

УДК 541.64:539.2

НЕТРАДИЦИОННЫЕ МОРФОЛОГИИ В УПОРЯДОЧЕННЫХ РАСПЛАВАХ СИММЕТРИЧНЫХ ПОЛИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ $A_{mN/2}(B_{N/2}A_{N/2})_nB_{mN/2}$ ¹

© 2005 г. Ю. Г. Смирнова*, **, G. ten Brinke**, И. Я. Ерухимович***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**Department of Polymer Chemistry, University of Groningen
Nijenborgh 4, 9747 AG, Groningen, the Netherlands

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

Поступила в редакцию 10.06.2004 г.
Принята в печать 14.10.2004 г.

В пределе слабой сегрегации проведен анализ микрофазного расслоения расплава симметричных полиблок-сополимеров со структурной формулой $A_{mN/2}(B_{N/2}A_{N/2})_nB_{mN/2}$. Впервые теоретически показано, что для указанных двухмасштабных блок-сополимеров АВ конкуренция процессов упорядочения на различных масштабах может вести как к образованию морфологий кубических симметрий вместо ламелярных, так и к скачкообразным изменениям масштаба кристаллических суперструктур при малых изменениях архитектуры блок-сополимера. Построены фазовые диаграммы в пространстве параметров системы.

ВВЕДЕНИЕ

Во многих полимерных системах происходят так называемые переходы порядок–беспорядок [1–4], т.е. образование пространственно неоднородного распределения соответствующего параметра порядка, имеющего симметрию той или иной кристаллической решетки. Физической причиной упорядочения, за которым исторически закрепилось название “микрофазное расслоение”, является неустойчивость пространственно однородного состояния этих систем относительно роста амплитуды A гармонических флуктуаций параметра порядка $\phi(\mathbf{r}) = A \cos(q\mathbf{r})$ ($q = |\mathbf{q}| = 2\pi/L$ и L – некоторые конечные волновое число и длина волны флуктуации соответственно). Подобное поведение характерно прежде всего для расплавов блок-сополимеров, где указанная неустойчивость была обнаружена в работах [1, 5, 6]. Различные морфологии, возникающие в результате такого перехода и сменяющие друг друга с

изменением параметров системы, вызывают значительный интерес [7] в связи с разнообразными технологическими приложениями и интересной физикой, обусловливающей формирование этих морфологий.

Одним из подходов к теоретическому описанию указанных переходов служит теория слабой сегрегации [1, 8, 9]. В приближении среднего поля [1] этой теории типичная последовательность морфологий, сменяющих друг друга с убыванием температуры, имеет следующий вид: пространственно однородная (неупорядоченная) фаза (DIS) – объемноцентрированная кубическая решетка (BCC) – гексагональная планарная решетка (HEX) – ламелярная структура (LAM). (Далее мы будем называть фазы BCC, HEX и LAM традиционными.) Для некоторых специальных значений параметров все линии фазовых переходов первого рода между этими традиционными морфологиями сливаются в критической точке, где происходит фазовый переход второго рода из неупорядоченной фазы в ламелярную. Для диллок-сополимера $A_fN B_{(1-f)N}$ таким параметром является состав f , и критическая точка $f = 0.5$ соответствует симметричному диллок-сополимеру

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ/NWO (код проекта 04-03-89002 HBOa).

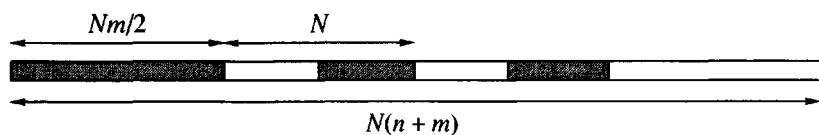
E-mail: ierukhs@polly.phys.msu.ru (Ерухимович Игорь Яковлевич).

