

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ
РАСПЛАВОВ ГЕТЕРОПОЛИМЕРОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ
В НИХ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ**

Ерхимович И. Я.

Рассматриваются расплавы двухкомпонентных (как блок-, так и привитых) сополимеров. Для них получены асимптотические (в пределе малого содержания одной из компонент) выражения для температуры спинодали пространственно-однородного состояния сополимера, показывающие ее малое отклонение от температуры спинодали, должным образом выбранный системы «разорванных блоков». Период образующейся при этом доменной структуры приближенно равен среднему геометрическому гауссовым размерам коротких блоков А и длинных блоков В. Зависимость указанных величин от химического строения при произвольном составе сополимера проанализирована путем численного расчета для ряда монодисперсных расплавов.

Определение условий образования доменной структуры в гетерополимерах заданного химического строения и ее параметров представляет большой интерес для физики полимеров. С практической точки зрения этот интерес объясняется определяющей ролью доменной морфологии в формировании механических свойств гетерополимеров. Явление образования доменной структуры интересно как специфическое для гетерополимеров проявление свойства «линейной памяти», кардинально изменяющего привычную картину фазового расслоения в смесях простых жидкостей. Однако с любой из этих точек зрения первостепенное значение имеет установление сходства и различия в поведении гетерополимеров и более простых модельных систем. Исходя из наивного представления об образовании доменной структуры как об обычном фазовом расслоении, незавершенном ввиду наличия связей между несовместимыми компонентами, в качестве такой модельной системы естественно рассмотреть «систему разорванных блоков», получаемую после разрыва всех связей между звеньями различных сортов. Тогда первой задачей теории является сравнение термодинамической устойчивости пространственно-однородного состояния системы разорванных блоков и получаемых из нее гетерополимеров различного строения (например, изомерных блок- и привитых сополимеров). Полезно также найти зависимость от молекулярно-структурного распределения гетерополимера масштаба образующейся в нем доменной структуры.

Данная работа посвящена частичной реализации этой программы в рамках теории спинодального образования доменной структуры, предложенной недавно в работах Лейблера [1], Чабан [2] и автора [3] в качестве альтернативы существующим вариантам теории термодинамически равновесного образования доменной структуры. (Сравнительное обсуждение предпосылок обеих теорий проведено в работе [3].) Рассматриваются расплавы двухкомпонентных сополимеров (как блок-, так и привитых). Для них получены асимптотические (в пределе малого содержания одной из компонент) выражения для температуры T_c спинодали пространственно-однородного состояния и периода L доменной структуры, возникающей на первом этапе спинодального разрушения пространственной однородности гетерополимера, как функционалы молекулярно-структурного распределения последнего. (Подробное обсуждение физического смысла величин T_c и L дано в работах [1, 3].) Зависимость T_c и L от химического строения при произвольном составе сополимера проанализирована путем численного расчета для ряда монодисперсных расплавов.

Последующий анализ основан на полученных в работе [3] в приближении среднего поля уравнениях, определяющих T_c и L как функционалы молекулярно-структурного распределения $\{n_s\}$ ($\{n_s\}$ — набор чисел n_s макромолекул со структурной формулой S в единице объема системы). Для рассматриваемых двухкомпонентных сплавов эти уравнения имеют вид

$$\rho \tilde{\epsilon}(\{\rho_i\}, T_c) = \bar{N} \tilde{g}^{-1}(q_0) \quad (1)$$

