

УДК 541.64:536.4:532.7

МАКРО- И МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В РАСТВОРАХ БИНАРНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ. НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ДИБЛОК- И ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

© 2005 г. С. А. Тарасенко*, И. Я. Ерухимович**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 29.04.2004 г.
Принята в печать 14.09.2004 г.

В рамках приближения случайных фаз проведен глобальный анализ термодинамической устойчивости растворов дублок- и триблок-сополимеров. Показано, что в растворах дублок-сополимеров конкуренция тенденций к микро- и макрофазному расслоению может разрешаться лишь в пользу одного из этих результатов. Напротив, в растворах триблок-сополимеров при определенных значениях параметров эта конкуренция может приводить к тому, что разрушение однородного состояния раствора будет происходить путем одновременного роста флюктуаций с существенно различными длинами волн с возможным последующим возникновением суперструктур. Построены диаграммы состояний в пространстве параметров состава и концентрации полимера и селективности растворителя, указывающие на возможность того или иного процесса расслоения. Рассчитаны индикаторы светорассеяния в рассматриваемых растворах. Обсуждается возможность наблюдения суперструктур в реальных системах.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия все большее внимание в физике полимеров привлекают к себе многокомпонентные полимерные, в частности блок-сополимерные системы. Большое прикладное значение имеет структурообразование в растворах блок-сополимеров. Так, в последнее время много работ (см., например, работы [1–5]) посвящено исследованию особенностей водных растворов плюроника (Pluronic – торговая марка фирмы BASF), т.е. триблок-сополимера ПЭО–ППО–ПЭО. Варьируя длину блоков плюроника, средний из которых благодаря наличию дополнительной метиловой группы более гидрофобен, можно добиться различных физических свойств, поэтому плюроник имеет важное прикладное значение в разных областях.

Наличие большого числа структурных и энергетических параметров затрудняет исчерпывающее экспериментальное изучение всех возможных (при различных значениях этих параметров)

E-mail: s_taras@polly.phys.msu.ru (Тарасенко Сергей Александрович).

особенностей поведения таких систем. Поэтому при их изучении необходим детальный теоретический анализ, позволяющий (по крайней мере частично) указать параметры наиболее интересных полимерных систем, заслуживающих синтеза и детального экспериментального исследования. Так, поведение растворов блок-сополимеров определяется конкуренцией двух основных факторов – характерного для гомополимерных растворов стремления к расслоению полимера и растворителя и присущей расплавам блок-сополимеров тенденции к микрофазному расслоению. Какая из этих тенденций окажется доминирующей, зависит от конкретных значений структурных и энергетических параметров растворов блок-сополимеров, и знание этой зависимости очень важно для приложений. В частности, как показано в работе [6] в рамках приближения случайных фаз, для смесей триблок-сополимеров ABC и дублок-сополимеров AC существует область параметров, где конкуренция указанных тенденций приводит к образованию суперструктур с двумя характерными масштабами, один из которых может быть достаточно большим. Такие

суперструктуры, как подробно обсуждается в работе [6], могут проявлять свойства фотонных кристаллов [7].

Проведение детального теоретического анализа условий микро- и макрофазного расслоения для неводных растворов гибкоцепных дилок- и трилок-сополимеров (это ограничение, смысл которого в отказе от рассмотрения лабильных водородных связей, будет снято в последующих работах) и является одной из целей настоящей работы. В качестве сопутствующего важного результата мы проанализируем возможные типы зависимостей кривых светорассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния в таких системах и обсудим, как классические методы интерпретации кривых, разработанные для растворов гомополимеров [8], модифицируются на случай растворов блок-сополимеров.

МОДЕЛЬ

Мы рассматриваем растворы в растворителе S гибкоцепных монодисперсных дилок-сополимера A_nB_m и симметричного трилок-сополимера $A_{n_1}B_{m_1}A_{n_2}$, которые характеризуются такими параметрами: объемные доли Φ_S и Φ_P растворителя и полимера; степени полимеризации m блоков B и n (n_1, n_2) блоков A ди(три)блок-сополимера. Для простоты принимаются следующие допущения: а) исключенные объемы и длины статистических сегментов одинаковы для всех мономерных звеньев и равны v и l соответственно, исключенный объем молекулы растворителя также равен v ; б) исследуемый раствор несжимаем, так что $\Phi_P = 1 - \Phi_S$; в) молекула трилок-сополимера полагается симметричной: $n_1 = n_2 = n$.

Зная структурную формулу M гибкоцепных гауссовых макромолекул, можно вычислить их так называемые молекулярные структурные корреляторы [9]

$$g_{\alpha\beta}^{(M)}(q) = \sum_{i,j} \langle \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i^\alpha - \mathbf{r}_j^\beta)) \rangle_M, \quad (1)$$

где $\langle f \rangle_M$ – усредненное значение величины f по всему гауссовому конформационному набору макромолекулы M , и суммирование проводится по всем звеньям α -го и β -го сортов, принадлежащим этой макромолекуле. Как показано в следующем

разделе, молекулярные структурные корреляторы (1) играют важную роль в определении устойчивости рассматриваемых систем.

