

УДК 541.64:547(315.2+538.141):537.3

© 1991 г. Н. М. Больбит, Ю. Н. Корнеев, В. Б. Тарабан,
В. П. Сичкарь, А. Л. Изюмников, В. А. Чевычелов

**ВЛИЯНИЕ УПАКОВКИ ПОЛИСТИРОЛЬНОГО МИКРОДОМЕНА
В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ СТИРОЛА С БУТАДИЕНОМ
НА ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА**

Изучение структуры и транспортных свойств блок-сополимеров стирола с бутадиеном свидетельствует о том, что электронно-дырочная проводимость в ПС-микродомене значительно возрастает в случае его двухслойного строения, особенно если в области субламелярной границы локализуются сфероиды гомополимера ПС. Менее плотная укладка звездообразных цепей блок-сополимера по сравнению с линейными приводит к меньшей эффективности переноса заряда. Особенности микроструктуры ПС-микродомена сказываются на концентрации димеров — парных ассоциатов фенильных колец. Высказано предположение о том, что димер играет роль межмолекулярного мостика при переносе заряда так, что радиационная электропроводность переколяционно зависит от содержания димеров.

Блок-сополимеры, состоящие из несовместимых компонентов, например ПС с полибутадиеном (ПБ), в твердом состоянии образуют микродоменную структуру вследствие микрофазового разделения блоков в процессе отверждения. Показатель α зависимости периода идентичности L от ММ эквивалентного дилочного сополимера $L \sim M_2^{\alpha}$ для всех типов морфологии (сфера, цилиндр, ламели) близок к $2/3$ [1–3] в соответствии с предсказаниями равновесной теории [4], что существенно выше значения $1/2$, характерного для невозмущенных размеров гауссова клубка. Это означает, что цепи в доменном пространстве вытянуты в направлении, перпендикулярном межфазной границе. В блок-сополимерах, компоненты которых имеют близкую энергию когезии, например ПС и ПММА, $\alpha = 1/2$ [5]. В работе [6] ламелярная морфология в блок-сополимерах ПС — полизопрен характеризовалась значением показателя $\alpha = 0,79$, что подтверждает возможность более высоких степеней ориентации цепей в микродоменах, предсказанную ДиМарцио [7]. Возрастание α от $2/3$ до 1 связано с эффектом ориентационно зависимой энтропии упаковки.

Существуют данные [8], согласно которым молекулы, растворимые в ламели и малые по сравнению с ее толщиной, имеют несферическую форму. Например, молекула растворенного гомополимера имеет вид вытянутого сфероида, что подчеркивает ориентирующий эффект матричных цепей. Теория и эксперимент отдают предпочтение конформациям, обеспечивающим сжатие клубка в плоскости, параллельной ламелярной границе, и значительно меньшую при этом степень взаимопроникновения клубков, чем в случае гауссовой статистики. Также можно считать доказанной двухслойную структуру ламели. Перекрывание клубков, стартующих с разных сторон микродомена в направлении нормали, ничтожно, ибо свободная энергия такой пары субламелей меньше, чем для взаимопроникающей модели [9].

Можно предположить, что столь своеобразная упаковка цепей в микродоменах должна эффективно влиять на объемные свойства блок-сополимера, например газопроницаемость и электропроводность.

Как правило, упорядочение полимеров вследствие ориентации или барического уплотнения приводит к увеличению в них электронно-дырочной проводимости, индуцированной ионизирующей радиацией. Структур-

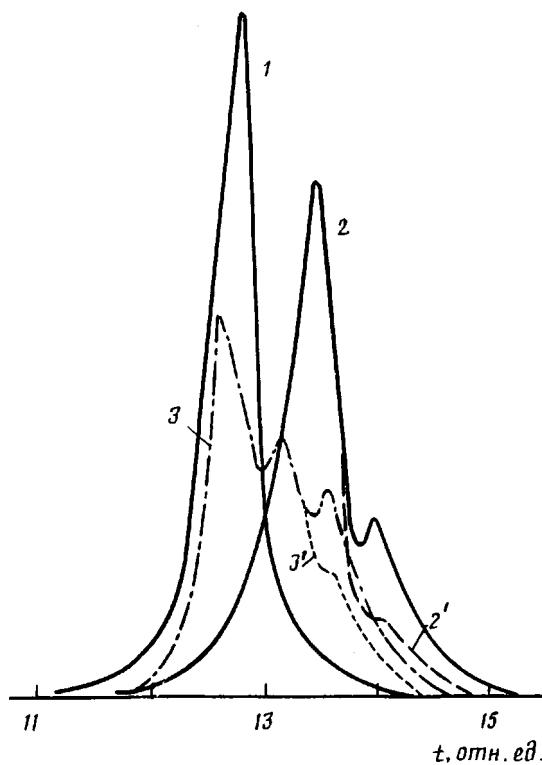


Рис. 1. Гель-хроматограммы исходных блок-сополимеров до (1–3) и после удаления гомополимера ПС (2', 3'): 1 – РК-91; 2, 2' – РК-286; 3, 3' – РК-132. t – время элюирования

ный характер большого класса электронных ловушек в полимерах позволяет использовать измерение объемной радиационной электропроводности (РЭ) в комбинации с другими методами для топологического сопоставления химически сходных образцов [10]. Кроме того, изучение РЭ блок-сополимеров, моделирующих гибридные полимерные системы, представляет самостоятельный интерес. В настоящей работе мы пытались выяснить, каким образом конформационно-структурные перестройки в ПС-микрофазе транслируются в изменение РЭ всего образца.

Исследовали синтезированные в Воронежском филиале ВНИИИСК им. С. В. Лебедева блок-сополимеры ПС с ПБ. Их характеристики приведены в табл. 1. ПБ-компонент содержит в среднем 55% 1,4-транс-группировок и 10–15% 1,2-групп.

ММР определяли методом ГПХ в ТГФ на приборе «Уотерс». Соответствующие экспериментальные кривые приведены на рис. 1. В случае композиционно-неоднородных образцов идентификация пиков ГПХ упрощается путем анализа хроматограмм, записанных с помощью двух оптических систем регистрации: рефрактометрической и абсорбционной.

Пленки для исследований отливали на целлофане путем медленного (1–2 недели) испарения 5%-ных толуольных растворов и затем дегазировали при 350 К в течение 1 сут. Тип доменной организации определяли из электронно-микроскопических снимков, полученных на просвечивающем электронном микроскопе УЭМВ-100 от ультратонких срезов, контрастированных OsO_4 (рис. 2).

Распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 3) измеряли с помощью камеры КРМ-1 с щелевой коллимацией при двух направлениях первичного пучка к поверхности пленки: касательном и нормальном. Сравнение интенсивностей рассеяния в обоих случаях позволяет оценить степень макроскопической ориентации микродоменов (табл. 1). По угловому положению максимума интенсивности рассеяния рассчитывали период идентичности L (табл. 1) с точностью $\pm 2\%$.

Релаксационные переходы определяли на механическом спектрометре ВЭЛ-1. Доля Φ_3 межфазного слоя (МФС) в образцах оценивали по методике [11] по смещению температуры стеклования диеновой компоненты блок-сополимера. Спектры испускания люминесценции регистрировали на установке СДЛ-2 в режиме счета фотонов, а спектры поглощения – на спектрофотометре «Specord M-40».

Таблица 1

Молекулярные и структурные характеристики полимеров

Образец	Архитектура макромолекулы	$x_{\text{ПС}}$, вес. доля	Фракционный состав, вес. %	$M_n \cdot 10^{-4}$	Доля МФС Φ_3	Тип домена	Большой период L , нм	Доля доменов, нормальных поверхности Q	$(S/V)_{\text{ПС}} \cdot 10^2$, нм $^{-3}$
РК-286	C—Б—C+ C	0,69	85 15	58 21	0,09	Ламели	29,6	0,30	10
РК-286 *	C—Б—C	0,63	100	58	0,12	Ламели	27,0	0,05	11
РК-91		0,67	100	145	0,17	Ламели	53,0	0,45	6
РК-132		0,66	60 20 20	215 55 35	~0	Цилиндры ПБ	40,0	0,40	15
ДСТ-70	C—Б—C+ C	0,87	97 3	140 6	0	Ламели	~90	—	2,5
ДСТ-31	C—Б—C+ C	0,45	92 8	45 11	0,23	Цилиндры ПС	30,0	0,30	30
ДСТ-29		0,29	~100	85	0,05	Цилиндры ПС	25,0	0,55	55
ДССК-65	Статистический сополимер	0,66	100	—	—	—	—	—	—
ПС+ПБ	Механическая смесь	0,69	69 31	280 450	0	Бесформенные образования	~1500 [35]	—	~0,25 [35]

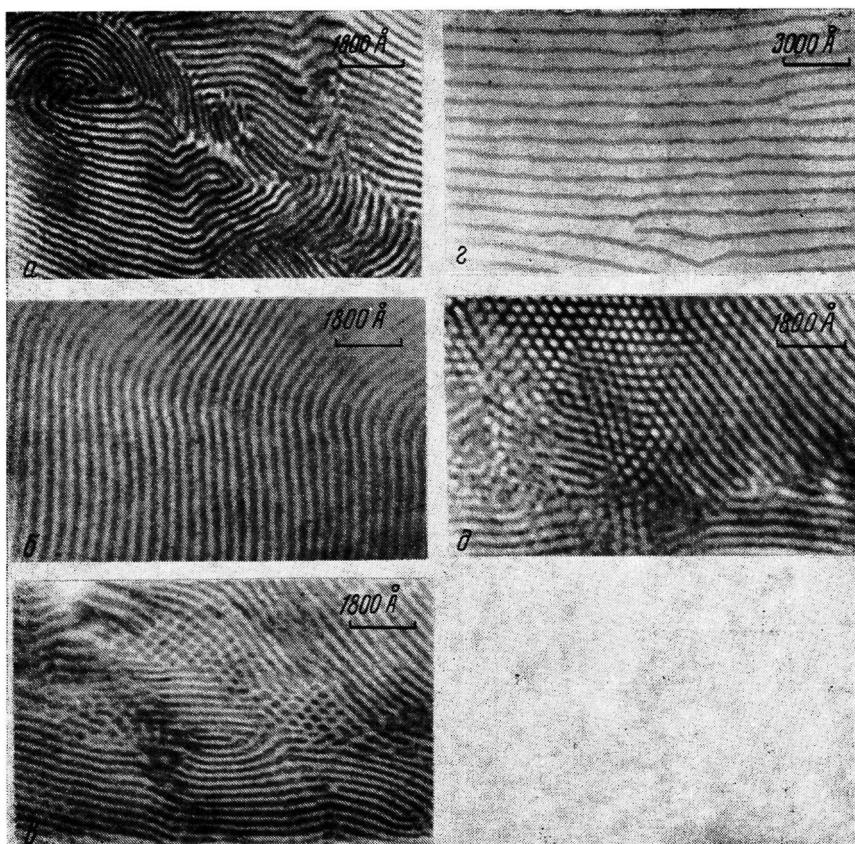


Рис. 2. Микрофотографии доменной морфологии блок-сополимеров: РК-286 (а), РК-91 (б), РК-132 (в), ДСТ-70 (г) и ДСТ-31 (д)

Диффузию кислорода через пленки толщиной ~ 100 мкм при комнатной температуре изучали, измеряя коэффициент проницаемости P_{O_2} ($\text{см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{атм}$) с помощью газового хроматографа ЛХМ-80.

Объемную РЭ измеряли при комнатной температуре в вакуумированной ячейке на пленках толщиной ~ 200 мкм с напыленными электродами при напряженности внешнего электрического поля $\sim 10^4$ В/см в интервале мощностей доз D γ -излучения 0,1–2 Гр/с. После обработки данных в двойных логарифмических координатах получали параметры степенной зависимости $\sigma_p = (D/D_1)\Delta\sigma_{p1}$, где σ_{p1} – значение проводимости при стандартном значении D_1 ; например, 1 Гр/с. σ_p каждого блок-сополимера измеряли, как правило, не менее 5 раз на свежеподготовленных пленках. Это обеспечивало точность определения абсолютных значений $\pm 30\%$.

Информацию об энергетическом спектре ловушек получали методом регистрации термически стимулированного тока (ТСТ) в широком интервале температур 120–370 К на пленках толщиной 20 мкм, заряженных в режиме разомкнутой цепи в результате облучения электронным пучком с энергией 40 кэВ в высоковакуумной камере (10 тор) дозой 2 кГр при 120 К. Измерение ТСТ проводили в короткозамкнутом режиме в той же камере. Поскольку практический пробег первичных электронов, имеющих энергию 40 кэВ, в исследуемых полимерах больше использованной толщины пленки [12, с. 289], облученная пленка содержит захваченные вторичные электроны и дырки в равных количествах. Содержание же инъектированных электронов, создающих избыточный заряд, в образце намного меньше. Поэтому кривые ТСТ характеризуют процесс освобождения носителей с уровней захвата и их дрейф из объема к заземленным металлическим электродам на поверхности пленки. Наблюдающееся иногда обращение знака тока, вероятно, связано с явлением самоиндукции поляризации [12, с. 339]. Одновременно с ТСТ регистрировали кривые РТЛ на тех же образцах вплоть до комнатной температуры.

