

УДК 541.64 : 542.494

© 1991 г. А. В. Добрынин, И. Я. Ерухимович

**ТЕОРИЯ СЛАБОЙ СУПЕРКРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ СЛОЖНОГО
ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ.
ФЛУКТУАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ**

Исследовано влияние флюктуационных эффектов на суперкристаллизацию (образование доменной структуры) в расплавах двухкомпонентных сополимеров сложного химического строения на основе уточненного вариационного принципа, обобщающего результаты теории Бразовского слабой кристаллизации на случай произвольной угловой зависимости вершинных функций. Путем численного расчета построены и проанализированы фазовые диаграммы переходов в суперкристаллическое состояние в пространстве параметров, описывающих химическую структуру и температуру сополимера для следующих типов сополимерных систем: асимметричные триблоц- и привитые сополимеры, звездные сополимеры $(A_n)_k(B_m)_k$ и $(A_nB_m)_k$, а также полиблок- и полипривитые сополимеры. Учет флюктуационных эффектов приводит к качественно совпадающему с результатами Фредриксона и Гельфанда изменению структуры последовательности переходов, ранее полученной авторами в приближении среднего поля.

Настоящая работа в известной степени завершает цикл работ [1–6] по теоретическому анализу микрофазного расслоения (образования доменной структуры, суперкристаллизации) в расплавах двухкомпонентных гетерополимеров различного химического строения в рамках так называемой теории слабой кристаллизации [7–11]. В работах [1, 2] даны общая методика определения границы устойчивости (спинодали) пространственно однородного состояния расплавов и ее приложение к расплавам асимметричных триблоц- и привитых сополимеров и периодических полиблок- и привитых сополимеров. В работе [3] в рамках обзора представлений и результатов статистической теории доменной структуры в полимерах обобщена развитая в приближении среднего поля теория слабой кристаллизации дублоксополимерных расплавов Лейблера [10] на случай гибкоцепных сополимерных расплавов сложного химического строения. На основе этого обобщения в работах [4–6] построены фазовые диаграммы асимметричных триблоц- и привитых сополимеров, периодических полиблок- и привитых сополимеров и двух типов звездных сополимеров и проанализирована их зависимость от химического строения соответствующих систем.

До сих пор, однако, учитывая эффекты химического строения, мы игнорировали роль эффектов, связанных с наличием флюктуационных поправок к приближению среднего поля. Между тем еще в обзоре [3] при обсуждении работы Бразовского [8] отмечалась важность и нетривиальность вопроса об условиях применимости этого приближения при рассмотрении суперкристаллизации полимерных систем. Попытка учета этого взаимодействия для расплавов и растворов дублоксополимеров была предпринята в работах [12, 13], где показано, что такой учет в ряде случаев может привести к качественному изменению фазовой диаграммы этих систем. Однако авторы работ [12, 13] использовали некоторые необоснованные аппроксимации, которые, как будет показано ниже, могут оказаться применимыми лишь случайно (в том числе как раз для рассмотренных

в указанных работах диблоксополимеров) и не годятся для сополимеров достаточно сложного химического строения.

Изложению общей методики вычисления флуктуационных поправок в рамках теории слабой кристаллизации, лишенной упомянутого недостатка, и демонстрации некоторых приложений этой методики при анализе фазовых диаграмм двухкомпонентных расплавов сополимеров сложного химического строения посвящена настоящая работа. Таким образом, в ней по существу завершается построение теории слабой кристаллизации расплавов двухкомпонентных сополимеров сложного химического строения. Изложение проводится следующим образом. Сначала подытоживаются разбросанные по работам [1–6] основные представления и методика применения теории слабой суперкристаллизации гетерополимерных расплавов в приближении среднего поля, затем излагается методика учета флуктуационных поправок к этому приближению и в заключение приводятся полученные с помощью разработанной нами программы «Суперкристаллизация» результаты численных расчетов фазовых диаграмм двухкомпонентных расплавов сополимеров сложного химического строения, позволяющие непосредственно оценить роль флуктуационных эффектов для различных систем.

Микрофазное расслоение (образование доменной структуры, суперкристаллизация) расплавов и растворов гетерополимеров – одно из наиболее интересных явлений физики полимеров, имеющее как чисто научное значение, связанное с возможностью дальнейшего углубления и проверки теории фазовых переходов, так и прикладное значение для разработки новых технологических материалов. Природа микрофазового расслоения, которое является результатом конкуренции близкодействующего (энергетического) сегрегирующего и дальнодействующего (энтропийного) стабилизирующего факторов, теперь понята достаточно хорошо. С общетеоретической точки зрения оно представляет собой серию фазовых переходов, которые удобно описывать, следя за отклонением $\Phi_\alpha(\mathbf{r})$ – термодинамически равновесного значения вектора локальных концентраций (чисел в единице объема) звеньев полимера сорта α – от его среднего значения по всему объему системы V :

$$\Phi_\alpha(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) - \left\{ \int \rho_\alpha(\mathbf{r}) dv / V \right\} \quad (1)$$

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:

$$\Phi_\alpha(\mathbf{r}) = 1/\sqrt{n} \sum_q A(\mathbf{q}) (\exp i\mathbf{qr} + c.c.), \quad (2)$$

где суммирование проводится по всем векторам обратной решетки, сопряженной соответствующей решетке Бравэ [14]; n – число базисных векторов обратной решетки. Изменение T и структуры системы может приводить как к непрерывному, так и к дискретному изменению ее термодинамики равновесного состояния, описываемого набором значений коэффициентов $A(\mathbf{q})$ в выражении (2). Последнее, как правило, происходит при изменении типа решетки Бравэ, характеризующей симметрию системы. Как обычно, под одной фазой понимается совокупность всех состояний системы, непрерывно получающихся друг из друга при непрерывном изменении ее параметров, 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 ока-

зывается 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 степени параметра A [3], и в разложении (2) можно оставить суммирование лишь по базисным векторам $\{\mathbf{q}_i\}$ обратной решетки с наименьшим модулем $q_0 = -2\pi/L$, где L — период появляющейся структуры. Это предположение, условия применимости которого обсуждаются в работе [4], и соответствует приближению слабой кристаллизации. (Термины «суперкристаллизация» и «суперрешетка», первый из которых вынесен в заглавие настоящей статьи, используются при наличии большого параметра L/a , где a — длина статистического сегмента макромолекул, для простоты полагаемая одинаковой у обоих блоков.) 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 сорта¹.

