранее теорий: теории суперструктуры линейных двублочных сополимеров, с одной стороны, и теории звездообразных гомополимеров [4], с другой. Экспериментальные исследования [1—3] относятся к сухому полимеру, теория строится для более общего случая — концентрированного раствора звездообразных блок-сополимеров, включающего в пределе случай сухого полимера.

Ц-структурата и звезды. Представим, как обычно [5, 6], конформационную свободную энергию молекулы блок-сополимера (в случае звезды — ее ветви) в суперструктуре в виде

$$\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_B + \Delta F_{\pi}, \quad (1)$$

где ΔF_A и ΔF_B — свободные энергии растяжения блока А в матрице А (преимущественный компонент ПИ) и блока В в домене В (минорный



Фрагмент, битетраэдрической суперструктуры звездообразных блок-сополимеров. Точкой отмечен один из центров суперзвезд

компонент ПС), а поверхностная энергия

$$\Delta F_{\pi} = \gamma \sigma \quad (2)$$

определяется площадью поверхности σ в расчете на цепь и свойствами (предполагаемого узким) переходного слоя на границе домена через коэффициент поверхностного натяжения γ .

Примем в качестве отправной точки, что в линейных ($f=1$) блок-сополимерах указанного состава минимум ΔF отвечает Ц-структуре доменов. В такой структуре

$$\Delta F_A = \frac{3}{8} \frac{R^2 c_B^{1/4}}{l^2 N_B} kT \ln \left(1 + \frac{N_A c_B}{N_B c_A} \right) \quad (3)$$

$$\Delta F_B = \frac{\pi^2}{16} \frac{R^2 c_B^{1/4}}{l^2 N_B} kT \quad (4)$$

Здесь R – радиус цилиндра; N_A и N_B – число сегментов в блоках А и В; l – длины сегментов и толщины цепей, предполагаемые приближенно равными; c_A и c_B – объемные доли звеньев в матрице и домене соответственно. Растворитель предполагается термодинамически хорошим для одного или обоих блоков. Блоки А и В растянуты в радиальном направлении, растяжение блоков А убывает при удалении от цилиндрического домена в глубь матрицы, которая может быть представлена совокупностью цилиндрических слоев с внешним радиусом $D=R(1+N_A c_B/N_B c_A)^{1/2}$.

Минимизируя ΔF , по уравнениям (1)–(4) находим радиус цилиндров R_{π} в Ц-структуре линейных блок-сополимеров.

$$R_{\pi} = \left(\frac{4}{\pi} \right)^{1/2} l \varphi^{1/4} N_B^{1/2} c_B^{-1/2} \left[1 + \frac{6}{\pi^2} \ln \left(1 + \frac{N_A c_B}{N_B c_A} \right) \right]^{-1/2}, \quad (5)$$

где $\varphi = \gamma l^2/kT$, численные оценки φ проведены путем сопоставления экспериментальных [7] и теоретических [5] результатов для геометрических характеристик суперструктур линейных блок-сополимеров ПИ – ПС; найдено $\varphi \approx 0,53$.

Для количественной оценки R_{π} по формуле (5) в качестве единицы длины цепи использовано значение $l=6,5$ Å – среднее значение толщин блоков ПИ ($l=5$ Å) и ПС ($l=8$ Å), тогда число эффективных звеньев ПС и ПИ в ветви с $M_v=3,3 \cdot 10^4$ равно $N_B=N_{\text{ПС}}=36$; $N_A=N_{\text{ПИ}}=129$ и расчет по уравнению (5) при $C_A=C_B=1$ дает $R_{\pi}=54$ Å. Эта величина хорошо согласуется с экспериментальным значением для радиуса цилиндра в Ц-структуре, образованной звездами с малым числом $f < f_0 = 6$ ветвей, $R_{\pi}=50$ Å.

Как известно из теории звездообразных гомополимеров [6], ветви звезд при $f \gg 1$ характеризуются сильным радиальным растяжением, максимальным в ядре звезды и убывающим при удалении от ядра к периферии.