(если мономерные единицы обоих блоков имеют одинаковые значения исключенного объема v и длины статистического сегмента a). Другие фазы (например, простая кубическая (SC) и гранецентрированная кубическая (FCC) решетки) обычно могут существовать лишь как метастабильные. Однако общий анализ, проведенный в работах [10, 11], показал, что в определенных условиях наиболее устойчивой низкотемпературной фазой, возникающей в критической точке, могут оказаться вместо ламеллярной нетрадиционные кубические фазы SC, FCC и так называемая BCC₂ [10]. Как показано в работах [12, 13], нетрадиционные фазы должны наблюдаться в симметричных тернарных триблок-сополимерах $A_mB_nC_m$ с неселективным средним блоком. В настоящей работе мы впервые покажем, что аналогичное (но в определенном смысле еще более интересное пове-

дение) демонстрируют и симметричные бинарные полиблок-сополимеры вида $A_{mN/2}(B_{N/2}A_{N/2})_nB_{mN/2}$, в которых нарушение устойчивости пространственно однородного состояния может происходить на двух масштабах [14, 15].

МОДЕЛЬ И ТЕОРИЯ

Рассмотрим несжимаемый расплав монодисперсных линейных гибкоцепных симметричных макромолекул $A_{mN/2}(B_{N/2}A_{N/2})_nB_{mN/2}$, к центральной части которых (полиблок-сополимеру из n симметричных дублок-сополимеров $A_{N/2}B_{N/2}$) присоединены боковые блоки (хвосты) A и B с одинаковой степенью полимеризации $mN/2$. Полная степень полимеризации макромолекул есть $N_{tot} = (n + m)N$:



Для простоты положим, что длина статистических сегментов и исключенный объем одинаковы для мономерных звеньев A и B и равны a и v соответственно. Таким образом, система характеризуется целочисленными параметрами n , $N/2$, $mN/2$ и описывающим объемное взаимодействие полимерных звеньев параметром Флори-Хаггинаса $\chi_{AB} = \chi$.

Анализ микрофазного расслоения, которое естественно ожидать в данной системе с понижением температуры (увеличением χ), проводится по стандартной схеме, предложенной в работе [1] для режима слабой сегрегации. За параметр порядка ψ , описывающий пространственную неоднородность, принимается отклонение локальной приведенной плотности $\rho_A(\mathbf{r})$ звеньев типа A от ее усредненного по объему системы значения $\bar{\rho}_A = f_A = \int \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} / V$ (параметр порядка, связанный со звеньями B, не является независимым в силу условия несжимаемости $\rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r}) = 1$). При слабой сегрегации $|\psi| \ll 1$, и свободную энергию можно представить в виде разложения в ряд по степеням параметра порядка:

$$\frac{F}{T} = \frac{F_0}{T} + \sum_{n=2}^4 \frac{1}{n!} \frac{1}{V^{n-1}} \times \\ \times \sum_{\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n} \gamma_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \psi(\mathbf{q}_1) \dots \psi(\mathbf{q}_n) \quad (1)$$

Здесь F_0 – свободная энергия неупорядоченной фазы, T – температура в энергетических единицах, $\psi(\mathbf{q}) = \int \psi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{qr}} d\mathbf{r}$ – Фурье-преобразование параметра порядка. Коэффициенты γ_n выражаются через корреляционные функции n -го порядка гауссовых макромолекул рассматриваемой структуры, как это описано в работе [1]. В частности [1, 5, 6],

$$\gamma_2(q) = (\tilde{g}(q))^{-1} - 2\chi \\ \tilde{g}(q) = \frac{g_{AA}(q)g_{BB}(q) - g_{AB}^2(q)}{g_{AA}(q) + g_{BB}(q) + 2g_{AB}(q)} = \\ = \frac{g_{AA}(q) - g_{AB}(q)}{2}$$

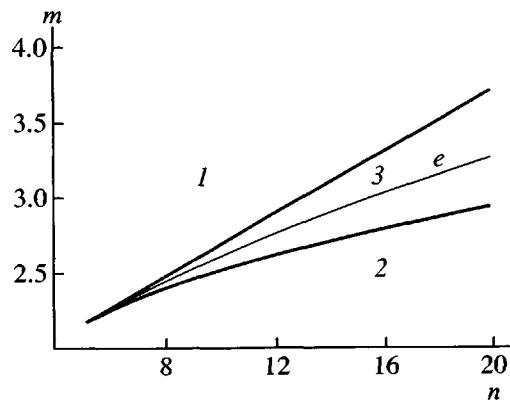


Рис. 1. Диаграмма состояний на плоскости (n, m) . На линии e в области 3 значения q_1^* и q_2^* существуют (для них температура спинодали χ_s одинакова). Пояснения в тексте.