Как и в хорошо известном случае скейлинговой теории полимерных растворов, соотношение между приближением среднего поля и флюктуационной теорией слабой кристаллизации легче всего понять, исходя из традиционного представления полной свободной энергии системы в виде

$$F = -T \ln \int \delta \Phi_i(\mathbf{r}) \exp\{-F(\{\rho_i(\mathbf{r})\}, T)/T\} \quad (3)$$

Функциональное интегрирование в формуле (3) производится по всем возможным распределениям в пространстве плотностей $\{\rho_i(\mathbf{r})\}$, звеньев i -го сорта, а

$$F(\{\rho_i(\mathbf{r})\}, T) = F_0(\{\bar{\rho}_i\}, T) + \sum_{n=2}^{n=4} (\Gamma^{(n)} \Phi^n) / n! \quad (4)$$

— свободная энергия рассматриваемой гетерополимерной системы с заданным (вообще говоря, неравновесным) распределением $\{\rho(\mathbf{r})\}$, в разложении которой по определяемым выражением (1) и предполагаемым малым флюктуациям $\Phi_i(\mathbf{x})$ оставлены, как это принято в теории Ландау фазовых переходов второго рода [14], только члены не выше четвертого порядка по $\Phi_i(\mathbf{x})$. Здесь введены обозначения

$$(\Gamma^{(n)} \Phi^n) = \sum_{\{\alpha_1, \dots, \alpha_n\}} \int \Gamma_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \prod_{i=1}^{i=n} \Phi_{\alpha_i}(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i, \quad (5)$$

где интегрирование по каждой из координат \mathbf{x}_i проводится по всему объему V системы, а суммирование — по всем перестановкам $\{\alpha_1, \dots, \alpha_n\}$ из n (не обязательно различных) чисел α_i , каждое из которых может принимать любое значение от 1 до m (m — полное число различных типов частиц рассматриваемой полимерной системы или, что то же, число компонент соответствующей системы разорванных звеньев, которое в этой ра-

¹ Определение указанных предельных случаев позволяет внести ясность в вопрос о применении понятия «фаза» при описании микрофазного расслоения. Как следует из изложенного выше, в корректном термодинамическом смысле оно применимо лишь для описания пространственной симметрии распределения звеньев гетерополимерной системы как целого. В то же время при наличии хорошо определенной доменной структуры понятие «фаза» применимо — в приближенном смысле с точностью до малого параметра порядка отношения ширины междоменного слоя к размеру домена — и к описанию каждого домена. (Именно в этом приближенном смысле оно фигурирует и в самом названии «микрофазное расслоение».) Таким образом, говоря о различных фазах, следует уточнять, что имеется в виду — различные домены или различные состояния системы как целого. В приближении же слабой кристаллизации второй (приближенный) смысл понятия «фаза», очевидно, теряет смысл. В этом случае следует избегать названия «микрофазное расслоение», которое может привести к неправильному пониманию существа явления образования доменной структуры (суперкристаллизации).

боте полагается равным двум). В дальнейшем вместо знака суммы будем пользоваться правилом суммирования Эйнштейна по повторяющимся ин-

$$\sum_{i=1}^{i=m} u_i v_i = u_i v_i.$$

При этом свободная энергия пространственно однородного состояния $F_0(\{p_i\}, T)$ может быть вычислена, например, в рамках теории Флори — Хаггинаса, а определяющие вклад флукутаций так называемые неприводимые вершинные функции $\Gamma_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(x_1, \dots, x_n)$ явным образом выражаются ([10] и приложение 1) через структурные корреляторы вида

$$\begin{aligned} g_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(q_1, \dots, q_n) &= \sum_s N_s \left\langle \prod_{i=1}^{i=n} \Phi_{\alpha_i}(q_i) \right\rangle_s = \\ &= \sum_s N_s \left\langle \exp i \sum_i q_i r(\alpha_i, n_{\alpha_i}) \right\rangle_s \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь символ $\langle \rangle_s$ означает усреднение по всем конформациям идеальной макромолекулы со структурной формулой S , радиус-вектор n_α -го звена α -го сорта, который есть $r(\alpha, n_\alpha)$, а фурье-преобразование флукутации плотности звеньев сорта $\alpha - \Phi_\alpha(q)$, N_s — число макромолекул S в единице объема, и суммирование производится сначала по всем таким наборам звеньев, принадлежащих макромолекуле S , сорта которых соответствуют индексам i_1, \dots, i_n коррелятора, а затем по всем типам макромолекул, представленным в системе. Не будем приводить здесь весьма громоздкие выражения для корреляторов (5) гауссовых сополимеров рассматриваемых ниже типов, которые получаются в результате непосредственного, но довольно трудоемкого вычисления, аналогичного выполненному Лейблером для диллоксонполимеров [10].

Поскольку вблизи от точки образования доменной структуры главный вклад в полную свободную энергию системы (3) вносят флукутации вида (2), в приближении среднего поля, соответствующем вычислению интеграла в формуле (3) методом перевала с точностью до предэкспоненты, при котором этот интеграл полагается равным максимальному значению его подынтегрального выражения, имеем

$$\begin{aligned} F = F_0 + \min \Delta F; \quad \Delta F/V = f = & \sum_{q_1+q_2=0} \Gamma_{i_1 i_2}^{(2)}(q_1, q_2) \times \\ & \times A_{i_1} A_{i_2} / (2n) + \sum_{q_1+q_2+q_3=0} \Gamma_{i_1 i_2 i_3}^{(3)}(q_1, q_2, q_3) A_{i_1} A_{i_2} A_{i_3} / (3!) n^3 + \\ & + \sum_{q_1+q_2+q_3+q_4=0} \Gamma_{i_1 i_2 i_3 i_4}^{(4)}(q_1, q_2, q_3, q_4) A_{i_1} A_{i_2} A_{i_3} A_{i_4} / (4!) n^4, \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \int \Gamma_{i_1, \dots, i_n}^{(n)}(x_1, \dots, x_n) \prod_{i=1}^{i=n} \exp(i q_i x_i) dx_i = \\ = \delta(q_1 + \dots + q_n) \Gamma_{i_1, \dots, i_n}^{(n)}(q_1, \dots, q_n), \end{aligned}$$

и для нахождения минимума ΔF следует варьировать амплитуды главных гармоник $A_i = A(q_i)$. При этом помимо суммирования по повторяющимся индексам в формуле (7) еще выполняется суммирование по всем базисным векторам $\{q_i\}$ с наименьшим модулем $q_0 = 2\pi/L$ обратной решетки, соответствующей рассматриваемому типу суперкристаллической симметрии. При этом вершины $\Gamma^{(3)}$ и $\Gamma^{(4)}$ оказываются функциями только углов между векторами $\{q_i\}$, вместо которых удобно воспользоваться перемен-