Таким образом, для блок-сополимерных звезд с $f \gg 1$ и преимущественным компонентом А внутри звезды возникает противоречие между сферической симметрией звезды и цилиндрической симметрией (с внешним компонентом В в цилиндрах), оптимальной для линейных блок-сополимеров с данным соотношением объемов фаз $V_A/V_B=N_A c_B/N_B c_A$. Расположение звезд в Ц-структуре требует их значительной деформации, превращения сферически симметричной звезды в плоский блин того же объема.

Звезды в БТ-структуре. Анализ показывает, что обнаруженная в работах [1–3] структура является компромиссной, удовлетворяющей как тем, так и другим требованиям симметрии, сформулированным выше: компонент В сосредоточен в цилиндрических доменах, но расположение

участков цилиндров, принадлежащих двум решеткам, характеризуется симметрией высокого порядка, сопоставимой с симметрией звезд.

Количественными характеристиками БТ-структурой являются радиус цилиндра R (как и в Ц-структуре) и длина домена L . Из геометрии структуры следует, что их соотношение определяет состав блок-сополимера

$$\Phi_B = \pi \frac{3^{3/2}}{2} \left(\frac{R}{L} \right)^2, \quad (6)$$

где Φ_B — объемная доля внешних В-блоков (ПС), равная $v_B M_B / (v_A M_A + v_B M_B) = N_B / (N_A + N_B)$; v_A и v_B — соответствующие удельные объемы компонентов. В дальнейшем в качестве независимых характеристик будут рассматриваться состав сополимера Φ_B и радиус цилиндров R . Величины R и L определяют общий объем элементарной ячейки и объем элементарных доменов, а следовательно, и суммарную массу блоков в ячейке

$$M_B f m = \frac{4\pi R^2 L}{v_B} = (12\pi^2)^{3/4} \frac{R^3}{v_B \sqrt{\Phi_B}} \quad (7)$$

Для звезд с заданным числом ветвей f формула (7) позволяет определить количество m звезд в ячейке.

Анализ данных работ [1–3] показывает, что во всех исследованных случаях число звезд в ячейке велико. Действительно, согласно экспериментальным данным радиус цилиндра R и его длина L в БТ-структуре не зависят от количества f лучей в звезде при фиксированных ММ ветви, составляя, например, $R=50$ и $L=290$ Å для образца с $M_B=3,3 \cdot 10^4$ при всех $6 \leq f \leq 18$. Из уравнения (6) находим суммарное количество ветвей во всех звездах ячейки $m f = \text{const}(f) = 550$ и $m = 30–90$ при указанных значениях f .

Рассмотрим теперь свободную энергию БТ-структурь, учитывая возможность содержания растворителя в элементах структуры. Уравнения (6) и (7) преобразуются при этом к виду

$$\frac{L}{R} = \left(\frac{27\pi^2}{4} \right)^{1/4} \left[\frac{c_A - c_B}{c_A} + \frac{c_B}{c_A \Phi_B} \right]^{1/2} \quad (8)$$

$$m = (12\pi^2)^{3/4} \frac{R^3 c_B}{L^3 N_B f} \left[\frac{c_A - c_B}{c_A} + \frac{c_B}{c_A \Phi_B} \right]^{1/2} \quad (9)$$

Объем блока В в уравнении (9) представлен в виде $v_B M_B = l^3 N_B$.

Наличие большого количества звезд в элементарной ячейке при отсутствии прямых структурных данных о способе их организации требует введения модели. Естественно полагать, однако, что ΔF_A и ΔF_B определяются лишь площадью поверхности раздела σ и радиусом цилиндров R и по-прежнему описываются уравнениями (2) и (4), а вся специфика свободной энергии БТ-структурь определяется слагаемым ΔF_A . Именно это слагаемое зависит от способа расположения звезд в ячейке, и для его определения нужно ввести разумную модель.