Поскольку основная масса структурных ловушек в аморфных полимерах термически нестабильна, дополнительные сведения о стабилизованных зарядах получали из спектров оптического поглощения при 77 К пленок, γ -облученных дозой 1,5 кГр в жидком азоте, на спектрофотометре «Unicam».

Сводка данных по проницаемости и радиационной электропроводности образцов представлена в табл. 2, которая также содержит расчетные

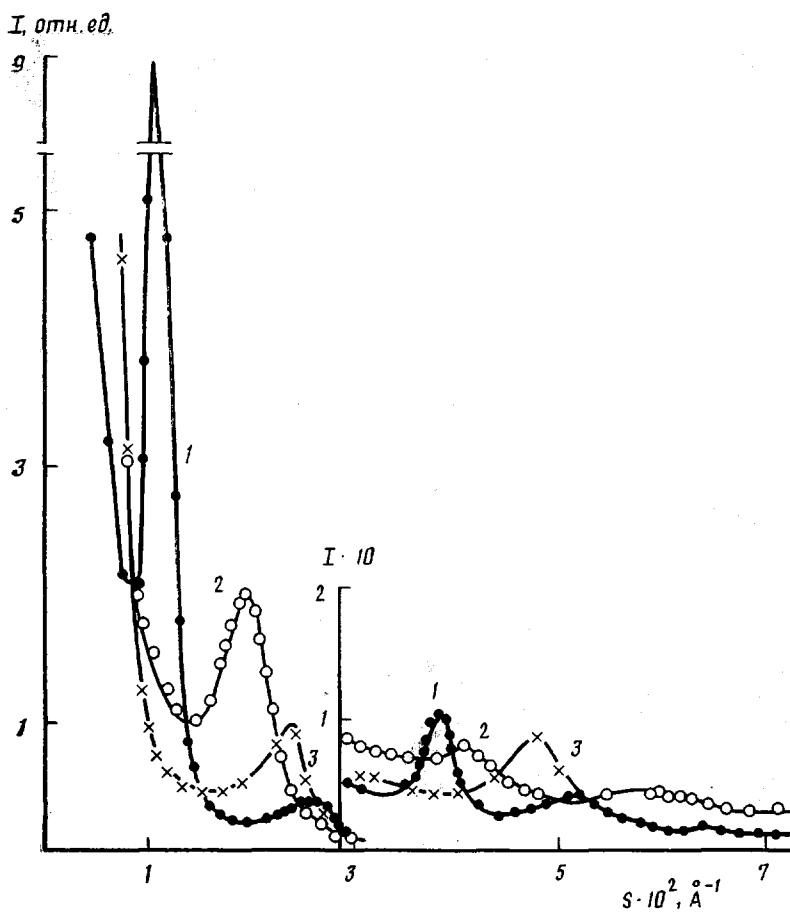


Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния РК-91 (1), РК-132 (2) и РК-286 (3). Направление падающего луча – касательное к поверхности пленки

значения P_{D} и σ_{p_1} . Вычисления проводили по формулам, содержащимся в работах [13–16], для диффузии газов и проводимости в двухфазных полимерных системах, проявляющих мелкомасштабный порядок в пределах зерна при крупномасштабном беспорядке, с использованием Q из табл. 1.

Первоначальный анализ результатов показывает, что в блок-сополимерах с содержанием ПС $x \leq 40$ вес.% (образцы ДСТ-31 и ДСТ-29 в табл. 1 и 2), для морфологии которых характерны цилиндры ПС, диспергированные в матрице ПБ (рис. 2, δ), величина РЭ мало зависит от тонких деталей молекулярного и микродоменного строения и близка к РЭ матричного ПБ. Однако расчетные значения σ_{p_1} этих образцов (табл. 2) явно ниже экспериментальных. Причины расхождения будут ясны из дальнейшего обсуждения.

Кроме того, в массиве данных по свойствам блок-сополимеров с $x \approx 65$ вес.% обращает на себя внимание аномально высокое значение σ_{p_1} образца РК-286. Транспорт зарядов и молекул газа при комнатной температуре со значительно большей эффективностью происходит в ПБ-каучуке, чем в ПС-стекле (табл. 2), ибо он связан с подвижностью макромолекул или их сегментов. Поэтому заманчиво объяснить наблюдаемую аномалию повышенным уровнем связанности ПБ-фазы (протекание, или перколоция по каучуку в этом образце). Однако не было обнаружено корреляции между массивом значений σ_{p_1} и P_{D} образцов с $x \approx 65\%$ и следующими структурными макроскопическими факторами: периодом идентичности L ; долей МФС Φ_s ; отношением поверхности к объему дисперсных образований; степенью упорядоченности микродо-

Таблица 2

РЭ и газопроницаемость полимерных пленок

Образец	$\sigma_{p1} \cdot 10^{16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Гр}^{-\Delta} \cdot \text{с}^{\Delta}$		$P_{O_2} \cdot 10^6, \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}}$	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
ПС	1	—	2 [35]	—
ПБ	50	—	35 [35]	—
Смесь ПС (69%) + ПБ	5	—	6,5 [35]	—
РК-286	30	5,4	4,5	5,7
РК-286 *	9,5	2,7	4,9	4,0
РК-91	4	3,5	4,1	4,7
Смесь РК-91 + ПС (4%)	4,5	—	—	—
Смесь РК-91 + ПС (7,5%)	5,5	—	—	—
РК-132	2,5	8,5	11,0	7,7
РК-132 *	4	—	8,0	—
ДСТ-70	6	—	2,8	—
ДСТ-31	40	17	—	—
ДСТ-29	45	33	—	—
ДССК-65	4,5	—	13,5	—

менов, оцениваемой как доля ламелей Q , ориентированных вдоль нормали к поверхности (табл. 1 и 2). По-видимому, объяснение следует искать на микроуровне.

Рассмотрим в этой связи влияние ММ макромолекул. Получить зависимость РЭ пленок индивидуального ПС от ММ в диапазоне 10^4 — 10^5 не удалось ввиду механической нестабильности пленок. В этом плане показательны результаты работы [17]. Фотопроводимость узкодисперсных образцов поливинилкарбазола увеличивалась на 2—3 порядка при возрастании ММ от $1,2 \cdot 10^3$ до $2,4 \cdot 10^5$, а затем оставалась постоянной в области $3,5 \cdot 10^5$ — $7 \cdot 10^6$. Эти закономерности обусловлены разной концентрацией концов цепей, служащих глубокими ловушками для носителей тока, и нет оснований считать, что они не соблюдаются для ПС. На фоне этого негативного влияния концов в случае коротких цепей (10^4) действуют благоприятствующие эффекты, как мы предполагаем, ориентационного характера, связанные с червеобразной формой таких цепей [7, 18].

