

УДК 541.64:539.199

СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНОЙ СМЕСИ ГОМОПОЛИМЕРОВ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ: ВЛИЯНИЕ ДЛИН МАКРОМОЛЕКУЛ¹

© 1999 г. Е. Н. Говорун*, А. Д. Литманович**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 14.01.99 г.

Принята в печать 30.03.99 г.

Рассматривается равновесная стабилизация системы макроскопических частиц дисперсной фазы в расплаве смеси гомополимеров при добавлении диблок-сополимера. Термодинамический подход, предложенный авторами ранее, распространен на случай произвольной длины цепей гомополимеров и блоков сополимера и учтено взаимодействие компонент. В предположении, что все молекулы сополимера сосредоточены на межфазной поверхности и образуют на ней однородный слой, рассчитаны равновесная площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу диблок-сополимера, и равновесный размер частиц. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными. Впервые теоретически показано, что асимметрия диблок-сополимера не оказывает большого влияния на равновесные характеристики смеси. Проведено сравнение нескольких моделей поверхностного слоя, демонстрирующее необходимость учета не только упругой энергии растяжения, но и энергии сжатия слоя.

ВВЕДЕНИЕ

Стабилизация структуры смеси двух несовместимых полимерных или низкомолекулярных жидкостей с помощью небольших добавок диблок-сополимера АВ исследуется достаточно интенсивно, особенно в последние годы [1–12]. Если энергия взаимодействия такова, что блокам типа А предпочтительнее находиться в одной жидкости, а блокам типа В – в другой, то при добавлении диблок-сополимера в смесь могут наблюдаться следующие эффекты. Во-первых, замедляется фазовое разделение при спинодальном распаде по сравнению со смесями без сополимеров [5–7]. Во-вторых, при определенных условиях может образоваться стабильная дисперсная смесь, причем молекулы диблок-сополимера сосредоточены на поверхности частиц дисперсной фазы [8–12].

Диблок-сополимеры вводят в смесь в процессе ее приготовления, или же они могут образовываться в ходе химической реакции сшивания

функционализированных концевых групп гомополимерных цепей [9]. При приготовлении смеси, как правило, используют перемешивание или сдвиговое течение. Структура полученной смеси во многом определяется концентрацией сополимера и его составом. Для понимания всей картины процесса важно исследовать, является ли полученная смесь термодинамически равновесной. Теоретический анализ равновесия в таких системах позволил бы оценивать, насколько приготовленная экспериментально смесь близка к равновесию и, следовательно, термодинамически устойчива в процессе переработки.

Частицы дисперсной фазы в полимерных смесях, стабилизированных диблок-сополимером, обычно имеют размеры порядка микрона, и в первом приближении можно считать межфазную поверхность плоской. Учет влияния кривизны межфазной поверхности на равновесие в смеси заслуживает отдельного рассмотрения.

Впервые задача о стабилизации диблок-сополимером АВ плоской поверхности в смеси двух несовместимых низкомолекулярных жидкостей была рассмотрена Cantor [1]. Равновесное состояние

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32695а).

в такой смеси устанавливается при минимуме суммарной свободной энергии, в которую вносят вклад энергия взаимодействия между молекулами двух жидкостей и энергия поверхностного слоя дублок-сополимеров. С одной стороны, взаимодействие стремится уменьшить площадь межфазной поверхности, а с другой, адсорбированные молекулы сополимера стремятся распространиться по большей площади из-за осмотического давления жидкости в поверхностном слое. В работе [1] предполагалось, что поверхностный слой блоков сополимера является однородным и сильно разбавленным молекулами жидкости. Было вычислено равновесное значение поверхностной плотности молекул дублок-сополимера, которое позволяет определить размеры частиц дисперсной фазы [2]. Общий подход, развитый в работе [1], может быть применен и для описания полимерных смесей.

Равновесные свойства системы частиц дисперсной фазы в расплаве смеси гомополимеров А и В, стабилизированной дублок-сополимером АВ, были рассмотрены Leibler [3]. Предполагалось, что блоки сополимера образуют на межфазной поверхности слой ("сухую щетку"), непроницаемый для цепей гомополимеров. В этой модели равновесие в системе устанавливается при минимуме суммарной свободной энергии, состоящей из энергии взаимодействия звеньев типа А и В на межфазной поверхности и энергии деформации блоков сополимера в поверхностном слое. В работе [3] была вычислена равновесная поверхностная плотность цепей дублок-сополимера для плоской поверхности. Кроме этого, был вычислен радиус частиц дисперсной фазы, который оказался обратно пропорциональным отношению разности длины блоков сополимера к его длине, что не соответствует экспериментальным данным, в частности эффективной стабилизации системы частиц сополимерами с блоками одинаковой длины [11].

В работе [4] была рассмотрена такая же полимерная смесь при равенстве длины блоков сополимера и цепей гомополимеров, что имеет место, например, при образовании дублок-сополимера в ходе реакции сшивания концевых групп гомополимеров. Предполагалось, что аналогично рассмотрению смеси низкомолекулярных жидкостей, стабилизированной дублок-сополимером [1], равновесное состояние системы частиц устанавливается при минимуме суммарной свободной энергии, включающей в себя энергию взаимодействия звеньев типа А и В на межфазной поверхности и энергии поверхностного слоя, в котором

находятся блоки сополимера и молекулы гомополимеров.

В работе [4] не было использовано никаких дополнительных предположений о большой или малой объемной доле сополимера в поверхностном слое. Проникновение цепей гомополимеров в слой блоков сополимера определялось упругими свойствами блоков. В предположении, что все молекулы дублок-сополимера адсорбированы на межфазной поверхности, было показано, что симметричные дублок-сополимеры стабилизируют систему частиц дисперсной фазы конечного радиуса (порядка 1 мкм), а также была вычислена равновесная поверхностная плотность цепей сополимера. Полученные значения равновесной площади поверхности, приходящейся на одну молекулу сополимера, хорошо согласуются с экспериментальными данными [9, 11].

