

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

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ РАСПЛАВОВ
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОПОЛИМЕРОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ
В НИХ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ.
ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ЗВЕЗДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

Образование доменной структуры в расплавах «звездных» сополимеров типов $(A_n)_k(B_m)_k$ и $(A_nB_m)_k$ рассмотрено в рамках теории слабой кристаллизации в приближении среднего поля. Температуры переходов между различными фазами, соответствующими пространственно однородному состоянию расплава или наличию в нем доменной структуры той или иной симметрии, вычислены как функции состава макромолекулы $f=m/(m+n)$ и количества ветвей k . Для звезд типа $(A_n)_k(B_m)_k$ при $k>5$ на фазовой диаграмме появляется область значений j , где для ламелярной фазы наблюдается поведение, близкое к трикритическому, для описания которого требуется существенная модификация теории. Для всех остальных случаев построены фазовые диаграммы, которые качественно совпадают с диаграммами, полученными для дублок-сополимеров Лейблером.

Настоящая работа продолжает исследование условий возникновения доменной структуры в расплавах двухкомпонентных гетерополимеров различного химического строения в приближении слабой кристаллизации (соответствующей начальной стадии образования доменной структуры, когда сегрегация звеньев разных сортов еще слабо выражена), начатое в работах [1–5].

Здесь приведем и обсудим построенные с помощью разработанной нами программы «Суперкристаллизация» [5] фазовые диаграммы двухкомпонентных расплавов «звездных» сополимеров двух типов: $A-(A_n)_k(B_m)_k$ и $B-(A_nB_m)_k$. Такие макромолекулы можно считать образовавшимися из k лучей A_nB_m , сплитых в точках сочленения разноименных блоков (для типа A) или концами одноименных (для типа B). (Спинодали — границы зоны устойчивости однородного состояния — и величина периода образующейся структуры для звездных сополимеров были определены в работе [6], при этом для трипривитого сополимера $A_nB_mA_l$ были воспроизведены результаты работы [3] одного из авторов). Совместно с результатами, полученными в противоположном предельном случае хорошо определенной доменной структуры в работе [7], наши данные дают достаточно полное представление о характере фазовых диаграмм звездных сополимеров, представляющих собой совокупность линий структурных фазовых переходов на плоскости параметров f, χ ($N=n+m$ — степень полимеризации луча звездного сополимера, $\chi=\chi N$ — приведенная константа Флори — Хаггинса, $\chi=\chi_{aa}+\chi_{bb}-2\chi_{ab}=\theta/2T$, θ температура Флори полимера A в растворе разорванных звеньев B , $f=n/(n+m)$ — состав звездных полимеров).

На рис. 1, а представлены линии фазовых переходов Δ —I (Δ — триангулярная суперкристаллическая решетка, I — ламелярная структура, \mathcal{K} — однородное состояние, ОЦК — объемно-центрированная кубическая решетка) для звезд типа A при значениях k , равных 1, 2 и 5. Из рис. 1, а видно, что значение χ при одном и том же составе полимера, но для разных значений k монотонно уменьшается, причем минимальное значение χ достигается при $f=0,5$ и от k не зависит. Аналогичные кривые для переходов \mathcal{K} — ОЦК (штриховые линии) и ОЦК — Δ (сплошные линии) при тех же значениях k показаны на рис. 1, б. Объединение результатов, представленных на рис. 1, а и б, дает обычную [1, 5] последовательность переходов \mathcal{K} — ОЦК — Δ — I. Иное поведение наблюдается для звезд

с $k \geq 6$ (рис. 1, в): в области составов $f < 0,429$ и $0,571 < f$ имеет место обычная последовательность переходов, но существует интервал составов $0,429 < f < 0,571$, где использованная процедура вычисления линий фазовых переходов неприменима. Чтобы объяснить ситуацию в этой области составов, остановимся более подробно на процедуре вычислений.