($g_{ij}(q)$ – парные корреляционные функции), и мы воспользовались тождеством $g_{AA}(q) = g_{BB}(q)$, справедливым в рассматриваемых симметричных системах. Условия, при которых пространственно однородная фаза теряет устойчивость относительно роста флуктуаций плотности, определяются уравнением спинодали $\min_{0 \leq q < \infty} \gamma_2(q) = 0$. Запишем его в следующем виде [1, 5, 6]:

$$\begin{aligned} \chi_s &= (g_{AA}(q^*) - g_{AB}(q^*))^{-1} \\ \max_{0 \leq q < \infty} \tilde{g}(q) &= \tilde{g}(q^*), \end{aligned} \quad (2)$$

где длина волн критических флуктуаций $L = 2\pi/q^*$ определяется положением минимума функции $\gamma_2(q)$ (или, что то же, максимума функции $\tilde{g}(q)$). Ниже спинодали ($\gamma_2(q^*) < 0$) пространственно однородное состояние системы не отвечает минимуму свободной энергии и, следовательно, разрушается с переходом в некоторое пространственно неоднородное, но термодинамически равновесное состояние. При $q^* \neq 0$ такое состояние имеет симметрию той или иной кристаллической решетки.

Вычисляя парные корреляционные функции рассматриваемой здесь системы аналогично [1, 5, 6], получаем

$$\begin{aligned} g_{AA}(q) &= \frac{N}{n+m} \left\{ n f_D(Q, 1/2) + f_D(Q, m/2) + \right. \\ &+ \psi^2(Q, 1/2) \frac{n - \xi(Q, n)}{\operatorname{sh}(Q/2)} + 2\psi(Q, 1/2)\psi(Q, m/2) \times \end{aligned}$$

$$\left. \times \exp(-Q/2)\xi(Q, n) \right\} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} g_{AB}(q) &= \frac{N}{n+m} \left\{ 2\psi(Q, 1/2)\psi(Q, m/2)\xi(Q, n) + \right. \\ &+ \psi^2(Q, m/2)\exp(-Qn) + \psi^2(Q, 1/2) \times \\ &\times \left. \frac{\xi(Q, n) + \xi(Q, n-1) - (2n-1)\exp(Q)}{1 - \exp(Q)} \right\} \end{aligned}$$

Здесь $f_D(Q, f) = 2(\exp(-Qf) - 1 + Qf)/Q^2$, $\psi(Q, f) = (1 - \exp(-Qf))/Q$, $\xi(Q, n) = \psi(Q, n)/\psi(Q, 1)$ и $Q = (qa)^2 N/6$.

Подставляя выражения (3) в уравнение (2), легко убедиться, что в зависимости от значений параметров m и n функция $\gamma_2(q)$ может иметь как один минимум при $q = q^*$, так и два минимума при $q = q_1^*$ и $q = q_2^*$. Соответственно, структурный фактор системы $S(q) = V\gamma_2(q)^{-1}$, наблюдаемый методами малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, может иметь два максимума; это указывает на возможность существования в системе пространственных структур с двумя характерными масштабами, один из которых близок к радиусу инерции дублок-сополимера $A_{N/2}B_{N/2}$, повторяющегося в средней части макромолекулы, а второй – к радиусу инерции макромолекулы как целого.

На рис. 1 на плоскости параметров (n, m) построена диаграмма состояний, характеризующая поведение системы на спинодали. Областям I и 2 соответствует микрофазное расслоение с одним периодом (меньшим для области I и большим для области 2). Внутри области 3 структурный фактор имеет два пика. На линии e внутри данной области оба максимума имеют одинаковую величину, т.е. одинаковую температуру спинодали; на этой линии оба значения q_1^* и q_2^* одновременно являются критическими. Такое поведение функции рассеяния было впервые обнаружено теоретически для ряда полимерных расплавов со сложной архитектурой макромолекул [14, 15] и смесей блок-сополимеров АС и АВС [16]. Замечательная особенность указанных систем состоит в до-

полнительной возможности регулирования периодов структур, возникающих при микрофазном расслоении.

