

© 1990 г. А. В. Добрынин, И. Я. Ерухимович

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ  
РАСПЛАВОВ ГЕТЕРОПОЛИМЕРОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ  
В НИХ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ.  
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПОЛИБЛОК- И ПРИВИТЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ**

Образование доменной структуры в расплавах полиблок- и привитых сополимеров  $(A_nB_m)_k$  рассмотрено в рамках теории слабой кристаллизации в приближении среднего поля. Температуры перехода между различными фазами, соответствующими пространственно однородному состоянию расплава или наличию в нем доменной структуры той или иной симметрии, вычислены как функции состава макромолекулы  $f = n/(n+m)$  и числа блоков  $k$ . Полученные фазовые диаграммы при фиксированном  $k$  качественно совпадают с диаграммами, полученными для дублок-сополимеров Лейблером, но количественные различия между температурами соответствующих переходов для сополимеров одного и того же состава и различного химического строения достигают десятков процентов. При  $k \rightarrow \infty$  существует предельная фазовая диаграмма.

Настоящей работой завершается цикл статей [1–3], посвященных исследованию влияния химического строения гетерополимеров на условия образования доменной структуры в приближении среднего поля [4, 5], построением фазовых диаграмм для полиблок- и привитых сополимеров вида  $(A_nB_m)_k$ .

Как и в предыдущих работах, результаты расчетов представлены в виде линий фазовых переходов между пространственно однородной (жидкой) фазой расплава ( $\text{Ж}$ ) и его суперкристаллическими фазами с объемно-центрированной кубической ( $\text{ОЦК}$ ), двумерной триангулярной ( $\Delta$ ) и одномерной ламеллярной ( $\text{I}$ ) симметрией (фазы других симметрий метастабильны), построенных в пространстве  $(f, \chi)$ , где  $\chi = \chi N$  – приведенная константа Флори – Хаггинса ( $N = n+m$  – степень полимеризации блока,  $\chi = \theta/2T$ ,  $\theta$  – температура Флори), а  $f = n/N$  – концентрация звеньев  $A$ , характеризующая состав системы. Так, на рис. 1, *a* приведены линии фазовых переходов  $\text{Ж} \rightarrow \text{ОЦК}$  (сплошные) и  $\text{ОЦК} \rightarrow \Delta$  (штриховые) для полиблок-сополимеров (кривые 1–4 описывают поведение систем со значениями  $k$ , равными соответственно 1, 2, 4, 10). Все эти линии симметричны относительно прямой  $f = 1/2$  в силу очевидной инвариантности термодинамического поведения рассматриваемого двухкомпонентного несжимаемого расплава полиблок-сополимера  $(A_nB_m)_k$  относительно перестановки блоков  $A_n$  и  $B_m$ .

На рис. 1, *b* представлены аналогичные линии фазовых переходов для полипривитого сополимера  $(A_nB_m)_k$ , к основной цепи которого  $A_{nk}$  через каждые  $n$  звеньев  $A$  привиты боковые блоки  $B_m$ . (Кривые 1–3 описывают поведение систем со значениями  $k$ , равными соответственно 1, 4, 10.) Видно, что с увеличением количества блоков  $k$  минимум функции  $\chi(f)$  сдвигается в сторону малых значений составов, где основная доля полимера сосредоточена в привитых блоках, а значение этого минимума увеличивается. Другими словами, максимальная температура соответствующего перехода понижается. С ростом  $k$  линии фазовых переходов как для полипривитых, так и для полиблочных сополимеров стремятся (при  $k \rightarrow \infty$ ) к соответствующим предельным линиям, которые не приведены, чтобы не загромождать рисунков, так как они практически совпадают с линиями фазовых переходов при  $k=10$ . Впервые подобное предельное поведение полиблочных и полипривитых систем было описано в работе [1] на примере их спинодалей. Его можно качественно объяснить, если воспользово-

