

УДК 541.64:532.77

## К ТЕОРИИ СУПЕРСТРУКТУР В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

**Жулина Е. Б., Семенов А. Н.**

Рассмотрен концентрированный раствор двублочного сополимера в условиях микрофазного расслоения. В нем наряду с химической сегрегацией (образованием доменов миорного компонента в матрице мажорного) имеет место сегрегация блоков матричного компонента от разных доменов. Развита среднеполевая теория равновесных параметров ламелярных мезофаз в растворе в зависимости от ММ сополимера, его состава, качества и количества растворителя в системе. Определены профиль плотности звеньев и распределение свободных концов блоков компонентов в ламелярных прослойках.

В ряде задач физики полимеров встает вопрос о конформациях цепей, привитых одним концом к непроницаемой поверхности. Типичный пример — концентрированные растворы и расплавы блок-сополимеров в условиях микрофазного расслоения, когда в системе формируются домены из одного компонента в матрице второго компонента. Матрица при этом состоит из полимерных блоков, привитых одним концом к поверхности одного из доменов. Теория микрофазного расслоения блок-сополимеров развивалась в работах [1—8], причем в недавней работе [4] был предложен новый метод расчета равновесных характеристик мезофаз, образованных двублочными сополимерами в расплаве. В настоящей работе мы обобщим рассмотрение на случай наличия в системе растворителя и покажем, что в концентрированном растворе двублочного сополимера в условиях микрофазного расслоения помимо химической сегрегации, происходящей из-за несовместимости компонентов А и В сополимера, имеет место также внутриматричная сегрегация блоков, привитых к разным доменам. Опираясь на этот вывод, далее детально рассмотрим конформационную структуру и равновесные параметры ламелярной мезофазы.

**Модель.** Рассмотрим раствор объемной концентрации  $\phi$  двублочного сополимера  $A_{N_A}B_{N_B}$ , состоящий из  $N_A \gg 1$  и  $N_B \gg 1$  звеньев, в условиях микрофазного расслоения. В качестве звена выбран участок цепи с длиной, равной толщине цепи  $a$  и объемом  $a^3$ ; параметры асимметрии сегментов  $p_i = l_i/a \geq 1$ , где  $l_i$  — куновский сегмент блока  $i$  ( $i = A, B$ ). В зависимости от соотношения объемов фаз  $V_A/V_B$ , определяемым помимо  $N_A/N_B$  количеством и селективностью растворителя, реализуется та или иная морфология суперструктуры: при  $V_A \approx V_B$  образуется ламелярная мезофаза, при  $V_A \gg V_B$  или  $V_A \ll V_B$  цилиндрическая или сферическая суперструктуры с доменами, сформированными миорным компонентом (рис. 1). Если межфазные слои, разделяющие элементы суперструктуры, малы сравнительно с характерными размерами элементов ( $\Delta \ll H_i$ , рис. 1), то блоки сополимера могут рассматриваться как привитые к поверхности домена (приближение узкого переходного слоя). Для анализа конформаций блоков матрицы каждому домену поставим в соответствие элементарную ячейку, точки которой ближе к данному домену, чем к любому другому (рис. 1). Эта ячейка аналогична ячейке Вигнера — Зейтца и, очевидно, должна иметь форму многогранника. Предположим, что каждая грань такой элементарной ячейки представляет собой плоскость симметрии системы (что заведомо справедливо для типов структур, изображенных на рис. 1). Докажем, что если толщина меж-