Для дилок-сополимера A_nB_m функции (1) имеют вид [10, 11]

$$\begin{aligned} g_{AA} &= (1 - \Phi_S)n_A f_A D(Q, f_A) \\ g_{BB} &= (1 - \Phi_S)n_B f_B D(Q, f_B) \\ g_{AB} &= (1 - \Phi_S)n_A f_B \Psi(Q, f_B) \Psi(Q, f_A) \end{aligned} \quad (2)$$

Для трилок-сополимера $A_nB_mA_n$ они вычислены в работах [11, 12]:

$$\begin{aligned} g_{AA} &= \frac{1 - \Phi_S}{N^{\text{tot}}} (N^{di} f_A^{di})^2 \left\{ 2D(Q, f_A^{di}) + \right. \\ &\quad \left. + 2\Psi(Q, f_A^{di})^2 e^{-Q(1 - f_A^{di})} \right\} \\ g_{BB} &= \frac{1 - \Phi_S}{N^{\text{tot}}} (N^{di} f_B^{di})^2 D(Q, f_B^{di}) \\ g_{AB} &= \frac{1 - \Phi_S}{N^{\text{tot}}} (N^{di})^2 f_A^{di} f_B^{di} 2\Psi(Q, f_A^{di}) \Psi(Q, f_B^{di}), \end{aligned} \quad (3)$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} D(Q, f_\alpha^{di}) &= 2 \left[\frac{\exp(-Qf_\alpha^{di}) - 1 + Qf_\alpha^{di}}{(Qf_\alpha^{di})^2} \right] \\ \Psi(Q, f_\alpha^{di}) &= \frac{1 - \exp(-Qf_\alpha^{di})}{Qf_\alpha^{di}} \\ Q &= \frac{q^2 N^{di} l^2}{6} = q^2 R^2, \quad f_\alpha^{di} = \frac{n_\alpha}{n_A + n_B} \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь n_α – степень полимеризации блока α -го сорта, $N^{di} = n_A + n_B$ – степень полимеризации двух блоков A и B , f_α^{di} – доля звеньев α -го сорта в макромолекуле, состоящей из двух блоков, $q = |\mathbf{q}|$, R – радиус инерции идеальной гауссовой цепи.

Объемные взаимодействия полимерных звеньев и молекул растворителя мы описываем с помощью параметров Флори–Хаггинса [13, 14] в приближении Гильдебранда [14]. Последнее было предложено для регулярных растворов, т.е. таких, при образовании которых хотя и может выделяться или поглощаться тепло, но распределение

ние молекул смешиваемых компонентов совершенно беспорядочное, как и в идеальном растворе. В этом приближении

$$\chi_{\alpha\beta} = v(\delta_\alpha - \delta_\beta)^2/(2T), \quad (5)$$

где δ_α – параметр растворимости Гильдебранда α -й компоненты, а температура T измеряется в энергетических единицах (постоянная Больцмана равна единице).

Выбор данного приближения объясняется тем его преимуществом, что, как отмечено в работе [15], в нем есть всего два независимых параметра: χ_{AB} , который, как обычно, описывает степень несовместности блоков A и B, и

$$x = \frac{2\delta_S - (\delta_A + \delta_B)}{\delta_A - \delta_B} \quad (6)$$

Параметр x характеризует степень селективности растворителя по отношению к блокам A и B. Например, в случае $x = 0$ растворитель в равной степени несовместим с мономерными единицами как A, так и B. При этом

$$\chi_{AS} = \chi_{BS} = \chi_{AB}/4 \quad (7)$$

Для водных растворов, в которых могут появляться кластеры частиц, связанных водородными связями, приближение Гильдебранда заведомо неприменимо. Рассмотрение таких растворов методами [16–19] будет проведено в других работах.

ПРИБЛИЖЕНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ФАЗ

При изучении термодинамической устойчивости и рассеяния n -компонентной системы удобно ввести n -компонентный параметр порядка

$$\phi_\alpha(\mathbf{r}) \equiv \delta\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) - \bar{\rho}_\alpha, \quad (8)$$

т.е. вектор отклонений локальных плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ звеньев сорта α от их усредненного по всему объему значения $\bar{\rho}_\alpha = \int \rho_\alpha(\mathbf{r}) dV/V$. По определению среднее значение параметра порядка по всему объему $\bar{\phi}_\alpha = 0$, тогда как термодинамическое среднее $\langle \phi_\alpha(\mathbf{r}) \rangle$ исчезает лишь в пространственно однородном состоянии. В состоянии же с определенной кристаллической симметрией, соответствующей некоторой решетке Браве, $\langle \phi_\alpha(\mathbf{r}) \rangle \neq 0$.

Приближение случайных фаз [9, 10, 20–22] справедливо, когда флуктуации еще невелики, т.е. система находится не слишком близко к точке перехода из неупорядоченного в упорядоченное состояние. В этом случае в разложении свободной энергии по флуктуациям можно ограничиться первым неисчезающим (квадратичным) членом

$$F = F_0 + \Delta F_2 \quad (9)$$

Здесь F_0 – свободная энергия однородного состояния,

$$\begin{aligned} \Delta F_2 &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^n \int \frac{\delta^2 F}{\delta \phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \delta \phi_\beta(\mathbf{r}_2)|_{\{\bar{\rho}\}}} \phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_\beta(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^n \int \Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \phi_\alpha(\mathbf{q}) \phi_\beta(-\mathbf{q}) \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \end{aligned} \quad (10)$$

В формуле (10)

$$\begin{aligned} \phi_\alpha(\mathbf{q}) &= \int \phi_\alpha(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{qr}) d\mathbf{r} \\ \Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) &= \int dV \exp(i\mathbf{qr}) \frac{\delta^2 F}{\delta \phi_\alpha(0) \delta \phi_\beta(\mathbf{r})|_{\{\bar{\rho}\}}} \end{aligned} \quad (11)$$

– преобразования Фурье параметра порядка $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ и ядра $\delta^2 F / \delta \phi_\alpha(0) \delta \phi_\beta(\mathbf{r})|_{\{\bar{\rho}\}}$ соответственно.