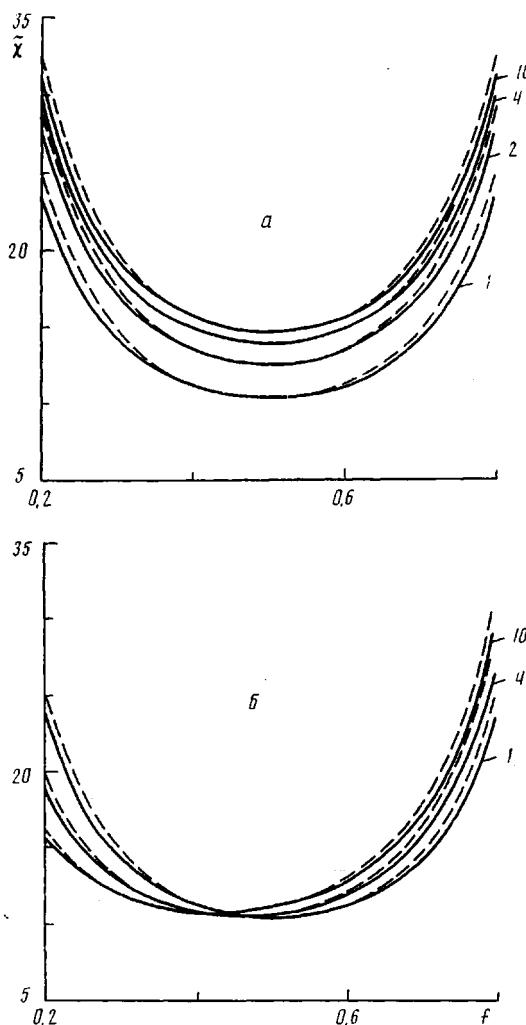


Рис. 1. Линии фазовых переходов  $\tilde{\chi}$  – ОЦК (сплошные) и ОЦК –  $\Delta$  (штриховые) на плоскости  $\tilde{\chi}$ ,  $f$ . а – полиблок-сополимеры, б – полипривитые сополимеры. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют значениям  $k$

ваться концепцией квазимономеров [6] и в качестве последних рассмотреть блоки  $A_n$  и  $B_m$ . Любая корреляционная функция плотность – плотность может быть разбита на сумму корреляционных функций, отвечающих межблочным корреляциям, которые на языке квазимономеров соответствуют межмономерным корреляциям, и корреляциям звеньев внутри одного и того же блока. С ростом числа квазимономеров межблочные корреляционные функции перестают зависеть от числа квазимономеров и определяются (аналогично хорошо известной аппроксимации функции Дебая при  $(ka)^2 N \gg 1$ ), лишь их полной плотностью, причем период структуры по-прежнему остается порядка размера блока  $A_n B_m$ .

С целью более наглядного представления зависимости значений параметров  $\chi$ , отвечающих переходам в различные суперкристаллические структуры, от химического строения полиблок- и привитых сополимеров с ростом числа их блоков  $k$ , удобно нормировать их на соответствующие значения для дублок-сополимера, введя величину  $\delta = \tilde{\chi}(k, f)/\tilde{\chi}(1, f)$ . Графики такого типа приведены на рис. 2, на котором переходам ОЦК –  $\Delta$  отвечают штриховые линии и переходам  $\Delta$  –  $I$  сплошные при одних

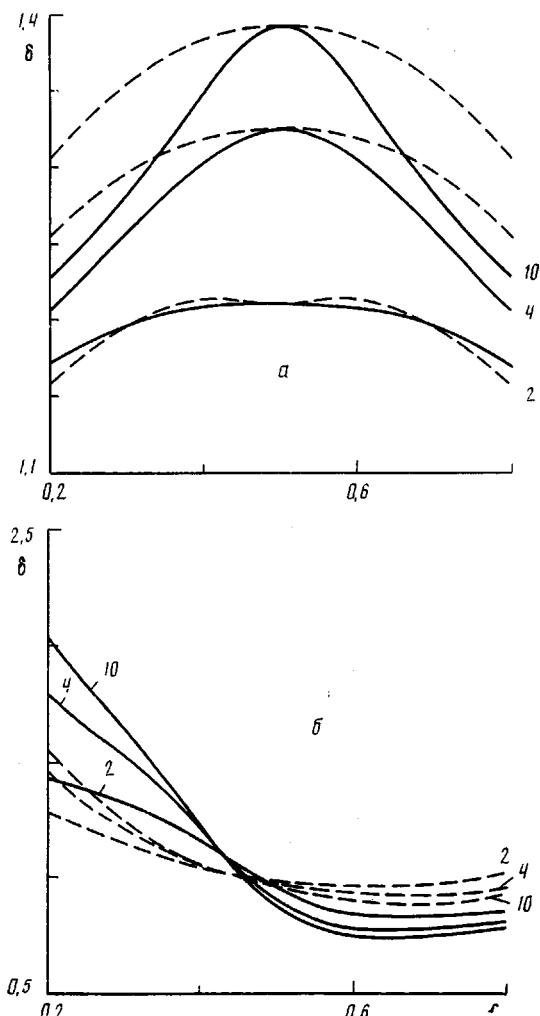


Рис. 2. Графики переходов ОЦК – Δ и Δ – I: а – полиблок-сополимеры, б – полипривитые сополимеры

