

УДК 541(64+15):539.3

© 1992 г. Н. М. Бальбит, Ю. Н. Корнеев

**ВКЛАД ОРИЕНТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ  
В РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СЕГРЕГИРОВАННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

Предложенна модель радиолиза микрофазно разделенных блок-сополимеров ИС с ИБ, согласно которой радиационно-химические выходы парамагнитных центров и спивок в доменах ИБ отличаются от соответствующих значений в гомополимере ИБ на величину  $\delta G_2$ , пропорциональную фракции  $\chi$  упорядоченных сегментов цепи. Этот ориентационный мелкомасштабный порядок возникает вследствие деформации цепей в домене в направлении, перпендикулярном поверхности раздела фаз. Обработка экспериментальных данных с помощью модели позволила установить вид функции  $\delta G_2 = f(\chi)$  в процессах образования радикалов и спивков. Получены формулы, связывающие отклонение соответствующего радиационно-химического выхода в образце от аддитивного значения и долю межфазного слоя в нем, которые удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

Радиационно-химические процессы в сегрегированных блок-сополимерах, в частности стирола с бутадиеном, активно изучаются в последнее десятилетие [1–7]. Были идентифицированы парамагнитные центры (ПЦ) радикальной и ионной природы, получены доказательства связи между радиационной чувствительностью и структурной организацией на рентгеновском уровне [4, 5], а также выдвинуты представления о зарядовом механизме межфазной передачи энергии при радиолизе этой системы [7]. В частности, было установлено, что зависимость отклонения от аддитивного значения радиационно-химического выхода парамагнитных центров  $\Delta G_{\text{ПЦ}}$  при 77 К и спивок при 320 К  $\Delta G_c$  от объемной доли межфазного слоя (МФС)  $\Phi$ , имеет нелинейный характер, а именно  $\Delta G \sim \sqrt{\Phi}_2$  [4, 5]. Физическая причина такой закономерности осталась невыясненной. В настоящей работе предлагается модель радиолиза разделенного на микрофазы блок-сополимера, особенностью которой является различие между  $G$  в ИБ-домене блок-сополимера и аналогичной величиной в гомополимере ИБ. Основанием для предположения о такой незквивалентности послужило экспериментально подтвержденное в работах [8, 9] представление об образовании межцепных сегментальных пар (ассоциатов), индуцированном ориентацией в деформированном каучуке.

Известно, что в концентрированных растворах и расплавах конформация цепей гауссова [10]. В модулированных структурах блок-сополимеров, составленных из несовместимых компонентов, клубки макромолекул анизотропны. Это проявляется в характере зависимости периода идентичности  $d$  от ММ:  $d \sim M^b$ , показатель которой одинаков для морфологии всех типов (сферы, цилиндры, ламели). Клубки в доменах оказываются вытянутыми в направлении, перпендикулярном поверхности раздела, как это следует из теории микрофазового разделения в блок-сополимерах [11, 12]. Коэффициенты растяжения клубков, измеренные методом малогоуглового рассеяния нейтронов, оказались для разных полимерных пар

в интервале 1,2–1,7 [13, 14]. Можно было прогнозировать, что растянутое состояние цепей в доменах приведет к отклонению ряда свойств сосредоточенного в них полимера от аналогичных свойств недеформированного полимера в массе. Авторы работы [15], анализируя механическое нововведение блок-сополимеров стирола с бутадиеном, пришли к выводу, что его нельзя объяснить без предположения о том, что вязкоупругие свойства полимеров в доменах отличаются от соответствующих свойств гомополимеров.

