

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

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

Образование доменной структуры в расплавах триблок- и привитых сополимеров  $A_nB_mA_l$  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  $f = m/(m+n+l)$  и параметра ее симметрии  $\delta = n/l$ . Фазовые диаграммы качественно совпадают с диаграммами, полученными для диллок-сополимеров Лейблером, но количественные различия между температурами переходов для сополимеров одного и того же состава, но различного химического строения могут достигать десятков процентов.

Микрофазное расслоение (образование доменной структуры, суперкристаллизация расплавов и растворов гетерополимеров) — одно из наиболее интересных явлений физики полимеров, природа которого теперь понята достаточно хорошо. С общетеоретической точки зрения оно представляет собой серию фазовых переходов, которые удобно описывать, следя за отклонением разности термодинамически равновесного значения вектора локальных концентраций (чисел в единице объема) звеньев полимера сорта  $\alpha$  от его среднего значения по всему объему системы  $V$

$$\Phi_\alpha(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) - \int \rho_\alpha(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' / V \quad (1)$$

Для высокотемпературной пространственно однородной фазы (жидкости) все компоненты параметра порядка  $\Phi_\alpha(\mathbf{r})$  тождественно равны нулю во всем объеме системы. Но с понижением температуры  $T$  параметр порядка может стать отличной от нуля периодической функцией координат, обладающей симметрией той или иной решетки Бравэ

$$\Phi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} A_\alpha(\mathbf{q}) \exp i\mathbf{qr} \quad (2)$$

где суммирование производится по всем векторам обратной решетки, со-пряженной соответствующей решетке Бравэ [1]. Изменение  $T$  и структуры системы могут приводить как к непрерывному, так и к дискретному изменению ее термодинамически равновесного состояния, описываемого набором значений коэффициентов  $A_\alpha(\mathbf{q})$  в выражении (2). Последнее, как правило, происходит при изменении типа решетки Бравэ, характеризующей симметрию системы. Как обычно, совокупность всех состояний системы, непрерывно получаемых друг из друга при непрерывном изменении ее параметров, соответствует одной фазе, а условия скачкообразного изменения состояния (симметрии) системы определяют поверхность (точку) фазового перехода.

Теоретически определить фазовую диаграмму, описывающую области структурных и термодинамических параметров конкретной гетерополимерной системы, соответствующие заданной ее пространственной симметрии, и точный вид параметра порядка (2) для каждой из этих областей оказывается возможным в двух предельных случаях. Первый из них

(приближение слабой кристаллизации) соответствует начальным стадиям образования доменной структуры, на которых сегрегация звеньев различных сортов еще слабо выражена (относительные амплитуды  $a$  изменения локальных концентраций звеньев малы). В этом случае амплитуды высших гармоник будут иметь дополнительный порядок малости по степеням параметра  $a$  [2] и в разложении (2) можно оставить лишь те члены, которые соответствуют векторам обратной решетки, имеющим наименьший модуль, равный  $q_0$ . Обратный предельный случай (приближение узкой границы раздела или хорошо определенной доменной структуры) соответствует практически полной сегрегации, при которой весь объем системы разбивается на домены, каждый из которых в основном заполнен звеньями одного сорта.

Детальный теоретический анализ фазовой диаграммы расплавов дублок-сополимеров на плоскости температура – состав проведен как в приближении узкой междоменной границы [3–6], так и в приближении слабой кристаллизации [7]. Однако для гетерополимерных систем более сложного химического строения (полиблок- и привитых сополимеров, различного рода звезд и разветвленных сополимеров с произвольным распределением длин блоков) аналогичные исследования практически не проводили. Из работ такого рода можно назвать лишь публикации [8], посвященные получению и анализу условий устойчивости пространственно однородного (жидкого) состояния полидисперсных гетерополимерных систем, в том числе расплавов двухкомпонентных полиблок- и привитых сополимеров, а также исследования расплавов звездных сополимеров в работах [9, 10]. Между тем наибольший интерес для технологических приложений представляют именно системы сложного строения.