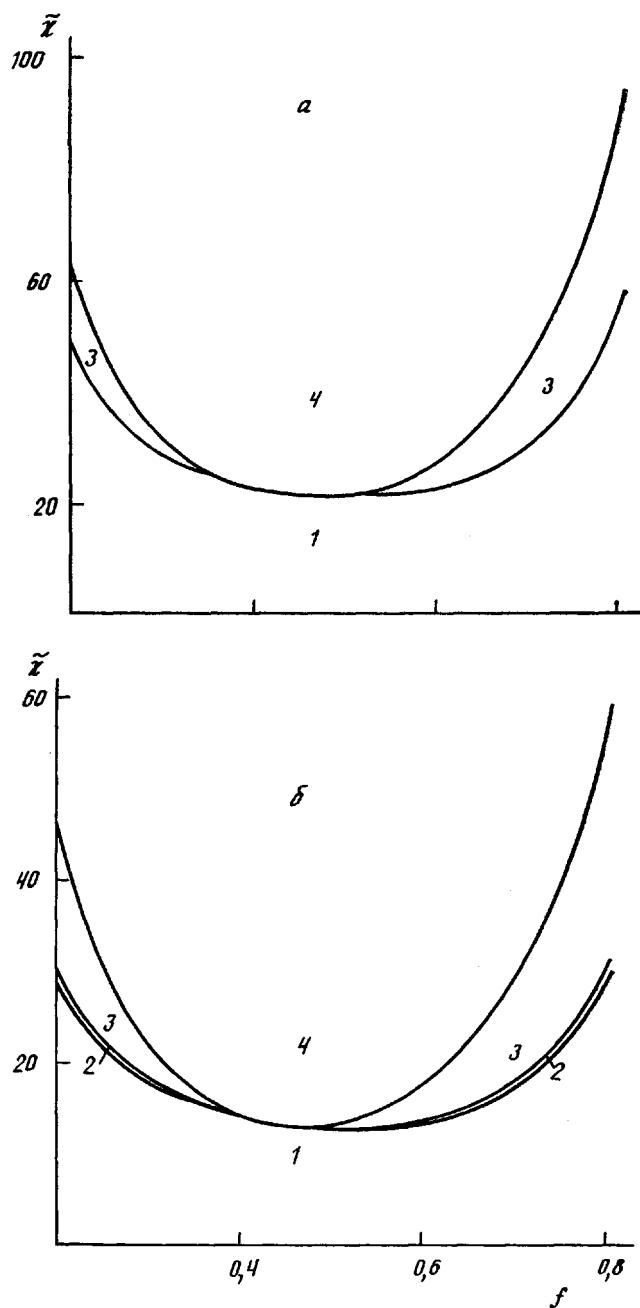


Рис. 1 а, б

ными $h_1 = (q_1 + q_2)^2 / q_0^2$ и $h_2 = (q_1 - q_2)^2 / q_0^2$. Определяя термодинамически равновесные значения амплитуд из условия минимума свободной энергии (7), легко убедиться в равенстве модулей всех равновесных амплитуд ($|A_i| = A$), что позволяет привести выражение (7) к следующему виду:

$$\min f = \min \{ \tau A^2 - \alpha_n A^3 + \beta_n A^4 \} = -3 \frac{\tau^2}{\beta_n} \frac{(3(1-x_n)^{1/2}-1)((1-x_n)^{1/2}+1)}{((1-x_n)^{1/2}-1)^2}, \quad (8)$$

где $x_n = 32\tau\beta_n / 9\alpha_n^2$, коэффициенты α_n и β_n определяются как структурными характеристиками системы, так и типом симметрии того суперкристаллического состояния, в котором система может находиться, и связаны с вершинными функциями $\Gamma^{(3)}(h)$ и $\Gamma^{(4)}(h_1, h_2)$ следующими соотношениями [10].

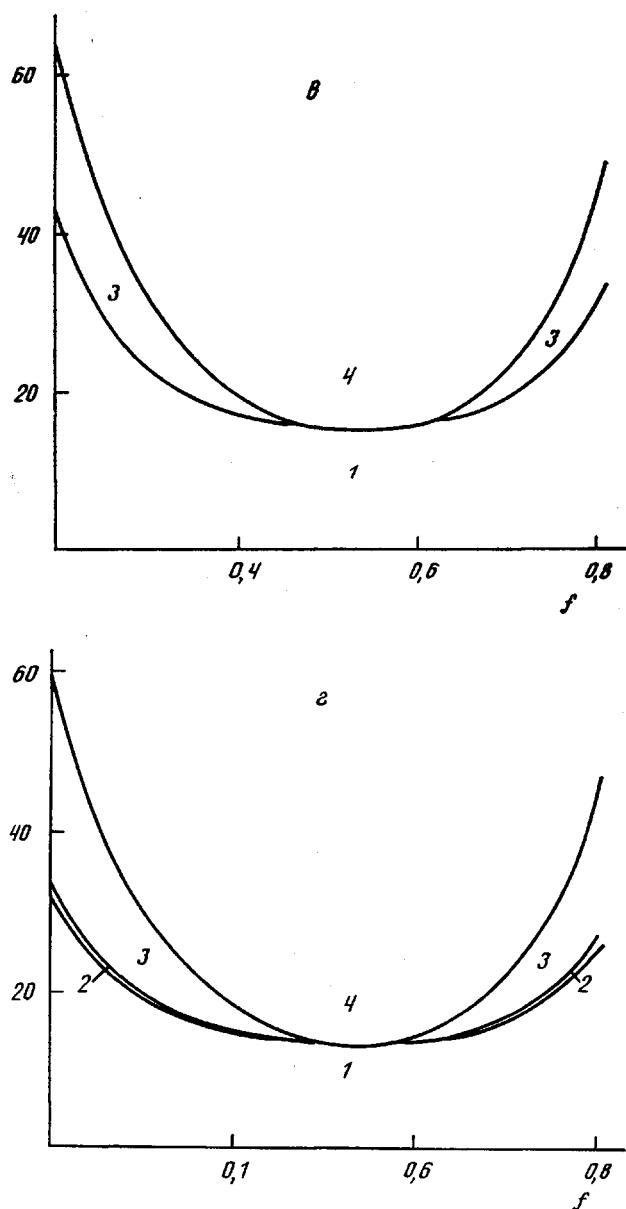


Рис. 1. Фазовые диаграммы расплава двухкомпонентного трибло- (а, б) и трипривитого сополимера (с, д) при $\bar{N}=10^4$ (а, с) и 10^6 (б, д); $\delta=0,3$. Здесь и на рис. 3 и 5 цифрами 1–4 обозначены области существования фаз Ж, ОЦК, Г, I соответственно

Одномерная ламеллярная решетка: $\alpha_1=0$, $\beta_1=\Gamma^{(4)}(0,0)/4$.