$$L = 2\pi/q_0 \quad (2)$$

Здесь $\bar{N} = \sum_s w_s N_s$ — среднечисленная степень полимеризации сплава ($N_s = N_s^A + N_s^B$ — полное число звеньев макромолекулы S, $w_s = n_s / \sum_s n_s$), $\rho = \rho_A(r) + \rho_B(r)$ — практически постоянная полная плотность всех звеньев, функция $\tilde{\epsilon}(\{\rho_i\}, T_c) = c_{11} + c_{22} - 2c_{12}$, где $c_{ik} = \partial(\mu_i^*/T) / \partial \rho_k$ описывает объемное взаимодействие. (Здесь используется система единиц, в которой постоянная Больцмана $k=1$ [4—7], а $\mu_i^* = \mu_i(\rho_A, \rho_B, T) - T \ln \rho_i$, где $\mu_i(\rho_A, \rho_B, T)$ — химпотенциал i -й компоненты системы разорванных звеньев как функция плотностей ρ_i и температуры T .) Напомним, что в рамках подхода Лифшица [4, 5] объемное взаимодействие задается видом уравнения состояния (и при необходимости видом корреляционных характеристик [6]) системы разорванных звеньев. Описывающая полимерную структуру сплава функция $\tilde{g}^{-1}(q) = (g_{11} + g_{22} + 2g_{12}) / (g_{11}g_{22} - g_{12}^2)$ выражается через компоненты структурной матрицы $g(q) = \sum_s w_s \Gamma^s(q)$, где $\Gamma^s(q)$ — определенная в работах [3, 6] матрица связности макромолекулы S. Наконец, q_0 — то значение «волнового числа» q , при котором достигается абсолютный минимум функции $\tilde{g}^{-1}(q)$.

Чтобы уравнения (1) и (2) стали содержательными, следует задаться, во-первых, какой-либо моделью полимера, позволяющей явно вычислить функцию $g^{-1}(q)$, и, во-вторых, модельной термодинамикой системы разорванных звеньев. Моделируя последнюю для простоты бинарным решеточным сплавом, что для теории полимеров эквивалентно принятию решеточной модели Флори — Хаггинаса, получаем

$$\rho \tilde{\epsilon} = \theta/T, \quad (3)$$

где θ — температура Флори для гомополимера A в растворителе, представляющем собой жидкость разорванных звеньев B (или наоборот). Неадекватность решеточной модели реальной ситуации (например, неравенство исключенных объемов звеньев A и B) может привести к тому, что $\tilde{\epsilon}(\{\rho_i\}, T)$ при $T \rightarrow \infty$ будет стремиться не к нулю, а к некоторому конечному значению $\tilde{\epsilon}_\infty$. Замечательно, однако, что характер объемного взаимодействия оказывается лишь при определении T_c , тогда как для определения L достаточно, как видно из выражений (1) и (2), значения только функции $\tilde{g}^{-1}(q)$.

Вычисление $\tilde{g}^{-1}(q)$ проведем с помощью модели свободносочлененных звеньев, в которой все связи (AA, AB и BB) характеризуются одной и той же функцией корреляции соседних звеньев $g(r)$. Тогда вычисление компонент $g_{ik}(q)$ сводится к последовательному суммированию нескольких геометрических прогрессий с показателем $g_q = \int dr g(r) \exp(iqr)$ и к их последующему усреднению по распределению w_s . Так, для триблок-сополимера

$$\begin{aligned} g_{AA} &= \langle \varphi_{n_1}(g) + \varphi_{n_2}(g) + 2g^m \psi_{n_1, n_2}(g) \rangle \\ g_{BB} &= \langle \psi_m(g) \rangle \\ g_{AB} &= g_{BA} = \langle \psi_{m, n_1}(g) + \varphi_{m, n_2}(g) \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь и далее аргумент q для краткости не пишется, а функции $\varphi_n(g)$ и $\psi_{m,n}(g)$, через которые выражаются подлежащие усреднению по молекулярно-структурному распределению $(\langle f_s \rangle = \sum_s w_s f_s)$ компоненты матрицы связности макромолекулы триблок-сополимера $A_n B_m A_{n_2}$, определяются следующим образом:

$$\varphi_n(g) = n + 2 \sum_{k=1}^{k=n} (n-k) g^k = \frac{n - 2g - ng^2 + 2g^{n+1}}{(1-g)^2}$$

$$\psi_{m,n}(g) = \sum_{j=0}^{j=m-1} \sum_{k=0}^{k=n-1} g^{j+k+1} = \frac{g(1-g^m)(1-g^n)}{(1-g)^2}$$

и имеют простой физический смысл. $\varphi_n(g)$ описывает корреляцию пар (AA) звеньев, принадлежащих одному и тому же блоку A_n , а $\psi_{n,m}(g)$ — корреляцию пар (AB) звеньев, принадлежащих соседним блокам A_n и B_m . Наконец, член $2g^m\varphi_{n_1,n_2}(g)$ описывает корреляцию пар (AA), образованных взятием по одному из звеньев, принадлежащих блокам A_{n_1} и B_m , разделенным блоком B_m . Если блок B является привитым, то формулы (4) остаются в силе с единственной поправкой: поскольку в этом случае блок B не разделяет блоки A_{n_1} и A_{n_2} , в выражении для g_{AA} (но не g_{AB} или g_{BB}) следует принять $m=0$.