Сформированные вследствие растяжения цепей ориентационные «дефекты» в доменах блок-сополимеров типа СВС уже привлекались для объяснения аномальных значений радиационной электропроводности пленок [6]. Было показано, что деформация клубков в ПС-микродомене вызывает повышение концентрации парных ассоциатов из фенильных колец – физических димеров, играющих роль межмолекулярных мостиков при переносе заряда. Идея настоящей работы состоит в том, что сегментальные пары (или ассоциаты более высокой степени) в доменах каучуковой компоненты являются структурными дефектами и поэтому центрами локализации поглощенной при радиолизе энергии [16]. Детальный механизм диссипации такой энергии, приводящей при этом к уменьшению выхода вторичных продуктов (ПЦ и сшивок), не очевиден. Можно предположить, что он связан, например, с затруднениями структурной релаксации во время изменения гибридизации при переносе атома Н.

Экспериментальной базой для модели служили в основном собственные данные по радиолизу трехблочных линейных и звездообразных сополимеров стирола с бутадиеном типа СВС, значительно различающиеся по составу и ММ (таблица) и соответственно по форме и размерам элементов топологии и доле межфазного слоя [4–6]. Методом ЭПР измеряли радиационно-химический выход ПЦ при 77 К сегрегированных плоских образцах блок-сополимеров  $G_{\text{ПЦ}}$  или мощности дозы  $D$  излучения  $D' = 2\text{--}5 \text{ Гр/с}$  в диапазоне поглощенных доз  $D = 0,01\text{--}0,1 \text{ МГр}$ , где зависимость концентрация ПЦ от  $D$  линейна. Ошибка определения  $G_{\text{ПЦ}} < 5\%$  (табл. 2 из работы [4]).

Радиационно-химический выход сшивок  $G_x$  в тех же блок-сополимерных системах после облучения ускоренными электронами с энергией 600 кэВ при 320 К оценивали с помощью измеренной методом РГД температуры стеклования  $T_c$  сшитого образца (при скорости понижения температуры 6 К/мин) и представлений теории свободного объема. При этом использовали значение наклона зависимости  $T_c$  от  $D$  на линейном участке в интервале  $D = 1\text{--}5 \text{ МГр}$ . Ошибка измерения  $T_c$  составляла 1%, а  $G_x < 10\%$ . Результаты приведены в табл. 1 работы [5]. Методология расчета доли межфазного слоя в блок-сополимерах изложена в работах [4, 5]. В таблицах 1 работ [4, 6] даны молекулярные и структурные характеристики изученных образцов, полученные методами ГИХ и малоуглового рентгеновского рассеяния. К этому массиву данных добавлена аналогичного объема и качества, за исключением выхода сшивок  $G_x$ , информация, содержащаяся в таблице настоящей работы, для блок-сополимеров стирола с бутадиеном дробловой архитектуры типа СВ.

Данные о молекулярных, структурных и радиационно-химических характеристиках дроблочных образцов стирола с бутадиеном

Образец	$\Phi_t$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ (толуол, 25°), $\text{см}^2/\text{г}$	$M_\eta \cdot 10^{-3}$	$d, \text{нм}$	$T_c, \text{К}$	$\Phi_s, *$	$\Phi_s, **$	$G_{\text{ПЦ}}$
ДБ-531	0,295	0,426	33	32,6	184	0,10	0,06	0,8
ДБ-532	0,295	0,283	19	23,5	195	0,414	0,25	0,68
ДБ-533	0,285	0,254	16	22,6	195	0,414	0,25	0,68
ДБ-534	0,303	0,227	14	20,2	195	0,414	0,25	0,68

Примечание.  $\Phi_t$  — объемная доля ПС, определена методом УФ-спектроскопии;  $M_\eta$  рассчитана по формуле  $[\eta] = 2,38 \cdot 10^{-4} \times M_\eta^{0,72}$  ([25, с. 352]);  $d$  — расстояние между центрами сфер ПС;  $\Phi_s, *$  и  $\Phi_s, **$  — доли МФС, соответствующие среднему составу  $\Phi$ , МФС при  $\Phi_s = \Phi_t$  и  $\Phi_s = 0,5$ ; рассчитаны по формулам работ [4, 5];  $G_{\text{ПЦ}}$  измерены при 77 К, как и в работе [4], при уровне СВЧ-мощности, исключающей микрополивое насыщение.