При рассмотрении стабилизации системы частиц в работах [1, 2, 4] принимали, что слои сополимерных блоков являются однородными по толщине по всей межфазной поверхности. В реальности слой сополимеров может быть не однородным по толщине [13]. Структуру таких слоев изучали теоретически с учетом зависимости концентрации звеньев сополимера от расстояния до межфазной поверхности в работах [14–20]. Было бы интересно исследовать равновесие системы частиц, используя эти результаты, однако в первую очередь обсуждаемая проблема требует учета таких определяющих факторов, как деформация блоков сополимера в поверхностном слое, осмотическое давление гомополимеров в нем и взаимодействие блоков с гомополимерами. Лишь после этого целесообразно детализировать структуру слоя, что требует больших затрат времени на вычисления.

До сих пор, однако, не проводилось достаточно подробного теоретического анализа эффекта стабилизации системы частиц для произвольных значений длины как цепей гомополимеров, так и блоков сополимера. Между тем при исследовании стабилизации структуры полимерной смеси использовали сополимеры с самой разной длиной блоков, которые могут отличаться по химической природе от гомополимеров. Настоящая работа заполняет указанный пробел. В ней исследуются равновесные характеристики системы частиц в смеси гомополимеров С и D, стабилизированной дублок-сополимером АВ, с использованием подхода, развитого в работе [4]. Рассматривается влияние соотношения длины блоков сополимера и цепей гомополимеров и параметров их взаимодействия на равновесие в смеси. Проводится сравнение с результатами,

полученными в рамках других моделей однородного поверхностного слоя.

УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ

Рассматривается смесь двух несовместимых гомополимеров С и D и дублок-сополимера АВ. Смесь представляет собой частицы минорной фазы С в матрице фазы D, которые стабилизированы цепями дублок-сополимера, адсорбированными на поверхности частиц. Будем рассматривать режим сильной сегрегации, предполагая, что все границы блоков сополимера находятся в узкой области межфазной границы. Пусть блоки А и В расположены в фазах С и D соответственно.

Обозначим объем системы через V , площадь межфазной поверхности S , общее число цепей сополимера в смеси m_c . Свободная энергия смеси

$$F = F_0 + Sf_S, \quad (1)$$

где F_0 – суммарная энергия объемных фаз, f_S – энергия поверхности на единицу площади, которая зависит от значения площади поверхности, приходящейся на одну молекулу сополимера $\Sigma = S/m_c$. Минимум свободной энергии определяется из условия

$$\sigma = \frac{\partial F}{\partial S} = \frac{\partial(Sf_S(S))}{\partial S} \Big|_{S=m_c\Sigma} = f_S(\Sigma) + \Sigma \frac{\partial f_S}{\partial \Sigma} = 0 \quad (2)$$

Здесь σ – эффективное натяжение поверхности, на которой адсорбированы дублок-сополимеры. Если уравнение (2) имеет решение $\Sigma = \Sigma^*$, то это означает существование равновесной дисперсной фазы частиц с полной площадью поверхности, равной $m_c\Sigma^*$.

Пусть γ – поверхностное натяжение между гомополимерными фазами С и D. Свободную энергию поверхности можно представить в виде суммы энергии взаимодействия звеньев на межфазной поверхности и энергии поверхностного слоя дублок-сополимеров F_n

$$F_S = Sf_S(\Sigma) = \gamma S + F_n \quad (3)$$

Будем считать, что энергия взаимодействия $F_{\text{вз}} = \gamma S$ не зависит от поверхностной плотности цепей дублок-сополимера. Это условие будет обсуждено ниже.

Условие минимума полной энергии смеси по площади поверхности межфазной границы теперь можно представить в виде [1–3]

$$\gamma = -\partial f / \partial \Sigma, \quad (4)$$

где $f(\Sigma) = F_n/m_c$ – энергия поверхностного слоя дублок-сополимеров в расчете на одну молекулу. Легко показать, что условия (2) и (4) эквивалентны друг другу и оба определяют равновесное значение площади Σ^* .

Пусть дисперсная фаза состоит из одинаковых сферических частиц радиуса R , включающих в себя гомополимер С и блоки А сополимера на поверхности. Обозначим через n_c среднее число молекул дублок-сополимера в единице объема смеси, через ϕ – объемную долю частиц в смеси. Тогда

$$R = \frac{3\phi}{n_c \Sigma^*} \quad (5)$$

Таким образом, для вычисления равновесного размера частиц необходимо определить свободную энергию поверхностного слоя F_n и найти минимум свободной энергии межфазной поверхности F_S по ее площади.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Обозначим степени полимеризации блоков А и В сополимера и цепей С и D гомополимеров через N_A и N_B , N_C и N_D соответственно. Длина статистических сегментов всех макромолекул и объем их звеньев предполагаются равными a и v соответственно. Полная длина сополимера $N_c = N_A + N_B$.

Взаимодействие между звеньями сополимера и соответствующими гомополимерами описывается параметрами Флори–Хаггинса [21] $\chi_A = \chi_{AC}$, $\chi_B = \chi_{BD}$. Предположение о том, что свободная энергия поверхности представима в виде [3], где энергия взаимодействия не зависит от поверхностной плотности молекул сополимера, справедливо, если $\chi_{AD} = \chi_{BC} = \chi_{AB}$. При этом для адсорбции молекул дублок-сополимера на поверхности раздела фаз необходимо выполнение условий $\chi_A, \chi_B \ll \chi_{AB}$, что и обеспечивает стабилизирующий эффект. Если параметры взаимодействия удовлетворяют приведенным условиям, то можно не учитывать влияние поверхностного натяжения на внешних границах поверхностного слоя (между слоями блоков А и В и гомополимерами С и D соответственно) на равновесие в смеси. Условие полной адсорбции сополимеров на межфазной поверхности более подробно рассмотрим при обсуждении результатов (см. также работу [4]).

Слой блоков сополимера на поверхности будем описывать хорошо известной моделью де Женна [22, 23]. Пусть ϕ_i^c – объемная доля звеньев

сополимера типа i в однородном слое толщины H_i . Тогда

$$\phi_i^c(z) = \begin{cases} \phi_i^c & 0 < z < H_i \\ 0 & z > H_i \end{cases} \quad (6)$$

Здесь z – расстояние от поверхности ($z = 0$) вдоль перпендикуляра к ней. Аналогично описывается ϕ_B^c для $z < 0$. Для плоского слоя

$$\phi_i^c = vN_i/H_i\Sigma \quad (i = A, B) \quad (7)$$

Из условия несжимаемости объемная доля гомополимера типа j ($j = C$ при $i = A$, $j = D$ при $i = B$) в поверхностном слое равна $\phi_j^p = 1 - \phi_i^c$.