и тех же значениях  $k=2, 4, 10$ . Видно, что в области малых составов параметры переходов для полипривитых полимеров изменяются сильнее (рис. 2, б), чем для полиблок-сополимеров (рис. 2, а); в то же время при увеличении доли полимера в основной цепи полипривитого сополимера наблюдается уменьшение величины  $\delta$  до значений,  $<1$ , что соответствует повышению устойчивости такого сополимера по отношению к микрофазному расслоению по сравнению с дублок-сополимером. Напротив, для полиблок-сополимеров  $\delta>1$  всегда.

В заключение отметим, что анализ фазовых диаграмм, проведенный нами для систем различного химического строения в работах [1, 2] и в настоящей работе, дает достаточно широкий выбор систем для проверки полученных результатов в экспериментальных исследованиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерухимович И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1950.
2. Добрынин А. В., Ерухимович И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С.
3. Добрынин А. В., Ерухимович И. Я. Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11.
4. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 12. P. 1602.

5. Ерухимович И. Я. Современное состояние и проблемы статистической теории доменной структуры в полимерных системах: Препринт НЦБИ АН СССР Т-07930. Пущино, 1985.
6. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1989.

Институт минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов

Поступила в редакцию  
12.02.90

УДК 541(64+127):547.391

© 1990 г. Н. К. Китаева, Р. А. Замыслов, М. Г. Дьякова,  
Н. В. Шевлякова, В. А. Тверской, И. В. Добров

## РОЛЬ КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛЕНКЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Изучено влияние металлилсульфоната натрия на кинетику пострадиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты на пленке ПЭНП и распределение привитого полимера по толщине образца. Добавка металлилсульфоната натрия снижает предельную степень прививки и начальную скорость прививочной полимеризации акриловой кислоты. Показано, что ионная проводимость и набухание в воде таких привитых пленок зависят не только от количества привитого полимера, но и от его распределения по толщине образца, которое в конечном счете определяется соотношением скоростей прививочной полимеризации и диффузии мономера в объем полимера-матрицы.

Прививочная полимеризация различного типа мономеров на полимерные материалы (пленки, волокна, гранулы и т. п.) позволяет в широком диапазоне изменять свойства последних. При этом комплекс свойств таких модифицированных материалов зависит не только от общего количества привитого полимера, но и от его распределения в объеме полимера-матрицы. В исследованиях радиационной прививочной полимеризации на полиолефины показано, что материалы с существенно различными свойствами получаются при изменении как условий облучения — генерации активных центров на полимере-матрице [1], так и условий проведения процесса прививочной полимеризации [2]. При равномерном распределении по толщине образца активных центров (захваченных радикалов, либо пероксидов) распределение привитого полимера определяется соотношением скоростей прививочной полимеризации и диффузии мономера в объем полимера-матрицы [3]. Прививочная полимеризация акриловой кислоты (АК) к пленке ПЭ является диффузионно-контролируемым процессом, по мере прохождения которого фронт прививки смещается внутрь образца [1, 4], поэтому снижение скорости полимеризации АК должно привести к выравниванию градиента распределения привитой полиакриловой кислоты (ПАК) по толщине. В настоящей работе исследовали влияние добавок менее активного мономера — металлилсульфоната натрия (МАС) на кинетику прививочной полимеризации АК на пленке ПЭНП и распределение привитого полимера по толщине этой пленки.

Прививочную полимеризацию проводили на пленках ПЭНП толщиной 20 мкм в кипящих водных растворах АК с МАС при суммарной концентрации мономеров 2,9 моль/л, содержащих 2 г/л кристаллогидрата сульфата залесного железа  $\text{FeSO}_4$ . Пленки предварительно облучали на воздухе на источнике  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  (мощность дозы облучения 88 рад/с), при этом содержание пероксидов в пленке, определенное иодометрическим методом [5], составляло 0,073 моль/г. Степень прививки  $\Delta p$  определяли по