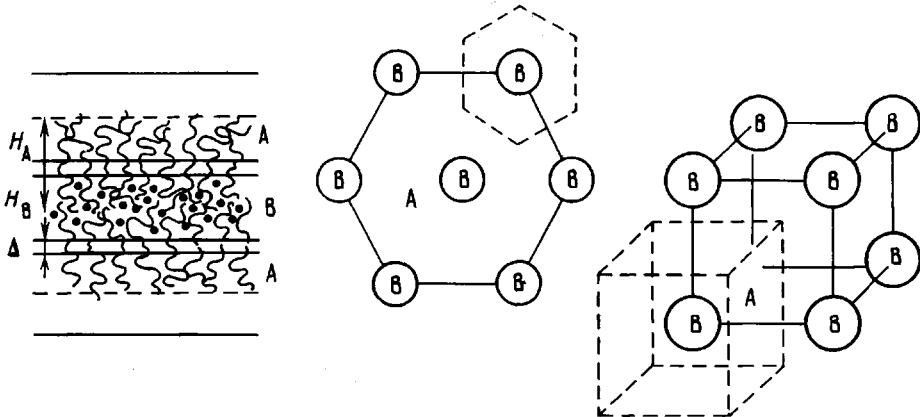


Рис. 1. Суперструктуры из двублочных сополимеров в условиях микрофазного расслоения. Штриховой линией отмечены элементарные ячейки, точками – молекулы растворителя

фазных слоев мала,  $\Delta \ll H_i$ , то все полимерные цепи, привитые к поверхности данного домена целиком лежат в соответствующей элементарной ячейке.

Условие узости межфазных слоев означает, что характерная энергия взаимодействия, приходящаяся на один блок, достаточно велика сравнительно с тепловой энергией  $kT$ , а блоки вытянуты относительно своих гауссовых размеров. Рассмотрим цепь (полимерный блок), концы которой находятся в заданных точках  $r_1$  и  $r_2$  соответственно. Состояние цепи охарактеризуем усредненной траекторией  $R(s) = \langle r(s) \rangle$ ,  $0 \leq s \leq N_i a$ , где  $r(s)$  – пространственное положение звена, находящегося на расстоянии  $s$  вдоль цепи от ее начала,  $r(0) = r_1$ ,  $r(N_i a) = r_2$ ; усреднение проводится по всем возможным конформациям цепи. Характерное отклонение данного звена от среднего положения  $\Delta R(s) = \langle (r(s) - R(s))^2 \rangle^{1/2}$  имеет порядок размера цепи в невозмущенном (нерастянутом) состоянии [4]  $\Delta R \approx (p_i a^2 N_i)^{1/2}$ , который значительно меньше размера  $H_i$  растянутой цепи

$$\Delta R \ll H_i \quad (1)$$

Следовательно, свободную энергию системы  $\mathcal{F}$  можно рассматривать как функционал от набора траекторий всех блоков  $R_{ni}(s)$  ( $n$  – номер блока;  $i = A, B$  – его сорт), являющийся суммой двух слагаемых [4], [7]

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{el} + \mathcal{F}_{conc}, \quad (2)$$

где  $\mathcal{F}_{el}$  – упругая энергия растяжения цепей

$$\mathcal{F}_{el} = \sum_{n,i} \frac{3}{2p_i a} \int ds \left( \frac{\partial R_{ni}}{\partial s} \right)^2 \quad (3)$$

$\mathcal{F}_{conc}$  – энергия взаимодействия звеньев полимерных цепей между собой и растворителем

$$\mathcal{F}_{conc} = \int \mathcal{F}(\varphi_A(r), \varphi_B(r)) d^3r / a^3 \quad (4)$$

(Здесь и ниже все энергетические величины выражены в единицах кТ.)

Запись упругого члена  $\mathcal{F}_{el}$  в виде выражения (2) предполагает, что полимерные цепи локально растянуты, так что в любой точке траектории по касательной к ней действуют две уравновешивающие друг друга упругие силы  $f_{ni} \sim (\partial r_{ni} / \partial s)$ . Подинтегральная функция в формуле (3)  $F(\varphi_A, \varphi_B)$  представляет собой плотность свободной энергии объемных взаимодействий; концентрации звеньев сорта А и В,  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$ , связаны с конформациями цепей соотношением