Совершенно аналогично можно представить выражения для g_{ik} в виде суммы вкладов внутри- и межблочных корреляций и тогда, когда блоков много. Это позволяет рассмотреть асимптотическое поведение T_c и L при уменьшении содержания одной из компонент (скажем, A). Пусть все степени полимеризации m_i блоков B велики по сравнению со степенями полимеризации n_j блоков A. Сделаем предположение, которое подлежит подтверждению результатом, что масштаб доменной структуры должен быть мал по сравнению с гауссовыми размерами $a\sqrt{m}$ блоков B, но велик по сравнению с размерами $a\sqrt{n}$ блоков A, где a — длина связи. Тогда в выражении для g_{AA} можно пренебречь вкладами межблочных корреляций, содержащими малый множитель $\exp(-g^2 a^2 m/6) \sim g^m$, а вклады внутриблочных корреляций разложить по степеням величины $n(1-g) \approx nq^2 a^2/6$, что дает

$$g_{AA} = \bar{k}_A \left[\bar{n}^2 - \frac{\bar{n}^2 - \bar{n}}{3} q^2 a^2 + \dots \right] \quad (5)$$

Здесь \bar{k}_A — среднее число блоков A, а черта означает усреднение по блокам: $\bar{n}^2 = \sum_j \langle n_j^2 \rangle / \bar{k}_A$.

В выражении для g_{BB} также следует пренебречь членами, содержащими множители g^{m_i} . К ним не относятся, однако, вклады корреляций между соседними блоками, разделенными только коротким блоком A. Поэтому

$$g_{BB} = 2 \frac{\bar{k}_B \bar{m}}{q^2 a^2 / 6} + 2 \frac{\bar{k}_B - 1}{(q^2 a^2 / 6)^2} \quad (6)$$

Тем не менее в главном приближении по величине $(mq^2 a^2 / 6)^{-1} \ll 1$ последним членом в выражении (6) также можно пренебречь. Наконец,

$$g_{AB} = \frac{\bar{k}_A v \bar{n}}{q^2 a^2 / 6} + \dots, \quad (7)$$

где v — число соседей блока A, равное единице для крайнего и двум — для внутреннего блока. Подставляя выражения (5)–(7) в уравнения (1) и

(2), получаем

$$L = \frac{2\pi a}{3} \left(\frac{3}{2} \frac{n_z n_w - 1}{\delta v^2} \right)^{1/4} \quad (8)$$

Здесь $\delta = k_A \bar{n}/k_B \bar{m}$ — состав сополимера (в основном приближении по δ), $n_z = \bar{n}^3/n^2$ и $n_w = n^2/n$ — соответствующие средние степени полимеризации коротких блоков, а $v = \sqrt{v_n}/\bar{n}$ — среднее число соседей на короткий блок. Из соотношения (8) следует, что при одинаковых составе и ММР коротких блоков А сополимера масштаб L доменной структуры зависит (хотя и слабо) от способа соединения блоков. Для дублок-сополимера и триблок-сополимера АВА $v=1$ и L максимальен, а для блок-сополимера с концевыми блоками $v=2$ и L минимальен, причем $L_{\max}/L_{\min} = \sqrt{2}$. Далее при $n_z = n_w = 1$ (связи АА отсутствуют) $L=0$, что соответствует результату работы [3]: при сильном перемешивании звеньев к образованию доменной структуры приводят флюктуации на масштабах порядка радиуса корреляции r_0 в системе разорванных звеньев, который в нашем приближении полагается малым ($r_0/a \ll 1$). Как следует из выражения (8), условие сильного перемешивания, обеспечивающее малость L ($L \ll a$), является довольно жестким

$$n_z n_w - 1 \ll \delta \quad (9)$$

Если же имеет место неравенство противоположное неравенству (9), то, как нетрудно убедиться, условие $\bar{n} \ll (L/a)^2 \ll \bar{m}$ при подстановке в него выражения (8) выполняется (при $\delta \ll 1$) автоматически. В этом случае из соотношения (8) следует, что L с точностью до числового множителя является средним геометрическим гауссовых размеров блоков А и В. Это правило неверно лишь для аномально широких ММР блоков А, при которых $n_z n_w \gg \bar{n}^2$.

