

УДК 541.64:539.2

**ФЛУКТУАЦИИ И ОБРАЗОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ  
В ГЕТЕРОПОЛИМЕРАХ**

*Ерухимович И. Я.*

Проведен детальный анализ роли флюктуаций состава в разрушении пространственно-однородного состояния гетерополимеров. Получено обобщенное уравнение спинодали, учитывающее возможность такого разрушения путем образования периодической неоднородности (доменной структуры). Найден характер корреляционной функции плотность — плотность в однородном состоянии вблизи спинодали и указана связь ее параметров с периодом доменной структуры. Обсуждается первый этап роста доменной структуры, на котором применима линейная теория слабонеравновесных систем.

Физическое своеобразие образования доменной структуры и его роль в формировании механических свойств гетерополимерных систем стимулировали ряд работ [1—5], посвященных термодинамическому анализу этого явления. Однако при всем интересе полученных в указанных работах результатов, степень корректности которых здесь не будет обсуждаться, вопрос об их соответствии эксперименту остается открытым. Дело в том, что даже правильно рассчитанные термодинамически равновесные размеры и форма доменов могут отличаться от наблюдавшихся ввиду медленной релаксации системы. (Большинство измерений параметров доменной структуры выполнено ниже точки стеклования.) В частности, образование доменной структуры может задержаться вплоть до потери пространственно-однородным состоянием гетерополимера своей устойчивости относительно малых флюктуаций его состава. Другими словами, из-за большой вязкости системы образование в ней доменной структуры может происходить путем спинодального распада.

Между тем поведение гетерополимеров вблизи их спинодали до сих пор не рассматривалось, возможно, потому, что уже само определение спинодали является для них не совсем тривиальным. Действительно, классический анализ термодинамической устойчивости смесей (см., например, работы [6, 7]) предполагает, что любое пространственно-неоднородное состояние системы является термодинамически менее выгодным, чем однородное. Поэтому обычное уравнение спинодали определяет условия, при выполнении которых бесконечная (макроскопическая) однородная система становится абсолютно неустойчивой относительно расслоения на две бесконечные (макроскопические) однородные фазы различного состава. Но для монодисперсного плотноупакованного гетерополимера, например, такое расслоение вообще запрещено, и определение его спинодали требует, следовательно, детального анализа всех происходящих в нем флюктуаций состава. Такой анализ, целью которого является определение критических флюктуаций, впервые приводящих к нарушению устойчивости пространственно-однородного состояния, и их связи с параметрами образующейся доменной структуры, проводится в данной работе. Результаты этого анализа открывают замечательную возможность использования данных экспериментального изучения пространственно-однородного состояния гетерополимера для предсказания его свойств после образования доменной структуры. При этом можно использовать не только статистические корреляционные характеристики, но и динамические, а также измерения теплопроводности, размеров индивидуальных макромолекул и их отдельных блоков и т. д. Следует подчеркнуть, что такая постановка задачи (что можно сказать о доменной структуре гетерополимера на основании анализа его пространственно-однородного состояния?) не заменяет, а дополняет тради-

ционную схему термодинамического рассмотрения «хорошо определенных» доменов, заполненных в основном звенями одного сорта. Однако рассмотрение пространственно-однородного состояния обладает важными методическими преимуществами по крайней мере в двух отношениях: 1) ввиду малости существующих здесь флуктуаций применение для их анализа методов статистической физики равновесных и слабонеравновесных систем достаточно обосновано; 2) исчезают специфические трудности экспериментального исследования свойств термодинамически несовместимых полимеров.

Чтобы определить критические флуктуации и понять, как они приводят к термодинамической неустойчивости пространственно-однородного состояния гетерополимера, напомним основные положения теории флуктуаций [7].