$$\varphi_i(r) = \sum_n \int ds \delta(r - R_{ni}(s))$$

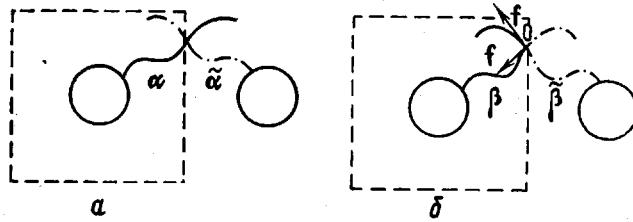


Рис. 2

Рис. 2. Схематическое изображение траекторий  $\alpha$  и  $\tilde{\alpha}$  блоков матрицы, пересекающих границу элементарной ячейки (плоскость симметрии системы) (а) и отраженных от нее траекторий  $\beta$  и  $\tilde{\beta}$  (б)

Рис. 3. Функция распределения свободных концов  $i$ -го блока  $g_i(x) H_i$  по ламелярной прослойке в условиях хорошего растворителя при  $Q_i = -1$  (1), 0,9 (2) и 0,5 (3)

Докажем, что состояние, в котором траектория какого-либо блока пересекает грань элементарной ячейки, не может быть истинно равновесным. Для доказательства предположим противное: пусть траектория  $\alpha$  некоторого блока пересекает грань ячейки (рис. 2, а), а соответствующее состояние является равновесным со свободной энергией  $\mathcal{F} = \mathcal{F}_0$ . В силу того, что рассматриваемая грань элементарной ячейки является плоскостью симметрии системы, должна найтись полимерная цепь с траекторией  $\tilde{\alpha}$ , симметрично отраженной относительно этой плоскости (рис. 2, а). Очевидно, что если пару траекторий  $\alpha$ ,  $\tilde{\alpha}$  заменить на пару других  $\beta$ ,  $\tilde{\beta}$  (рис. 2, б), то свободная энергия системы не изменится:  $\mathcal{F}(\alpha, \tilde{\alpha}) = \mathcal{F}(\beta, \tilde{\beta}) = \mathcal{F}_0$ . Однако состояние, изображенное на рис. 2, б, заведомо не может быть равновесным, так как траектории содержат излом. В самом деле, на точку излома цепи (точку О) действуют две упругие силы, равнодействующая которых не равна нулю, поэтому при смещении точки О на рис. 2, б влево (т. е. в сторону действия упругих сил) свободная энергия системы заведомо уменьшается. Следовательно, величина  $\mathcal{F}_0$  не является минимумом свободной энергии, и исходное предположение неверно.

Подчеркнем, что приведенное доказательство справедливо с точностью до флуктуаций конформаций цепи с фиксированными концами, малость которых обеспечивается условием  $\Delta \ll H_i$ . Разумеется, полимерные блоки, привитые к поверхности разных доменов, слегка перемешиваются; зона этого перемешивания сосредоточена в узком слое толщины  $\Delta' \ll H_i$  вблизи границы элементарной ячейки (оценка  $\Delta'$  приведена в конце статьи).

**Ламелярная мезофаза блок-сополимеров.** Рассмотрим теперь с учетом полученного выше результата структурные характеристики и равновесные размеры ламелярных мезофаз, образованных сополимерами  $A_{N_A}B_{N_B}$  в концентрированном растворе. Вследствие сегрегации блоков, привитых к разным границам ламелярной прослойки, анализ их конформаций сводится к анализу конформаций слоя цепей привитых (блоков) в щели фиксированного размера  $H_i$  (элементарной ячейке ламелярной мезофазы), а расчет свободной энергии  $\mathcal{F}$  — к расчету свободной энергии ячейки.