Верифицированные, таким образом, выражения (5)–(8), справедливые и для привитого сополимера, у которого короткими блоками служат боковые привески, позволяют определить с помощью уравнения (3) и температуру T_c

$$\frac{T_c}{T_p} = 1 - \left(\frac{2}{3} \frac{n_z n_w - 1}{n_w^2} \delta v^2 \right)^{1/2} + \dots \quad (10)$$

Здесь введено обозначение T_p для температуры спинодали системы разорванных блоков, которая в нашем приближении определяется соотношением

$$T_p/\theta = [\delta^{-1} n_w^{-1} + (1-\delta)^{-1} m_w^{-1}]^{-1} \approx \delta n_w + \dots \quad (11)$$

Результаты (8) и (10) вполне согласуются друг с другом: поскольку размер блоков А много меньше периода доменной структуры, их набор конформаций реализуется практически полностью, следовательно, они ведут себя почти так же, как несвязанные. Этим обстоятельством и объясняется близость значений T_c и T_p , причем T_c остается ниже T_p из-за противодействия связей между блоками А и В их расслоению.

Совершенно иная ситуация наблюдается в привитых сополимерах, основная компонента которых представляет собой боковые привески. Здесь также будет выполняться условие $\bar{n} \ll (L/a)^2 \ll m$, но поведение системы зависит от соотношения между L и гауссовым размером $a\sqrt{N}$ основной цепи. При $\beta = \sqrt{N}/L \ll 1$ снова можно утверждать, что конформационный набор основной цепи почти полностью реализуется, так что она ведет себя почти так же, как одна цепь в среде оторванных от нее боковых привесок. Количественно это выражается в следующих формулах, получаемых совершенно аналогично выражениям (8) и (10)

$$L = \frac{2\pi a}{3} \left(\frac{3}{2} \frac{N_z N_w - 1}{\delta k^2} \right)^{1/4} \quad (12)$$

$$\frac{T_c}{T_p} = 1 - \left(\frac{2}{3} \frac{N_z N_w - 1}{N_w^2} \delta k^2 \right)^{1/2} + \dots, \quad (13)$$

где вместо средних степеней полимеризации n_z и n_w блока А (отрезка между боковыми привесками) стоят соответствующие характеристики N_z и N_w всей основной цепи (такую же замену следует сделать при вычислении T_p по формуле (11)), а $k=\langle k_B N \rangle / \langle N \rangle$ — среднее число боковых привесок. Так как $N/n=2$ при $k=1$ и $N/kn \rightarrow 1$ при $k \rightarrow \infty$, то здесь также применимо правило среднего геометрического, причем уменьшение L с ростом k при фиксированном \bar{n} ($L_1/L_\infty = \sqrt{2}$) полностью соответствует поведению блок-сополимеров. Однако в отличие от последних для привитых сополимеров с короткой основной цепью с ростом k происходит довольно быстрое повышение T_c ($T_c \approx T_p \approx \delta(k+1)\bar{n}\theta$). Это справедливо в случае очень больших k , для которых фигурирующий в формуле (13) параметр разложения $\sqrt{\delta k^2 - \beta^2} \ll 1$. Таким образом, число боковых привесок, при котором описанный режим остается справедливым, ограничено неравенством

$$k \ll \delta^{-\frac{1}{2}} \quad (14)$$

и зависит только от состава, но не от абсолютных размеров блоков.

В противоположном предельном случае ($\beta \gg 1$, а $k \ll \delta^{-\frac{1}{2}}$) качественным, но физически осмыслиенным образом разорванные блоки можно определить как отрезки основной цепи, гауссов размер которых имеет величину порядка L , т. е. $k_p \sim \delta^{-\frac{1}{2}}$. Тогда $T_c \sim \theta \delta^{\frac{1}{2}} n$. Для количественного рассмотрения сначала определяются компоненты структурной матрицы в этом пределе

$$\begin{aligned} g_{AA} &= \frac{2\langle N \rangle}{q^2 a^2 / 6} g_{AB} = \frac{2k}{(q^2 a^2 / 6)^2} \\ g_{BB} &= \frac{2\bar{m}k}{q^2 a^2 / 6} + \frac{2k}{\bar{n}(q^2 a^2 / 6)^3} \end{aligned} \quad (15)$$