Для получения фазовой диаграммы суперкристаллизующихся систем пользуются разложением Ландау ее свободной энергии [8] по степеням соответствующего параметра порядка [1, 4, 9, 10]. Роль последнего в нашем случае двухкомпонентного практически неожиданного полимерного расплава выполняют локальные значения флуктуаций плотности звеньев полимера одного из сортов: $\Phi(\mathbf{r}) = \rho_A(\mathbf{r}) - \left\{ \int \rho_A(\mathbf{r}) dV / V \right\}$. В однородной фазе $\Phi(\mathbf{r}) = 0$, а в суперкристаллических фазах полагается отличной от нуля периодической функцией координат, обладающей симметрией той или иной решетки Бравэ

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}_i} A_i \exp i\mathbf{q}\mathbf{r}_i, \quad (1)$$

где суммирование производится лишь по тем (базисным) векторам $\{\mathbf{q}_i\}$ обратной решетки, сопряженной соответствующей решетке Бравэ, которые имеют наименьший модуль, равный q_0 , связанный с периодом L появляющейся структуры соотношением $q_0 = 2\pi/L$. (Это предположение, условия применимости которого обсуждаются в работе [4], и соответствует приближению слабой кристаллизации, а термины «суперкристаллизация» и «суперрешетка» используются при наличии большого параметра L/a , где a — длина статистического сегмента макромолекул, для простоты полагаемая одинаковой у обоих блоков.) При наличии отличного от нуля параметра порядка Φ вида (1) свободная энергия суперкристаллических фаз принимает вид

$$F = F_0 + \Delta F, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta F = & \sum_i \Gamma_2(\mathbf{q}_i) A_i^2 + \sum_{i,j,k} \Gamma_3(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k) A_i A_j A_k + \\ & + \sum_{i,j,k,l} \Gamma_4(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k, \mathbf{q}_l) A_i A_j A_k A_l, \end{aligned}$$

F_0 — свободная энергия однородного (жидкого) состояния, а коэффициенты Γ_i можно явным образом выразить через структурные характеристики макромолекул, как описано в работах [1, 4]. Определяя равновесные значения амплитуд A_i из условия минимума $\Delta F(\{A_i\})$ и подставляя их в формулу (2), получаем, что все A_i равны одному и тому же значению A и

$$\Delta F = \tau A^2 / 2 + \alpha A^3 / 6 + \beta A^4 / 24 \quad (3)$$

Здесь α, β, τ — некоторые явно вычисляемые функции, зависящие как от состава f и числа лучей k (τ зависит и от параметра χ), так и от типа суперрешетки. Выполняя описанную процедуру для указанных выше структур Ж, ОЦК, Д и И (решетки других симметрий могут существовать лишь как метастабильные) и сравнивая соответствующие значения ΔF , получаем линии фазовых переходов, изображенные на рис. 1. Описанной процедурой можно пользоваться лишь при условии $\beta > 0$, задающем устойчивость найденного решения относительно флуктуаций амплитуд A_i . Расчет показывает, что в области составов $0,429 < f < 0,571$ при $k \geq 6$ значение β для ламеллярной структуры становится отрицательным, хотя соответствующие значения для решеток других симметрий по-прежнему положительны. Таким образом, вполне устойчивы все решетки, кроме ламеллярной, для которой ΔF неограниченно убывает с увеличением амплитуды вариации плотности. (Такое необычное поведение ламеллярной фазы