Используя метод, подробно описанный в работах [4, 9], можно найти профиль плотности (объемной доли) звеньев  $\varphi_i(x)$  и распределение свободных концов блоков  $g_i(x)$  по соответствующей ламелярной прослойке ( $x$  — расстояние от данной точки до ближайшей поверхности раздела между А и В слоями, причем  $x = H_i$  соответствует середине прослойки). Функция  $\varphi_i(x)$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{2a^2 p_i}{3} \left\{ \lambda_i + \frac{\delta F(\varphi_i(x))}{\delta \varphi_i(x)} \right\} = -\frac{\pi^2}{4N_i^2} x^2, \quad (5)$$

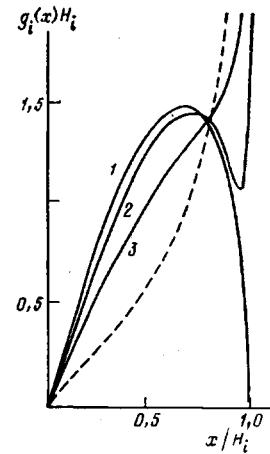


Рис. 3

где  $\lambda_i$  – неопределенный множитель Лагранжа, определяемый из условия нормировки

$$\int_0^{H_i} \varphi_i(x) dx = \frac{N_i a^3}{\sigma} = \varphi_i H_i,$$

где  $\sigma$  – площадь поверхности раздела в расчете на цепь;  $F(\varphi_i(x))$  – плотность свободной энергии объемных взаимодействий, равная в случае не слишком больших концентраций звеньев,  $\varphi_i = N_i a^3 / \sigma H_i \ll 1$

$$F(\varphi_i(x)) = v_i \varphi_i^2(x) + w_i \varphi_i^3(x), \quad (6)$$

где  $v_i$  и  $w_i$  – безразмерные второй и третий вириальные коэффициенты взаимодействия звеньев блока  $i$ .

Решив уравнение (5) с учетом соотношения (6), представим профиль плотности  $\varphi_i(x)$  звеньев в виде

$$\varphi_i(x) = \varphi_i [1 - Q_i + \frac{3}{2} Q_i (1 - x^2/H_i^2)], \quad (7)$$

где  $Q_i = Q_i(H_i/H_{i0})$  при заданном качестве растворителя (определенном значениями  $v_i$  и  $w_i$ ) зависит только от отношения размера щели  $H_i$  и размера  $H_{i0}$  свободного плоского слоя цепей, привитых с густотой  $1/\sigma$ . В предельных случаях хорошего ( $v_i \gg w_i \varphi_i$ ) и  $\theta$  ( $v_i \ll w_i \varphi_i$ ) растворителей имеем [9]

$$H_{i0} = \begin{cases} \left(\frac{\pi^2}{8}\right)^{\frac{1}{3}} (p_i v_i)^{\frac{1}{3}} (\sigma/a^2)^{-\frac{1}{3}} N_i a, & v_i \gg w_i \varphi_i \\ \frac{4}{\pi} \left(\frac{w_i p_i}{2}\right)^{\frac{1}{3}} (\sigma/a^2)^{-\frac{1}{3}} N_i a, & v_i \ll w_i \varphi_i \end{cases} \quad (8)$$

$$Q_i = \begin{cases} (H_i/H_{i0})^3, & v_i \gg w_i \varphi_i \\ \frac{16}{3\pi^2} (H_i/H_{i0})^4, & v_i \ll w_i \varphi_i \end{cases}$$

Формула (7) справедлива во всей области  $H_i < H_{i0}$  в случае хорошего растворителя и при  $H_i \ll H_{i0}$  в случае  $\theta$ -растворителя.