Установлено, что основной вклад в РЭ полистирола вносит транспорт дырки посредством прыжков между соседними молекулярными группировками, скорее всего, между соседними фенильными кольцами [19]. Степень регулярности этих прыжковых центров значительно выше вдоль цепи макромолекулы, чем в поперечном направлении. Можно представить, что дырка перемещается по кластеру колец одной цепи, пока не отыщет переколяционный путь в кластер, связанный с другой макромолекулой. Вероятность такого перескока сильно повышается при наличии хотя бы одного межцепного эффективно проводящего мостика на цепь, что при $M=10^5$ соответствует концентрации 10^{-2} моль/л и которая является порогом протекания p_c . Из этих соображений следует, что зависимость РЭ от содержания таких мостиков p в ПС-фазе носит критический характер степенного вида: $\sigma \sim |p - p_c|^{\beta}$ ([20, с. 169]).

По нашему мнению, в ПС роль таких межцепных мостиков играют физические димеры — ассоциаты из двух фенильных колец в основном состоянии. Подобные ассоциаты были обнаружены, например, в растворах поливинилафталина (ПВН) в спектрах поглощения ($\lambda_{\text{п}}=340$ нм) и люминесценции ($\lambda_{\text{п}}=342, 359, 378$ и 397 нм с расщеплением $0,14$ мкм), причем их термический распад происходит в узком интервале температур 310 — 340 К [21]. В твердом ПС также наблюдали люминесценцию в области 340 — 400 нм, которую отнесли к эмиссии ассоциатов ПС [22]. Полоса поглощения их имеет максимум с $\lambda_{\text{п}}=300$ — 315 нм. При возбуждении светом в этой полосе регистрировали свечение с $\lambda_{\text{п}}=335, 352$ и 370 нм (расщепление $0,14$ мкм, как и в ПВН), которое также относим к люминесценции димеров. Измеренное время жизни оказалось равным

$0,7 \pm 0,2$ нм, и это обстоятельство исключает участие в свечении триплетных возбуждений эмиттера. При возбуждении светом с $\lambda_e = 265$ нм спектр соответствует в основном эксимерной эмиссии. В исследуемых блок-сополимерах также обнаружили люминесценцию димеров, интенсивность которой изменяется от образца к образцу (рис. 4, б). Из сравнения оптического поглощения в области 315 нм (рис. 4, а) следует, что концентрация димеров в ПС-микродоменах блок-сополимеров на 1–2 порядка выше, чем в пленке ПС, и близка к концентрации эксимеров в ПС ($\sim 10^{-2}$ моль/л) [23].

Поскольку доказано, что димер является эффективной ловушкой дырки [24], использование метода ТСТ дает возможность оценить концентрацию таких катион-димерных ловушек. После расстекловывания ПБ ($T_c \leq 200$ К) основной вклад в ТСТ дают заряды, захваченные в ПС-фазе блок-сополимера. Известно, что эксимерная эмиссия пленок ПС проходит через максимум при 220–250 К [25]. Таким образом, наблюдаемый в этом интервале максимум тока можно связать с выбросом зарядов из эксимеробразующих центров (рис. 5, а). При дальнейшем повышении температуры в интервале 260–300 К в ПС, согласно данным работ [26, 27], происходит термический распад димерных квазисшивок, что приводит к увеличению подвижности цепей и появлению в релаксационном спектре слабого максимума. Положение этого максимума на температурной шкале зависит от частоты при использовании динамических методов и от скорости нагревания – в квазистатических методах. На кривых ТСТ блок-сополимеров (рис. 5, а) обнаруживается пик тока вблизи 0° синхронно с появлением пика РТЛ, что исключает интерпретацию этого пика ТСТ как максимума тока деполяризации. Также трудно его связать с размораживанием подвижности в МФС, так как он присутствует на кривых ТСТ полистирола и образца РК-132, у которых нет МФС (табл. 1). Все это позволяет предположить, что и в блок-сополимерах максимум ТСТ вблизи 0° обусловлен развалом катион-димеров.

Таким образом, с помощью комплекса независимых косвенных методов (люминесценции, ТСТ, оптического поглощения) можно более или менее объективно судить о концентрации физических димеров p в исследуемых образцах, которая, с нашей точки зрения, определяется организацией цепей на микроуровне и которая в свою очередь переколяционно определяет значение электронно-дырочной проводимости. Наиболее отчетливо эти связи видны для образца РК-286, обладающего среди образцов одного состава максимальной концентрацией димеров и максимальной РЭ (рис. 4 и 5, табл. 2). По-видимому, величина p в образце РК-286 превосходит p_c , а в остальных образцах идентичного состава $p < p_c$. Какие причины могут вызвать такую флуктуацию?

По данным ГПХ (рис. 1), в этом наиболее низкомолекулярном линейном трехблочном блок-сополимере содержится 15% гомополимера ПС, с той же ММ, что и у ПС-блока. Присутствие гомополимера облегчает выполнение требования равномерного заполнения пространства, так как он вытесняется в центральную часть ламели и, занимая место сильно вытянутых матричных цепей, тем самым увеличивает конформационную энтропию [28, 29]. Согласно работе [2], толщина ламели L трехблочного сополимера в области ММ $2 \cdot 10^4$ – $2 \cdot 10^5$ определяется формулой $L = -0,024 M_2^{1/2}$ (нм), где M_2 – ММ дублочного полимера ПС – (1/2 ПБ). Для РК-286 с $M_2 = 2,9 \cdot 10^4$ расчет дает $L = 23$ нм. Экспериментальное значение $L = 29,5 \pm 0,5$ нм, т. е. ламель в самом деле набухает за счет растворенного ПС. Поскольку в ламеллярном микродомене цепи находятся в растянутом состоянии, кооперативные межцепные эффекты способствуют формированию ориентационного порядка в матричных связанных и свободных цепях ПС на сегментальном уровне [30] и таким образом стабилизации димерных транспортно-активных группировок.