Свободная энергия полимерных систем в приближении аддитивности И.М. Лифшица [9, 21, 23] представляется в виде суммы вкладов, связанных со структурой системы и характером взаимодействия ее частиц друг с другом:

$$F(\{\phi_\alpha(\mathbf{r})\}) = F_{\text{str}}(\{\phi_\alpha(\mathbf{r})\}) + F^*(\{\phi_\alpha(\mathbf{r})\}) \quad (12)$$

Это приводит к аналогичному представлению для матрицы Γ :

$$\Gamma(q) = \gamma(q) - \mathbf{c}(q), \quad (13)$$

где матрицы γ и \mathbf{c} определяются так:

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta}(q) &= \int dV \exp(i\mathbf{qr}) \frac{\delta^2 F_{\text{str}}}{\delta \phi_\alpha(0) \delta \phi_\beta(\mathbf{r})|_{\{\bar{\rho}\}}} \\ c_{\alpha\beta}(q) &= - \int dV \exp(i\mathbf{qr}) \frac{\delta^2 F^*}{\delta \phi_\alpha(0) \delta \phi_\beta(\mathbf{r})|_{\{\bar{\rho}\}}} \end{aligned} \quad (14)$$

Матрица \mathbf{c} есть не что иное, как хорошо известная в теории простых жидкостей матрица прямых корреляционных функций [24], которая определяется только характером взаимодействия между частицами системы.

Введем парные корреляционные функции плотность–плотность идеальной полимерной системы

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \langle \phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2) \rangle_0 \quad (15)$$

и системы с заданным взаимодействием

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \langle \phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2) \rangle, \quad (16)$$

которые в пространственно однородном состоянии зависят только от $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Легко убедиться [9, 21, 22], что матрицы Γ и γ связаны с преобразованиями Фурье матриц \mathbf{s} и \mathbf{S}

$$\begin{aligned} g_{\alpha\beta}(q) &= \int dV \exp(i\mathbf{qr}) s_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \\ G_{\alpha\beta}(q) &= \int dV \exp(i\mathbf{qr}) S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (17)$$

соотношениями

$$\mathbf{G}^{-1}(q) = \Gamma(q), \quad \mathbf{g}^{-1}(q) = \gamma(q) \quad (18)$$

Из формул (12)–(17) следует основное уравнение приближения случайных фаз [9, 21, 22]

$$\mathbf{G}^{-1}(\mathbf{q}) = \mathbf{g}^{-1}(\mathbf{q}) - \mathbf{c} \quad (19)$$

Введенная в работе [9] матрица $\mathbf{g}(q)$ называется структурной матрицей и пропорциональна определенному выше молекулярному структурному фактору

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \rho_M g_{\alpha\beta}^M(q) \quad (20)$$

(ρ_M – число (макро)молекул M в единице объема).

Для определенности и простоты, чтобы описать взаимодействия частиц нашей системы, в дальнейшем мы используем модель решеточной смеси, которая соответствует классической теории Флори–Хаггинса [13, 14]. Для этой модели в приближении Гильдебранда матрица \mathbf{c} принимает вид

$$c_{\alpha\beta} = v \left(\frac{\delta_\alpha \delta_\beta}{T} - \frac{1}{1 - \phi(\mathbf{r})} \right) \quad (21)$$

Здесь $\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^n \phi_\alpha(\mathbf{r})$ – полная объемная доля частиц системы, а $\phi_\alpha(\mathbf{r}) = v \rho_\alpha(\mathbf{r})$ – локальное значение объемной доли звеньев α -го сорта.

Когда все собственные значения матрицы Γ положительны ($\Lambda_i(q) > 0$), то система находится в пространственно однородном состоянии, и все возникающие неоднородности экспоненциально затухают со временем. Если хотя бы одно собственное значение становится отрицательным ($\Lambda_i(q) < 0$), то матрица Γ теряет свою положительную определенность, и система попадает в область неустойчивости. Это означает, что все неоднородности, удовлетворяющие условию $\Lambda_i(q) < 0$, будут экспоненциально нарастать со временем [21], причем доминировать будут флуктуации, соответствующие критическому волновому числу q^* , которое является решением уравнения

$$\min_q \{ \min_r [\Lambda_i(q)] \} = 0, \quad (22)$$

где минимум по q ищется в интервале от 0 до $+\infty$ при фиксированных значениях параметров системы. Уравнение спинодальной поверхности (22), ограничивающей область существования пространственно однородного состояния (хотя бы как метастабильного), можно записать также в виде

$$\min_q \{ \det \mathbf{G}^{-1}(q) \} = 0 \quad (23)$$

Уравнение (23) является обобщением термодинамического уравнения спинодали, описывающего неустойчивость относительно расслоения на макроскопические фазы. (В последнем случае минимум достигается в точке $q = 0$.) Как показано в работах [6, 15], для трехкомпонентных систем уравнение (23) можно привести к выражению

$$\tau_S = \max_Q [\tilde{\tau}(Q, x, \phi_S, f_A)], \quad (24)$$

где $\tau_S = T_S / (\delta_A - \delta_B)^2$ – приведенная температура спинодали и

$$\begin{aligned} \tilde{\tau}(Q, x, \phi_S, f_A) &= \\ &= \frac{4d + \phi_S(g_{AA}(x-1)^2 + g_{BB}(x+1)^2 - 2g_{AB}(1-x^2))}{4(\phi_S + g_{AA} + g_{BB} + 2g_{AB})} \\ &(d = g_{AA}g_{BB} - g_{AB}^2). \end{aligned} \quad (25)$$

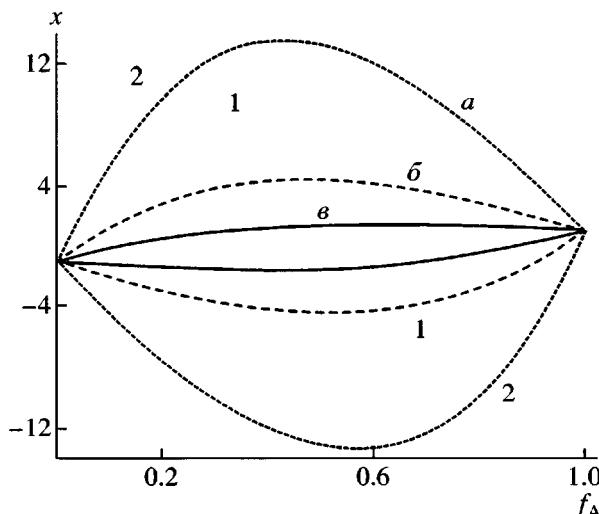


Рис. 1. Линии Лифшица для раствора диблок-сополимера A_nB_m . Полная степень полимеризации сополимера $N^{\text{tot}} = 100$, $\varphi_S = 0.85$ (a), 0.95 (б), 0.99 (в). Пояснения в тексте.