Исходя из общей симметрии БТ-структурь, можно ожидать, что элементом матрицы А является симметричная группировка из звезд, которая содержит $m/3$ лучей и которую условно назовем суперзвездой. Центры суперзвезд лежат в центрах граней элементарных ячеек (рисунок, точкой указан центр одной из суперзвезд).

Пусть суперзвезда представляет собой звезду из некоторого большого количества $F=m/3$ ветвей. Симметрия около центра звезды в БТ-структуре позволяет оценить ΔF_A как сумму свободной энергии $\Delta F_A^0(F)$ блоков в недеформированной суперзвезде из F ветвей (подробнее в рабо-

те [6])

$$\Delta F_A^0 = \frac{3}{8\pi} \frac{FlkT}{c_A} \left[\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right] + \Delta F_A(\rho_0) \quad (10)$$

и поправки $\Delta F_A'$, связанной с фиксацией концов блоков А (границающих с блоками В) на поверхности цилиндров из В-компоненты,

$$\Delta F_A' = kT \ln \frac{4\pi\rho^2}{2\pi RL} = kT \ln \frac{R}{\rho} \frac{N_A c_B}{N_B c_A} \quad (11)$$

Здесь $\rho = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{Fl^3 N_A}{c_A} \right)^{1/4}$ — радиус звезды из А-блоков в присутствии равномерно распределенного по матрице растворителя концентрации $(1-c_A)$; $\Delta F_A(\rho_0)$ — свободная энергия предельно растянутого участка ветви в ядре звезды радиуса ρ_0 [6], R и L — характеристики цилиндров из В-компонента в BT-структуре. Правая часть уравнения (11) учитывает, что $V_A/V_B = 4\pi\rho^3/3\pi R^2 L = N_A c_B / N_B c_A$.

Для определения радиуса R цилиндрических доменов нужно минимизировать по R свободную энергию ΔF , определяемую уравнениями (1), (2), (4), (10) и (11). В гипотетическом случае, когда величина F задана условиями химической сшивки (так, чтобы удовлетворять уравнению (9)), составляющая ΔF_A^0 , не зависит от R и не участвует в минимизации, $\Delta F_A^0 = \text{const}(R)$, а $\Delta F_A' = kT \ln(R/l) + \text{const}(R)$. В результате минимизации получаем кубическое уравнение для R_{BT}

$$\left(\frac{R_{BT}}{l} \right)^3 + \frac{8}{\pi^2} N_B c_B^{-1/4} \left(\frac{R_{BT}}{l} \right) - \frac{16}{\pi^2} \varphi c_B^{-5/4} N_B^2 = 0 \quad (12)$$

Его решение по формуле Кардана имеет вид

$$R_{BT} = l \left(\frac{4}{\pi} \right)^{1/4} \varphi^{1/4} N_B^{1/4} c_B^{-3/12} 2^{-1/3} \left\{ \left[\left(1 + \frac{p^3}{q^2} \right)^{1/2} + 1 \right]^{1/3} - \left[\left(1 + \frac{p^3}{q^2} \right)^{1/2} - 1 \right]^{1/3} \right\} \simeq \\ \simeq l \left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/2} \varphi^{1/4} N_B^{1/4} c_B^{-3/12} (1 - 2^{-1/2} pq^{-1/3}), \quad (13)$$

где $p = 8N_B/3\pi^2 c_B^{1/4}$, $q = 8\varphi N_B^{-2}/\pi^2 c_B^{5/4}$, и правая часть уравнения (13) написана в предположении $p^3/q^2 \ll 1$.