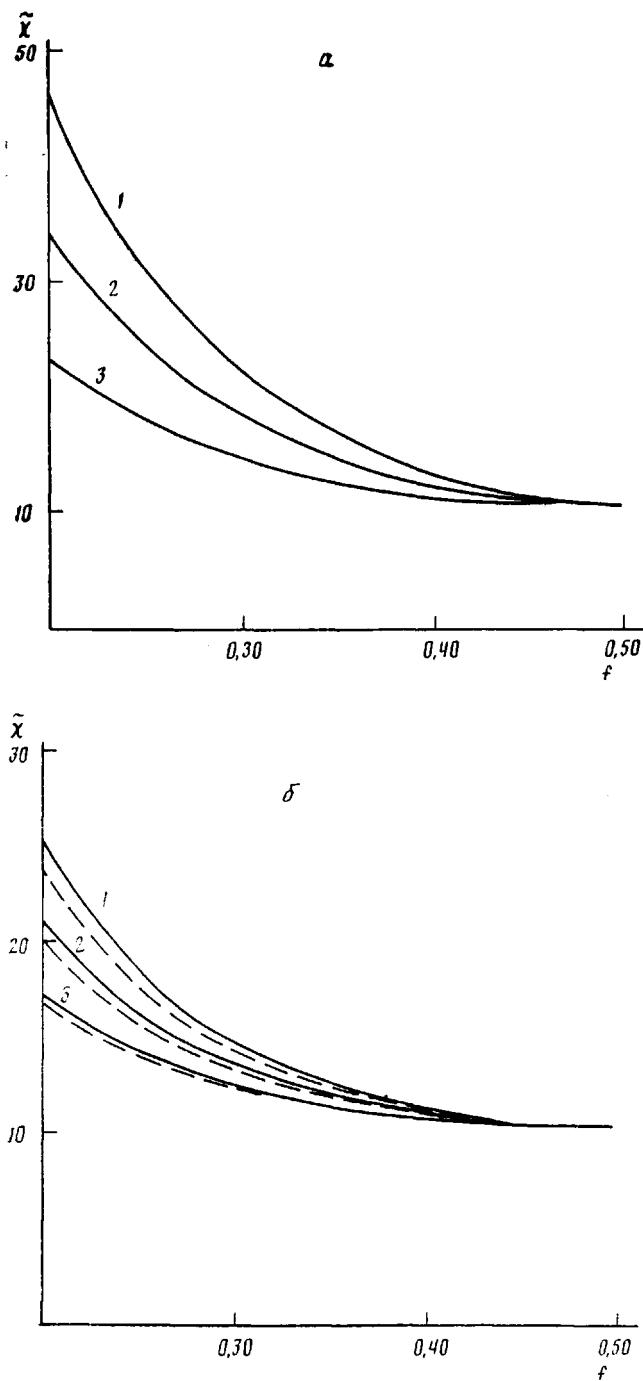


Рис. 1 а, б

объясняется тем, что коэффициенты Γ_i зависят не только от f и k , но также и от углов между векторами обратной решетки. При независимости Γ_i от углов изменение симметрии решетки приводило бы лишь к изменению численного коэффициента при A^4 , и решетки любой симметрии становились бы неустойчивыми одновременно).

Согласно общей концепции теории фазовых переходов [8], для получения фазовой диаграммы в рассматриваемой области значений со-

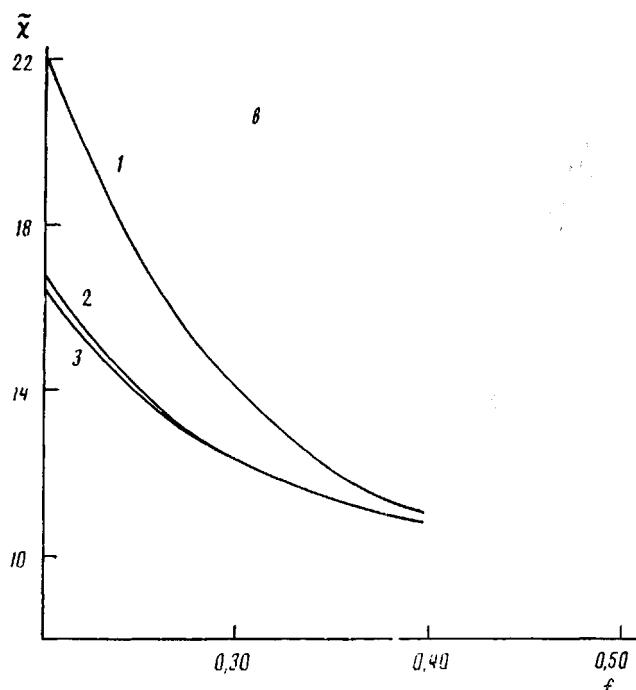


Рис. 1. Фазовые диаграммы: *a* – линии фазовых переходов Δ -I на плоскости χ_f для звезд типа *A* при значениях $k = 1$ (1), 2 (2) и 5 (3); *b* – линии переходов $\text{Ж}-\text{OЦК}$ (штриховые кривые) и $\text{OЦК}-\Delta$ (сплошные) при тех же значениях k ; *в* – диаграмма звезд типа *A* при $k = 6$, 1 – линии переходов Δ -I, 2 – $\text{OЦК}-\Delta$, 3 – $\text{Ж}-\text{OЦК}$

става необходимо продолжить разложение свободной энергии (2) по крайней мере до члена шестого порядка по A_i , который обычно стабилизирует эту неустойчивость. Точка на фазовой диаграмме системы, в которой обращаются в нуль все функции α, β, τ одновременно, называется трикритической точкой. Наблюдаемое явление соответствует переходу через трикритическую точку.