Для вычисления свободной энергии расплава блок-сополимера ниже спинодали воспользуемся приближением слабой сегрегации, в котором распределение параметра порядка, имеющее симметрию той или иной кристаллической решетки, представимо в виде [1, 3]

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{2A}{\sqrt{2k}} \operatorname{Re} \sum_{|\mathbf{q}_i| = q^*} \exp(i(\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r} + \phi_i)) \quad (4)$$

Здесь A – амплитуда, одинаковая для всех \mathbf{q}_i в силу симметрии, ϕ_i – фазы волн, соответствующих рассматриваемым векторам выбранной обратной решетки. Суммирование проводится по $2k$ векторам обратной решетки, равным по модулю q^* . С учетом представления (4) выражение (1) можно записать в виде

$$F - F_0 = \Delta F = VT(\tau A^2 + \alpha_k(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)A^3 + \beta_k(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4)A^4), \quad (5)$$

где $\tau = 2N(\chi_s - \chi)$ (на спинодали $\tau = 0$), а коэффициенты $\beta_k \geq 0$ и α_k зависят от типа кристаллической решетки (и в первую очередь от значения k) [1, 3]. Так как в бинарных сополимерных системах, структура которых симметрична относительно перестановки $A \leftrightarrow B$ мономеров, кубический коэффициент $\gamma_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$ в разложении свободной энергии (1) тождественно равен нулю (мы не будем здесь останавливаться на выводе этого утверждения), для нашей системы выражение (5) принимает вид

$$\Delta F = VT(\tau A^2 + \beta_k(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4)A^4) \quad (6)$$

Минимизируя свободную энергию (6) относительно амплитуд A , видим [1], что переход системы в упорядоченную фазу ($A \neq 0$) происходит как фазовый переход второго рода при $\tau = 0$. При $\tau < 0$ упорядоченная фаза имеет ту морфологию, для которой коэффициент β_k принимает наименьшее значение. Вычисление коэффициентов β_k для блок-сополимеров заданной архитектуры является трудоемкой, но хорошо определенной процедурой [1, 10, 11, 17]. Для нас здесь существует

венно лишь то, что эти коэффициенты можно представить как

$$\beta_k = \beta_k(h_1, h_2, h_3), \quad (7)$$

где параметры h_i связаны с углами между векторами \mathbf{q}_i : $h_1 = (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)^2/(q^*)^2$, $h_2 = (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3)^2/(q^*)^2$, $h_3 = (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_4)^2/(q^*)^2$.

Для расплава диллок-сополимеров зависимость β_k от углов между векторами достаточно слаба [1], так что в первом приближении ее можно не учитывать [18]. Тогда термодинамически стабильной низкотемпературной фазой является ламелярная. Однако для макромолекул сложной архитектуры данная зависимость может стать существенной. Так, для линейных триблок-сополимеров ABC с достаточно длинным неселективным средним блоком вместо ламелярной становятся стабильными простая кубическая SC, гранецентрированная кубическая FCC и введенная в работе [10] BCC₂ морфология. Морфологии BCC и BCC₂ описываются одной и той же системой базисных векторов для обратных решеток

$$\mathbf{q}_1 = (q^*/\sqrt{2})(0, 1, -1), \quad \mathbf{q}_2 = (q^*/\sqrt{2})(-1, 0, 1),$$

$$\mathbf{q}_3 = (q^*/\sqrt{2})(1, -1, 0), \quad \mathbf{q}_4 = (q^*/\sqrt{2})(0, -1, -1),$$

$$\mathbf{q}_5 = (q^*/\sqrt{2})(-1, 0, -1), \quad \mathbf{q}_6 = (q^*/\sqrt{2})(-1, -1, 0),$$

но различаются фазами ϕ_i , фигурирующими в определении параметра порядка (4). Для BCC все эти фазы равны нулю, тогда как для BCC₂ $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = \pi/2$ и $\phi_4 = \phi_5 = \phi_6 = 0$. Поскольку система, рассматриваемая в настоящей работе, выглядит как эффективный триблок-сополимер с неселективным средним блоком, аналогичного поведения можно ожидать и от нее.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Как отмечалось выше, в отличие от асимметричных систем, рассмотренных в работах [14, 15], в нашей системе $\alpha_k \equiv 0$, и ее переход в упорядоченную фазу, характеризуемую определенной кристаллической симметрией, происходит как фазовый переход второго рода при $\tau = 0$. Другими словами, поверхность фазовых переходов порядок-беспорядок в нашем случае совпадает с поверхностью спинодали.