Подставляя в уравнение (13) приведенные выше значения параметров для случая $M_B = 3,3 \cdot 10^4$ при $c_A = c_B = 1$ и учитывая, что $pq^{-1/3} \sim N_B^{1/4} \varphi^{-1/4}$, находим $R_{BT} = 62$ Å. По уравнению (7) получаем оценку количества ветвей в гипотетической суперзвезде $F \approx 1000$. Такая система, разумеется, не реалистична. Однако то обстоятельство, что полученное значение R_{BT} близко к экспериментальному $R_{BT} = R_n = 50$ Å, показывает, что полученная картина отражает главные черты реальной ситуации, а именно то обстоятельство, что элементом матрицы является весьма крупное образование.

В простейшем варианте группировку из $m \sim F/f$ f -звезд можно было бы представить в виде единой F -звезды, совместив в одной точке центры всех f -звезд. Однако в этом случае, величина ΔF_A^0 по уравнению (10) становится функцией варьируемой величины m (а тем самым и R по уравнению (9)), быстро возрастающей с ростом m . Это связано с ростом степени растяжения ветвей звезды и ростом плотности звезды при увеличении числа ее ветвей.

Поэтому можно ожидать, что суперзвезда должна быть построена из f -звезд, центры которых располагаются на некотором расстоянии от общего центра симметрии. Рассмотрим одну из возможных моделей такого расположения, учитывая для общности наличие растворителя в матрице. Пусть в суперзвезде из $m_f/3$ звезд центры этих звезд располагаются на

поверхности такой сферы, что среднее расстояние между центрами совпадает со средним расстоянием между центрами r_0 невозмущенных звезд в полуразбавленном растворе

$$r_0 = l \left(\frac{fN_A}{c_A} \right)^{1/3} \quad (14)$$

Радиус сферы определяется условием

$$4\pi r_0^2 = \frac{m}{3} r_0^2 = l^2 \frac{m}{3} \left(\frac{N_A f}{c_A} \right)^{2/3}, \quad (15)$$

откуда при учете уравнения (7) получаем

$$\rho_0 = l \left(\frac{\pi^2}{12} \right)^{1/4} \left(\frac{R}{l} \right)^{1/2} \frac{N_A^{1/2} c_B^{1/2}}{N_B^{1/2} c_A^{1/2} f^{1/6}} \left[\frac{c_A - c_B}{c_A} + \frac{c_B}{c_A \Phi_B} \right]^{1/4} \quad (16)$$

Рассматривая суперзвезду как совокупность $mf/3$ ветвей, привитых к ядру радиуса ρ_0 , учитывая растяжение ветвей вблизи ядра и пользуясь результатами работы [5], получаем для свободной энергии

$$\Delta F_A = \frac{1}{8\pi} \frac{mf}{c_A} kT \left(\frac{l}{\rho_0} \right) = \frac{3}{2} kT \left(\frac{\pi^2}{12} \right)^{1/4} \left(\frac{R}{l} \right)^{1/2} \times \\ \times \frac{c_B^{1/2} f^{1/6}}{c_A^{1/2} N_A^{1/2} N_B^{1/2}} \left[\frac{c_A - c_B}{c_A} + \frac{c_B}{c_A \Phi_B} \right]^{1/4} \quad (17)$$

Поправку $\Delta F_A'$ по уравнению (11), связанную с фиксацией блоков А на границе доменов В, можно в этом случае опустить, так как $\Delta F_A' \ll \Delta F_A$. Минимизируя по R суммарную энергию ΔF_A , определяемую уравнениями (1), (2), (4) и (17), получаем уравнение для R_{BT}

$$\left(\frac{R_{BT}}{l} \right)^3 + k_1 f^{1/6} \left(\frac{R_{BT}}{l} \right)^{1/2} - k_2 = 0 \quad (18)$$

Здесь $k_1, k_2 > 0$ являются функциями $N_A, N_B, c_A, c_B, \Phi_B$ и f , а зависимость от количества ветвей f выписана явно, причем, как видно из уравнения (18), эта зависимость весьма слаба. Для случая $M_B = 3,3 \cdot 10^4$ $c_A = c_B = 1$ и $f = 6-18$ уравнение (18) дает $R_{BT} = 50 \pm 2$ Å, что полностью совпадает с экспериментальным результатом $R_{BT} = 50$ Å при всех $f \geq 6$. Соответственно, оценки mf и m по уравнению (7) приводят к тем же значениям, что и проведенный ранее анализ экспериментальных данных: $mf = 550$, $m = 30-90$ при $6 \leq f \leq 18$.