Свободная энергия поверхностного слоя в расчете на одну молекулу диблок-сополимера равна сумме энергий А- и В-слоев $f = f_A + f_B$, каждая из которых в свою очередь равна сумме энергии деформации соответствующего блока, энергии его взаимодействия с гомополимером в соответствующей фазе и энергии смешения блоков сополимера и молекул гомополимера в расчете на одну молекулу сополимера

$$f_i = f_i^{\text{упр}} + f_i^{\text{вз}} + f_i^{\text{см}} \quad (8)$$

Упругую энергию блока сополимера запишем в виде [4, 23]

$$f_i^{\text{упр}} = 3kT(h_i^2 + h_i^{-2} - 2), \quad h_i^2 = H_i^2/(2N_i a^2), \quad (9)$$

где h_i – приведенная безразмерная толщина слоя.

В пределе малых поверхностных плотностей диблок-сополимеров ($\Sigma \rightarrow \infty$) упругая энергия (9) имеет минимум при толщине слоя $H_i^{(r)} = \sqrt{2N_i a}$, что соответствует среднеквадратичному расстоянию между концами для гауссовой цепи, один конец которой прикреплен к плоской поверхности, в полупространстве. В пределе $h_i \gg 1$ асимптотика выражения (9) $f_i^{\text{упр}}/kT \approx 2H_i^2/2N_i a^2$ дает тот же результат, что и для вытянутой гауссовой цепи. А в случае $h_i \ll 1$ упругая энергия (9) обратно пропорциональна квадрату толщины слоя, что соответствует энергии полимерной цепи, заключенной в узкую щель [24].

Ранее в работах [16, 17] упругая энергия слоя сополимерных блоков определялась как сумма энергий их локальных растяжений в гауссовом приближении; для однородного слоя [1, 3] это означает, что упругая энергия слоя пропорциональна квадрату его толщины. Однако в случае небольших значений поверхностной плотности це-

пей сополимера, когда блоки в действительности не деформированы ($h_i \approx 1$), такое выражение для упругой энергии приводит к сильному сжатию слоя до размеров, меньших среднеквадратичного радиуса блоков. Поэтому в настоящей работе принимается, как и в работе [23], что упругая свободная энергия слоя является суммой двух вкладов: пропорционального квадрату толщины слоя и обратно пропорционального ему.

Энергию взаимодействия звеньев сополимера и гомополимера в расчете на одну молекулу сополимера можно представить в виде

$$f_i^{\text{вз}} = \chi_i N_i (1 - \phi_i^c). \quad (10)$$

Энергию смешения блоков сополимера типа i и цепей гомополимера типа j можно выразить так [4, 23]:

$$f_i^{\text{см}} = kT \frac{SH}{m_c v_j} \phi_j^p \ln \phi_j^p = kT r_i \frac{\phi_j^p \ln \phi_j^p}{\phi_i^c} \quad (11)$$

Здесь $v_j = N_j v$ – объем молекулы гомополимера типа j ($j = C$ при $i = A$, $j = D$ при $i = B$), r_i – отношение объема блока сополимера к объему молекулы гомополимера в соответствующей фазе, $r_i = N_i/N_j$, поскольку объем звеньев любого типа предполагается одинаковым.

Таким образом, свободная энергия поверхностного слоя в расчете на одну молекулу диблок-сополимера имеет вид

$$\frac{F_n}{m_c kT} = \sum_{i=A, B} \left(3(h_i^2 + h_i^{-2} - 2) + r_i \frac{1 - \phi_i^c}{\phi_i^c} \times \right. \\ \left. \times \ln(1 - \phi_i^c) + \chi_i N_i (1 - \phi_i^c) \right) \quad (12)$$

Выражения (3) и (12) определяют свободную энергию поверхности в зависимости от значения площади поверхности Σ , приходящейся на одну молекулу диблок-сополимера, и от толщины слоев блоков сополимера H_i . Минимизация свободной энергии поверхности по этим параметрам позволяет определить их равновесные значения.

Минимум свободной энергии поверхности F_S по толщине слоев H_i при фиксированной площади

поверхности Σ , приходящейся на одну молекулу дублок-сополимера, соответствует уравнениями

$$\frac{1}{m_c} \frac{\partial F_S}{\partial H_i} = \frac{\partial f_i}{\partial H_i} - 6(h_i^2 - h_i^{-2}) + r_i \left(1 + \frac{\ln(1 - \phi_i^c)}{\phi_i^c} \right) + \chi_i N_i \phi_i^c = 0, \quad i = A, B \quad (13)$$

Коэффициент растяжения h_i однозначно определяется значением площади Σ и объемной долей сополимера в слое ϕ_i^c

$$h_i^2 = N_i / 2(\tilde{\Sigma} \phi_i^c)^2, \quad (14)$$

где введена безразмерная величина $\tilde{\Sigma} = a\Sigma/v$, определяющая площадь поверхности, приходящейся на одну молекулу дублок-сополимера.

Условие минимума свободной энергии поверхности F_S по полной площади межфазной поверхности при фиксированной толщине слоев H_i можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_S}{\partial \Sigma} &\sim \tilde{\Sigma} \tilde{\gamma} + \\ &+ \sum_{i=A, B} \left[r_i \left(1 + \frac{\ln(1 - \phi_i^c)}{\phi_i^c} \right) + \chi_i N_i \phi_i^c \right] = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

($\tilde{\gamma} = \gamma v / akT$ обозначает приведенное значение поверхностного натяжения).

Полученную систему уравнений (13)–(15) можно решить численными методами, что позволит определить равновесные характеристики смеси в зависимости от значений параметров: поверхностного натяжения между гомополимерами γ , параметров взаимодействия Флори–Хаггинса χ_i и отношений объема блоков сополимера к объему молекул гомополимера в соответствующих фазах r_i .