При $\tau > \tau_s$ система остается в термодинамически устойчивом однородном состоянии, а при $\tau < \tau_s$ оно становится неустойчивым и система претерпевает либо расслоение на две макроскопические фазы (если максимум функции $\tilde{\tau}$ достигается при $Q = 0$), либо микрофазное расслоение (если максимум функции $\tilde{\tau}$ достигается при некотором конечном значении $Q = Q^* > 0$). В последнем случае период L образующейся структуры связан с Q^* соотношениями

$$L = 2\pi/q^*, \quad q^* = (6Q^*/N^{di}l^2)^{1/2} \quad (26)$$

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ

На рис. 1–5 представлены диаграммы состояний растворов рассматриваемых блок-сополимеров, т.е. разбиение пространства параметров системы на области с определенным характером расслоения. Так, на рис. 1 показана диаграмма раствора диблок-сополимера в переменных селективность x –состав сополимера f_A . Для этой системы вся плоскость указанных параметров при фиксированном значении объемной доли растворителя φ_S делится на две области, соответствующие микро- (область 1) и макрофазному (область 2) расслоению. Линия, разделяющая указанные области, называется линией Лифшица. На этой линии значение волнового числа Q^* обращается в

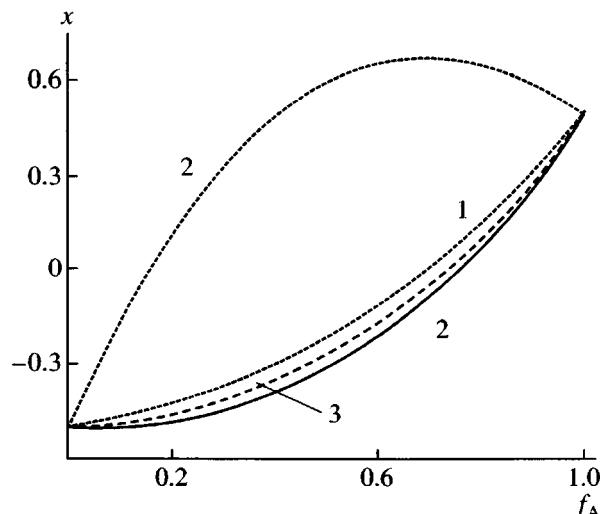


Рис. 2. Диаграмма состояний для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ в переменных состав–селективность. Объемная доля растворителя $\varphi_S = 0.99$, $N^{\text{tot}} = 100$. Пояснения в тексте.

нуль. В точке $Q = Q^*$ функция $\tilde{\tau}(Q, x, \varphi_S, f_A)$ достигает своего максимума (24), поэтому линии Лифшица определяются из условия

$$\left. \frac{d\tilde{\tau}}{dQ} \right|_{Q=0} = 0 \quad (27)$$

На рис. 2 представлена диаграмма состояний раствора триблок-сополимера в переменных се-

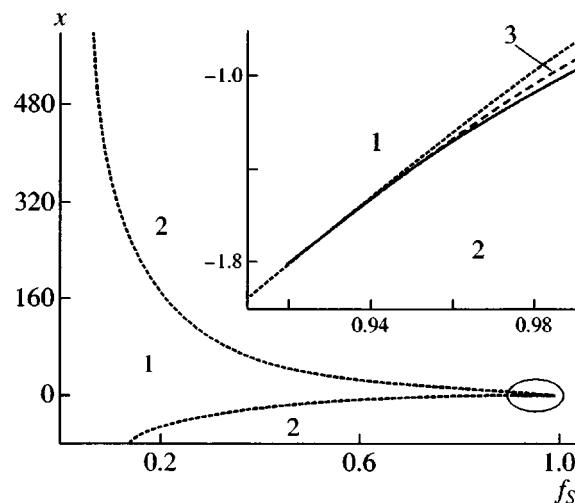


Рис. 3. Диаграмма состояний для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ в переменных объемная доля растворителя–селективность. Состав сополимера $f_A = 0.2$, $N^{\text{tot}} = 100$. На вставке показана область, отмеченная кружком; 1–3 – номе-ра областей как на рис. 2.

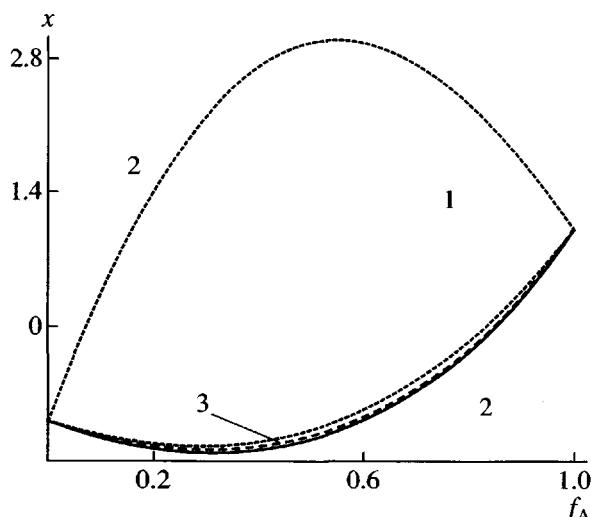


Рис. 4. Диаграмма состояний для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ ($N^{\text{tot}} = 400$) в переменных состав–селективность при объемной доле растворителя $\varphi_S = 0.99$; 1–3 – номера областей как на рис. 2.