Чтобы подтвердить существенное влияние организации ПС-микродоменов на величину РЭ образца, из РК-286 путем селективного фракционирования был удален почти весь гомополимер ПС (рис. 1, кривая 2'). Для пленки, отлитой из фракционированного образца РК-286*, значение

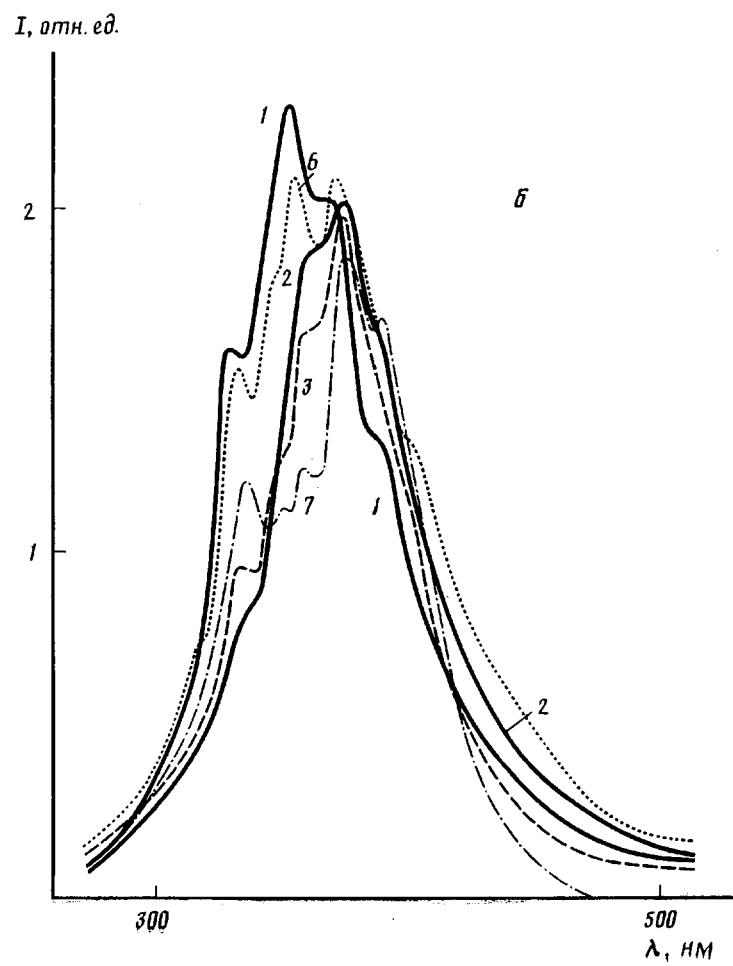
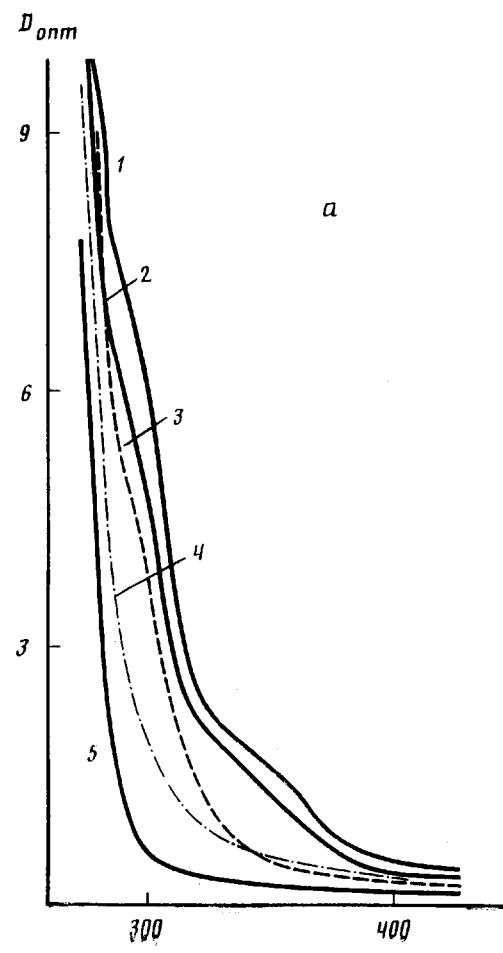


Рис. 4. Спектры оптического поглощения (а) и фотолюминесценции с $\lambda=310$ нм (б) для образцов РК-286 (1), РК-91 (2), РК-132 (3), ДССК-65 (4), ПС (5), ДСТ-31 (6) и РК-286* (7). Толщина пленок 500–600 (а) и 100 мкм (б)