Двумерная триангулярная решетка: $\alpha_3=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\Gamma^{(3)}(1)$, $12\beta_3=\Gamma^{(4)}(0,0)+4\Gamma^{(4)}(0,1)$.

Трехмерная объемно-центрированная кубическая решетка: $\alpha_6=-4/(3\sqrt{6})\Gamma^{(3)}(1)$, $24\beta_6=\Gamma^{(4)}(0,0)+8\Gamma^{(4)}(0,1)+2\Gamma^{(4)}(0,2)+4\Gamma^{(4)}(1,2)$.

Вследствие условия несжимаемости средняя плотность монодисперсного расплава двухкомпонентного гетерополимера (число макромолекул в единице объема) остается одной и той же как для пространственно однородного (жидкого) состояния, так и для всех суперкристаллических состояний (n). Поэтому величина f не зависит от объема системы V и условия

$$\Delta F(n)=0, \quad (9)$$

определяют линию (поверхность) фазового перехода из пространственно однородного в соответствующее суперкристаллическое (n), а условия

$$\Delta F(n_1) = \Delta F(n_2) \quad (10)$$

определяют линию (поверхность) существования соответствующих суперкристаллических фаз. Именно таким образом и были получены фазовые диаграммы различных сополимерных систем в работах [3–6, 10, 12].

Корректный учет флуктуационных эффектов, т. е. вычисление интеграла (3) в той ситуации, когда поправки к его первоначальному значению становятся велики, включает в себя, как и в случае скейлинговых поправок к поведению полуразбавленных растворов полимера в хорошем растворителе [15], переход от затравочных корреляционных функций (в нашем случае корреляционных функций плотность — плотность) к полным (перенормированным с учетом флуктуаций) корреляционным функциям. Этот переход удобно провести, воспользовавшись общим вариационным принципом [16], основанным на построении некоторого функционала, аргументами которого являются как затравочные, так и полные корреляционные функции, в виде разложения (в общем случае бесконечного) по указанным аргументам. При этом свободная энергия системы получается минимизацией этого функционала по полным корреляционным функциям, зависимость которых от параметров системы (температуры и состава) находится из решения соответствующих уравнений экстремалей. Для случая теории слабой кристаллизации вполне оправдано, как было показано Бразовским [8], ограничиться учетом влияния флуктуаций лишь на перенормировку парной корреляционной функции, что позволяет исключить перенормированную парную корреляционную функцию в виде

$$G^{-1}(\mathbf{q}) = (|\mathbf{q}| - q_0)^2 + r, \quad (11)$$

а старшие корреляционные функции оставить без изменения. Тогда, опуская промежуточные выкладки, соответствующие так называемому второму преобразованию Лежандра [16], свободную энергию системы можно записать в виде следующего функционального ряда:

$$\begin{aligned} \Delta F = & -SpLn(G)/2 + (\Gamma^{(3)}, \Phi_\alpha^3)/3! + (\Gamma^{(4)}, \Phi_\alpha^4)/4! + \\ & + (\Gamma^{(2)}, \Phi_\alpha^2)/2 + (\Gamma^{(4)}, G^2)/8 + (G, \Gamma^{(2)})/2 + (\Gamma^{(4)}, G\Phi_\alpha^2)/4 \end{aligned} \quad (12)$$

Подставляя в формулу (12) вместо G и Φ_α выражения (11) и (2), получаем

$$\begin{aligned} \Delta F(n) = & \frac{1}{2}s\tau^{1/2} + \frac{1}{2}s\tau/r^{1/2} + \frac{1}{8}s^2\xi/r + \\ & + \frac{1}{2}s\xi A^2/r^{1/2} + \tau A^2 - \alpha_n A^3 + \beta_n A^4, \end{aligned} \quad (13)$$

где $s = \mathbf{q}_0^2/2\pi$; $\xi = \int_0^\infty \Gamma^{(4)}(h, 0) dh$, $\tau = \Gamma^{(2)}(\mathbf{q}_0)$ — эффективная температура, определяющая близость системы к точке фазового перехода. Формула (13) обобщает вариационный принцип, предложенный в работах [8, 9] и примененный затем в работах [12, 13] к описанию расплава и раствора дублоксополимера, на случай произвольной зависимости от углов вершин третьего и четвертого порядка.

Варьируя выражение (13) по r и A , получаем систему уравнений, определяющую величины r и A как функции эффективной температуры τ , и характеризующие тип суперкристаллической структуры параметров α_n , β_n :

$$\begin{aligned} r - \tau - s\xi/2r^{1/2} - \xi A^2 &= 0 \\ A(s\xi/r^{1/2} + 2\tau - 3\alpha_n A + 4\beta_n A^2) &= 0 \end{aligned} \quad (14)$$

Подставляя в выражение (14) тривиальное решение $A=0$, соответствующее однородной фазе, находим зависимость r от τ в этой фазе:

$$r = \tau + s\xi/2r^{1/2} \quad (15)$$

В частности, из формулы (15) видно, что учет флуктуационных поправок приводит к тому, что однородное состояние в рамках приближения не теряет устойчивости (у системы появляется затянутая спинодаль) вплоть до значений $\tau \rightarrow -\infty$. В случае неоднородного состояния нужно ре-

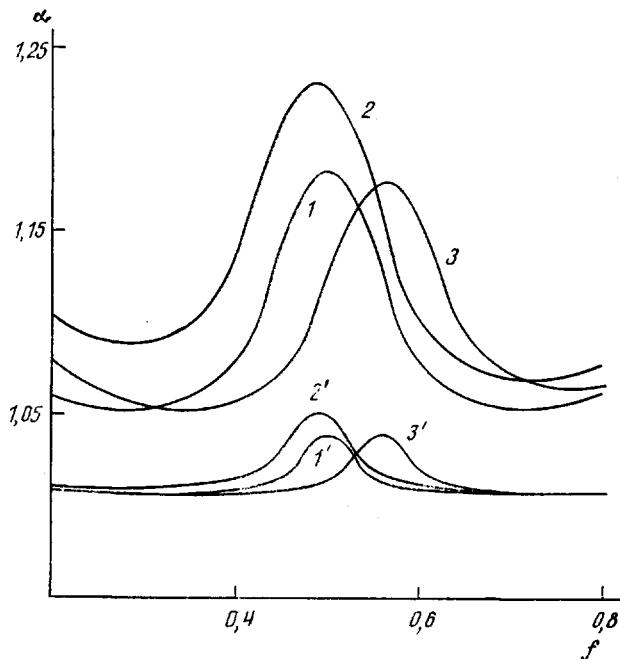


Рис. 2. Зависимость $\alpha(\delta, N)$ от f . Для дублоксополимера ($1, 1'$) симметричных трибло- ($2, 2'$) и трипривитого сополимера ($3, 3'$). $N=10^4$ ($1-3$) и 10^6 ($1'-3'$)