лективность x –состав сополимера f_A при фиксированном значении объемной доли растворителя φ_S . Как и для раствора дублок-сополимера, для раствора триблок-сополимера есть области, соответствующие микро- (область 1, ограниченная линиями Лифшица) и макрофазному расслоению (область 2). Но в отличие от предыдущей системы для раствора триблок-сополимера появляется область 3, где функция $\tilde{\tau}(Q, x, \varphi_S, f_A)$ обладает двумя максимумами, причем один из них всегда находится в точке $Q^* = 0$, что отвечает макрофазному расслоению. Таким образом, можно ожидать, что раствор триблок-сополимера со значениями параметров из области 3 расслоится на две макроскопические фазы, причем обогащенная полимером фаза будет обладать доменной структурой. В области 3 пунктиром проведена линия равных максимумов, над ней глобальный максимум находится в точке $Q^* \neq 0$, а под ней в точке $Q^* = 0$. Далее в тексте мы используем номера областей, введенные на рис. 2. Так, в области 1 система расслоится микрофазно с образованием доменной структуры, а в области 2 – макрофазно с образованием двух макроскопических фаз, одна из которых обогащена полимером. В области 3 возможно образование суперструктур – структур с двумя масштабами. Из рис. 2 видно, что практически при любом фиксированном составе сополимера f_A можно подобрать такую селективность x (т.е.

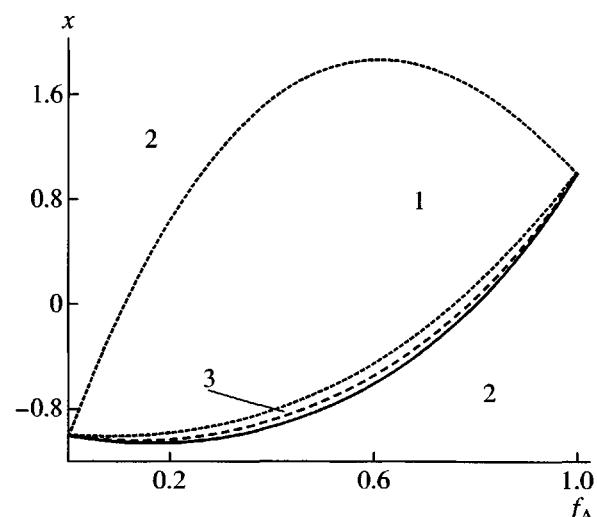


Рис. 5. Диаграмма состояний для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ ($N^{\text{tot}} = 100$) в переменных состав–селективность при объемной доле растворителя $\varphi_S = 0.98$; 1–3 – номера областей как на рис. 2.

растворитель), чтобы система лежала в области 3. Иначе дело обстоит с объемной долей растворителя φ_S . На рис. 3 представлена диаграмма состояний раствора триблок-сополимера в переменных селективность x –объемная доля растворителя φ_S . Из нее видно, что область суперструктур находится в узком диапазоне объемных долей растворителя, которая несколько увеличивается при $\varphi_S \rightarrow 1$, т.е. при разбавлении раствора полимера.

Из определения селективности (6) следует, что предел $x \rightarrow \pm\infty$ достигается при $\delta_A = \delta_B$, когда термодинамическое различие между блоками А и В исчезает (сополимер можно рассматривать как гомополимер). Как известно, раствор гомополимера может расслаиваться только макрофазно. На рис. 3 видно, что при $x \rightarrow \pm\infty$ на диаграмме остается лишь область 2, значит возможно только макрофазное расслоение.

Из сравнения диаграмм состояний раствора триблок-сополимера, представленных на рис. 4, 5 и рис. 2, видно, что ширина области 3 уменьшается как с увеличением степени полимеризации макромолекулы, так и с уменьшением объемной доли растворителя.

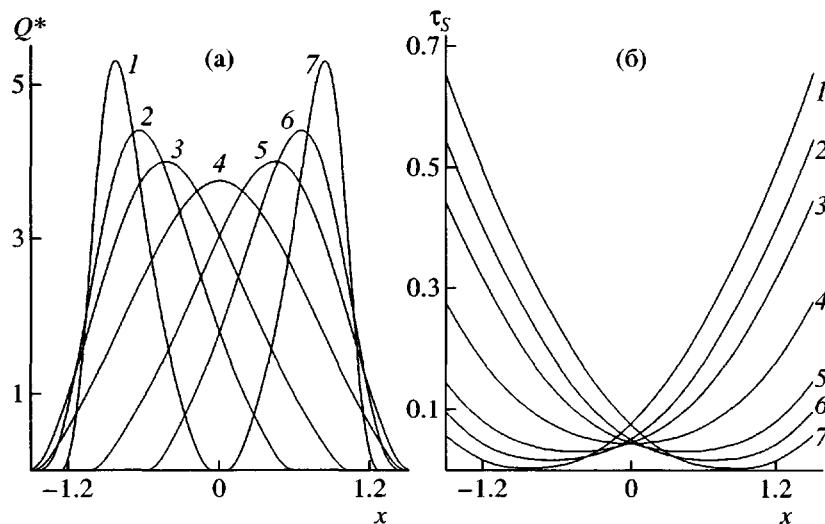


Рис. 6. Зависимости $Q^*(x)$ (а) и $\tau_s(x)$ (б) для раствора диблок-сополимера A_nB_m при $N^{\text{tot}} = 100$, $\varphi_S = 0.99$, $f_A = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.5 (4), 0.7 (5), 0.8 (6) и 0.9 (7).

АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТЕЙ

Зависимости Q^* и температуры спинодали τ_s от селективности x для раствора диблок-сополимера при фиксированном составе f_A (доле звеньев А) и объемной доле растворителя $\varphi_S = 0.99$ показаны на рис. 6. Значение Q^* заметно изменяется в ограниченном интервале селективностей, при этом чем меньше период образующейся доменной структуры (или чем больше значение Q^*), тем меньше температура спинодали. В точке, где Q^* максимально, температура спинодали достигает своего минимума. Вне этого интервала всюду $Q^* = 0$, т.е. система расслаивается макрофазно. Дальнейшее увеличение x по модулю ведет только к повышению температуры спинодали, т.е. сополимер будет отслаиваться от растворителя при все большей температуре. С уменьшением длины блоков А область, в которой $Q^* \neq 0$, смещается в сторону отрицательных значений селективностей, где блоки А являются более нерастворимыми. Таким образом, если сополимер, состоящий из коротких блоков А и длинных блоков В, поместить в растворитель, который “не любит” длинные блоки, то системе будет выгодно расслоиться макрофазно.

На рис. 7 представлены зависимости Q^* и температуры спинодали τ_s от объемной доли растворителя φ_S для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ с короткими блоками А и отрицательными значениями селективности x . Видно, что значение Q^* остается практически постоян-

ным при малых объемных долях растворителя φ_S , при этом температура спинодали линейно уменьшается с ростом объемной доли растворителя φ_S . Следовательно, добавление в систему растворителя до определенной объемной доли влияет только на температуру спинодали. Значение Q^* резко уменьшится до нуля при дальнейшем увеличении φ_S .

На рис. 8 показаны зависимости Q^* и температуры спинодали τ_s от состава f_A для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ при фиксированных значениях селективности x и объемной доле растворителя $\varphi_S = 0.98$. Рассмотрим этот рисунок вместе с диаграммой состояний, изображенной на рис. 5, тогда кривые на рис. 8 будут соответствовать горизонтальным сечениям на диаграмме. Двигаясь вдоль оси абсцисс от коротких блоков А к длинным блокам, видим, что значение Q^* плавно растет при переходе из области 2 в область 1, при дальнейшем увеличении длины блоков А мы попадаем в область 3. Здесь на кривой равных максимумов значение Q^* скачкообразно переходит в нуль. Если рассмотреть кривую 8, которая не пересекает область 3, то график $Q^*(f_A)$ плавно обращается в нуль. Все кривые за исключением 1 и 7 обращаются в нуль на концах отрезка. Из определения селективности (6) следует, что в случае $x = 1$ растворитель “любит” блоки А ($\delta_A = \delta_S \Rightarrow \chi_{AS} = 0$), а если $x = -1$, то растворитель “любит” блоки В. В первом случае увеличение длины блоков А приведет только к уменьшению невы-

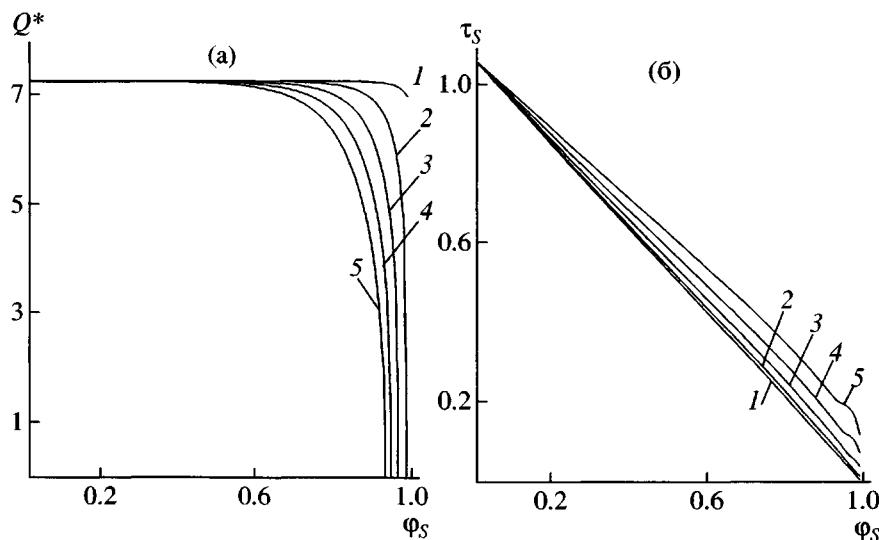


Рис. 7. Зависимости $Q^*(\phi_S)$ (а) и $\tau_S(\phi_S)$ (б) для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ при $N^{\text{tot}} = 100$, $f_A = 0.2$, $x = -0.8$ (1), -1.0 (2), -1.2 (3), -1.4 (4) и -1.6 (5).