Перейдем теперь к описанию поведения звезд типа *B*. На рис. 2, *a* кривые 1–4 фазовых переходов Δ -I рассчитаны для значений k , соответственно равных 1, 2, 5 и 10. Видно, что с увеличением количества лучей значения $\tilde{\chi}$ монотонно уменьшаются (температура перехода увеличивается), причем наблюдается сдвиг минимума линий переходов в область составов с преобладанием компонента *A*. На рис. 2, *b* изображены аналогично нумеруемые линии фазовых переходов, отвечающие переходам $\text{Ж}-\text{OЦК}$ (штриховые линии) и $\text{OЦК}-\Delta$ (сплошные линии). Объединение этих рисунков дает уже известную последовательность переходов $\text{Ж}-\text{OЦК}-\Delta-\text{I}$, в которой не оказывается места для экспериментально наблюдаемого в звездах рассматриваемого типа при $k > 5$ перехода из триангулярной решетки в так называемую битетраэдрическую [11]. Дело в том, что структура первых координационных сфер битетраэдрической и OЦК решеток совпадает, а различаются они лишь в следующих координационных сферах. Поэтому в отличие от приближения хорошо определенной доменной структуры, в рамках которого это явление было объяснено в работе [7], использование приближения (1) вообще не позволяет отличить битетраэдрическую структуру от OЦК . Чтобы это сделать, следует включить в разложение $\Phi(\mathbf{r})$ типа (1) члены, соответствующие следующим координационным сферам обратной решетки.