Как видно из формулы (7), звенья блоков в ламели распределены неравномерно; их плотность минимальна в центре ламеллярной прослойки  $x = H_i$  и максимальна вблизи ее границ. Профилю плотности (7) отвечает функция распределения концов блоков [9]

$$g_i(x) = \frac{1}{H_i} \left\{ (1 - Q_i) \frac{x}{\sqrt{H_i^2 - x^2}} + 3Q_i \frac{x}{H_i^2} \sqrt{H_i^2 - x^2} \right\}, \quad (9)$$

изображенная на рис. 3 при разных значениях  $H_i/H_{i0}$  для хорошего растворителя. Как видно, поджатие слоя ведет к перераспределению свободных концов блоков: если в случае свободного слоя  $H_i = H_{i0}$   $g_i(x)$  происходит через максимум при  $x/H_i \approx 0,7$  и обращается в нуль при  $x = H_{i0}$  (кривая 1), то с уменьшением  $H_i < H_{i0}$  на кривых сначала появляется дополнительный минимум (кривая 2), а затем экстремумы исчезают (кривая 3), и функция распределения концов приближается к предельной функции

$$\tilde{g}_i(x) = \frac{x}{H_i} \frac{1}{\sqrt{H_i^2 - x^2}},$$

полученной в работе [4] для плотной упаковки слоя в отсутствие растворителя (рис. 3, штриховая кривая).

Свободная энергия  $\Delta F$ , в расчете на блок равна [9]

$$\Delta F_i = \Delta F_{el,i} + \Delta F_{conc,i} = \frac{3}{2p_i a^2} \int_0^{H_i} g_i(x') dx' \int_0^{x'} E_i(x', x) dx +$$

$$+ \frac{\sigma}{a^3} \int_0^{H_i} F(\varphi_i(x)) dx,$$

где функция

$$E_i(x', x) = \frac{\pi}{2N_i} \sqrt{(x')^2 - x^2} \quad (10)$$

характеризует локальное растяжение блока  $i$  в точке  $x$ , если свободный его конец находится в точке  $x'$ . С учетом соотношений (7), (9), (10) получаем

$$\Delta F_{el,i} = \frac{\pi^2}{8} \frac{H_i^2}{a^2 p_i N_i} (1 - \frac{1}{3} Q_i^2)$$

$$\Delta F_{conc,i} = v_i \varphi_i N_i (1 + \frac{1}{3} Q_i^2) + w_i \varphi_i^2 N_i (1 + \frac{1}{3} Q_i^2) \quad (11)$$

Равновесное значение  $H_i$ , реализующееся в ламели, определяется в свою очередь минимумом полной свободной энергии элементарной ячейки, т. е. балансом объемной ее части  $\Delta F = \sum_i \Delta F_i$  и поверхностной энергии в расчете на цепь

$$\Delta F_s = \gamma \sigma, \quad (12)$$

где коэффициент поверхностного натяжения  $\gamma$  зависит от жесткости блоков  $p_i$ , качества и количества растворителя в системе, но не зависит от ММ блоков [1, 6]. Напомним, что соотношения (11) справедливы при  $\varphi_i \ll 1$ . В противоположном пределе  $\varphi_i = 1$  [4]

$$\Delta F_{el,i} = \frac{\pi^2}{8} \frac{H_i^2}{a^2 p_i N_i}, \quad \Delta F_{conc,i} = \text{const}(H_i) \quad (13)$$

Минимизацией полной свободной энергии ячейки при фиксированных концентрациях  $\varphi_i$  определяются с учетом соотношений (11)–(13) равновесные параметры ламеллярной мезофазы как в селективных (растворяющих один из компонентов  $\varphi_A = 1$ ,  $\varphi_B < 1$  или  $\varphi_A < 1$ ,  $\varphi_B = 1$ ), так и неселективных (растворяющих оба компонента  $\varphi_A < 1$ ,  $\varphi_B < 1$ ) растворителях. В случае селективного растворителя  $\Delta F_i$  дается соотношениями (11) и (13) для растворимого и нерастворимого блоков соответственно; в случае неселективного растворителя – соотношением (11) для обоих блоков.