шать систему

$$\begin{cases} r - \tau - s\xi/2r^{1/2} - \xi A^2 = 0 \\ s\xi/r^{1/2} + 2\tau - 3\alpha_n A + 4\beta_n A^2 = 0 \end{cases} \quad (16)$$

Подстановка в выражение (13) решений уравнения (15) либо системы (16) для разных типов решеток определяет зависимость свободной энергии системы в суперкристаллическом состоянии заданной симметрии от температуры и состава гетерополимера. Аналогичные выражения, определяющие r и $\Delta F(n)$ в приближении среднего поля, получаются, если в соотношении (13) пренебречь членами вида $s\xi/r^{1/2}$, что соответствует равенству нулю параметра $s\xi/r^{1/2}$.

Перейдем теперь к обсуждению полученных результатов для расплавов двухкомпонентных гетерополимеров следующего химического строения: асимметричных трибло- и трипривитых сополимеров, звездных сополимеров $(A_n)_k(B_m)_k$ и $(A_nB_m)_k$, а также полиблоко- и полипривитых сополимеров.

Фазовая диаграмма трибло- и трипривитых сополимеров $A_nB_mA_l$. Структура сополимеров описывается составом $f=m/(m+n+l)$ и параметром асимметрии $\delta=n/(n+l)$. 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 ламелярный (I) симметрией, построенных в пространстве $(f, \delta, \tilde{\chi}, N)$, где $\tilde{\chi}=\chi N$ — приведенная константа Флори — Хаггинса, $\chi=\chi_{ab}^{-1/2}(\chi_{aa}+\chi_{bb})$ ($N=n+m+l$ — степень полимеризации макромолекулы, $\chi=\theta/2T$, θ — температура Флори). Так, сечения при фиксированных значениях N — степени полимеризации и δ — параметра асимметрии отражают зависимость $\tilde{\chi}$ от состава микромолекулы f .

На рис. 1, a приведено такое сечение поверхности фазовых переходов для расплава трибло-сополимера при значениях $N=10^4$ и $\delta=0,3$. Видно, что в отличие от аналогичного сечения поверхностей фазовых переходов в приближении среднего поля [4], демонстрировавшего последовательность фазовых переходов Ж — ОЦК — Δ — I, в данном случае исчезает

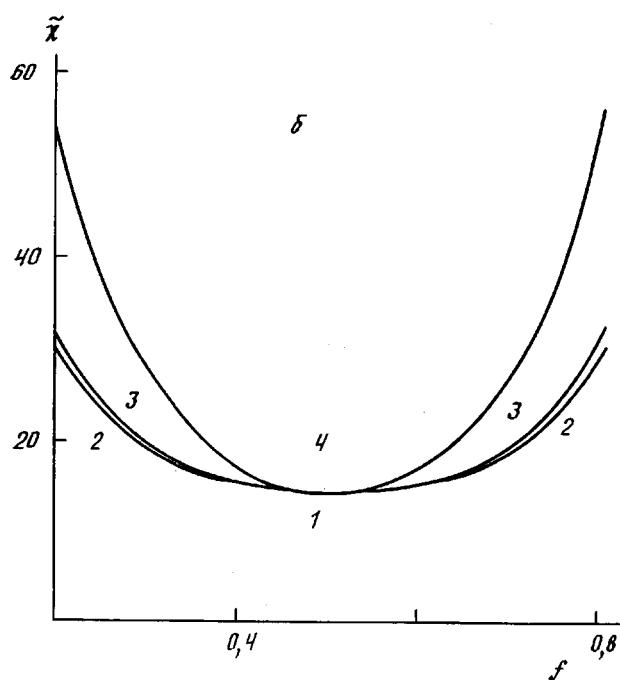
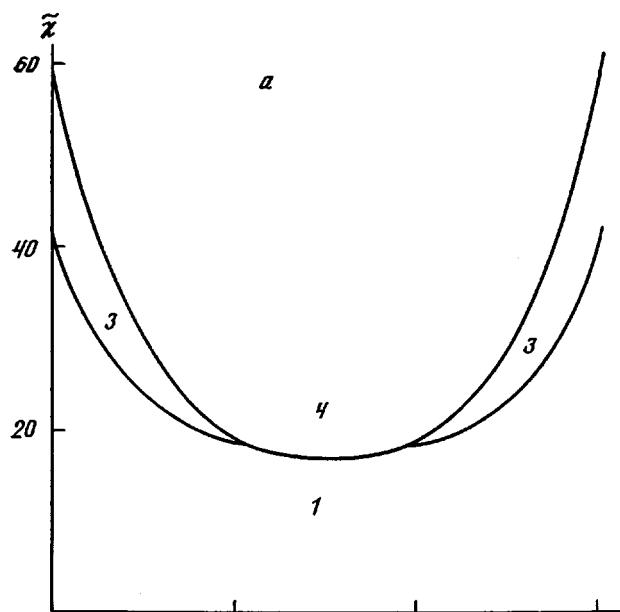


Рис. 3 а, б

область составов, где существовала фаза с ОЦК-симметрией, а при некоторых значениях f появляется возможность перехода непосредственно из жидкого состояния в суперкристаллическую фазу с ламелярной симметрией. Сечение поверхности фазовых переходов при значениях $N=10^6$ и $\delta=0,3$ представлено на рис. 1, б. В частности, можно отметить, что теперь кроме области составов, где происходит фазовый переход Ж—I, существует интервал f , в котором система переходит в суперкристаллическую фазу с Δ -симметрией из однородного состояния Ж, минуя ОЦК-фазу. Подобные сечения поверхности фазовых переходов для расплава двухкомпонентного трипривитого сополимера при тех же значениях параметров приведены на рис. 1, в, г. Видно, что качественное поведение распла-