Leibler рассчитал в работе [3] равновесные характеристики межфазной поверхности в предложении, что гомополимеры А и В не проникают в соответствующие слои блоков сополимера, а свободная энергия слоя в расчете на одну молекулу дублок-сополимера имеет вид

$$\frac{F_n^L}{m_c kT} = 3(h_A^2 + h_B^2) \quad (16)$$

В этом приближении толщина поверхностного слоя i -блоков сополимера равна $H_i = N_i v / \Sigma$ (из условий (7) и $\phi_i^c = 1$), и, следовательно, свободная энергия слоя

$$\frac{F_n^L}{m_c} = \frac{3kT N_c}{2 \tilde{\Sigma}^2} \quad (17)$$

С помощью условия (4) в работе [3] было вычислено равновесное значение площади межфазной поверхности, приходящейся на одну молекулу дублок-сополимера.

$$\tilde{\Sigma}^* = \left(\frac{3N_c}{\tilde{\gamma}} \right)^{1/3} \quad (18)$$

В выражениях (16), (17) учитывается только энергия растяжения блоков сополимера, при этом слой блоков считается непроницаемым для гомополимеров ("сухая щетка"). В принятой модели (12) учитывается возникновение упругой силы и при растяжении, и при сжатии слоя, а также проникновение гомополимера в слой сополимеров и их взаимодействие. Чтобы выявить роль учета этих факторов, рассмотрим также модифицированную модель Лейблера, в которой вклад смешения блоков сополимера и молекул гомополимеров и их взаимодействия в энергию поверхностного слоя F_n^M описывается соотношениями (10) и (11), как и в принятой нами модели. Упругая энергия блоков описывается выражением (16), как и в модели Лейблера, без учета энергии сжатия слоя

$$\begin{aligned} \frac{F_n^M}{m_c kT} &= \\ &= \sum_{i=A, B} \left(3h_i^2 + r_i \frac{1 - \phi_i^c}{\phi_i^c} \ln(1 - \phi_i^c) + \chi_i N_i (1 - \phi_i^c) \right) \end{aligned} \quad (19)$$

Используя выражения (12) и (19), исследуем, как зависят характеристики слоя от площади поверхности Σ , приходящейся на одну молекулу дублок-сополимера, от длины цепей и от значения параметра взаимодействия χ_i . Далее будет рассмотрено равновесное состояние смеси в зависимости от значений параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала вычислим величины, описывающие поверхностный слой и соответствующие минимуму его энергии по толщине в зависимости от значения Σ . На рис. 1–3 представлены зависимости

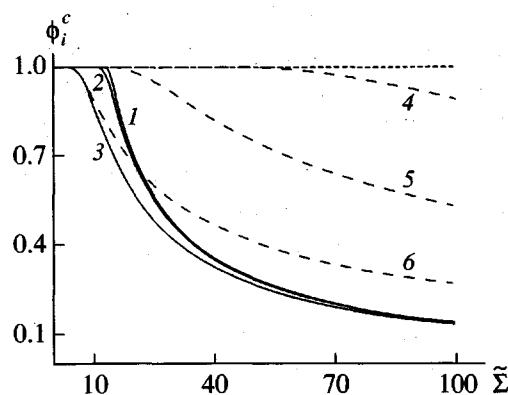


Рис. 1. Зависимость объемной доли блоков i сополимера в поверхностном слое ϕ_i^c от приведенного значения площади поверхности $\tilde{\Sigma}$, приходящейся на одну молекулу дублок-сополимера, при $N_i = 400$, $\chi_i = 0$ и разной длине гомополимеров $r_i = 0.1$ (1, 4) и 1 (2, 5) и 10 (3, 6). Сплошные и штриховые линии рассчитаны для моделей поверхностного слоя, описываемых выражениями (12) и (19) соответственно. Точечная линия соответствует модели "сухой щетки" ($\phi_i^c = 1$).

объемной доли звеньев сополимера в слое ϕ_i^c от приведенной площади $\tilde{\Sigma}$ для различных значений длины цепей и параметра взаимодействия Флори–Хаггинса, вычисленные для принятой модели поверхностного слоя (12) и модифицированной модели Лейблера (19) (МЛ-модель). На рис. 4 по-

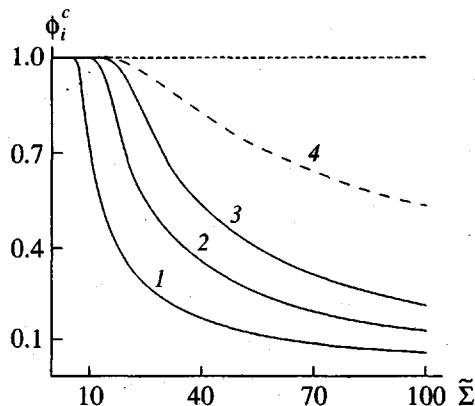


Рис. 2. Зависимость ϕ_i^c от $\tilde{\Sigma}$ при фиксированной длине гомополимера $N_j = 400$, $\chi_i = 0$ и разной длине блоков сополимера $N_i = 100$ (1, 4), 400 (2, 4) и 1000 (3, 4). Кривая 4 рассчитана для МЛ-модели поверхностного слоя. Точечная линия соответствует модели "сухой щетки" ($\phi_i^c = 1$).

казаны зависимости приведенной толщины слоя $h_i = H_i / \sqrt{2N_i} a$ и энергии слоя f_i в расчете на один блок сополимера от $\tilde{\Sigma}$, полученные в рамках нашей модели.

На рис. 1–3 наблюдается резкий переход от объемной доли $\phi_i^c = 1$ ("сухая щетка") при значениях площади, меньших некоторого критического Σ_{kp} , к объемной доле $\phi_i^c < 1$ при больших значениях. Такой характер зависимости определяется конкуренцией упругих сил деформации слоя и осмотического давления гомополимеров, проникающих в слой.

При небольших значениях площади Σ ($\Sigma < \Sigma_0 = \sqrt{N_i/2} v/a$) блоки сополимера всегда вытянуты относительно гауссовой конформации. Проникновение гомополимеров в поверхностный слой вызвало бы еще большее растяжение блоков и поэтому энергетически невыгодно; при этом на поверхности формируется непроницаемый для гомополимера слой. Если же сополимеры расположены на поверхности достаточно редко, то упругая энергия блоков мала в обеих рассматриваемых моделях, и из-за стремления к смещению блоков сополимера и цепей гомополимера устанавливается толщина слоя, соответствующая $\phi_i^c < 1$.