**Модель радиолизуемой системы.** Образец блок сополимера состоит из двух компонентов – ПС и ПБ с объемными долями  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ , причем  $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$ . При отливании пленок в процессе испарения растворителя происходит образование разделенной на микрофазы структуры, содержащей микродомены чистых ПС и ПБ с объемными долями  $\Phi_1'$  и  $\Phi_2'$  и МФС состава  $\varphi_3$  с долей  $\Phi_3$ . При этом справедливы уравнения материального баланса

$$\Phi_1' + \Phi_2' + \Phi_3 = 1, \text{ а } \Phi_1' = \Phi_1 - \varphi_3 \Phi_1 \text{ и } \Phi_2' = \Phi_2 - (1 - \varphi_3) \Phi_2,$$

Радиационно-химические процессы в гомополимерах ПС и ПБ характеризуются соответствующими параметрами  $G_{1i}$  и  $G_{2i}$ , где индекс  $i$  относится к процессу образования ПЦ или сшивок ( $x$ ).

Взаимное влияние компонентов при радиолизе за счет передачи энергии в МФС будем учитывать с помощью величины  $G_{12}'$ , инвариантной для данной полимерной пары; знак  $G_{12}$  зависит от характера взаимодействия сокомпонентов в каждом конкретном процессе – защитного или супергигиенического. Тогда для процессов в МФС справедливо соотношение

$$G_x = G_{1i} \Phi_1 + G_{2i} (1 - \varphi_3) + G_{12}$$

(индекс  $i$  здесь и далее опущен).

Суммарный радиационно-химический выход данного процесса

$$G' = G_1 \Phi_1 + G_2 \Phi_2 + G_{12} \Phi_3 = G_1 \Phi_1 + G_2 \Phi_2 + G_{12} \Phi_3,$$

а аддитивное значение  $G_a = G_1 \Phi_1 + G_2 \Phi_2$ .

Отклонение

$$\Delta G = G' - G_a = G_{12} \Phi_3, \quad (1)$$

Из последнего выражения ясен феноменологический смысл  $G_{12}$ :  $G_{12} = \Delta G$  при  $\Phi_3 = 1$ . В работах [4, 5] в качестве образца с  $\Phi_3 = 1$  использовали статистический сополимер стирола с бутадиеном ДССК-18, синтезированный с помощью той же катализитической системы, что и блок-сополимеры, и содержащий в среднем 1 звено ПС на 10 звеньев ПБ. Результаты работ [17, 18] подтверждают правильность такого выбора, поскольку перекрывание сфер эффективной защиты вокруг стирольной группы начинается при 15–20 мол.-% стирола в сополимере. Для ДССК-18  $G_{12}^{(ДССК-18)} = -0,45$ ,  $G_{12}^{(2)} = -0,58$  [4, 5]. Следуя работам [4, 5], обозначим  $y = \Delta G/G_{12}$ . Тогда из выражения (1) имеем  $y = \Phi_3$ . Эти экспериментальные данные, однако, опровергаются нелинейной зависимостью  $y \approx \sqrt{\Phi_3}$  [4, 5]. Таким образом, приведенная модель нуждается в модификации.

Предположим, что в ПБ-домене  $G_2'$  отличается от  $G_2$  в гомополимере ПБ:  $G_2' = G_2 - \delta G_2$ , т. е.  $G_2' < G_2$ . Такое соотношение следует из очевидного неравенства  $\sqrt{\Phi_3} > \Phi_3$  ( $0 < \Phi_3 < 1$ ). В принципе мы должны внести в анализ симметричное предположение  $G_1' \neq G_1$ . Для пары ПС (1) и ПБ (2) справедливо сильное неравенство  $G_2' \gg G_1'$  [4, 5]; также не вызывает особого возражения допущение  $\delta G_2/G_2 \approx \delta G_1/G_1$ , так что вклад  $\delta G_1$  в  $\Delta G$  граничит с точностью измерения. Поэтому в дальнейшем будем считать  $G_1' = G_1$  и  $\delta G_1 = 0$ .