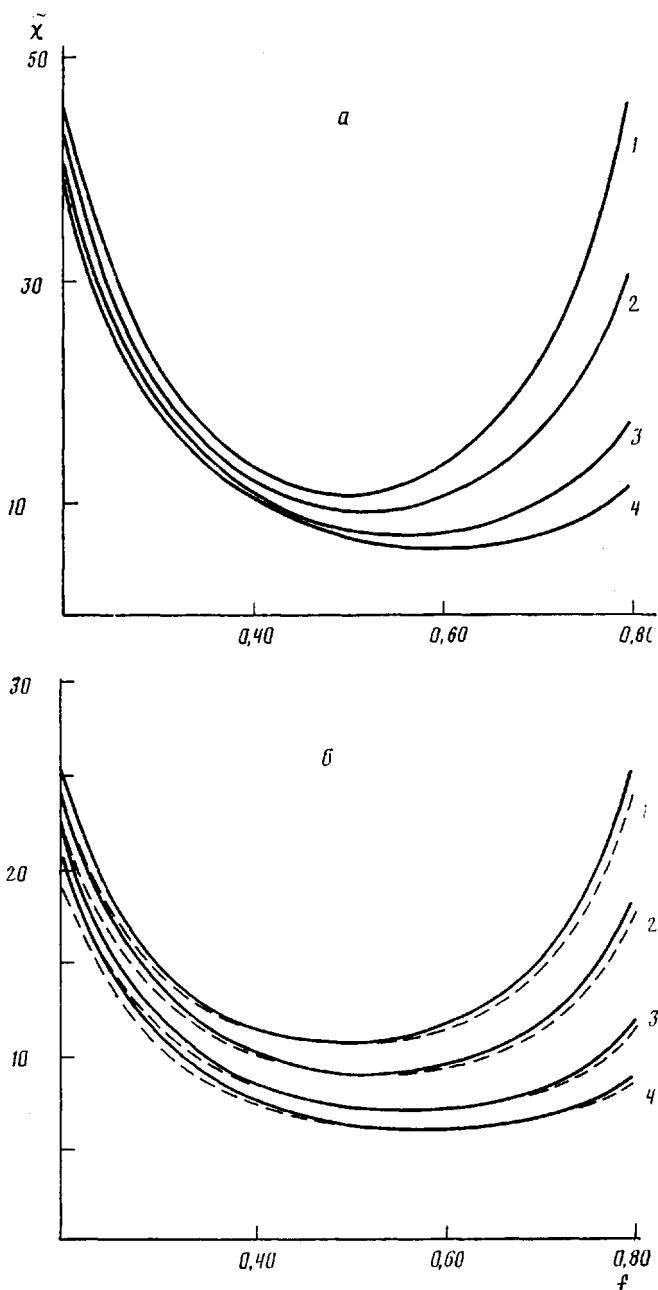


Рис. 2. Кривые фазовых переходов: а – линии переходов Δ -I, б – линии переходов ОЦК-Д (сплошные кривые) и Ж-ОЦК (штриховые); $k=1$ (1), 2 (2), 5 (3) и 10 (4)

Таким образом, различие в химическом строении звездных полимеров может приводить не только к количественным изменениям параметров их фазовой диаграммы, но и к качественному изменению последней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
2. Ерухимович И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 247. № 9. С. 1942.
3. Ерухимович И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1950.

4. Ерхимович И. Я. Современное состояние и проблемы статистической теории доменной структуры в полимерных системах. Препринт НЦБИ АН СССР Т-07930. Пущино, 1985.
5. Добрынин А. В., Ерхимович И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9.
6. de la Cruz M. O., Sanchez I. C. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 12. P. 2501.
7. Бирштейн Т. М., Жулина Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 387.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976.
9. Alexander S., Taque J. Mc. // Phys. Rev. Letters. 1978. V. 41. № 6. P. 702.
10. Бразовский С. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1975. Т. 68. № 1. С. 175.
11. Thomas E. L., David B. Alward, David J. Kinning // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 2197.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов

Поступила в редакцию
22.03.90

УДК 541(128+64)

© 1990 г. Широкова Л. А., Америк Ю. Б.

МЕЖЦЕПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА

Исследована вязкость растворов полипропиленсульфида в присутствии карбоната и аллилмеркаптида кадмия, а также методом Мортона. Обнаружено наличие реакций каталитической деструкции и межцепного обмена между макромолекулами. Показана возможность получения блок-сополимеров политирианов путем реализации этих реакций.

Наличие атомов серы и концевых тиольных групп в макромолекулах политирианов обусловливает их относительно высокую реакционноспособность в различных химических реакциях [1]. Вследствие этого интенсивно протекают обменные реакции между макромолекулами серосодержащих полимеров как по активным концам, так и с разрывом основных цепей.

Наличие подобных реакций открывает возможности модификации гетероцепочных полимеров и получения материалов с заданным комплексом свойств.

Сведения о вторичных реакциях, протекающих одновременно с основной реакцией полимеризации, позволяют интерпретировать необычные зависимости, наблюдаемые при исследовании закономерностей процесса.

В настоящей работе изучены реакции межцепного обмена и каталитической деструкции при полимеризации пропиленсульфида в присутствии соединений кадмия — карбоната кадмия ($CdCO_3$) и аллилмеркаптида кадмия [$Cd(SCH_2CH=CH_2)_2$].

Полимеризацию пропиленсульфида и этиленсульфида и подготовку катализатора осуществляли по методике, описанной ранее [2].

Мономеры непосредственно перед полимеризацией переконденсировали на вакуумной установке с CaH_2 .

Этиленсульфид синтезировали по методике Браза [3] (х.ч., т. кип.: 53–55°/100 кПа; $d_{4}^{15}=1,019$; $n_D^{20}=1,4940$).

Пропиленсульфид получен по методу Лутца [4] (х.ч., т. кип.: 74–76°/100,2 кПа; $d_{4}^{10}=0,956$; $n_D^{20}=1,4753$).

Аллилмеркаптид кадмия синтезировали из ацетата кадмия и аллилмеркаптана [5].

Кинетические кривые полимеризации пропиленсульфида в растворе получены в дилатометре, а в массе мономера — в реакторе, снабженном магнитной мешалкой.

После проведения полимеризации и каталитической деструкции полипропиленсульфида непрореагировавший катализатор отделяли от раствора полимера на центрифуге со скоростью вращения 7–8000 об/мин. Г'астров выливали в подкисленный уксусной кислотой и охлажденный