С целью заполнить этот пробел мы разработали и отладили программу «Суперкристаллизация», позволяющую рассчитывать ту часть фазовых диаграмм суперкристаллизующихся гибкоцепных полимерных систем с заданным молекулярно-структурным распределением, которая соответствует приближению слабой кристаллизации. Теоретической основой нашей программы является вычисление в явном виде коэффициентов разложения свободной энергии Ландау [1] по степеням параметра порядка  $\Phi_a(r)$  для гибкоцепных полимерных систем с заданным молекулярно-структурным распределением на основе общего рассмотрения, проведенного в работах [2, 7, 8], после чего выполняются минимизация и сравнение значений свободной энергии для различных типов решетки Бравэ. Отсылая за деталями к указанным работам, приведем результаты расчета фазовой диаграммы для расплавов асимметричных триблок- и привитых сополимеров  $A_nB_mA_l$ .

Их структура описывается составом  $f=m/(m+n+l)$  и параметром асимметрии  $\delta=n/l$ . Результаты расчетов могут быть представлены в виде сечений поверхностей фазовых переходов между пространственно однородной (жидкой) фазой расплава (**Ж**) и его суперкристаллическими фазами с объемно-центрированной кубической (**ОЦК**), двумерной триангулярной (**Δ**) и одномерной ламелярной (**Ι**) симметрией (фазы других симметрий могут быть лишь метастабильны), построенных в пространстве  $(f, \delta, \tilde{\chi})$ , где  $\tilde{\chi}=\theta N/2T$  – приведенная константа Флори – Хаггинса,  $N$  – степень полимеризации макромолекулы,  $\theta$  – температура Флори). Так, сечения при фиксированных значениях состава макромолекулы  $f$  отражают зависимость  $\tilde{\chi}$  от параметра асимметрии  $\delta$  и показаны на рис. 1. (Для удобства совместного представления результатов на этих графиках область положительных значений  $\delta$  соответствует триблок-сополимерам, а отрицательных – привитым сополимерам с тем же по модулю значением параметра асимметрии). Видно, что с уменьшением асимметрии макромолекул значения  $\tilde{\chi}$ , как правило, монотонно растут (температуры переходов понижаются), причем в большей степени для триблок-сополимеров. Лишь при значениях состава  $f$ , близких к единице, для триблок-