Рассмотрим влияние длины гомополимера на свойства поверхностного слоя (рис. 1). С увеличением длины гомополимера (уменьшением r_i) переход от $\phi_i^c = 1$ к уменьшению ϕ_i^c происходит при

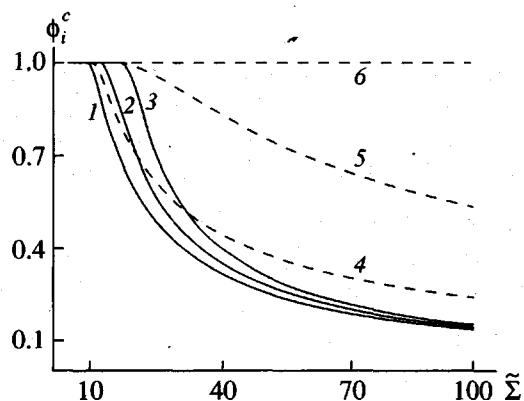


Рис. 3. Зависимость ϕ_i^c от $\tilde{\Sigma}$ при фиксированных длинах блоков сополимера и гомополимера $N_i = 400$, $r_i = 1$ и различных значениях параметра Флори–Хаггинса $\chi_i = -0.02$ (1, 4), 0 (2, 5), 0.02 (3, 6). Сплошные и штриховые линии рассчитаны для принятой модели и МЛ-модели соответственно.

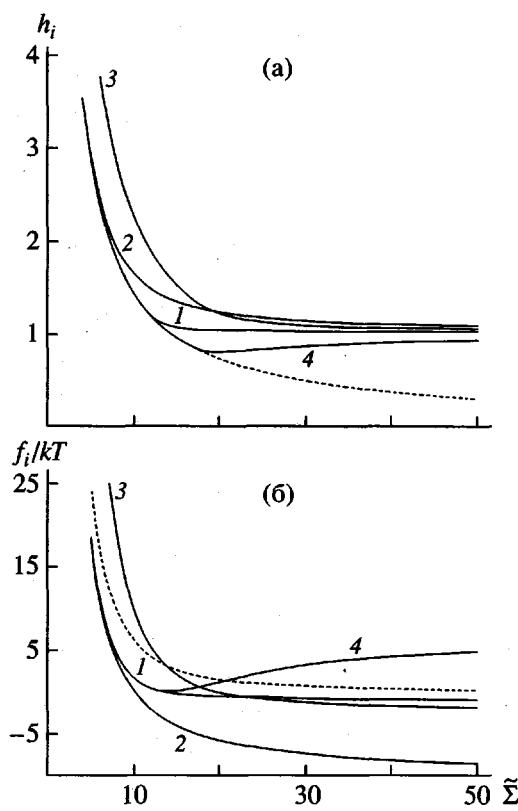


Рис. 4. Зависимость приведенной толщины поверхности слоя $h_i = H_i / \sqrt{2N_i} a$ (а) и свободной энергии поверхности слоя f_i , приходящейся на один блок i сополимера (б), от $\tilde{\Sigma}$ при $N_i = 400$, $\chi_i = 0$, $r_i = 1$ (1); $N_i = 400$; $\chi_i = 0$, $r_i = 10$ (2); $N_i = 1000$, $\chi_i = 0$, $r_i = 2.5$ (3); $N_i = 400$, $\chi_i = 0.02$, $r_i = 1$ (4) и для модели "сухой щетки" при $N_i = 400$ (точечная линия).

больших значениях Σ_{kp} , причем в МЛ-модели значение Σ_{kp} заметно растет с увеличением длины цепей гомополимера. Кроме того, в принятой нами модели при достижении Σ_{kp} объемная доля блоков ϕ_i^c уменьшается гораздо резче, чем в МЛ-модели, а при $\Sigma \gg \Sigma_{kp}$ – не зависит от длины цепей гомополимера. В то же время в МЛ-модели ϕ_i^c заметно увеличивается при уменьшении r_i , даже если $\Sigma \gg \Sigma_{kp}$.

Напомним, что единственное отличие выражения (12) от (19) для энергии поверхности слоя состоит в учете энергии сжатия слоя. В принятой модели (12) при $\Sigma > \Sigma_0$ упругая энергия минимальна при толщине слоя $H_i^r = \sqrt{2N_i} a$, что соответствует среднеквадратичному расстоянию между концами гауссовой цепи в полупространст-

ве, один из концов которой фиксирован на границе. Молекулы гомополимеров создают в слое блоков сополимера распирающее давление, которое стремится расширить этот слой. В то же время при утолщении слоя от H_i^r возникает возвращающая упругая сила, в первом приближении прямо пропорциональная изменению толщины слоя. В результате устанавливается значение $H_i > H_i^r$ при $\chi_i = 0$ (см. также рис. 4а). Так как с уменьшением объемной доли блоков сополимера в слое распирающее давление молекул гомополимера уменьшается, то при $\Sigma \gg \Sigma_0$ слой почти не деформирован, $H_i \approx H_i^r$, объемная доля блоков сополимера $\phi_i^c \approx (\sqrt{N_i}/2)/\tilde{\Sigma}$.

В МЛ-модели минимум упругой энергии соответствует наименьшей возможной толщине слоя ("сухой щетке") при любых значениях Σ . При $\Sigma > \Sigma_0$ этот минимум соответствует слою блоков сополимера, сжатому до размеров, меньших H_i^r . Проникновение гомополимеров в слой вызывает его утолщение, при этом возникает возвращающая упругая сила, которая в МЛ-модели пропорциональна толщине слоя, а не ее изменению. Таким образом, даже при малом изменении толщины слоя возникает упругая сила, гораздо большая, чем в принятой нами модели. Это приводит к не-проницаемости поверхности слоя для молекул гомополимера до заметно больших значений Σ_{kp} и к очень плавной зависимости ϕ_i^c от Σ при $\Sigma > \Sigma_{kp}$.

С увеличением длины цепей гомополимера возрастает относительный вклад упругой энергии в свободную энергию слоя (выражения (12) и (19)). Поэтому различия в зависимостях $\phi_i^c(\Sigma)$ для двух рассматриваемых моделей особенно резко проявляются при малых значениях r_i .

На рис. 2 показаны зависимости ϕ_i^c от $\tilde{\Sigma}$ при различных значениях длины блоков и фиксированной длине гомополимера. В принятой модели с увеличением длины блоков слой сополимеров становится более плотным. В МЛ-модели устанавливающаяся объемная доля блоков вообще не зависит от их длины, так как вклад упругой энергии, энергий смешения и взаимодействия в свободную энергию слоя (19) прямо пропорционален N_i при фиксированном значении ϕ_i^c .