Вероятность нахождения системы в пространственно-неоднородном состоянии, характеризуемом набором  $\{\rho_n(\mathbf{r})\}$  плотностей чисел частиц каждого сорта в каждой точке пространства  $\mathbf{r}$ , есть

$$w(\{\rho_n(\mathbf{r})\}, T) \sim \exp \{-\Delta F(\{\rho_n(\mathbf{r})\}, T)/T\} \quad (1)$$

Здесь  $\Delta F = F(\{\rho_n(\mathbf{r})\}, T) - F(\{\bar{\rho}_n\}, T)$ , где  $F(\{\rho_n(\mathbf{r})\}, T)$  – свободная энергия системы как функционал распределения в пространстве ее плотностей  $\{\rho_n(\mathbf{r})\}$  и функция температуры  $T$ , а  $\bar{\rho}_i = \int \rho_i(\mathbf{r}) dV/V$  ( $V$  – объем системы) есть среднее значение плотности чисел частиц  $i$ -го сорта. Интересуясь поведением малых флуктуаций  $\Delta_i(\mathbf{r}) = \rho_i(\mathbf{r}) - \bar{\rho}_i$  относительно пространственно-однородного состояния, можно разложить  $\Delta F$  в ряд по степеням  $\Delta_i(\mathbf{r})$  при постоянной температуре

$$\begin{aligned} \Delta F = & \sum_i \int dV \Delta_i(\mathbf{r}) \delta E / \delta \rho_i(\mathbf{r}) |_{\{\bar{\rho}_n\}} + \\ & + \sum_{i,k} \int dV_1 dV_2 \Delta_i(\mathbf{r}_1) \Delta_k(\mathbf{r}_2) \delta^2 F / \delta \rho_i(\mathbf{r}_1) \delta \rho_k(\mathbf{r}_2) |_{\{\bar{\rho}_n\}}^+ \dots, \end{aligned} \quad (2)$$

где символ  $\delta/\delta \rho_i(\mathbf{r})$  означает функциональную производную [8] по плотности частиц  $i$ -го сорта в точке  $\mathbf{r}$ , суммирование производится по всем сортам частиц, а интегрирование – по всему объему системы. Первый член в правой части равенства (2) равен нулю, поскольку  $\delta F / \delta \rho_i(\mathbf{r}) |_{\{\bar{\rho}_n\}} = \text{const}$  и  $\{\Delta_i(\mathbf{r})\} dV = 0$ . Во втором же, который мы записали в более общем, чем в работе [7], виде, величина  $\delta^2 F / \delta \rho_i(\mathbf{r}_1) \delta \rho_k(\mathbf{r}_2) |_{\{\bar{\rho}_n\}}$  зависит только от  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ , поскольку вероятность состояния не может зависеть от сдвига или от поворота системы как целого. Поэтому, переходя к Fourier-представлениям входящих в равенство (2) величин и ограничиваясь гауссовым (квадратичным по флуктуациям) приближением, мы можем окончательно переписать выражение (2) в виде

$$\Delta F = \sum_{i,k} \int (G_q^{-1})_{ik} \Delta_i(q) \Delta_k(q) d^3 q / (2\pi)^3 \cdot 2, \quad (3)$$

$$\text{где } \Delta_n(q) = \int dV \Delta_n(\mathbf{r}) \exp i\mathbf{q}\mathbf{r},$$

$$(G_q^{-1})_{ik} = V^{-1} \int dV_1 dV_2 \{\delta^2 F / \delta \rho_i(\mathbf{r}_1) \delta \rho_k(\mathbf{r}_2) |_{\{\bar{\rho}_n\}}\} \exp i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2),$$

Смысл последнего обозначения объясняется тем обстоятельством, что матрица  $G_q^{-1}$  является, как следует из свойств гауссовых интегралов [7], обратной матрице  $G_q$  парных корреляционных функций в  $q$ -представлении

$$\frac{\int \Delta_i(\mathbf{r}_1) \Delta_k(\mathbf{r}_2) w(\{\rho_n(\mathbf{r})\}, T) \Pi \delta \rho_n(\mathbf{r})}{\Delta_i(\mathbf{r}_1) \Delta_k(\mathbf{r}_2)} = \frac{\int (G_q)_{ik} \exp i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) d^3 q / (2\pi)^3}{\int w(\{\rho_n(\mathbf{r})\}, T) \Pi \delta \rho_n(\mathbf{r})} \quad (4)$$