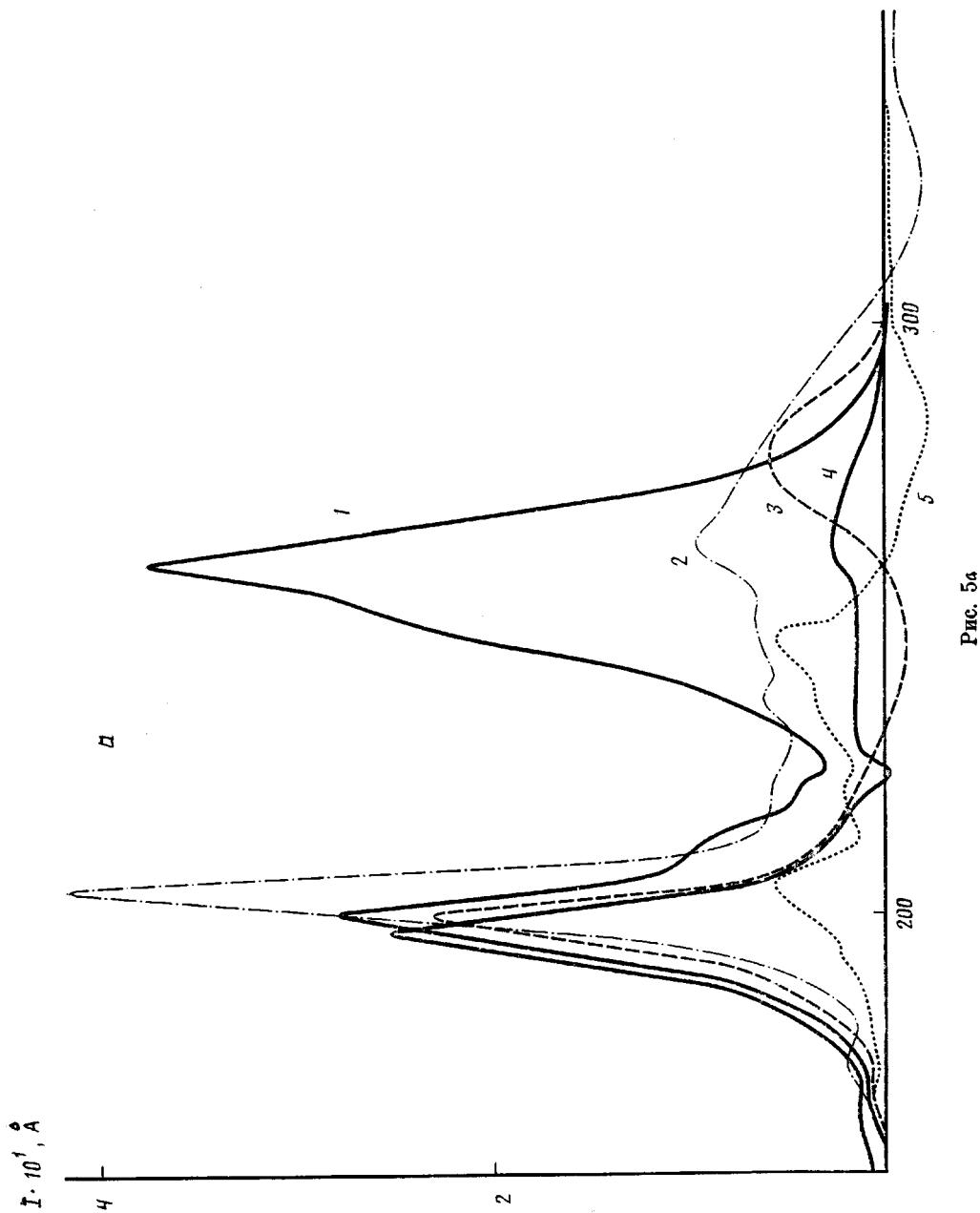


FIG. 5a

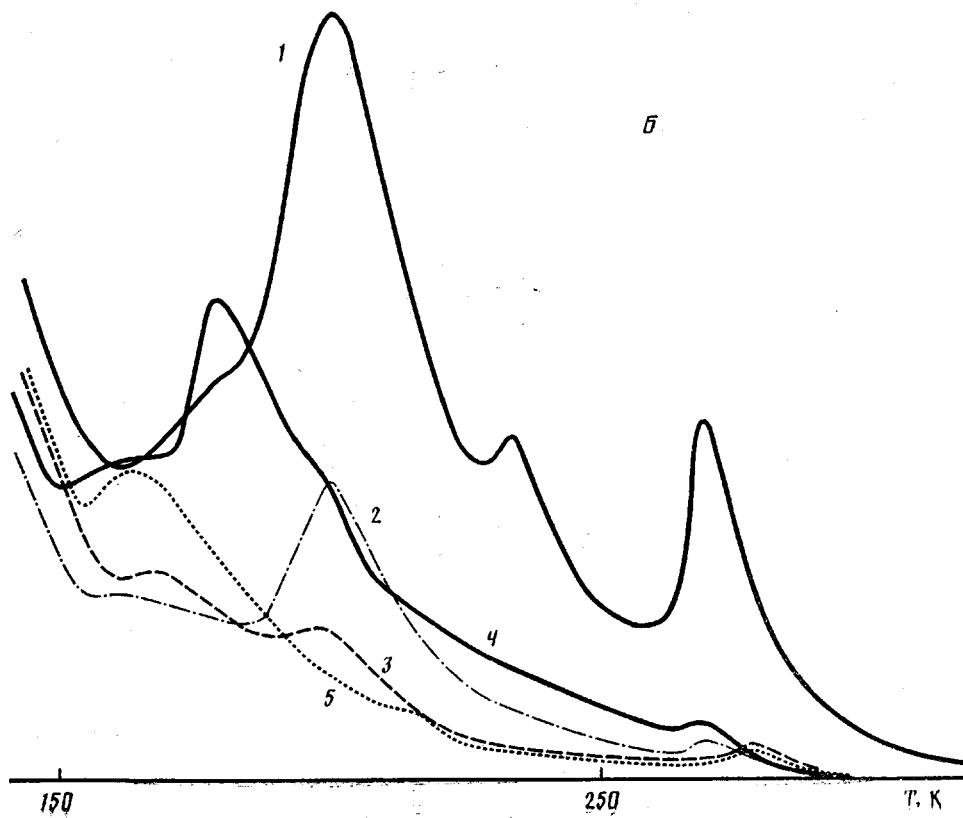


Рис. 5. Кривые ТСТ (а)
и РТЛ (б) образцов РК-
286 (1), РК-91 (2), РК-
286* (3), РК-132 (4) и
ПС (5)

σ_{p_1} уменьшилось в 3 раза при практически неизменной величине P_o , (табл. 2), хотя содержание компонента с низкой проводимостью (ПС) снизилось всего с 69 до 63%. При этом заметно деградировала эмиссия димеров в спектре фотолюминесценции, а также резко упала амплитуда димерного пика ТСТ (рис. 4, б, кривые 1 и 5 и рис. 5, а, кривые 1 и 3). Температура стеклования ПБ-компоненты осталась неизменной (рис. 5, б, кривые 1 и 3), т. е. $\varphi_3 \approx \varphi_3^*$, что подтверждает правильность модели, согласно которой свободные цепи ПС-гомополимера локализуются в районе субламелярной границы ПС-микродомена и не участвуют в образовании размытой межфазной границы. Поэтому толщина ламели L сократилась с 29,5 до 27 нм (табл. 1). Наблюдающееся смещение температурного положения димерного пика составляет 15 К, что по формуле Урбаха ([10], с. 50) соответствует углублению зарядовой ловушки на $\Delta U = 0,03$ эВ. Если связать ΔU с различием в поляризации среды ионом, то можно получить формулу, позволяющую оценить различие плотностей сравниваемых пленок:

$$\Delta\rho_{\text{расч}} = \frac{M}{R_M} \cdot \frac{a \Delta U}{e^2} \cdot \frac{6\epsilon^2}{(\epsilon+2)^2} \cdot \Phi_1,$$