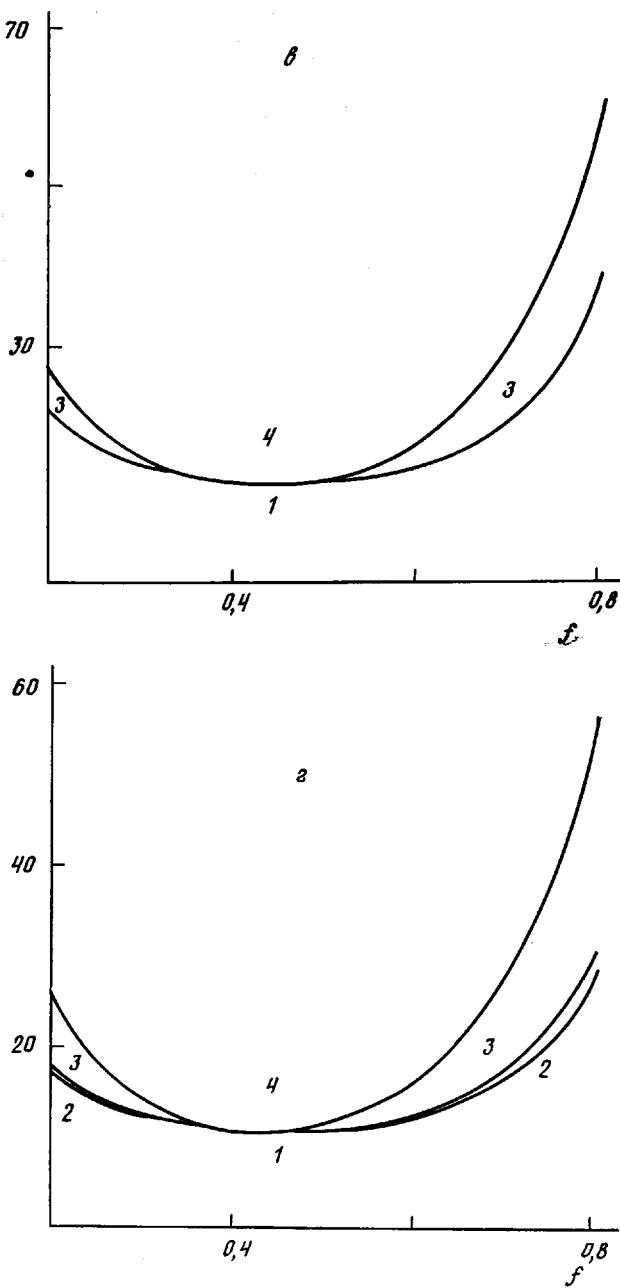


Рис. 3. Фазовые диаграммы двухкомпонентного расплава полиблок- (а, б) и полипривитого сополимера (в, г) при $N=10^4$ (а, в) и 10^6 (б, г); $k=4$

вов двухкомпонентных триблок- и трипривитых сополимеров с изменением степени полимеризации совпадает.

Чтобы исследовать вопрос, насколько сильно количественно влияет учет флюктуационных поправок в выражении свободной энергии на поведение исследуемых систем, удобно рассмотреть, как изменяются нормированные на соответствующие среднеполевые значения $\tilde{\chi}_{sf}$, оговаривающие линиями фазовых переходов между фазами с различной суперкристаллической симметрией, значения χ с учетом флюктуационных поправок для аналогичных линий фазовых переходов. С этой целью на рис. 2 приведена зависимость от состава f величины $\alpha = \tilde{\chi}(\delta, N)/\chi_{sf}(\delta)$ для линии фазовых переходов в суперкристаллическую фазу с ламелярной симмет-

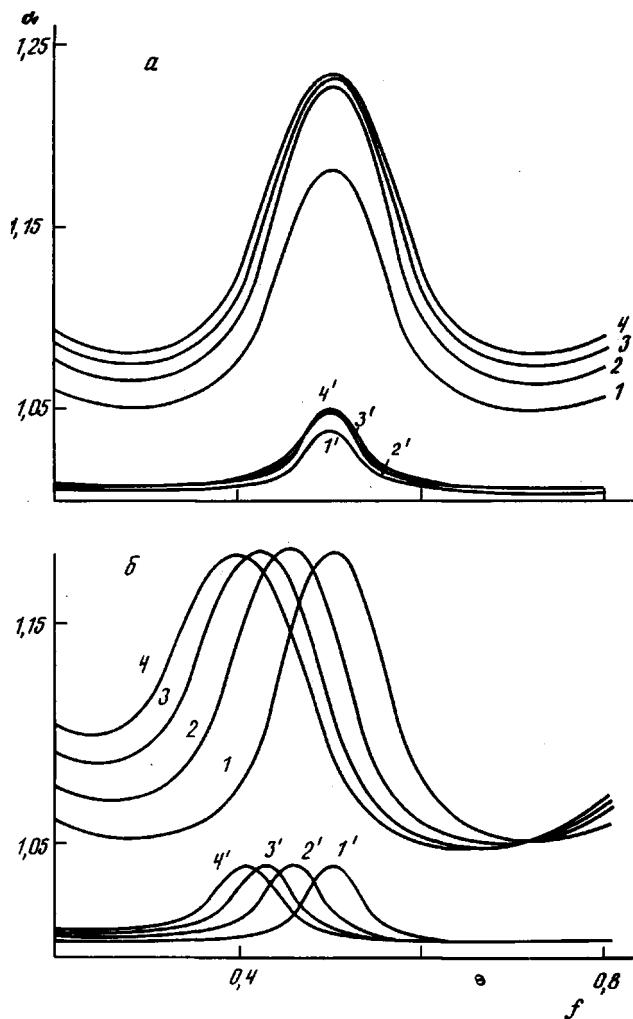


Рис. 4. Зависимость $\alpha(k, N)$ от f для расплавов двухкомпонентных полиблок-сополимера (a) и полипривитого сополимера (б) при $N=10^4$ (1–4) и 10^6 ($1'-4'$); $k=1$ (1, 1'), 2 (2, 2'), 4 (3, 3') и 10 (4, 4')

рией. Можно отметить, что в случае расплава двухкомпонентного триблоксополимера флуктуации существенное влияют на изменение параметра $\bar{\chi}$ (линии 2, 2'), чем в случае расплавов двухкомпонентных дублоксополимера (линии 1, 1') и трипривитого сополимера (линии 3, 3') при тех же значениях степени полимеризации.