Подстановка выражений (15) в уравнения (1) и (2) приводит к следующим асимптотическим выражениям:

$$L^\infty = 2\pi a (mn/36)^{\frac{1}{4}} \quad (16)$$

$$T_c^\infty = \theta \delta^{\frac{1}{2}} \bar{n} \quad (17)$$

Отметим, что значение L^∞ (масштаба доменной структуры предельно больших макромолекул) превосходит значение L_∞ (промежуточной асимптотики выражения (12)) в $(1,5)^{\frac{1}{4}}$ раз, а численный множитель в выражении для T_c , получаемом из качественных соображений, оказался равен единице. Поскольку область применимости формул (15)–(17) определяется неравенством $k \gg \delta^{-\frac{1}{2}}$ при $\delta \rightarrow 0$, для любого конечного числа k боковых привесок применимы не эти формулы, а формулы (12) и (13).

Полученные асимптотические выражения и определяют (совместно с численным расчетом по формулам (1) и (2)) искомую зависимость величин T_c и L от химического строения макромолекул. Представим сначала результаты, иллюстрирующие зависимость T_c и L от способа соединения одних и тех же блоков в макромолекулы. Проще всего это сделать для триблок- и привитых сополимеров $A_{n_1}B_{m_1}A_{n_2}$, структура макромолекул которых определяется их степенью полимеризации $N=m+n_1+n_2$, составом $\delta=m/N$ и параметром асимметрии $s=n_1/(n_1+n_2)$. Результаты расчета представлены на рис. 1 в виде отношений соответствующих характеристик сополимера с заданными N , δ и s и дублок-сополимера ($s=0$) с теми же N , δ . Видно, что увеличение параметра s (т. е. химической неоднородности) приводит к уменьшению T_c и L , т. е. к увеличению термодинамической стабильности пространственно-однородного состояния системы. Результаты аналогичного сравнения блок- и привитых сополимеров $(A_{n_1}B_{m_1})_k A_{n_2}$ с одинаковыми значениями параметров n , m и k приведены на рис. 2. Из него следует, что полимеры, полученные прививкой блоков В, менее устойчивы относительно образования доменной структуры, чем блок-сополимеры, содержащие эти же блоки в основной цепи. Предельное значение при $\delta_0=m/(m+n) \rightarrow 1$ отношения температур спинодали блок- и привитых сополимеров T_c^0/T_c^n равно $(k+1)^{-1}$ и, следовательно, быстро убывает с уве-

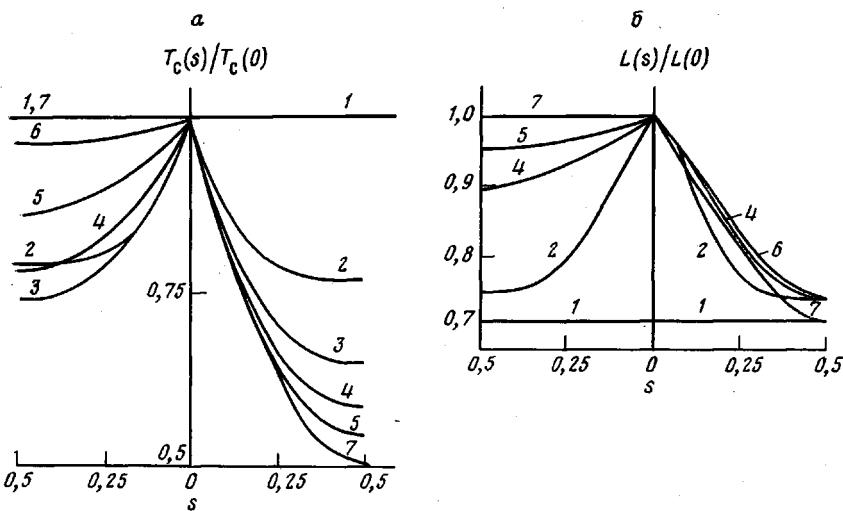


Рис. 1. Зависимость от химического строения сополимера АВА температуры спинодали (а) и периода критических флуктуаций (доменной структуры) (б). Правая часть графика относится к блок-сополимерам, левая – к привитым. Здесь и на рис. 3 $\delta=0$ (1); 0,1 (2); 0,3 (3); 0,5 (4); 0,7 (5); 0,9 (6) и 1,0 (7)