Возвратимся теперь к рассмотрению термодинамической устойчивости пространственно-однородного состояния, которая, по определению, имеет место, если это состояние более термодинамически выгодно (или, что то же, более вероятно), чем любое достаточно слабонеоднородное состояние. Это значит, что пространственно-однородное состояние является у-

тойчивым (хотя бы как метастабильное), если  $\Delta F > 0$  для любого набора достаточно малых функций  $\{\Delta_n(q)\}$ , т. е. если квадратичный функционал (3) положительно определен. Для этого все собственные значения  $\{\lambda_i(q)\}$  матрицы  $G^{-1}(q)$  должны быть положительны при любом значении параметра  $q$ . В противном случае пространственно-неоднородные состояния, для которых набор  $\{\Delta_n(q)\}$  является собственным вектором отрицательного собственного значения, имеют тем большую вероятность, чем больше амплитуда неоднородности, что приводит к уходу системы из пространственно-однородного состояния. Поскольку для этого достаточно отрицательности хотя бы одного (минимального) из собственных значений  $\{\lambda_i(q)\}$ , а в термодинамическом пределе ( $V \rightarrow \infty$ ) параметр  $q$  является непрерывным, поверхность спинодали, разграничающая термодинамически устойчивые (хотя бы как метастабильные) и неустойчивые состояния в пространстве  $(T, \{\bar{p}_n\})$ , определяется уравнением

$$\min \lambda_m(q) = 0, \quad (5)$$

где  $\lambda_m(q) = \min \{\lambda_i(q)\}$ , а минимум в определении спинодали (5) ищется при фиксированных  $T$  и  $\{\bar{p}_n\}$  в интервале  $(0 \leq q < \infty)$ . Флуктуационное уравнение спинодали (5) удобно переписать в виде

$$\min D(q) = 0, \quad (6)$$

где  $D(q) = \det G_q^{-1}(T, \{\bar{p}_n\})$ . Для сравнения выпишем в наших обозначениях обычное (термодинамическое) уравнение спинодали, описывающее неустойчивость только относительно расслоения на бесконечные однородные фазы

$$D(0) = 0 \quad (7)$$

Таким образом, термодинамическое уравнение спинодали справедливо лишь в частном случае  $q_0 = 0$ , где  $q_0$  — то значение  $q$ , при котором достигается минимум функции  $D(q)$ . Подчеркнем, что, хотя проведенное рассмотрение представляет собой лишь переформулировку общей теории флуктуаций [7], новым является указание возможности ненулевого значения  $q_0$ , которая и реализуется для гетерополимеров. Но прежде чем показать это, обсудим физический смысл параметра  $q_0$ , для чего полезно рассмотреть поведение корреляционных функций плотность — плотность вблизи спинодали.

Как следует из выражения (4), в  $q$ -представлении эти функции имеют вид

$$(G_q)_{ik} = \int dV \Delta_i(0) \Delta_k(r) \exp iqr = A_{ik}(q) / D(q), \quad (8)$$

где  $A_{ik}(q)$  — соответствующие алгебраические дополнения матрицы  $G_q^{-1}$ . Поскольку на поверхности спинодали  $T = T_c(\{\bar{p}_n\})$  детерминант  $D(q)$  обращается в нуль при  $q = q_0$ , раскладывая числитель и знаменатель в правой части соотношения (8) по степеням  $\Delta T = T - T_c$  и  $q - q_0$ , получаем следующее выражение для матрицы  $G_q$ , справедливое вблизи спинодали:

$$G_q = A / (a^2 \Delta T + b^2 (q^2 - q_0^2)^2) \quad (9)$$

Здесь  $a$  и  $b$  — некоторые функции от  $T = T_c$  и  $\{\bar{p}_n\}$ ,  $A = \|A_{ik}(q_0, T_c(\{\bar{p}_n\}), \{\bar{p}_n\})\|$ , мы использовали то обстоятельство, что Fourier-преобразование сферически симметричной матрицы  $G(r)$  может зависеть только от четных степеней  $q$ . Заметим, что выражение (9) не допускает предельного перехода (при  $q_0 \rightarrow 0$ ) к Ориштейн-Церниковскому виду ( $G_q^{-1} \sim m^2 + q^2$ ), так как не содержит линейного члена по  $q^2 - q_0^2$ . Тем не менее матрица пространственных корреляционных функций (4), получаемая обратным преобразованием Fourier, имеет вид

$$G(r) = (A / 2b^2 q_0) R_c v(r) \sin q_0 r, \quad (10)$$

где  $v(r) = \exp(-r/R_c)/4\pi r$  и  $R_c = 2b q_0 / a (\Delta T)^{1/2}$ .

Мы видим, что вблизи спинодали (или критической точки), определяемой флуктуациями с конечным волновым числом  $q_0 \neq 0$ , в системе по-прежнему наблюдается экспоненциальное убывание корреляционных функций с радиусом корреляции  $R_c$ . Однако новым по сравнению со случаем Ориштейна — Цернике является колебательное поведение этих функ-

ций с периодом  $L_0 = 2\pi/q_0$ , который естественно отождествить с периодом доменной структуры, проявляющейся благодаря гетерофазным флуктуациям и в однородном состоянии.

Чтобы лучше понять поведение гетерофазных флуктуаций и процесс разрушения ими пространственной однородности в системе, рассмотрим теперь динамику флуктуаций во времени, ограничиваясь случаем слабой неравновесности. Согласно работе [7], уравнения, описывающие релаксацию слабонеравновесной системы, имеют вид

$$\Delta_i(\mathbf{r}) = - \sum_{k,l} \int \gamma_{ik}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) \delta^2 F / \delta \rho_k(\mathbf{r}_1) \delta \rho_l(\mathbf{r}_2) |_{\{\rho_n\}} \Delta_l(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2$$

или фурье-представлении

$$\Delta_i(q) = - \sum_{k,l} \gamma_{ik}(q) G_{kl}^{-1}(q) \Delta_l(q), \quad (11)$$

где  $\gamma = \|\gamma_{ik}(q)\|$  — преобразование Фурье матрицы кинетических коэффициентов, которая зависит от объемного взаимодействия звеньев системы и от ее полимерной структуры. Существенно, что какова бы ни была эта зависимость, в силу второго начала термодинамики описывающая диссипативные процессы матрицы  $\gamma$  положительно определена. Это позволяет переписать систему (11) следующим образом:

$$\delta_i(q) = -\gamma_i(q) \lambda_i(q) \delta_i(q) \quad (12)$$

Здесь  $\delta_i = \sum_k a_{ik} \Delta_k$ , где матрица  $a$  осуществляет одновременное приведение

матриц  $\gamma$  и  $G$  к диагональному виду, а  $\lambda_i(q)$  и  $\lambda_i(q)$  — соответствующие собственные значения, причем все  $\gamma_i(q) > 0$ . Таким образом, в области устойчивости пространственно-однородного состояния, где все  $\lambda_i(q) > 0$ , любая достаточно малая неоднородность с амплитудой  $\delta_i(q)$  экспоненциально затухает со временем релаксации  $\tau_i(q) = [\gamma_i(q) \lambda_i(q)]^{-1}$ . По мере приближения к спинодали эти времена растут, так что рассасывание флуктуаций замедляется, и на самой спинодали имеет место хорошо известное «термодинамическое замораживание» критических флуктуаций, соответствующих  $\lambda_m(q_0, T_c, \{\rho_n\}) = 0$ , для которых  $\tau_m(q_0) = \infty$ . В области же неустойчивости амплитуды тех неоднородностей, которым соответствуют  $\lambda_i(q) < 0$ , будут экспоненциально нарастать, что и приведет к разрушению пространственно-однородного состояния. Детальное рассмотрение как кинетики спинодального образования доменной структуры, так и равновесных значений параметров последней требует выхода за пределы гауссова приближения. Однако первый этап разрушения пространственно-однородного состояния сразу после быстрого, но не слишком большого переохлаждения системы ниже спинодали можно проанализировать уже сейчас.