где $M=104$ г (мольная масса звена ПС); $R_M=34,5$ см³ (мольная рефракция звена); $\epsilon=2,5$ (диэлектрическая проницаемость); a и e – заряд и радиус иона (катион-димера) соответственно; $\Phi_1=0,65$ (объемная доля ПС в блок-сополимере). Полагая $a=0,25$ нм, получаем $\Delta\rho_{\text{расч}}=0,019$ г/см³. Экспериментальные значения $\rho=1,012$ и $\rho^*=0,997$ г/см³, определенные гидростатическим взвешиванием, дают $\Delta\rho_{\text{эксп}}=0,015$ г/см³, близкое к расчетной величине. Максимально возможное изменение плотности при полном удалении гомополимера ПС в случае беспорядочной упаковки $\Delta\rho_{\text{макс}}=-(x-x^*) \cdot (\rho_{\text{ПС}}-\rho_{\text{ПВ}})=0,008$ г/см³, что вдвое меньше $\Delta\rho_{\text{эксп}}$. Такое различие можно трактовать как подтверждение более плотной упаковки цепей ПС в микродомене пленки блок-сополимера по сравнению с пленкой ПС. Несмотря на депрессию, величина σ_{p_1} у РК-286 тем не менее в 2–4 раза превосходит σ_{p_1} у звездообразных образцов РК-91 и РК-132, имеющих близкий с РК-286 средний состав (табл. 2). Это превышение связано с большей концентрацией катион-димерных квазисшивок, обусловленной, видимо, парциальным вкладом ориентационных эффектов при упаковке коротких линейных ПС-цепей в микродомене. Доминантный же признак блок-сополимера РК-91 состоит в центральном положении четырехлучевого ПС-блока, что исключает субламелярное строение его домена. Для этого образца характерна также высокая молекулярная гомогенность (рис. 1, кривая 1). Теория предсказывает, что макромолекулы, состоящие из m ветвей длиной r , укладываются при сегрегации таким образом, что эффективное расстояние λ_{av} между проекциями центров звезд на плоскость раздела фаз, в \sqrt{m} раз больше расстояния λ_{av} между химическими узлами линейной молекулы длиной r [7].

Согласно неравновесной теории [31], с уменьшением термодинамического параметра Флори – Хаггинса χ , а точнее произведения χN (N – число сегментов в цепи), степень микрофазового разделения в блок-сополимерах снижается. В недавних экспериментах для пары ПС – ПИ [32] было установлено, что χ уменьшается с увеличением числа лучей m в звездообразной макромолекуле. Эти соображения помогают понять, почему в радиальном образце РК-91 доля МФС φ_3 вдвое превосходит φ_3 его линейного аналога РК-286 (табл. 1). Более рыхлая упаковка цепей в ПС-домене ($\lambda_{\text{av}} \approx 2\lambda_{\text{av}}$), видимо, является причиной более низкой концентрации димеров в РК-91 по сравнению с РК-286 и аналогичного соотношения между РЭ этих образцов (табл. 2). Внедрение цепей ПС-гомополимера с $M=10^4$ в умеренном количестве (<10 вес. %) лишь незначительно увеличивает σ_{p_1} пленки РК-91 (табл. 2). Этот эффект легко увязывается с отсутствием субламелярной морфологии ПС-микродомена этого образца. При увеличении концентрации гомополимера формируется макронеоднородная пленка.

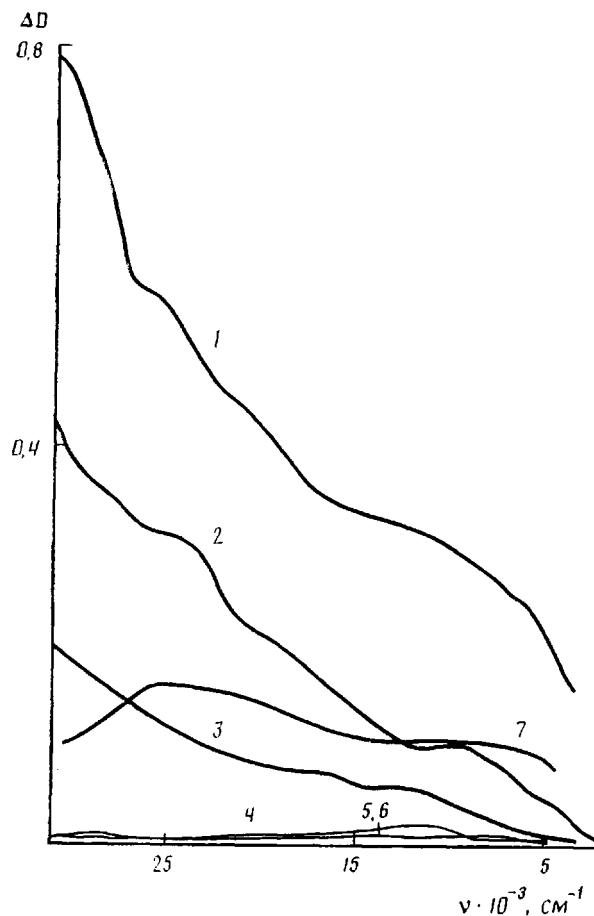


Рис. 6. Разностные спектры оптического поглощения при 77 К облученных и необлученных пленок: РК-132 (1), ПС (2), ДССК-65 (3), ДСТ-70 (4), РК-286 (5), РК-91 (6) и РК-132 (7)

Еще один молекулярный фактор — композиционная неоднородность действует, по-видимому, на стадии сегрегации и способствует образованию пустот и включений [33]. Показательным в этом плане является образец РК-132. По данным ГПХ (рис. 1, кривая 3) в нем на одну четырехлучевую молекулу с центром в ПБ α приходится в среднем 1,5 дубличных молекулы β и 2,5 молекулы свободного ПС δ . Звездообразный полимер α имеет самую высокую ММ и, обладая поэтому самой низкой критической концентрацией c_{kp} микрофазового разделения, по мере испарения растворителя начинает сегрегироваться первым. Остальные два полимера действуют как разбавитель, только увеличивая c_{kp} . Разупорядоченная фаза полимера β по мере концентрирования распадается с образованием совместной с α микроструктуры. При этом структуры, не удовлетворяющие условию однородного заполнения пространства, могут стабилизироваться благодаря стеклованию ПС-микрофазы. Таков возможный механизм образования микропустот в пленке РК-132, наличие которых отчасти обусловливает ее высокую газопроницаемость (табл. 2). На масштабе зерна, однако, конечная структура соответствует упорядоченной системе цилиндров ПБ в ПС-матрице (рис. 2, в) со сравнительно высокими степенями регулярности и сегрегации: число максимумов рентгеновского рассеяния $n=3$ (рис. 3, кривая 3), доля межфазного слоя $\varphi_3 \approx 0$ (табл. 1).

Для другого звездообразного образца РК-91 ранее отмечали сравнительно высокое значение $\varphi_3=0,17$, которое связывали с уменьшением параметра χ в радикальных блок-сополимерах по сравнению с линей-

ными. Близкая к полной степень сегрегации в РК-132 может быть обусловлена вкладом в χ линейных компонентов этого композиционно неоднородного образца. Непрерывность дисперсионной фазы ПС в нем подтверждается также тем, что его модуль упругости E' в диапазоне температур 220–320 К вдвое выше E' ламеллярных образцов РК-286 и РК-91 ([34], рис. 2), при этом РЭ приближается к РЭ чистого ПС (табл. 2).