Фазовая диаграмма полиблок- и полипривитых сополимеров $(A_nB_m)_k$. Структура сополимера описывается степенью полимеризации блока N , составом $f=n/N$ и k – числом блоков (для полипривитых сополимеров основная цепь состоит из блоков сорта A). На рис. 3 в плоскости $(\bar{\chi}, f)$ представлены фазовые диаграммы полиблоксополимера (a, б) и полипривитого сополимера (в, г) при $k=4$ и степенях полимеризации блоков $N=10^4$ и 10^6 соответственно. Видно, что качественное изменение фазовой диаграммы полиблок- и полипривитого сополимера при вариации степени полимеризации блока N совпадает с изменением аналогичной фазовой диаграммы для асимметричных триблок- и трипривитых сополимеров. Для исследования вопроса о количественном влиянии флуктуационных эффектов на поведение расплавов двухкомпонентных полиблок- и полипривитых сополимеров удобно воспользоваться, как и при исследовании аналогичных эффектов в системе триблок- и трипривитых сополимеров, приведенными величинами $\alpha_k=\bar{\chi}(k, N)/\bar{\chi}_{sf}(k)$. Подобные графики представлены

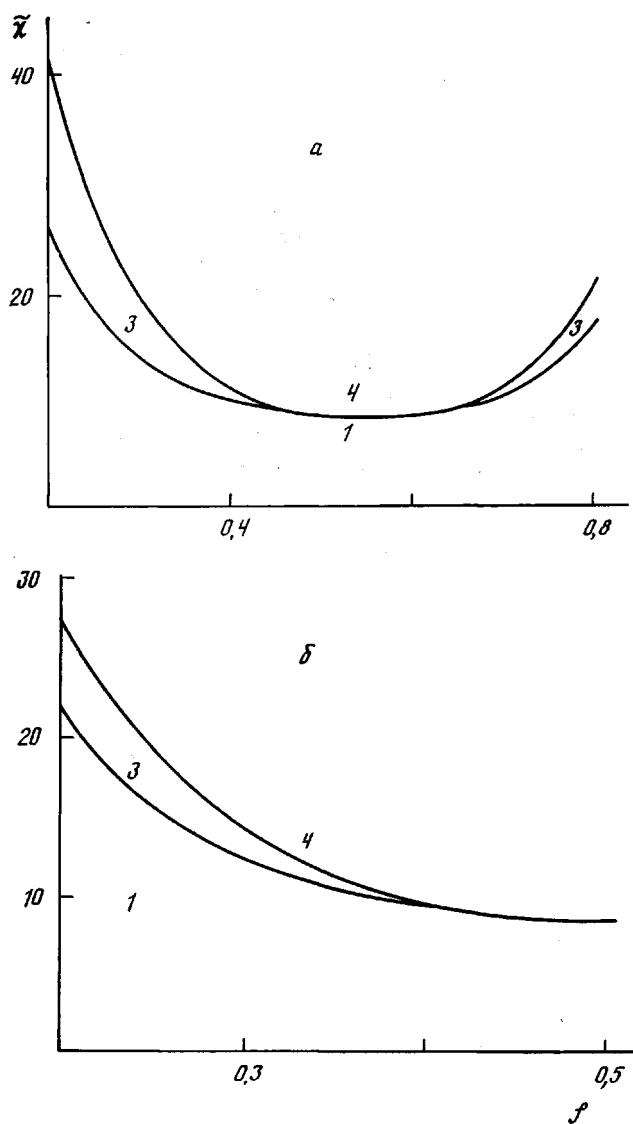


Рис. 5. Фазовые диаграммы двухкомпонентного расплава звездных сополимеров $(A_nB_m)_k$ (а) и $(A_n)_k(B_m)_k$ (б) при $N=10^4$; $k=4$

на рис. 4, а, б при значениях числа блоков k равных 1, 2, 4 и 10 для полиблок- и полипривитого сополимера соответственно.

Общим для рассматриваемых систем является стремление $\alpha k(f)$ к некоторому предельному (при $k \rightarrow \infty$) графику, которое более отчетливо наблюдается при данных значениях числа блоков k для расплава двухкомпонентного полиблоксополимера. Оно может быть качественно объяснено, если воспользоваться концепцией квазимономеров [15] и в качестве последних рассмотреть систему разорванных блоков A_n и B_m [2]. 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 k межблочные корреляционные функции перестают зависеть от k и определяются (аналогично хорошо известной аппроксимации функции Дебая при $(qa)^2N \gg 1$), лишь их полной плотностью, причем период структуры по-прежнему остается порядка размера блока A_nB_m .

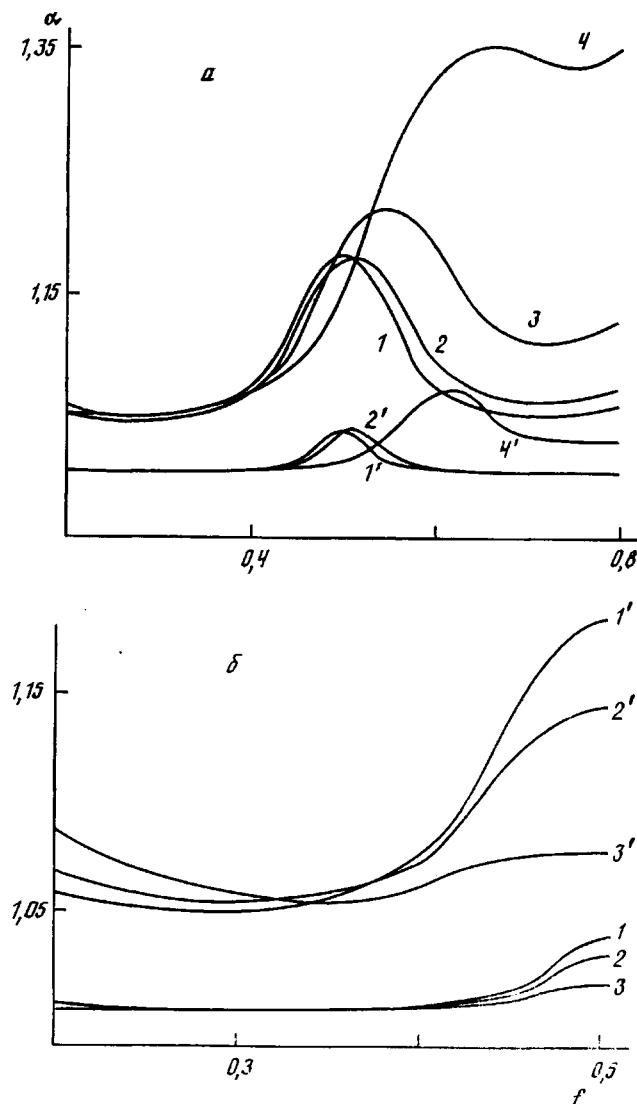


Рис. 6. Зависимость $\alpha(k, N)$ от f для расплавов двухкомпонентных звездных сополимеров $(A_nB_m)_k$ (а) и $(A_n)_k(B_m)_k$ (б). Обозначения те же, что и на рис. 4