Зависимости ϕ_i^c от $\tilde{\Sigma}$ при разных значениях параметра Флори–Хаггинса χ_i представлены на рис. 3. Критическое значение площади Σ_{kp} заметно увеличивается с ростом χ_i ; при $\Sigma > \Sigma_{kp}$ гомополимеры меньше проникают в поверхностный слой с увеличением χ_i . В МЛ-модели даже слабое отталкивающее взаимодействие ($\chi_i \approx 0.01$) приводит к формированию непроницаемого для гомополимеров поверхностного слоя, и, как уже отмечалось выше, установившееся значение ϕ_i^c не зависит от длины блоков.

Обобщая результаты расчетов (рис. 1–3), можно сказать, что не только исходная модель Лейблера (“сухая щетка”), но и МЛ-модель не соответствует физическим представлениям о поведении слоя привитых цепей в расплаве гомополимеров. Отсутствие разумных ограничений на величину сжатия слоя приводит, например, к зависимости толщины слоя от длины гомополимеров даже при больших значениях Σ , когда размер гауссовых блоков сополимера, а не цепей гомополимера, должен определять толщину слоя. В дальнейшем будем анализировать только свойства поверхностного слоя и равновесные характеристики системы частиц в принятой нами модели.

Зависимости приведенной толщины слоя $h_i = H_i / \sqrt{2N_i}a$ и энергии слоя f_i в расчете на один блок сополимера от $\tilde{\Sigma}$ показаны на рис. 4. Сравнивая кривые 1 и 2, 3, отметим, что уменьшение длины гомополимера и возрастание длины блоков сополимера приводят к увеличению растяжения блоков. Взаимодействие звеньев сополимера и гомополимера ($\chi_i > 0$) вызывает сжатие слоя до размера, меньшего, чем H_i^Γ ($h_i < 1$).

Уменьшение Σ до значений, меньших Σ_{kp} , способствует резкому возрастанию свободной энергии слоя (рис. 4б). При этом основной энергетический вклад вносит растяжение блоков сополимера в слое. Если же $\Sigma \rightarrow \infty$, то объемная доля сополимера в слое мала, и энергия слоя (12) в расчете на один блок сополимера стремится к $f_i \rightarrow -(-r_i + \chi_i N_i)kT$.

Теперь перейдем к исследованию равновесия в системе частиц дисперской фазы, стабилизированной дублок-сополимером. Радиус частиц R определяется объемной долей частиц ϕ , средней концентрацией молекул сополимера n_c и равновесным значением площади, приходящейся на одну молекулу дублок-сополимера Σ^* (3). Для нахождения Σ^* при различных значениях параметров необходимо

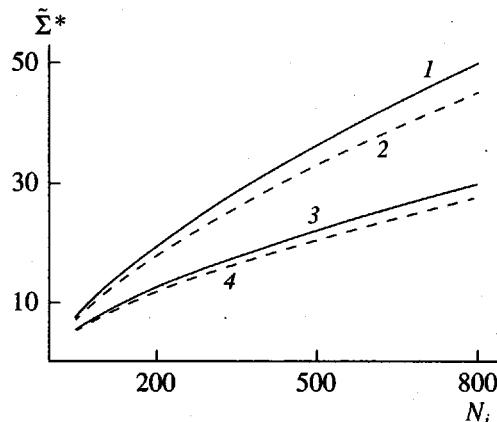


Рис. 5. Зависимость равновесного значения приведенной площади поверхности $\tilde{\Sigma}^* = \Sigma a/v$, приходящейся на одну молекулу дублок-сополимера, от длины блоков симметричного сополимера $N_i = N_A = N_B$ в случае равенства длины гомополимеров ($N_j = N_C = N_D$), $\chi_i = 0$: $N_j = 100$, $\tilde{\gamma} = 0.08$ (1), $N_j = 100$, $\tilde{\gamma} = 0.1$ (2), $N_j = 400$, $\tilde{\gamma} = 0.08$ (3), $N_j = 400$, $\tilde{\gamma} = 0.1$ (4).

мо решить систему уравнений (13)–(15). Результаты вычислений представлены на рис. 5–7.

На рис. 5 изображены зависимости Σ^* от длины блоков N_i симметричного дублок-сополимера при двух различных значениях поверхностного натяжения γ и длины гомополимеров N_j при $\chi_i = 0$. С увеличением γ усиливается стремление системы к уменьшению полной площади поверхности частиц и, следовательно, уменьшается равновесное значение площади Σ^* . Чем короче цепи гомополимеров при одной и той же длине блоков, тем больше равновесное значение площади Σ^* , т.е. для стабилизации системы частиц в смеси коротких гомополимеров потребуется меньшее количество дублок-сополимера.

В работе [11] исследовали стабилизацию дублок-сополимерами частиц этилен-пропиленового сополимера в ПС. В предположении, что все молекулы сополимера адсорбированы на поверхности частиц, была вычислена средняя площадь поверхности частиц, приходящаяся на одну молекулу сополимера, которая оказалась равной некоторым nm^2 . Lomellini с соавторами [12] систематизировали ранние экспериментальные данные [11] и отметили, что теоретические оценки для равновесной поверхности плотности цепей сополимера, полученные в работах [3, 22], по порядку величины

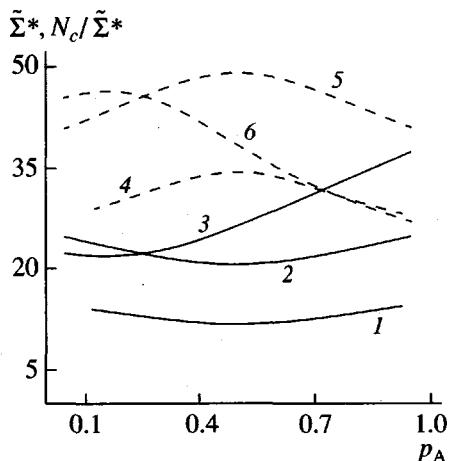


Рис. 6. Зависимость $\tilde{\Sigma}^*$ (сплошные линии) и отношения $N_c/\tilde{\Sigma}^*$ (штриховые) от доли звеньев А в дублок-сополимере $p_A = N_A/N_c$ при $\tilde{\gamma} = 0.1$, $\chi_i = 0$: $N_C = N_D = 400$, $N_c = 400$ (1, 4); $N_C = N_D = 400$, $N_c = 1000$ (2, 5); $N_C = 100$, $N_D = 700$, $N_c = 1000$ (3, 6).