Рассмотрим для определенности случай предельно неселективного растворителя  $\varphi_A = \varphi_B = \varphi$ , предполагая, что блоки обладают одинаковой гибкостью  $p_A = p_B = p$  и одинаковыми параметрами  $v_A = v_B = v$  и  $w_A = w_B = w$ . С учетом соотношений (11) и (12) находим площадь поверхности на цепь  $\sigma$ , размеры прослоек  $H_i$  и полный период ламели  $H = H_A + H_B$

$$\sigma/a^2 = \left( \frac{\pi^2}{4} \frac{N}{\gamma p \varphi^2} \right)^{1/2} (1 - \frac{1}{3} \kappa) \quad (14)$$

$$H_i = a \left( \frac{4 \gamma p}{\pi^2 \varphi} \right)^{1/2} \frac{N_i}{N^{1/2}} (1 + \frac{1}{3} \kappa) \quad (15)$$

$$H = a \left( \frac{4 \gamma p}{\pi^2 \varphi} \right)^{1/2} N^{1/2} (1 + \frac{1}{3} \kappa), \quad (16)$$

в также функцию  $Q_i$ , определяющую детальную структуру ламеллярных прослоек через функции  $\varphi_i(x)$  и  $g_i(x)$ ,

$$Q_i \approx 5\kappa/2, \quad (17)$$

где  $N=N_A+N_B$

$$\kappa = 1/\zeta \left( \frac{\pi^2}{4} \right)^{1/3} \frac{\gamma^{2/3}}{N^{2/3} p^{1/3} \Phi^{5/3} v} \begin{cases} 1, & v \gg w\varphi \\ \frac{v}{3w\varphi}, & v \ll w\varphi \end{cases} \quad (18)$$

Соотношения (14)–(17) получены в предположении  $\kappa \ll 1$ . Нетрудно убедиться, что это условие выполнено при  $N \gg 1$ .

Оценим теперь толщину  $\Delta'$  области перемешивания матричных блоков, привитых к поверхностям разных доменов. Для этого введем в рассмотрение молекулярное поле  $U_i = \delta F / \delta \Phi_i(x)$ , действующее на звенья полимерной цепи. С учетом соотношения (5) получаем

$$U_i(x) = \begin{cases} U_0(x) = \text{const} - \frac{3\pi^2}{8a^2 p_i N_i^2} x^2, & x < H_i \\ U_0(2H_i - x) = \text{const} - \frac{3\pi^2}{8a^2 p_i N_i^2} (2H_i - x)^2, & x > H_i \end{cases} \quad (19)$$

Найдем увеличение свободной энергии цепи (во «внешнем» молекулярном поле)  $\Delta F'_i$  при пересечении цепью центра ламели и попадании свободного конца в точку  $x' = H_i + \Delta x$ . Если  $\Delta n_i$  – число звеньев, попавшее в интервал  $\Delta x$ , то  $\Delta F'_i \approx \Delta n_i \Delta U_i$ , где  $\Delta U_i$  – характерная величина разностного поля  $\Delta U_i(x) = U_0(2H_i - x) - U_0(x)$  на масштабе  $\Delta x$ , равная с учетом соотношения (19),

$$\Delta U_i \simeq \frac{H_i \Delta x}{a^2 p_i N_i^2}$$

Для оценки  $\Delta n_i$  воспользуемся соотношением (10)

$$\Delta n_i = \int_{x'-\Delta x}^{x'} dx / E_i(x', x) \simeq N_i \left( \frac{\Delta x}{H_i} \right)^{1/3}$$

Характерную ширину области перекрывания блоков от разных границ ламелярной прослойки  $\Delta x = \Delta'$  оценим из условия  $\Delta F'_i \simeq 1$ , что дает

$$\Delta' \simeq \frac{(p_i a^2 N_i)^{1/3}}{H_i^{1/3}} \simeq \Delta R \left( \frac{\Delta R}{H_i} \right)^{1/3}$$

В силу неравенства (1),  $\Delta' \ll \Delta R \ll H_i$ , т. е. толщина слоя перекрывания значительно меньше не только размера ламели  $H_i$ , но и размера нерастянутой цепи  $\Delta R$ .