На этом этапе, который продолжается до тех пор, пока применима линейная система (12), растут периодические неоднородности с волновыми числами, лежащими в интервале  $(q_1, q_2)$ , на границах которого  $\lambda_m(q) = 0$ , а флуктуации с волновыми числами вне этого интервала по-прежнему рассасываются. Поскольку, как следует из выражений (9) и (12),

$$\tau^{-1}(q) \sim \gamma(q_0) \{a^2 \Delta T + b^2 (q^2 - q_0^2)^2\},$$

ширина интервала  $\Delta q = q_2 - q_1 \sim (-\Delta T)^{1/2}$ . Конечность этого интервала приводит к тому, что растущая неоднородность представляет собой цуг волны с несущей пространственной частотой  $q_0$  и периодом  $L_0 = 2\pi/q_0$ , причем длина этого цуга  $l \sim (\Delta q)^{-1} \sim (-\Delta T)^{-1/2} \gg L_0$  [9]. Со временем разброс волновых чисел соизмеримых друг с другом амплитуд неоднородностей сужается вследствие разных скоростей их роста по закону  $t \Delta \tau^{-1}(q) \sim 1$ , что приводит к увеличению длины  $l$ . Другими словами, при малом переохлаждении системы доменная структура образуется в областях размера  $l_0 \sim (-\Delta T)^{-1/2}$  с периодом  $L$ , отличающимся от  $L_0$  на величину  $\sim L_0/l_0$ . За-

тем происходит экспоненциальный рост амплитуды неоднородности внутри этой области и увеличение размеров последней по характерному диффузионному закону

$$l^2(t) \sim l_0^2 t / \tau(q_0, \Delta T) \quad (13)$$

При этом точность соответствия периода растущей доменной структуры величине  $L_0$  возрастает:  $\Delta L/L_0 \sim L_0/l(t) = (L_0/l_0)(\tau_0/t)^{1/2}$ . Таким образом, период доменной структуры, образующейся при переохлаждении гетерополимера, действительно может быть измерен посредством определения корреляционных функций в пространственно-однородном состоянии этого гетерополимера. Добавим, что это относится и к доменной структуре, образующейся путем равновесного фазового перехода первого рода, если поверхности бинодали, состоящей из точек этих переходов, и спинодали близки. (Такой случай имеет место для сополимеров с большими средними длинами химически однородных блоков.) Действительно, термодинамическое замедление релаксации будет тогда наблюдаться уже на бинодали, так что флуктуации, имеющие волновые числа, близкие к  $q_0$ , окажутся зародышами доменной структуры с наибольшей вероятностью.

Нам осталось теперь показать, во-первых, что рассмотренный нами случай действительно имеет место при образовании доменной структуры в гетерополимерах, и, во-вторых, как параметр  $q_0$  связан с химическим строением последних. Это легко сделать, используя полученное автором [10, 11] в приближении среднего поля выражение для матрицы корреляционных функций  $G(q)$ ,

$$G^{-1}(q) = g^{-1}(q) - c(q), \quad (14)$$

где  $G^{-1}$  и  $g^{-1}$  — матрицы, обратные соответственно матрице  $G$  определяемой соотношением (14), и структурной матрице  $g$ , которая определяется следующим образом:

$$g = \|g_{ik}(q)\| = \sum_s n_s \left\| \sum_i \langle \exp i q [\mathbf{r}(l_i) - \mathbf{r}(n_k)] \rangle_s \right\| \quad (15)$$

Здесь  $n_s$  — число молекул типа  $S$ , который может задаваться, например, их структурной формулой, в единице объема,  $\mathbf{r}(k_j)$  — радиус-вектор  $k_j$ -го звена  $j$ -го сорта, знак  $\langle \dots \rangle_s$  означает усреднение по всем конформациям макромолекулы  $S$  без учета объемного взаимодействия ее звеньев, а суммирование производится по всем различным парам, составленным из звеньев  $i$ -го и  $k$ -го сортов, принадлежащих молекуле  $S$ , и по всем типам молекул, представленным в системе. Наконец,  $c(q)$  — матрица так называемых прямых корреляционных функций системы разорванных звеньев [11], описывающая объемные взаимодействия звеньев гетерополимера и подлежащая вычислению в теории низкомолекулярных жидкостей.