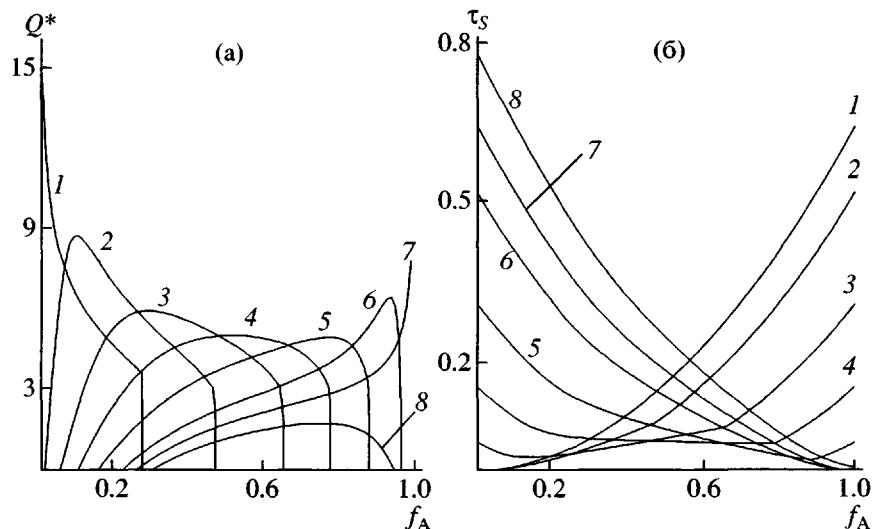


Рис. 8. Зависимости $Q^*(f_A)$ (а) и $\tau_S(f_A)$ (б) для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ при $N^{\text{tot}} = 100$, $\phi_S = 0.98$, $x = -1.0$ (1), -0.8 (2), -0.4 (3), 0 (4), 0.4 (5), 0.8 (6), 1.0 (7) и 1.2 (8).

годных контактов, и в пределе $f_A \rightarrow 1$ система будет невыгодно (из-за энтропийных потерь) расплачиваться макрофазно. Аналогичная ситуация наблюдается при $x = -1$ в пределе $f_A \rightarrow 0$.

Зависимости Q^* и температуры спинодали τ_S от селективности x для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ при фиксированных значениях объемной доли растворителя ϕ_S и составе $f_A = 0.9$ представлены на рис. 9. Видно, что при переходе из области 1 в область 2 происходит скачок значе-

ния Q^* , если кривые 4–7 пересекают область 3, или его плавное падение до нуля, если кривые пересекают только линию Лифшица.

РАССЕЯНИЕ СВЕТА

В области устойчивости пространственно однородного состояния по данным экспериментов по рассеянию определяют характерный размер структур (26). На рис. 10 показаны зависимости интенсивности рассеянного света

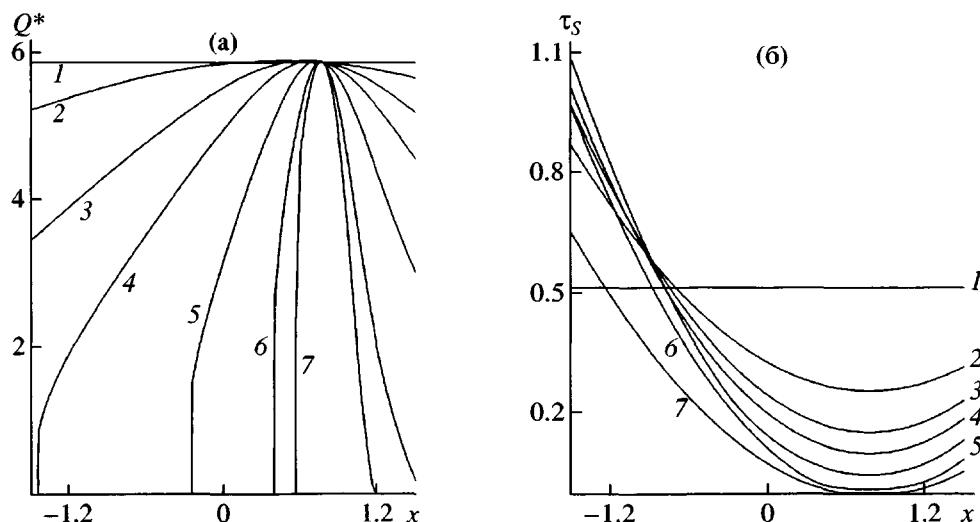


Рис. 9. Зависимости $Q^*(x)$ (а) и $\tau_S(x)$ (б) для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ при $N^{\text{tot}} = 100$, $f_A = 0.9$, $\phi_S = 0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4), 0.9 (5), 0.98 (6) и 0.99 (7).

$$\begin{aligned} I(Q) &= \sum_{i,j} \delta_i \delta_j G_{ij}(Q) = \\ &= \tilde{\tau}(Q, x, \phi_S, f_A) / (\tau - \tilde{\tau}(Q, x, \phi_S, f_A)), \end{aligned} \quad (28)$$

где $\tilde{\tau}$ – приведенная температура (выражение (25)) в окрестности спинодали для $\tau = 1.01\tau_S$. С изменением значения селективности x , а значит, и качества растворителя, меняется характер кривых рассеяния. Из диаграммы состояний (рис. 2) видно, что кривые 1 и 3 на рис. 10 находятся в област-

тях 1 и 2 с макро- и микрофазным расслоением соответственно. Кривая 2, которая имеет два максимума, расположена в области 3, где возможно расслоение на двух характерных масштабах. Однако следует отметить, что эти масштабы существенно различны, поэтому полная кривая рассеяния может быть получена только при одновременном использовании как малоуглового (рентгеновского или нейтронного) рассеяния, так и светорассеяния.

ТАБЛИЦА СЕЛЕКТИВНОСТЕЙ

Большой интерес представляет возможность предложить реальные системы, в которых должно наблюдаться расслоение на двух масштабах. Для построения таблицы значений селективности x (выражение (6)) необходимо определить параметры растворимости Гильдебранда δ_α для каждой компоненты системы. Экспериментально величину δ можно найти только для низкомолекулярных жидкостей, испаряющихся без разложения. Для полимеров значения δ определяются косвенными методами или расчетным путем [25].

Из диаграммы состояний (рис. 2) видно, что если значение селективности x лежит в интервале от -1 до $+1$, то при определенном составе f_A сополимера система окажется в области 3, где возможно расслоение на двух масштабах. Поэтому для экспериментальной проверки мы предлагаем системы, селективность которых помечена звездочкой.