ниже наблюдаемых. В то же время рассчитанные нами типичные значения площади Σ (рис. 5) согласуются по порядку величины с экспериментальными результатами [11].

Macosko и др. [10] получали дисперсные смеси ПММА и ПС с добавлением дублок-сополимера (ПС–ПММА), в которых объемная доля частиц ПММА составляла 30%. Вычисленные авторами [10] величины Σ для двух смесей, различающихся длиной цепей монодисперсных компонентов, составляют 7.1 и 3.6 нм^2 . Рассчитанные в нашей модели равновесные значения Σ^* для этих смесей, равные 3.85 и 3.2 нм^2 соответственно, несколько меньше, чем полученные в эксперименте. Возможно, что за время приготовления и обработки смеси не успевает полностью установиться термодинамическое равновесие в системе.

Для стабилизации частиц радиусом R потребуется создать в смеси среднюю концентрацию молекул дублок-сополимера $n_c = 3\phi/(R\Sigma^*)$, согласно выражению (3). При этом объемная доля дублок-сополимера $\phi_1 = n_c N_c v = 3\phi N_c a/(R\tilde{\Sigma}^*)$. Таким образом, среднее значение объемной доли дублок-сополимера ϕ_1 , необходимое для стабилизации частиц определенного радиуса, пропорционально отношению $N_c/\tilde{\Sigma}^*$.

С увеличением длины блоков равновесное значение площади Σ^* возрастает медленнее, чем в случае линейной зависимости (рис. 5 и рис. 6, кривые 4, 5). Отношение $N_c/\tilde{\Sigma}^*$ при этом увеличивается, следовательно, для стабилизации частиц определенного радиуса требуется большая объемная доля более длинного дублок-сополимера.

В работе [12] отмечается, что в рассмотренных авторами [11] системах объемная доля дублок-сополимера, стабилизирующего частицы одинакового среднего размера, оказалась несколько меньшей при использовании более длинных цепей сополимеров. Данный вывод не согласуется с результатами нашего рассмотрения. Вероятно, это связано с условиями приготовления смесей. Действительно, для установления термодинамического равновесия в системе существенно, чтобы коалесценция частиц происходила свободно, в то время как более длинные цепи сополимера на поверхности частиц сильнее затрудняют коалесценцию.

Рассмотрим влияние взаимодействия блоков сополимера с соответствующими гомополимерами на равновесие в смеси. Расчеты зависимости Σ^* от $\chi_i = \chi_A = \chi_B$ показывают, что сначала при увеличении χ_i (от нуля) Σ^* уменьшается, а при достижении некоторого значения ($\chi_i \approx 0.01$ при $\tilde{\gamma} = 0.1$, $r_i = 1$) на поверхности частиц формируется слой, непроницаемый для гомополимеров. В этом случае равновесное значение площади Σ^* определяется, согласно формуле (18), только поверхностным натяжением γ и длиной цепи дублок-сополимера N_c .

Интересно исследовать влияние асимметрии дублок-сополимера на равновесие. На рис. 6, 7 приведены зависимости равновесного значения площади Σ^* от доли блока А в сополимере p_A для различных значений длины гомополимеров и параметров взаимодействия Флори–Хаггинса. На рис. 6 показана также величина N_c/Σ^* .

Во-первых, отметим, что асимметрия дублок-сополимера в отличие от выводов работы [3] не оказывает очень большого влияния на равновесное значение площади Σ^* и соответственно на размер частиц дисперской фазы. Можно также заметить, что несимметричный дублок-сополимер в равновесном состоянии (при одинаковой длине гомополимеров) занимает большую площадь поверхности, чем симметричный дублок-сополимер той же

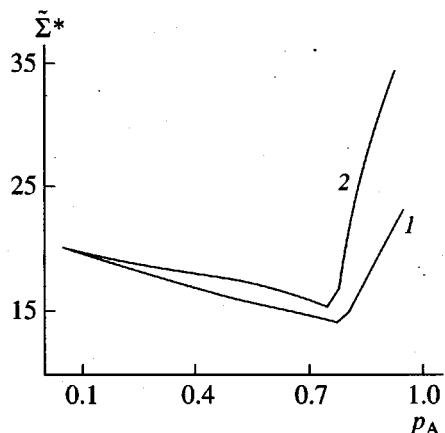


Рис. 7. Зависимость Σ^* (сплошные линии) от доли звеньев А в диллок-сополимере $p_A = N_A/N_c$ при $N_c = 1000$, $\tilde{\gamma} = 0.1$, $\chi_A = 0$, $\chi_B = 0.04$ и длине гомополимеров $N_C = N_D = 400$ (1) и $N_C = 100$, $N_D = 700$ (2).

полной длины (кривые 1 и 2 на рис. 6). При этом длинные блоки сильнее вытянуты, и их упругая энергия вносит больший вклад в энергию поверхностного слоя.

Для стабилизации частиц определенного радиуса потребуется несколько большая объемная доля симметричного диллок-сополимера, чем несимметричного той же полной длины. Однако наиболее экономичный путь стабилизировать смесь – использовать более короткие сополимеры (кривые 4 и 5), если только длина обоих блоков превышает некоторое критическое значение. По крайней мере должны быть выполнены условия $\chi_{AB}N_i > 1$, в противном случае сополимеры будут сосредоточены в толще одной или обеих фаз, а не на поверхности частиц.

В смеси гомополимеров разной длины ($N_C < N_D$) наименьшую площадь поверхности в равновесии будет занимать асимметричный диллок-сополимер с более короткими блоками А (кривая 3). При этом $r_A \approx r_B$, и энергии деформации блоков А и В имеют близкие по величине значения.