Принципиальным обстоятельством, позволяющим разделить эффекты полимерной структуры и объемного взаимодействия звеньев, является большая величина пространственных размеров  $R$ , характеризующих макромолекулы, по сравнению с радиусом  $r_0$  корреляции соответствующей системы разорванных звеньев. Благодаря этому в области  $qr_0 \ll 1$  матрицу  $c$  можно считать не зависящей от  $q$  и, следовательно, всю зависимость от  $q$  матрицы  $G(q)$  можно связывать со структурной матрицей  $g(q)$ . Отсюда, в частности, сразу следует вывод, что для смеси гомополимеров, для которой структурная матрица является диагональной, величина  $D(q)$  достигает своего минимума при  $q=0$

$$\partial D(q) / \partial q^2 \Big|_{q=0} = \sum_i A_{ii}(q) \partial g_{ii}^{-1} / \partial q^2 \Big|_{q=0} > 0,$$

поскольку каждый член этой суммы положителен. (Миноры  $A_{ii}$  положительны в силу положительной определенности  $\Delta F$ , а производные  $\partial g_{ii}^{-1} / \partial q^2 \Big|_{q=0}$  пропорциональны среднему квадрату радиуса инерции макромолекул, состоящих из звеньев  $i$ -го сорта.) Таким образом для пространственно-однородного состояния смеси гомополимеров критическими

являются всегда флюктуации с бесконечной длиной волны, соответствующие расслоению на макроскопические однородные фазы.

Однако для гетерополимеров, структурная матрица которых, как следует из выражения (15), недиагональна,  $q_0$  может отличаться от нуля. Рассмотрим для простоты гетерополимерные системы, состоящие из звеньев двух сортов, причем будем полагать сжимаемость этих систем малой, а исключенные объемы звеньев обоих сортов одинаковыми. Тогда суммарную плотность  $\rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r})$  можно приближенно положить постоянной и положить  $\Delta_1(\mathbf{r}) = -\Delta_2(\mathbf{r}) = \Delta(\mathbf{r})$ , что позволяет переписать  $\Delta F$  для этого случая в следующем виде:

$$\Delta F = (\frac{1}{2}) \int (\tilde{g}^{-1} - \tilde{c}) \Delta^2(q) d^3q / (2\pi)^3, \quad (16)$$

где  $\tilde{c} = a_{11} + a_{22} - 2a_{12}$ . В этом случае уравнение спинодали (6) принимает простой вид

$$\tilde{c}(\rho_1, T) = \min g^{-1}(q) = \min \frac{g_{11} + g_{22} + 2g_{12}}{g_{11}g_{22} - g_{12}^2} \quad (17)$$

Уравнение (17) выражает следующее нетривиальное свойство двухкомпонентных несжимаемых гетерополимерных систем: волновое число  $q_0$  критических флюктуаций определяется только их полимерной структурой. (Вид же поверхности спинодали определяется, разумеется, и термодинамикой системы разорванных звеньев, учитываемой при вычислении  $\tilde{c}(\rho_1, T)$  [11, 12]. Так, для уравнения Ван-дер-Ваальса и для решеточной модели  $\tilde{c} = 2\chi(T)$ , где  $\chi(T)$  — эффективный параметр взаимодействия Флори — Хаггинса.) Таким образом, для нахождения  $q_0$  мы должны вычислить компоненты матрицы  $g_{ik}(q)$  с помощью их определения (15), составить из них величину  $g^{-1}(q)$  и найти точку ее минимума. Получим в заключение условия на молекулярно-структурные распределения двухкомпонентных несжимаемых гетерополимерных систем, которые обеспечивают разрушение пространственной однородности путем образования доменной структуры с конечным периодом.