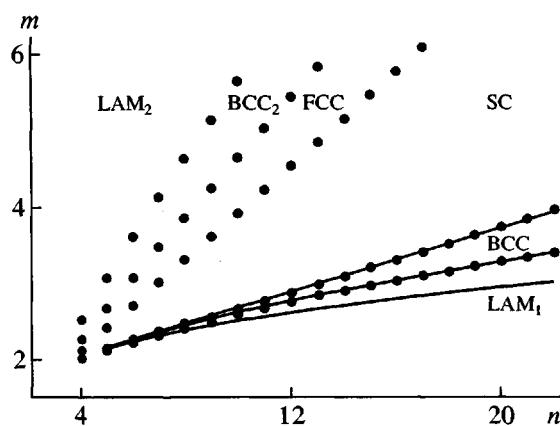


Рис. 2. Проекция фазовой диаграммы на плоскость параметров (n, m) . Для сравнения показана диаграмма состояний, приведенная на рис. 1. Пояснения в тексте.

На рис. 2 представлена проекция поверхности спинодали на плоскость (n, m) . В зависимости от числа дублоков n и длины хвостов m макромолекул возможны следующие переходы: DIS \rightarrow LAM₁, DIS \rightarrow BCC, DIS \rightarrow SC, DIS \rightarrow FCC, DIS \rightarrow BCC₂, DIS \rightarrow LAM₂. Фазы LAM₁ и LAM₂ имеют одинаковую ламелярную морфологию, но отличаются значением периода: фаза LAM₁, соответствующая области 2 на фазовом портрете (рис. 1), имеет меньший период по сравнению с

LAM₂ (область 1). Для значений $n \leq 3$ возможен только переход DIS \rightarrow LAM, как и в случае расплава симметричного дублок-сополимера [1]. Согласно общему анализу возможности образования фаз SC, FCC, BCC₂ [11], с увеличением параметра угловой зависимости коэффициентов β_k можно ожидать такую последовательность морфологий симметричной упорядоченной фазы: LAM \rightarrow BCC₂ \rightarrow FCC \rightarrow SC \rightarrow BCC. Результаты, представленные на рис. 2, согласуются с предсказанной последовательностью, но специфическая для исследуемой системы возможность существования двух конкурирующих масштабов приводит к тому, что эта последовательность завершается появлением короткомасштабной ламелярной фазы. Более полное представление о фазовом поведении системы дает рис. 3, где представлены сечения поверхности спинодали для различных n .

Периоды структур, возникающих при микроФазном расслоении системы, характеризуются критическим волновым числом q^* или его приведенным значением $Q^* = (q^*a)^2N/6$. Поверхность $Q^*(n, m)$ с нанесенными на нее областями стабильности различных фаз представлена на рис. 4а. Для полноты картины на рис. 4б отдельно приведены сечения этой поверхности при малых значениях Q^* .