Приведем также зависимость равновесной площади от доли блока А в сополимере в случае различных параметров взаимодействия Флори-Хаггинса между звеньями блоков сополимера и гомополимеров ($\chi_A = 0$, $\chi_B > 0$) в соответствующих фазах. Из рис. 7 видно, что молекула диллок-сополимера занимает наименьшую равновесную площадь поверхности при более длинных блоках А

($N_A \approx 775$). Расчеты показывают, что при этом объемные доли блоков в обоих слоях примерно одинаковы и близки к единице. При меньшей длине блока А слой блоков В образует на поверхности “сухую щетку”, а при больших значениях “сухую щетку” образует слой блоков А.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрена стабилизация дисперсной смеси гомополимеров С и D при добавлении диллок-сополимера АВ. Термодинамический подход, предложенный авторами ранее [4], распространен на случай произвольной длины цепей гомополимеров и блоков сополимера и учтено взаимодействие компонент. В предположении, что все молекулы диллок-сополимера сосредоточены на межфазной поверхности, были получены уравнения, определяющие равновесное значение площади поверхности, приходящейся на одну молекулу диллок-сополимера. При этом учитывалась возможность проникновения молекул гомополимеров в поверхностный слой, а сам слой считался плоским и однородным по толщине.

В работе проведено сравнение характеристик поверхностного слоя, рассчитанных в рамках нескольких моделей. В принятой нами модели учитывается упругая энергия растяжения и сжатия блоков в слое, энергия смешения блоков с цепями гомополимеров и взаимодействие блоков с гомополимерами. В модели Лейблера (“сухая щетка”) учитывается только энергия растяжения блоков в слое и считается, что гомополимеры не проникают в поверхностный слой. Исследовали также модифицированную модель, в которой учитывали возможность проникновения гомополимеров в поверхностный слой, но не учитывали упругую энергию сжатия слоя. Была вычислена зависимость толщины слоя от площади поверхности, приходящейся на одну молекулу диллок-сополимера. Показано, что и модель “сухой щетки”, и модифицированная модель не соответствуют физическим представлениям о поведении полимерных цепей в межфазном слое.

Вычислены равновесные значения площади межфазной поверхности, приходящейся на одну молекулу диллок-сополимера в зависимости от длины блоков сополимера, длины гомополимеров и значения параметров взаимодействия Флори-Хаггинса. Численные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными [10, 11] в

отличие от оценок, полученных в работах [3, 22]. Равновесный размер макроскопических частиц в смеси можно рассчитать, используя соотношение (3). Теоретически показано, что асимметрия диллок-сополимера не оказывает большого влияния на равновесные характеристики смеси (в отличие от выводов работы [3]).

Была вычислена зависимость концентрации сополимера, необходимой для стабилизации системы капель заданного радиуса, от различных параметров. Получено, что стабилизирующие свойства диллок-сополимера ухудшаются с увеличением параметров взаимодействия Флори–Хаггинса между блоками сополимера и гомополимерами в соответствующих фазах и с увеличением длины блоков сополимера. Во всех рассматриваемых случаях для адсорбции диллок-сополимера на поверхности раздела фаз необходимо, чтобы длина обоих блоков сополимера превышала некоторое критическое значение.

Результаты настоящей работы демонстрируют необходимость учета как проникновения гомополимеров в поверхностный слой, так и энергии сжатия слоя блок-сополимеров при исследовании термодинамического равновесия в такого рода дисперсных смесях.

Авторы благодарят И.Я. Ерухимовича за полезные обсуждения в ходе выполнения работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cantor R. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1186.
2. De Gennes P.G., Taupin C. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 13. P. 2294.
3. Leibler L. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 16. № 1. P. 1.
4. Erukhimovich I.Ya., Govorun E.N., Litmanovich A.D. // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. № 1. P. 233.
5. Kawakatsu T., Kawasaki K., Furusaka M., Okabayashi H., Kanaya T. // J. Phys., Condens. Matter. 1994. V. 6. № 32. P. 6385.
6. Izumitani T., Hashimoto T. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 1744.
7. Platé N., Litmanovich A., Yashin V., Kudryavtsev Ya., Govorun E. // Macromol. Symp. 1997. V. 118. P. 347.
8. Adedeji A., Jamieson A.M., Hudson S.D. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 8. P. 2521.
9. Guégan Ph., Macosko C.W., Ishizone T., Hirao A., Nakahama S. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 18. P. 4993.
10. Macosko C.W., Guégan Ph., Khandpur A.K., Nakayama A., Marechal Ph., Ishizone T. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 17. P. 5590.
11. Fayt R., Jerome R., Teyssie Ph. // Makromol. Chem. 1986. V. 187. № 4. P. 837; Cigana P., Favis B.D., Jerome R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 9. P. 1691.
12. Lomellini P., Matos M., Favis B.D. // Polymer. 1996. V. 37. № 25. P. 5689.
13. Shull K.R., Kramer E.J. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 22. P. 4769; Dai K.H., Norton L.J., Kramer E.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 1. P. 1949; Dai K.H., Kramer E.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 11. P. 1943.
14. Scheutjens J.M.H.M., Fleer G.J. // J. Chem. Phys. 1979. V. 83. № 12. P. 1619.
15. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2610.
16. Жулина Е.Б., Прямыцын В.А., Борисов О.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.
17. Zhulina E.B., Borisov O.V., Brombacher L. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 16. P. 4679.
18. Shull K.R. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 8. P. 5723.
19. Ferreira P.G., Ajdari A., Leibler L. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 12. P. 3994.
20. Noolandy J., Hong K.M. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 8. P. 1531.
21. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1953.
22. Alexander S. // J. Phys. 1977. V. 38. № 8. С. 983.
23. De Gennes P.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
24. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. С. 368.

Stabilization of a Disperse Homopolymer Blend by Diblock Copolymers: the Effect of Macromolecular Length

E. N. Govorun* and A. D. Litmanovich**

**Department of Physics, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

***Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract—Equilibrium stabilization of a system of macroscopic particles of the disperse phase in a homopolymer blend melt by adding a diblock copolymer is considered. The thermodynamic approach proposed previously by the same authors is extended to the case of arbitrary lengths of the homopolymer chains and the copolymer blocks. Interaction between the system components is considered as well. On the assumption that all copolymer molecules are located at the interface, where they form a homogeneous layer, the equilibrium surface area per diblock copolymer molecule and the equilibrium particle size are calculated. The obtained results are consistent with experimental data. For the first time it is shown theoretically that the effect of the diblock copolymer asymmetry on the equilibrium characteristics of the blend is small. A comparison of several models of the surface layer shows that the elastic energy of the layer compression should be taken into account in addition to the energy of the layer stretching.