Из проведенного обсуждения ясно, что такими условиями являются

$$\partial \tilde{g}^{-1} / \partial \mathbf{q}^2 |_{q=0} < 0 \quad \partial \tilde{g}^{-1} / \partial \mathbf{q}^2 |_{q=\infty} > 0 \quad (18)$$

Первое из условий исключает возможность расслоения на макроскопические однородные фазы, а второе — возможность доменной структуры с бесконечно малым периодом. (В действительности при  $q_0 \geq r_0^{-1}$  уже нельзя пренебрегать зависимостью  $\tilde{c}(q)$ , и учет этой зависимости должен исключить нереальный случай  $q_0 = \infty$ . Однако такой учет заведет слишком далеко в проблемы теории низкомолекулярных жидкостей. Поэтому второе из условий (18) следует рассматривать как приближенное условие, исключающее возможность доменной структуры с периодом порядка радиуса корреляции в системе разорванных звеньев, которая будет рассмотрена в другом месте.) Чтобы выразить в терминах молекулярно-структурного распределения первое из условий (18), используем разложения по степеням  $q^2$  величин  $g_{ik}(q)$ , которые легко получить с помощью выражения (15)

$$g_{ii}(q) \sim \overline{N_i^2} - \overline{N_i^2 R_i^2} q^2 / 3 + \dots \quad (19)$$

$$2g_{12}(q) \sim \overline{N^2} - \overline{N_1^2} - \overline{N_2^2} - (\overline{R^2 N^2} - \overline{R_1^2 N_1^2} - \overline{R_2^2 N_2^2}) q^2 / 3 \dots,$$

где  $N_i(S)$  — число звеньев  $i$ -го сорта в макромолекуле  $S$   $N(S) = N_1(S) + N_2(S)$ ,  $R_i^2(S)$  и  $R^2(S)$  — усредненные по конформациям макромолекулы  $S$  квадраты радиусов инерции ее звеньев  $i$ -го сорта и всех звеньев соответственно, а черта над величиной означает ее усреднение по молекулярно-структурному распределению системы:  $\bar{A} = \sum_s n_s A(S) / \sum_s n_s$ . Под-

становка выражения (19) в условие (18) с учетом определения величины  $g^{-1}(q)$  и приводит к искомому условию

$$\frac{\overline{R^2 N^2}}{N^2} > \frac{\overline{R_1^2 N_1^2}}{N N_1} + \frac{\overline{R_2^2 N_2^2}}{N N_2} \quad (20)$$

Легко видеть, что это условие всегда не выполняется для смеси двух гомополимеров и выполняется для монодисперсного гетерополимера, как и должно быть. В случае же полидисперсного гетерополимера ответ зависит от конкретного характера молекулярно-структурного распределения. Так, для дублок-сополимера с распределением Флори ( $n(N_1, N_2) \sim \exp(-N_1/\bar{N}_1) \exp(-N_2/\bar{N}_2)$ ) условие (20) принимает вид  $(\bar{N}_1 - \bar{N}_2)^2 > 0$ . Следовательно, и в этом случае спинодаль определяется флуктуациями, приводящими к образованию доменной структуры.

Для получения второго из условий (18) нам следует знать асимптотическое поведение  $g_{ii}(q)$  при  $q \rightarrow \infty$ , которое, строго говоря, определяется конкретным характером ближнего взаимодействия. Поскольку, однако, в этой области мы претендуем лишь на качественное описание, можно воспользоваться моделью свободносочлененных связей, описываемых функцией корреляции соседних звеньев  $g(r)$ . При  $q \rightarrow \infty$  преобразование Фурье последней  $g_q = \int g(r) \exp(iqr) dV$  становится малым параметром, по которому можно разложить величины  $g_{ii}(q)$