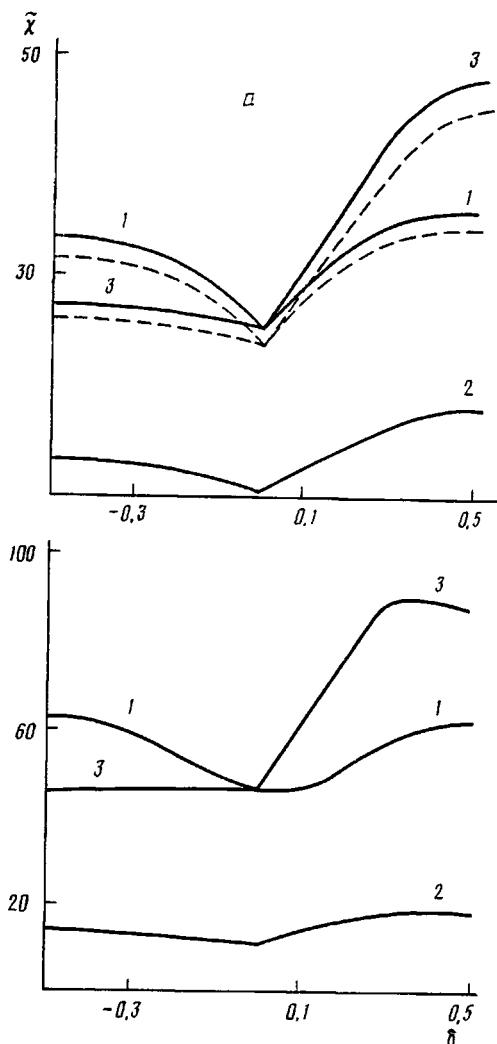


Рис. 1. Фазовые диаграммы триблоу- и привитых сополимеров при фиксированных значениях состава  $f=0,2$  (1);  $0,5$  (2) и  $0,8$  (3). Показаны зависимости  $\chi$  ( $f, \delta$ ) для переходов Ж – ОЦК (штриховые линии) и ОЦК –  $\Delta$  (сплошные) (a), а также для переходов  $\Delta$  – I (b)

сополимеров на кривой 1 для перехода  $\Delta$  – I появляется небольшой максимум.

Аналогичные сечения поверхностей  $\tilde{\chi}(f, \delta)$  при фиксированном значении  $\delta=0,5$  приведены на рис. 2, a, где подобно исследованному Лейблером случаю дублок-сополимеров имеет место последовательность переходов Ж – ОЦК –  $\Delta$  – I. Однако для анализа влияния химического строения на условия фазовых переходов удобней рассмотреть графики величин  $\alpha_\delta(f)=\tilde{\chi}(f, \delta)/\tilde{\chi}(f, 0)$ , которые и представлены на рис. 2, б кривыми 1 для симметричных триблоу-сополимеров ( $\delta=0,5$ ) и кривыми 2 для симметричных привитых сополимеров ( $\delta=-0,5$ ). В парах почти сливающихся линий сплошные линии соответствуют переходам Ж – ОЦК, а штриховые – переходам ОЦК –  $\Delta$ . Штрихпунктирные линии отвечают переходам  $\Delta$  – I. Видно, что увеличение состава для триблоу-сополимеров приводит к понижению температуры всех фазовых переходов, а для привитых – к понижению температуры переходов Ж – ОЦК и ОЦК –  $\Delta$ . За-

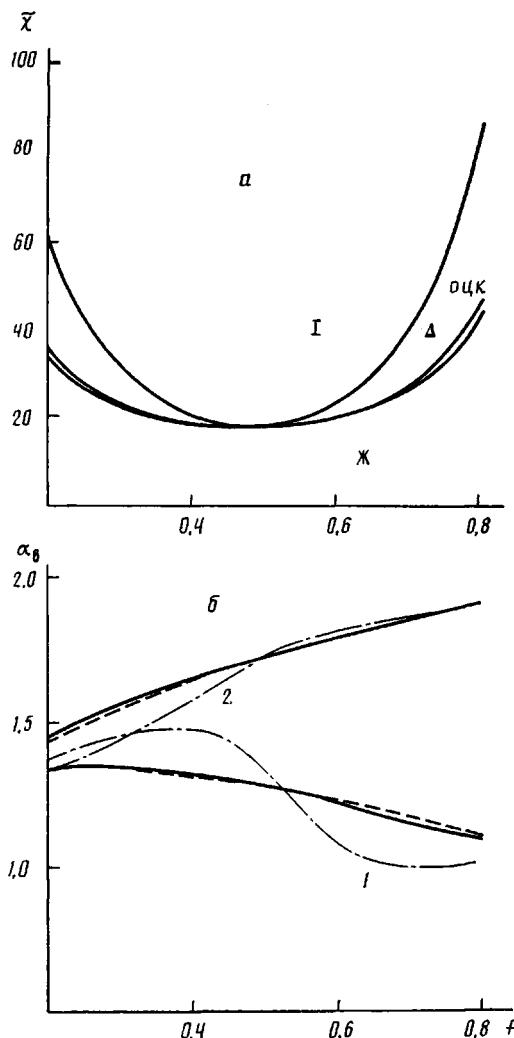


Рис. 2. Фазовые диаграммы триблок- и привитых сополимеров при фиксированных значениях параметра асимметрии  $\delta$ .  
Пояснения в тексте

висимость же температуры перехода  $\Delta - I$  от состава  $f$  оказывается не-монотонной.