Звездные сополимеры вида $(A_nB_m)_k$ и $(A_n)_k(B_m)_k$. Структура сополимера описывается степенью полимеризации блока $N=n+m$ (под степенью полимеризации блока подразумевается степень полимеризации дилоксополимеров, спшиванием которых либо в точке сочленения блоков А и В, либо к концу блока А получаются молекулы звездных сополимеров $(A_n)_k(B_m)_k$ и $(A_nB_m)_k$ соответственно), составом $f=n/N$ и числом лучей k . На рис. 5 в плоскости $(\bar{\chi}, f)$ представлены фазовые диаграммы звездных сополимеров $(A_nB_m)_k$ (рис. 5, а) и $(A_n)_k(B_m)_k$ (рис. 5, б) при $k=4$ и степенях полимеризации блоков $N=10^4$ соответственно. Качественно вид представленных фазовых диаграмм совпадает с фазовыми диаграммами, приведенными выше для систем асимметричных триблок- и трипривитых сополимеров; а также полиблок- и полипривитых сополимеров. Нормированные $\alpha(f, k)=\bar{\chi}(f, N, k)/\bar{\chi}_{sf}(f, N, k)$ для линии фазовых переходов в суперкристаллическую фазу с ламелярной симметрией суперкристаллической решетки в приближении Бразовского на соответствующие линии в приближении среднего поля изображены на рис. 6. Видно, что с ростом числа блоков k в расплаве двухкомпонентных звездных сополи-

меров $(A_n)_k (B_m)_k$ влияние флуктуационных эффектов на изменение параметров переходов уменьшается (рис. 6, б). Это можно объяснить тем, что, как было показано в работе [5], при $k \geq 6$ появляется область составов, в которой поведение системы близко к трикритическому (при стремлении к трикритической точке вклад флуктуационных поправок становится пренебрежимо мал). Противоположный тип зависимости α от k наблюдается для звездных сополимеров $(A_n B_m)_k$ (рис. 6, а).

Подытожим кратко полученные результаты. Учет флуктуационных эффектов приводит к качественному изменению структуры последовательности переходов Ж – ОЦК – Δ – I, определенной в приближении среднего поля: независимо от химического строения сополимера (в частности, при степени полимеризации $N=10^4$) на фазовой диаграмме пропадает область параметров, где существовала суперкристаллическая фаза с ОЦК-симметрией; появляется интервал составов, внутри которого можно непосредственно перейти из одного состояния в суперкристаллическую фазу с ламеллярной симметрией; для степени полимеризации $N=10^6$ кроме области составов, где происходит фазовый переход Ж – I, существует интервал f , в котором система переходит в суперкристаллическую фазу с Δ-симметрией из однородного состояния Ж, минуя ОЦК-фазу.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Связь вершинных функций с корреляторами плотность – плотность в общем случае задается следующими формулами:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij}^{(2)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) &= (g_{ij}^{-1}(\mathbf{q}_1) + C_{ij})\delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \\ \Gamma_{ijk}^{(3)} &= -g_{spm}^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) g_{is}^{-1}(\mathbf{q}_1) g_{jp}^{-1}(\mathbf{q}_2) g_{km}^{-1}(\mathbf{q}_3) \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \\ \Gamma_{ijkl}^{(4)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) &= (T_{spmf}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) - g_{spmf}^{(4)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4)) \\ &\quad g_{is}^{-1}(\mathbf{q}_1) g_{jp}^{-1}(\mathbf{q}_2) g_{km}^{-1}(\mathbf{q}_3) g_{lf}^{-1}(\mathbf{q}_4) \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4) \\ T_{ijkl}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) &= \int d\mathbf{q}' / (2\pi)^3 g_{mn}^{-1}(\mathbf{q}') (g_{ijm}^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}') \\ &\quad g_{nkl}^{(3)}(\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4, -\mathbf{q}') + g_{ihm}^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}') g_{njl}^{(3)}(\mathbf{q}_4, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}') \\ &\quad g_{ilm}^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_4, \mathbf{q}') g_{nkj}^{(3)}(\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}')), \end{aligned} \quad (\text{П.1})$$

где C_{ij} – матрица прямых корреляционных функций системы разорванных звеньев [1–3]. В двухкомпонентных несжимаемых системах выражения для $\Gamma_{i\dots i}^{(n)}$ (x_1, \dots, x_n) в значительной степени упрощаются благодаря условию несжимаемости $\delta\Phi_1(q) + \delta\Phi_2(q) = 0$, которое связывает между собой флуктуации плотности компонент. Однако и в этом случае выражения для старших корреляторов остаются чрезвычайно громоздкими и поэтому здесь не приводятся. Выражения для второго коррелятора приведены в работах [2, 10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерухимович И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
2. Ерухимович И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1950.
3. Ерухимович И. Я. Современное состояние и проблемы статистической теории доменной структуры в полимерных системах. Препринт НЦБИ АН СССР. Т07930. Пущино, 1985.
4. Добрынин А. В., Ерухимович И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 663.
5. Добрынин А. В., Ерухимович И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 852.
6. Добрынин А. В., Ерухимович И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 743.
7. Alexander S., McTague J. // Phys. Rev. Letters. 1978. V. 41. № 8. P. 702.
8. Бразовский С. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1975. Т. 68. № 1. С. 175.
9. Бразовский С. А., Дзялошинский И. Б., Муратов А. Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 93. № 3. С. 1110.

10. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1602.
11. Hong K. M., Noolandi J. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 4. P. 1083.
12. Fredrickson G. H., Helfand E. J. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 3. P. 697.
13. Fredrickson G. H., Leibler L. // Macromolecules. 1989. V. 13. № 6. P. 1602.
14. Ландау Л. Д., Либштадт Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976.
15. Гросберг А. Ю., Хохлос А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1989.
16. Васильев А. Н. Функциональные методы в квантовой теории поля и статистике. Л., 1976.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
АН СССР

Поступила в редакцию
30.07.90

A. V. Dobrynin, I. Ya. Yerukhimovich

**THEORY OF WEAK SUPERCRYSTALLIZATION
OF MELTS OF TWO-COMPONENT COPOLYMERS
OF THE COMPLICATED CHEMICAL STRUCTURE.
FLUCTUATION EFFECTS**

S u m m a r y

Influence of fluctuation effects on supercrystallization (formation of the domain structure) in melts of two-component copolymers of the complicated chemical structure has been studied on the basis of the refined variational principle generalized the results of the Brazovskii theory of weak crystallization for the case of the arbitrary angle dependence of the node functions. By the numerical calculation the phase diagrams of transitions into the supercrystalline state in the space of parameters describing the chemical structure and temperature of copolymers have been derived and analysed for following types of copolymer systems: asymmetric triblock and trigraft copolymers, star-like copolymers $(A_n)_k(B_m)_k$ and $(A_nB_m)_k$ and polyblock and polygraft copolymers. The account of fluctuation effects is shown to result in the change of the structure of the transitions sequence obtained earlier by authors in the average field approximation. This change coincides qualitatively with results of Fredrixon and Gelfand.