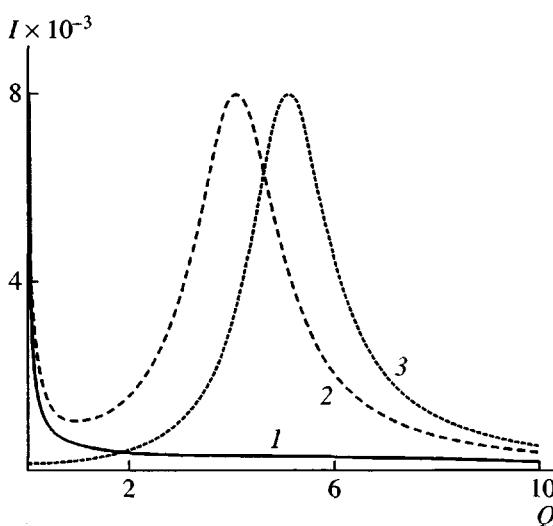


Рис. 10. Зависимости интенсивности рассеяния $I(Q)$ для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ при $N^{\text{tot}} = 100$, $f_A = 0.4$, $\phi_S = 0.99$, $x = -0.82$ (1), -0.7154 (2) и -0.58 (3).

Параметр селективности для некоторых блок-сополимеров АВ в различных растворителях

Блок-сополимер	Параметр селективности x		
	бензол	диоксан*	ТГФ*
Стирол–изопрен	1.16	0.46	0.61
Стирол–бутадиен	1.17	0.43	0.59
Этиленоксид–стирол	-1.17	-0.44	-0.59
Диметилсиликсан–стирол	-1.15	-0.48	-0.63

*В соответствующих системах возможно образование суперструктур.

дочкой в приведенной таблице. При увеличении длины макромолекулы или объемной доли полимера ϕ_p интервал, в котором лежат нужные нам значения селективности, возрастает. Однако область З при этом становится заметно уже, что, очевидно, приведет к серьезным экспериментальным трудностям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В приближении случайных фаз проведен анализ устойчивости пространственно однородного состояния неводных растворов ди- и триблок-сополимеров во всей области структурных и энергетических параметров. Поведение этих систем сильно зависит от состава сополимера f_A , селективности x и объемной доли растворителя ϕ_s . В зависимости от указанных параметров раствор дублок-сополимера расслаивается макро- или микрофазно. Совершенно иное, новое поведение проявляет раствор триблок-сополимера при достаточно больших значениях объемной доли растворителя ϕ_s . В таком растворе при определенных условиях может иметь место одновременный рост флуктуаций с существенно различными длинами волн, что может приводить к образованию суперструктур (структур с двумя характерными масштабами) или структурированных микроэмulsionей. Для раствора триблок-сополимера один из этих масштабов равен бесконечности, что соответствует макрофазному расслоению. Область существования суперструктур достаточно узка (значения селективности $|x| \leq 1$, т.е. сопоставимые значения параметров растворимости всех компонент системы, и малая объемная доля полимера $\phi_p \ll 1$), что значительно затрудняет поиски таких систем. Поэтому для экспериментального исследования мы предложили несколько систем, для

которых рассчитали значения селективности x . Характер фазового расслоения таких систем можно регулировать, изменяя состав сополимера f_A .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mortensen K. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. № 25. P. 103.
2. Borbely S. // Physica: Condens. Matter. 1998. V. 241–243. P. 1016.
3. Svenson M., Joabsson F., Linse P., Tjerneld F. // J. Chromatogr. A. 1997. V. 761. № 1–2. P. 91.
4. Kastner J.R., Thompson D.N., Cherry R.S. // Enzyme Microb. Technol. 1999. V. 24. № 1–2. P. 104.
5. Lundberg M., Skarman B., Cesar F., Wallenberg L.R. // Microporous and Mesoporous Materials. 2002. V. 54. № 1–2. P. 97.
6. Ерухимович И.Я., Смирнова Ю.Г., Abetz V. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1830.
7. Edrington A.C., Urbas A.M., de Rege P., Chen C.X., Swager T.M., Hadjichristidis N., Xenidou M., Fettters L.J., Joannopoulos J.D., Fink Y., Thomas E.L. // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 6. P. 421.
8. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
9. Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 427.
10. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
11. Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1950.
12. De la Cruz M.O., Sanchez I.C. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2501.
13. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
14. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Госхимиздат, 1963.
15. Erukhimovich I., Abets V., Stadler R. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7435.
16. Лицшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1976. Т. 71. № 4. С. 1634.
17. Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 108. № 3. С. 1004.

18. Kudlay A.N., Erukhimovich I.Ya., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 15. P. 5644.
19. Erukhimovich I.Ya., Thamm M.V., Ermoshkin A.V. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 16. P. 5653.
20. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
21. Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
22. Higgins J.S., Benoit H.C. Polymers and Neutron Scattering. Oxford: Clarendon Press, 1996.
23. Лишиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
24. Физика простых жидкостей / Под ред. Темперли Г., Роулинсона Дж., Рашибрука Дж. М.: Мир, 1971.
25. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.

Macro- and Microphase Separation in Solutions of Binary Block Copolymers: Nonaqueous Solutions of Diblock and Triblock Copolymers

S. A. Tarasenko* and I. Ya. Erukhimovich**

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—In terms of the random phase approximation, a global analysis of the thermodynamic stability of solutions of di- and triblock copolymers was performed. It was shown that competition between trends towards micro- and microphase separation in diblock copolymer solutions has only one outcome. In contrast, this competition in triblock copolymer solutions may lead, under certain values of the parameters, to the situation that the degradation of the homogeneous state of a solution will proceed via the simultaneous growth of fluctuations with substantially different wavelengths and possible subsequent formation of superstructures. Phase diagrams in the composition–polymer concentration–solvent selectivity coordinates were constructed, which indicated the feasibility of one or another separation process. The light scattering indicatrixes in the solutions of interest were calculated. The possibility of observation of superstructures in actual systems is discussed.