Хорошее согласие с экспериментом для двух альтернативных моделей матрицы показывает, что каждая из этих моделей учитывает основную особенность БТ-структур — содержание большого количества звезд (лучей) в элементарной ячейке.

Таким образом, предлагаемый подход позволяет выявить основные принципы организации новой БТ-морфологии звездообразных блок-сополимеров, установить связь геометрических параметров БТ-структуры с молекулярными характеристиками. К сожалению, принятное приближение не позволяет сопоставить значения ΔF_A и ΔF_{BT} для звезд с заданными значениями f и определить таким путем условие перехода от Ц-к БТ-структуре, т. е. значение f_0 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Alward D. B., Kinning J. J., Thomas E. L., Fetters L. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 1. P. 245.
2. Kinning D. J., Thomas E. L., Alward D. B., Fetters L. J., Handlin D. L. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1288.
3. Thomas E. L., Alward D. B., Kinning D. J., Martin D. C., Handlin D. L., Fetters L. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 1. P. 2197.
4. Семенов А. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
5. Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1413.
6. Birshtein T. M., Zhulina E. B. // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
7. Hashimoto T., Shibayama M., Kawai H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1237.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII.1987

УДК 541.64:539.199

АДСОРБЦИЯ ДВУМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В θ -УСЛОВИЯХ И ЗАДАЧА ПЕРКОЛЯЦИИ

Булдырев С. В., Бирштейн Т. М.

Общая теория растворов длинных гибких макромолекул, охватывающая весь круг вопросов, включая поведение цепей с различными ограничениями и задачи адсорбции, до сих пор остается в стадии разработки. Большой вклад в развитие этой теории внесли работы де Жена [1], устанавливающего ее связь с общими проблемами физики критических явлений. Как известно, многие задачи критического поведения решаются с помощью методаrenomализационной группы, в котором размерность пространства d играет роль параметра, принимающего произвольные вещественные значения. Некоторые из этих задач имеют точное решение при $d=2$. Вследствие этого исследование двумерных моделей приобретает особое значение, так как такие модели служат связующим, «красным» звеном между строгой теорией и приближенными результатами общих теорий.

При изучении полимерных систем весьма эффективным оказалось использование скейлинговых представлений и идей о классах универсальности критических явлений, позволяющих распространить на двумерные полимерные системы уже известные результаты точных теорий. Поскольку, однако, такие обобщения являются в известной степени эвристическими, необходимым звеном такого подхода является параллельное использование методов машинного моделирования.

Цель данной работы — формулировка и обоснование гипотезы о принадлежности задачи об адсорбции двумерных цепей в θ -условиях к одному классу универсальности с задачей перколяции. Значение порядка фазового перехода при адсорбции $K=7/3=2,33$, следующее из этой гипотезы, подтверждается результатами проведенного машинного эксперимента.

Двумерные θ -цепи и перколяция. Уже несколько лет назад удалось [2] свести задачу о поведении двумерной линейной макромолекулы в хорошем растворителе к задаче о так называемом кулоновском газе. Это позволило найти точное значение критического показателя $v=3/4$, определяющего зависимость средних размеров цепи от ее длины $R \sim N^v$, что подтверждает результат Флори $v=3/(d+2)$.

Более сложным оказался вопрос о значении трикритического показателя v_t , определяющего размеры двумерной цепи в θ -условиях. Точное значение $v_t=4/7=0,571$ [3] близко к полученному нами $v_t=0,58 \pm 0,03$, методом Монте-Карло [4, 5]. Это подтверждает справедливость излагаемого ниже не вполне строгого подхода, приводящего к точному значению v_t .