$$g_{ii}(q) \sim \bar{N}_i + 2\bar{k}_i g_q + \dots$$

$$g_{12}(q) \sim k_{12} g_q + \dots, \quad (21)$$

где  $\bar{k}_{12}$  и  $\bar{k}_i$  — средние числа связей между разноименными и соответствующими одноименными звеньями на одну макромолекулу. Подстановка выражений (21) в условие (18) с учетом уравнения (17) дает

$$\bar{k}_{12}/\bar{N} < 2(\bar{N}_1/\bar{N})(\bar{N}_2/\bar{N}) \quad (21)$$

Это условие не выполняется при сильном «перемешивании» звеньев вдоль цепи, например при  $\bar{k}_i = 0$ , когда  $\bar{k}_{12} = 2\bar{N}_i$ , и выполняется при слабом «перемешивании» (достаточно малых  $\bar{k}_{12}$ ), когда средняя длина химически однородных участков велика.

Таким образом, при выполнении условия (20) спинодальное разрушение пространственно-однородного состояния происходит путем образования доменной структуры — периодической неоднородности. Период этой неоднородности имеет величину порядка радиуса корреляции в системе разорванных звеньев для «сильно перемешанных» гетерополимеров, для которых не выполняется условие (22), и растет при увеличении средней длины химически однородных участков. Следует подчеркнуть, что полученные результаты относятся не только к линейным, но и к разветвленным полимерам, в которых при выполнении условия (20) также должна возникать доменная структура. (Примерами разветвленных систем, в которых это условие действительно выполняется, могут служить вторая и третья из систем, рассмотренных в работе [12], причем вторая система является также примером «сильноперемешанного» гетерополимера, для которого не выполняется условие (22).)

#### Примечание

После подготовки работы к печати автору стали известны работы Чабан [13] и Лейблера [14], в которых также рассматривается неустойчивость в гетерополимерах при  $q_0 \neq 0$ . Однако математический формализм работы Лейблера, идеально близкой к нашей, представляется более сложным и менее общим. Кроме того, в ней не рассматривается кинетика образования доменной структуры. Последнее относится и к существенно феноменологической работе Чабан, в рамках которой задача явного учета молекулярной структуры полимера не может быть даже поставлена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Meier D. J. J. Polymer Sci. C, 1969, № 26, p. 81.
2. Inoue T., Soen T., Hashimoto T., Kawai H. Macromolecules, 1970, v. 3, № 1, p. 87.
3. Krause S. Macromolecules, 1970, v. 3, № 1, p. 84.

4. *Helfand E.* In: Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks/Ed. by Sperling L. H. N. Y.: Plenum, 1974.
5. *Helfand E.* Macromolecules, 1975, v. 8, № 3, p. 552.
6. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.—Л.: ГИТТЛ, 1950.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
8. Татарский В. И. Распространение волн в турбулентной атмосфере. М.: Наука, 1967.
9. Мандельштам Л. И. Лекции по теории колебаний. М.: Наука, 1972.
10. Ерухимович И. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 427.
11. Ерухимович И. Я. Рукопись деп. ВИНИТИ, М., Деп. № 2145-77.— Опубл. в РЖХим 17Ф75-77, 1977.
12. Ерухимович И. Я., Летучий Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1271.
13. Чабан И. А. Биофизика, 1980, т. 25, № 6, с. 989.
14. Leibler L. Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, p. 1602.

Научно-исследовательский институт  
по биологическим испытаниям  
химических соединений

Поступила в редакцию  
1.VI.1981

## FLUCTUATIONS AND FORMATION OF DOMAIN STRUCTURE IN HETEROPOLYMERS

*Yerukhimovich I. Ya.*

### Summary

The role of composition fluctuations in the fracture of volume-homogeneous state of heteropolymers has been analysed in details. The generalized equation of the spinodal taking into account the possibility of such fracture by means of the formation of periodical heterogeneity (domain structure) was derived. The character of the density — density correlation function in homogeneous state near the spinodal was found, and the relation of its parameters with the period of domain structure was mentioned. The first stage of the growth of domain structure when the linear theory of the slightly non-equilibrium systems is applicable is discussed.