Таким образом, фазовые диаграммы дублок-сополимеров и триблок-сополимеров и привитых сополимеров качественно совпадают. Однако количественно температуры соответствующих переходов для сополимеров одного и того же состава, но разного химического строения могут отличаться на десятки процентов, поэтому при сравнении теории с экспериментом и прогнозировании условий суперкристаллизации реальных сополимерных систем необходима детальная характеристика их молекулярно-структурного распределения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976.
2. Ерухимович И. Я. Современное состояние и проблемы статистической теории доменной структуры в полимерных системах. Препринт НЦБИ АН СССР Т-07930. Пущино, 1985.

3. Helfand E. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 4. P. 552.
4. Helfand E., Wasserman Z. R. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 6. P. 879; 1978. V. 11. № 5. P. 961; 1980. V. 13. № 4. P. 994.
5. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Конформации макромолекул, связанных с поверхностями раздела. Препринт НЦБИ АН СССР Т-06622. Пущино, 1983.
6. Семенов А. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
7. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 12. P. 1602.
8. Ергизимович И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942, 1950.
9. de la Cruz M. O., Sanchez I. C. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 12. P. 2501.
10. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 387.

Институт минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов

Поступила в редакцию  
04.12.89

УДК 541.64 : 539.199

© 1990 г. Б. Н. Клюшник, И. Ю. Факторович, С. А. Баранова

## РАСЧЕТ НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПО ОРИЕНТАЦИИ

Ориентационные распределения полимерных цепей, полученные путем максимизации ориентационной энтропии, являются хорошей аппроксимацией действительных распределений. Последние были непосредственно получены в численном эксперименте Монте-Карло при моделировании одноосной аффинной деформации полимерной сетки. Процедура применима к равновесным и некоторым неравновесным процессам и наиболее полезна при исследованиях аморфных полимеров, когда экспериментальная информация об ориентации ограничена значениями низших моментов. Рассчитанные по величине ИК-дихроизма наиболее вероятные распределения цепей по ориентации в аморфной компоненте ПЭТФ-волокон хорошо отражают температурную и деформационную зависимость ориентации.

Полное статистическое описание ориентации скелета макромолекулярных цепей, как и любых других структурных элементов полимера в блоке, содержится в соответствующей функции плотности ориентационного распределения. Экспериментальное изучение этой функции возможно дифракционными методами лишь для закристаллизованных полимеров [1, 2]. Несмотря на возобновившиеся в последнее время усилия [3, 4], нахождение ориентационного распределения в аморфных и двухфазных полимерах остается в общем случае нерешенной задачей. Все остальные методы, как известно, дают лишь ограниченную информацию об исследуемых распределениях, а именно значения некоторого числа низших ориентационных моментов. Максимальный порядок момента определяется рангом тензора, описывающего данный эксперимент.

В рассматриваемом далее случае одноосной ориентации, когда единственным аргументом функции распределения является угол  $\theta$  между осью структурного элемента и направлением ориентации, а моментами являются средние значения полиномов Лежандра  $\langle P_2(\cos \theta) \rangle, \dots, \langle P_r(\cos \theta) \rangle$ , наибольшее полученное значение  $r=6$  [5]. Величины  $\langle P_s(\cos \theta) \rangle$  в работе [5] получены из измерений формы широких линий в спектре ЯМР. Чаще, однако, используют методы, дающие  $r=2$  (двулучепреломление, ИК-дихроизм) и  $r=4$  (поляризованныя люминесценция, бриллюэновское рассеяние).

Таким образом, встает вопрос об описании ориентации в аморфных полимерах при неполных данных эксперимента. В случае равновесных процессов естественно пытаться строить по заданным величинам моментов  $\langle P_2(\cos \theta) \rangle, \dots, \langle P_r(\cos \theta) \rangle$  функции распределения, характеризующиеся максимальной ориентационной энтропией. По отмеченным выше при-