**Сравнение с экспериментом.** Рассмотрим концентрационную зависимость параметров ламели по соотношению (14)–(16). В рассматриваемом случае неселективного растворителя  $\gamma = \gamma_0 \varphi^\alpha$ , где  $\gamma_0$  – коэффициент поверхностного натяжения в отсутствие растворителя  $\varphi=1$ , а значение показателя  $\alpha > 1$  определяется качеством растворителя для обоих блоков. Ограничивааясь главным членом в соотношениях (14)–(16), получаем рост площади на цепь  $\sigma/a^2 \sim \varphi^{-\frac{\alpha+2}{3}}$  и падение линейных размеров ламели  $H_i \sim H \sim \varphi^{-\frac{\alpha-1}{3}}$  по мере разбавления системы (при уменьшении  $\varphi$ ). Экспериментальное исследование ламелярной мезофазы в неселективном растворителе проводили в работе [10] для системы ПС – ПИ ( $M_n = 9,4 \cdot 10^4$ ) в толуоле в интервале объемных долей сополимера  $0,2 < \varphi < 0,7$ . Было показано, что в исследованном интервале концентраций  $H \sim \varphi^{1/3}$ ,  $\sigma \sim \varphi^{-4/3}$ . Для сопоставления наших результатов с экспериментом найдем значение показателя  $\alpha$  в зависимости  $\gamma \sim \varphi^\alpha$ .

Рассмотрим раствор длинных цепей сорта А и В концентрации  $\varphi$ , разделенных плоскостью  $x=0$  так, что цепи сорта А находятся в полупространстве  $x>0$ , а сорта В в полупространстве  $x<0$ . Коэффициент поверхностного натяжения  $\gamma$  состоит из двух идентичных по форме слагаемых:

$\gamma = \gamma_A + \gamma_B$ . Найдем одно из них ( $\gamma_A$ ), опуская для краткости индекс A. Поверхностная свободная энергия (соответствующая цепям сорта A) равна

$$F_s = \int_0^\infty \left[ F(\varphi(x)) + \frac{pa^2}{24} \cdot \frac{(\nabla\varphi)^2}{\varphi(x)} \right] dx, \quad (20)$$

где

$$F(\varphi(x)) = v[\varphi(x) - \varphi]^2 + w[\varphi^3(x) - 3\varphi^2\varphi(x) + 2\varphi^2] \quad (21)$$

отличается от плотности свободной энергии объемных взаимодействий  $F(\varphi(x))$  (формула (6)) постоянными и линейными по  $\varphi(x)$  членами, не меняющими термодинамических свойств системы и выбранных из соображений удобства. Минимизируя выражение (20) с учетом условий  $\varphi(0)=0$ ,  $\varphi(\infty)=\varphi$ , находим свободную энергию в расчете на единицу площади поверхности

$$\gamma = \frac{1}{a^2} \left( \frac{p}{6} \right)^{1/2} \int_0^\varphi d\varphi' \left[ \frac{F(\varphi')}{\varphi'} \right]^{1/2} \quad (22)$$

С учетом соотношения (21) имеем для хорошего и  $\theta$ -растворителей

$$\gamma \approx \frac{1}{a^2} \left( \frac{p}{6} \right)^{1/2} \begin{cases} v^{1/2}\varphi^{1/2}, & v \gg w\varphi \\ \Lambda w^{1/2}\varphi^2, & v \ll w\varphi, \end{cases} \quad (23)$$

где  $\Lambda = \int_0^\varphi dx \sqrt{\frac{2}{x^2 + \frac{2}{x} - 3}}$  — численная постоянная. Полученные значения  $\alpha = 3/2$  и  $\alpha = 2$  для хорошего и  $\theta$ -растворителя отвечают, строго говоря, ситуации на границе раздела раствор — твердое тело. Можно однако показать [6], что учет протяженности  $\Delta$  переходного слоя,  $a \ll \Delta \ll H_i$ , между A и B прослойками не приводит к изменению значения  $\alpha$ . Приводимые в работе [10] значения параметров взаимодействия Флори блоков с растворителем ( $\chi_i = 0,44$  и  $0,40$  для ПС и ПИ соответственно) свидетельствуют о том, что система находится в  $\theta$ -условиях для обоих блоков,  $v_i =$

$= 1 - 2\chi_i < \varphi$ , т. е.  $\alpha = 2$  и  $H \sim \varphi^{-\frac{1}{3}} \sim \varphi^{1/2}$ , что полностью согласуется с экспериментом [10].