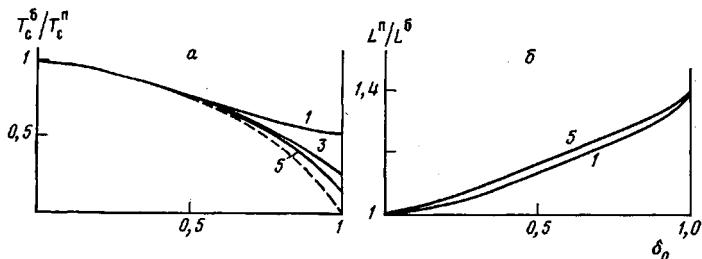


Рис. 2. Зависимость температуры спинодали (а) и периода доменной структуры (б) от способа присоединения блоков В к макромолекуле сополимера $(A_nB_m)_kA_n$. $\delta_0 = m/(n+m)$; цифры у кривых соответствуют числам k блоков В, штриховая кривая качественно описывает поведение при $k=\infty$, ее значения рассчитаны только при $\delta_0=0$ и $\delta_0=1$

личением числа k блоков В. Напротив, отношение L^n/L^6 слабо зависит от k , а с ростом δ_0 изменяется практически линейно.

При сравнении поведения систем макромолекул $(A_nB_m)_kA_n$ с одинаковыми m и n , но различными k следует иметь в виду, что такие системы отличаются друг от друга не только химическим строением, но и составом $\delta=mk/(k(m+n)+n)=\delta_0k/(k+1-\delta_0)$, который при заданных m и n зависит от k . Как видно из рис. 3, с ростом k происходит уменьшение периода L , которое хорошо описывается формулой (8), причем вариация L с изменением δ_0 оказывается существенно меньше, чем с изменением k . Напротив, для T_c более существенно изменение δ_0 . Рис. 2 и 3 показывают, что период L гораздо менее чувствителен к химическому строению гетерополимера, чем его температура спинодали T_c .

Характеристики диблок-сополимера $T_c(\delta, 0)$ и $L(\delta, 0)$, которые используются для получения приведенных величин на рис. 1, были рассчитаны в работе [1]. Они представлены наряду с рассчитанными нами характеристиками $T_\infty(\delta)$ и $L_\infty(\delta)$ бесконечного периодического блок-сополимера на рис. 4. (Значения $T_\infty(0,5)$ и $L_\infty(0,5)$ получены в работе де Жена [7].)

В заключение вернемся к вопросу о том, насколько полезно рассмотрение модельной «системы разорванных блоков» при описании процесса образования доменной структуры в гетерополимерах. Хотя грубое использование T_p в качестве T_c имеет весьма малую область применимости, имеет смысл задаться вопросом, насколько коррелированы зависимости T_c и T_p гетерополимера от его химического строения. При этом речь идет

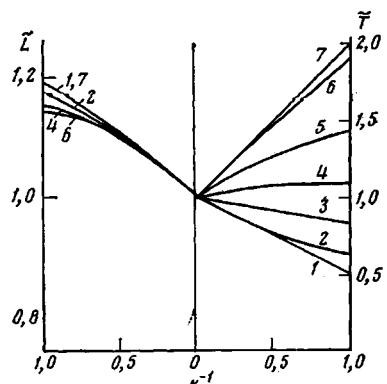


Рис. 3

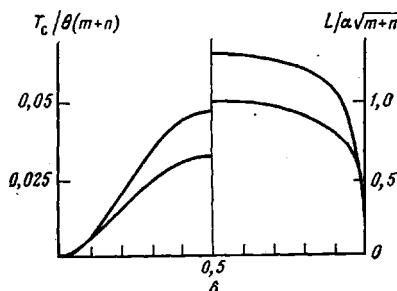


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость температуры спинодали и периода доменной структуры от числа блоков блок-сополимера $(A_nB_m)_kA_n$. $T=T_c(k)/T_c(\infty)$, $L=L(k)/L(\infty)$

Рис. 4. Зависимость T_c и L бесконечного периодического блок-сополимера (1) и диблок-сополимера, который является его периодом (2), от их состава