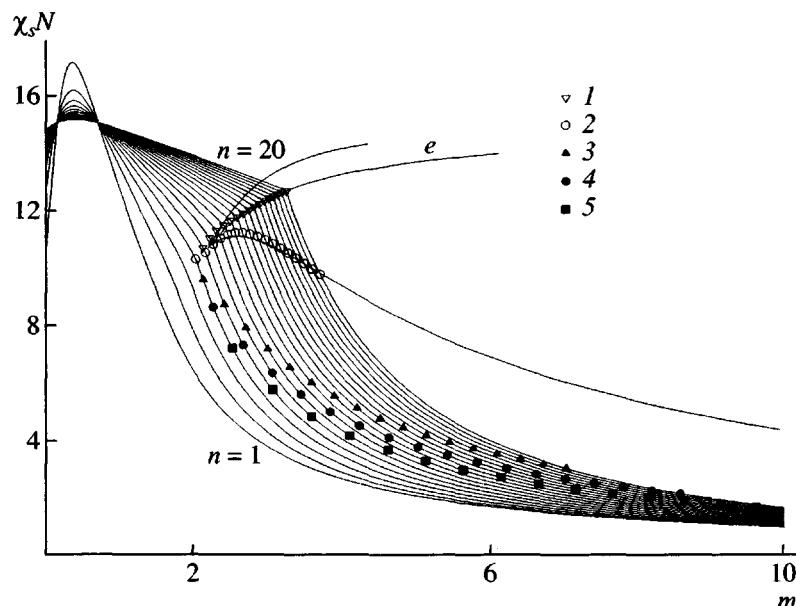


Рис. 3. Проекции диаграммы состояний и фазовой диаграммы на плоскость $(m, \chi_s N)$. Значения параметра n изменяются от 1 до 20 с шагом 1. Разным точкам на графике соответствуют границы между областями стабильности фаз с разной морфологией: LAM₁-BCC (1), BCC-SC (2), SC-FCC (3), FCC-BCC₂ (4) и BCC₂-LAM₂ (5).

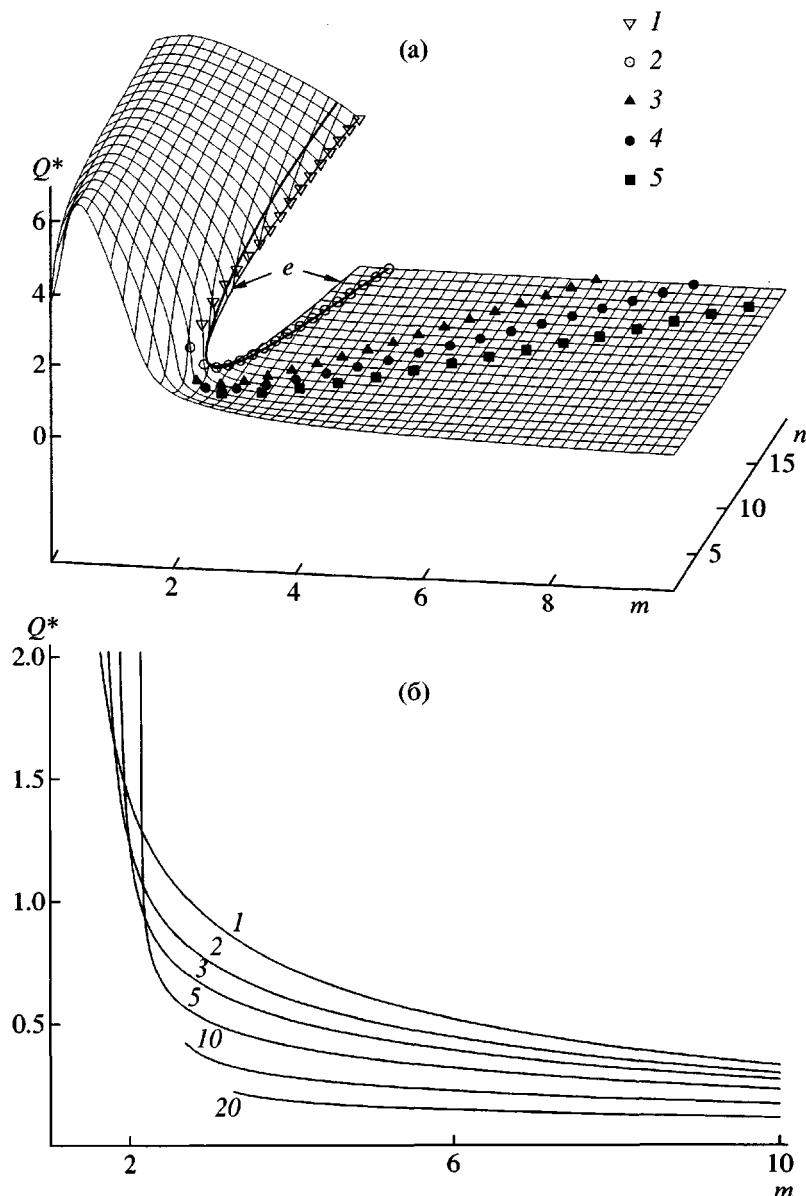


Рис. 4. Поверхность критического волнового числа $Q^*(n, m)$, характеризующего период микрофазного расслоения (а), и проекция этой поверхности на плоскость (m, Q^*) для области малых значений Q^* (б); а – точкам отвечают границы между областями стабильности фаз LAM_1 - BCC (1), BCC - SC (2), SC - FCC (3), FCC - BCC (4) и BCC_2 - LAM_2 (5); б – цифры у кривых соответствуют значениям n .