Сокращение числа элементов молекулярной композиции в результате фракционного удаления гомополимера δ способствует формированию, по-видимому, менее дефектных межзерновых областей пленки, поскольку она имеет несколько более высокое значение σ_{p1}^* и более низкое значение $P_{o_2}^*$ по сравнению с σ_{p1} и P_{o_2} исходной пленки РК-132 (табл. 2). Таким образом, направленность изменений свойств до и после селективного фракционирования прямо противоположна в РК-286 и РК-132, так что можно говорить о своеобразном дуализме влияния свободных цепей ПС: равновесном, связывающем и кинетическом, разрыхляющем.

Оптическая плотность в интервале 5000–30 000 см⁻¹ при 77 К, возникающая из-за поглощения стабилизованных зарядов, наведенных γ-излучением, характеризует концентрацию мелких ловушек, к которым относятся полости размером в несколько десятых долей нанометра. Из рис. 6 можно видеть, что в пленке РК-132, наиболее дефектной на фоне высокооднородных пленок РК-91 и РК-286, в самом деле падает концентрация этого типа дефектов после удаления на образце ПС-гомополимера.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что увеличению дрейфовой подвижности заряда в блок-сополимерах ПС с ПБ благоприятствует присущая макромолекулам и фиксированная в стеклообразном микродомене ориентация на масштабе сегмента. Слоевая структура микродомена ПС из субламелей становится существенно более проводящей, когда в пространстве между вытянутыми материнскими клубками локализуются сфероиды гомополимера. Упаковка звездообразных макромолекул с внутренним ПС-блоком менее совершенна с точки зрения эффективности переноса заряда. Величина радиационной электропроводности в ПС-фазе определяется концентрацией физических димеров, которая чувствительна к степени ориентационного порядка на сегментальном уровне. Димеры облегчают межмолекулярный перенос заряда. Композиционная неоднородность способствует формированию дефектного межзернового пространства.

Авторы благодарят А. Г. Витухновского и М. И. Случа за определение времени жизни пленок, С. Б. Бурухина — за измерения проницаемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hashimoto T., Shibayama M., Kawai H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1237.
2. Hashimoto T. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 6. P. 1548.
3. Hasegawa H., Hashimoto T., Kawai H., Lodge T. P., Glinca J., Han C. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 67.
4. Helsand E., Wasserman Z. R. // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 879.
5. Coulon G., Russel T. P., Deline V. R., Green P. F. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 6. P. 2581.
6. Hadziconnou G., Scoullos A. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 258.
7. DiMarzio E. A. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2262.
8. Tanaka H., Hasegawa H., Hashimoto T., Han C. // Soc. Polymer Sci. (Japan). 1986. V. 35. P. 1075.
9. Hadziconnou G., Picot C., Scoullos A., Ionescu M. L., Mathis A., Duplessix R., Gallot Y., Lingelsen J.-P. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 1263.
10. Ваников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнёв А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., 1982. 270 с.
11. Больбит Н. М., Корнеев Ю. Н., Изюмников А. Л., Клиншпонт Э. Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 147.
12. Электреты/Под ред. Сесслера. М., 1983. С. 486.
13. Sax I., Ottino J. M. // Polymer Engng Sci. 1983. V. 23. № 3. P. 165.
14. Kinning I. D., Thomas E. L., Ottino J. M. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 1129.
15. Csernica I., Baddour R. F., Cohen R. E. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2468.
16. Csernica I., Baddour R. F., Cohen R. E. // Macromolecules. 1987. V. 22. № 3. P. 1494.
17. Tanikawa K., Enomoto T., Hatano M. // Makromolek. Chem. 1975. B. 176. S. 3025.
18. Loufty R. O. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 4. P. 678.

19. Тюгисев А. П., Субботин А. В., Чекунаев Н. И., Абрамов В. Н., Ванников А. В. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 4. С. 342.
20. Шкаловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
21. Irie M., Kamijo T., Alkawa M., Takemura T., Hayashi K., Baba H. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 16. Р. 1571.
22. Нагамов Н. А., Сивохин В. С., Баграк Г. В., Ефимов А. А., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 505.
23. Coulter D. R., Gupta A., Yavrouian A., Scott G. W., O'Connor D., Vogl O., Li S.-C. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. Р. 1227.
24. Miyasaka H., Ikejiri F., Mataga N. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 2. Р. 249.
25. Frank C. W., Harrah L. A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. Р. 1526.
26. Баргешев Г. М., Шуг Н. И., Баглюк С. В., Руptyшев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 30. № 11. С. 2294.
27. Illers K. H., Ienckel E. // J. Polymer Sci. 1958. V. 41. Р. 528.
28. Berney C. V., Cheng P.-L., Cohen R. E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. Р. 2235.
29. Xie H., Lie Y., Jiang M., Yu T. // Polymer. 1987. № 12. Р. 1928.
30. Sotta S., Deloche B., Herz J., Lapp A., Durand D., Rabadeux J.-C. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. Р. 2769.
31. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. Р. 1602.
32. Ijichi Y., Hashimoto T., Petters L. I. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 6. Р. 2817.
33. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 10. С. 1713.
34. Бол'бит Н. М., Корнеев Ю. Н. // Высокомолек. соед. 1990. Т. 32. № 4. С. 799.
35. Sax J. E., Ottino J. M. // Polymer. 1985. V. 26. № 7. Р. 1073.

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
01.03.90

N. M. Bol'bit, Yu. N. Korneev, V. B. Taraban, V. P. Sichkar',
A. L. Izumnikov, V. A. Chevchelov

**INFLUENCE OF PACKING OF THE POLYSTYRENE MICRODOMAIN
IN BLOCK COPOLYMERS OF STYRENE WITH BUTADIENE
ON THEIR ELECTROCONDUCTIVE PROPERTIES**

S u m m a r y

Study of the structure and transport properties of block copolymers of styrene with butadiene points out the essential increase of the electron-hole conductivity in the PS-microdomain for the case of its two-layer structure especially when the PS homopolymer spheroids are localized near the sublamellar boundary. The less dense packing of star-like chains of the block copolymer comparing with the linear ones results in the lesser efficiency of the charge transfer. Features of the microstructure of the PS-microdomain are shown to affect the concentration of dimers – paired associates of phenyl rings. The dimer is assumed to play the role of the intermolecular bridge in the charge transfer resulting in the percolation dependence of the radiation-induced electrical conductivity on the content of dimers.