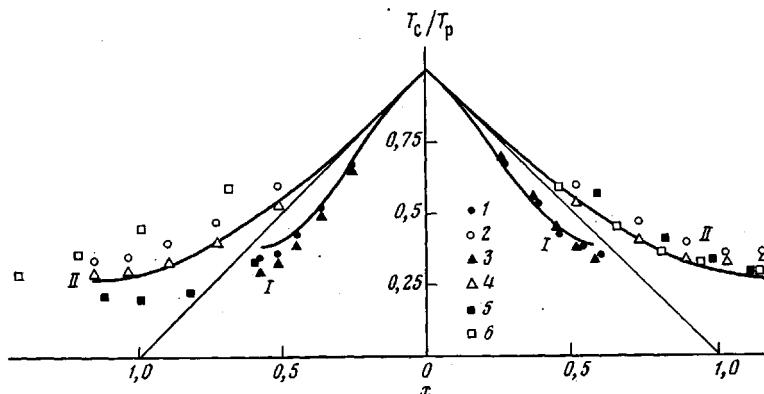


Рис. 5. К применимости асимптотического выражения (10) для T_c/T_p . $x=(2n_z \delta \sqrt{n_w})^{1/4}$. I – диблок-сополимер, II – бесконечный периодический блок-сополимер; 1–4 – макромолекулы $A_nB_mA_{n_z}$ ($1-s=0.1$; $\delta \geq 0.5$; $2-s=0.1$; $\delta \leq 0.5$; $3-s=0.5$; $\delta \geq 0.5$; $4-s=0.5$; $\delta \leq 0.5$); $(5-\delta \geq 0.5$; $6-\delta \leq 0.5$). 5, 6 – $(A_nB_m)_zA_n$. Прямая соответствует выражению (10). Правая часть графика относится к блок-сополимерам, левая – к привитым. Для привитых сополимеров $(A_nB_m)_zA_n$ параметр x определяется согласно формуле (13)

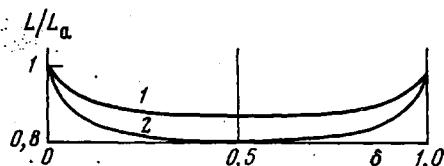


Рис. 6. К применимости закона среднего геометрического для L . L_a – правая часть асимптотического равенства (8). 1 – бесконечный периодический блок-сополимер, 2 – диблок-сополимер

по существу о пригодности асимптотических выражений, полученных с помощью представления о «системе разорванных блоков». Ответ на этот вопрос дает рис. 5, который демонстрирует вполне удовлетворительное согласие асимптотического выражения (10) с точным расчетом для блок-сополимеров. Аналогично из рис. 6 следует, что вычисление L как среднего геометрического гауссовых размеров блоков согласно выражению (8) дает ошибку не более 20 %. Это позволяет рекомендовать формулы (8) и (10) для приближенного описания процесса образования доменной структуры во всех блок- и привитых сополимерах, длина боковых привесок которых не превышает длины отрезков основной цепи между ними.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Leibler L.* Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, p. 1602.
2. Чабан И. А. Биофизика, 1980, т. 25, № 6, с. 989.
3. Ерухимович И. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1942.
4. Лифшиц И. М. Ж. эксперим. и теор. физ., 1968, т. 55, № 11, с. 2408.
5. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, № 3, с. 353.
6. Ерухимович И. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 427.
7. *De Gennes P. G.* Faraday Disc. Chem. Soc., 1979, № 68, p. 96.

Научно-исследовательский институт
по биологическим испытаниям
химических соединений

Поступила в редакцию
1.VI.1981

INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF TWO-COMPONENT MELTS OF HETEROPOLYMERS ON THE FORMATION OF DOMAIN STRUCTURE

Yerukhimovich I. Ya.

Summary

For the melts of two-component (block and graft) copolymers the asymptotic (in the limiting case of low content of one of the components) expressions for the temperature of the spinodal of the volume-homogeneous state of the copolymer have been derived. These expressions demonstrated their small deviation from the temperature of the spinodal of the system of «ruptured blocks» consistently chosen. The period of the domain structure being formed is approximately equal to geometric average of Gaussian dimensions of short (A) and long (B) blocks. The dependence of these values on the chemical structure for arbitrary copolymer composition is analysed by numerical calculation for some monodisperse melts.