Как показано выше, в концентрированных растворах блок-сополимеров помимо химической сегрегации (образования доменов и матрицы из соответствующих компонентов) имеет место сегрегация блоков матричного компонента от разных доменов (в случае ламели — сегрегация блоков обоих компонентов, привитых к разным границам ламеллярных прослоек). Этот эффект не зависит от качества и количества растворителя в системе, в его основе лежит вытяжка блоков в элементах мезофазы относительно своих гауссовых размеров. Аналогичная ситуация имеет место и в квазиглобулярных режимах полуразбавленных растворов разветвленных макромолекул (звезд, гребней) [11, 12].

Развитый в настоящей работе среднеполевой подход (область его применимости  $v \ll p^3\varphi$  [13, 14]) позволяет получить помимо средних размеров детальные структурные характеристики ламеллярных прослоек — профиль плотности звеньев и распределение концов блоков. (Расчет размеров в скейлинговой области  $v \gg p^3\varphi$  дан в работах [7, 8].) Как показывают результаты настоящей работы, распределение обычных низкомолекулярных растворителей ( $\kappa \ll 1$ ) по прослойке из растворимого компонента близко к равномерному. Иная ситуация имеет место, если растворитель высокомолекулярный, например гомополимер A или B. Тогда, второй виртуальный коэффициент взаимодействия звеньев соответствующего блока  $v \sim P^{-1}$ , где  $P$  — степень полимеризации гомополимера, и параметр  $\kappa$  растет с увеличением  $P$ , достигая значения  $\kappa \approx 1$ , когда соотношения (14)–(17) не применимы.

Авторы благодарят О. В. Борисова за полезные обсуждения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Helfand E., Wasserman Z. R.* // Macromolecules. 1976. V. 9. № 5. P. 879; 1978. V. 11. № 5. P. 994.
2. *Meier D. J.* // J. Polymer Sci. C. 1969. № 26. P. 81.
3. *Ерухимович И. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
4. *Семенов А. Н.* // Журн. эксперим. и теор. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
5. *Leibler L.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
6. *Noolandi J., Hong K. M.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1443.
7. *Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1613.
8. *Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М.* // Высокомолек. соед. А. 1987 Т. 29. № 7. С. 1524.
9. *Жулина Е. Б., Борисов О. В., Прамцын В. А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1.
10. *Shibayama M., Hashimoto T., Hasegawa H., Kawai H.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1427.
11. *Birshtein T. M., Zhulina E. B., Borisov O. V.* // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1078.
12. *Борисов О. В., Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1413.
13. *Schaefer D. W., Joanny J. F., Pincus P.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1280.
14. *Бирштейн Т. М.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2110.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6.VIII 1987

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

## TO THE THEORY OF SUPERSTRUCTURES IN CONCENTRATED SOLUTIONS OF BLOCK COPOLYMERS

Zhulina Ye. B., Semenov A. N.

### Summary

The concentrated solution of the two-block copolymer in conditions of microphase-separation has been studied. Besides the chemical segregation (formation of the minor component domains in the major one matrix) in such solution the segregation of the matrix component blocks from various domains takes place. The average-field theory of equilibrium parameters of lamellar mesophases in solution as functions of MM of a copolymer, its composition, quality and amount of a solvent in a system is developed. The units density profile and the distribution of free ends of components blocks in lamellar layers have been determined.