Отметим, что вблизи линии e , на которой сосуществуют два различных критических значения q_1^* и q_2^* , необходим дополнительный анализ специфических двупериодических структур. Переход из неупорядоченного состояния расплава в упорядоченное является фазовым переходом второго рода, что дает обоснование справедливости использованного теоретического метода для анализа устойчивости различных структур, возникающих при микрофазном расслоении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые теоретически (в рамках приближения слабой сегрегации) показано, что для должным образом синтезированных симметричных двухмасштабных блок-сополимеров АВ конкуренция процессов упорядочения на различных масштабах может вести к образованию морфологий кубических симметрий вместо ламеллярных и к скачкообразным изменениям масштаба кристаллических суперструктур при малых изменениях

ниях архитектурных параметров макромолекул. Для этих систем переход порядок–беспорядок является (в приближении среднего поля) фазовым переходом второго рода, что оправдывает выбор нашего приближения и сделанные с его помощью предсказания.

Ю.Г. Смирнова выражает благодарность R.J. Nap (University of Groningen) за всестороннюю помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leibler L.* // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
2. *Bates F.S., Fredrickson G.H.* // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. P. 525.
3. *Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1808.
4. *Binder K.* // *Adv. Polym. Sci.* 1974. V. 112. № 4. P. 181.
5. *De Gennes P.G.* // *Faraday Disc. Chem. Soc.* 1979. V. 68. P. 206.
6. *Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
7. *Bates F.S., Fredrickson G.H.* // *Physics Today*. 1999. V. 52. № 2. P. 32.
8. *Ландау Л.Д.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1937. Т. 7. № 5. С. 627.
9. *Kats E.I., Lebedev V.V., Muratov A.R.* // *Phys. Rep.* 1993. V. 228. № 1. P. 1.
10. *Бразовский С.А., Дзялошинский И.Е., Муратов А.Р.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 93. № 3. С. 1110.
11. *Ерухимович И.Я.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. № 6. С. 436.
12. *Erukhimovich I.Ya.* // Proc. Int. Conf. on Advanced Polymers and Processing / Ed. by Iwakura K. Icapp, Yonezawa, 2001. P. 122.
13. *Erukhimovich I.Ya.* // *Macromolecules* (in press).
14. *Nap R.J., Kok C., ten Brinke G., Kuchanov S.I.* // *Eur. Phys. J. E.* 2001. V. 4. № 4. P. 515.
15. *Nap R.J., ten Brinke G.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 3. P. 952.
16. *Ерухимович И.Я., Смирнова Ю.Г., Abetz V.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1830.
17. *Ерухимович И.Я.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1994.
18. *Fredrickson G.H., Helfand E.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 87. P. 697.

Unconventional Morphologies in Ordered Melts of Symmetric Polyblock Copolymers $A_{mN/2}(B_{N/2}A_{N/2})_nB_{mN/2}$

Yu. G. Smirnova*, **, G. ten Brinke, and I. Ya. Erukhimovich*****

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

***Department of Polymer Chemistry, University of Groningen,
Nijenborgh 4, 9747 AG, Groningen, the Netherlands*

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

Abstract—In the limit of weak segregation, microphase separation in melts of symmetric polyblock copolymers with the structural formula $A_{mN/2}(B_{N/2}A_{N/2})_nB_{mN/2}$ was analyzed. It was theoretically shown for the first time that, in the case of these double-scale block copolymers AB, competition between ordering processes on different scales may lead to the formation of morphologies of cubic symmetry, instead of lamellar morphologies, as well as to abrupt changes in the scale of crystalline superstructures upon small variations in the block copolymer architecture. Phase diagrams in the space of system parameters were constructed.