Применяя предыдущую схему расчета, получаем

$$\Delta G = G' - G_a = G_{12} \Phi_3 + \delta G_2 \Phi_2 (1 - \gamma \Phi_3) \quad (2)$$

или

$$y = \Phi_3 + \frac{\delta G_2}{G_{12}} \cdot \Phi_2 (1 - \gamma \Phi_3), \quad \gamma = \frac{1 - \varphi_3}{1 - \Phi_1} \quad (3)$$

$$\delta G_2 = \frac{(y - \Phi_3) G_{12}}{(1 - \gamma \Phi_3) \Phi_2} \quad (4)$$

Нелинейный характер зависимости  $y$  от  $\Phi$ , свидетельствует о том, что  $\delta G_2 = f(\Phi_3)$ . Детализация вида этой зависимости осуществляется посредством следующей концептуальной последовательности:  $\delta G_2$  в ПБ-домене определяется концентрацией межцепных микродефектов  $c_s$ ;  $c_s$  зависит от межцепной сегментальной упорядоченности, отнесенной к одному сегменту; параметр ориентации  $\chi$  функционально связан со степенью деформации клубка  $\alpha$ ; согласно скейлинговому закону  $\alpha \sim M_B^{-\kappa}$ , где  $M_B$  – ММ цепочки ПБ; благодаря известной связи  $\Phi_3 \sim M^{-\kappa}$  ( $\kappa=0,33-0,4$ )  $\delta G_2(\chi)$  преобразуется в функцию от  $\Phi_3$ , вводится в формулу (3), которая и сравнивается с экспериментальной кривой.

**Вычисление параметра ориентации.** В уже цитированных работах [8, 9] было показано, что при деформации растяжения и сжатия матричной каучуковой сетки индуцируется одноосный ориентационный порядок в мечтной дейтериевом цепи независимо от того, свободна она или принадлежит сетке. Эта упорядоченность межцепного характера, причем доминирующим является мелкомасштабный эффект спаривания сегментов. В работе [8] установлена линейная зависимость квадрупольного расщепления  $\Delta v$ , определенного из ЯМР  $^2\text{H}$ -спектров полизопрена, от функции деформации  $\lambda = \alpha^2 - \alpha^{-1}$  во всем диапазоне степеней растяжения  $\alpha$  от единицы до разрыва. Величина расщепления  $\Delta v$  в свою очередь пропорциональна параметру порядка  $S = \langle P_z(\cos \theta) \rangle$ , где  $\theta$  – угол между связью С–Д и осью симметрии. В более поздней работе [9] тем же методом, что и в работе [8], аналогичные закономерности наблюдали для ПДМС. После снятия данной деформации  $\alpha \neq 1$  квазинематический порядок сохраняется на протяжении времени  $> 10^6$  с.

Для систем на основе блок-сополимеров релаксация напряжения еще более осложняется невозможностью распутывания цепей по механизму рентгенации, так что характеристическое время  $\tau$  экспоненциально возрастает по сравнению с временем релаксации  $\tau_r$  в расплыве свободных цепей гомополимера:  $\tau/\tau_r \sim \exp(\text{const} \times M)$  [19]. Дополнительным стабилизирующим фактором является детерминированная энергетически локализация узла в интерфазе, сильно ограничивающая движение цепей. Можно считать, что сформированная при сегрегации доменная структура сохраняет деформационный ориентационный квазиравновесный порядок в течение времени, много большего, чем время эксперимента. Упорядоченные ассоциаты содержат в расчете на одну цепь долю сегментов, пропорциональную параметру

$$\chi = 10^3 \left( \frac{\alpha^2 - \alpha^{-1}}{M_B} \right) \quad (5)$$

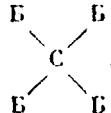
Математическим или графическим способом подлежат определению конкретный вид и параметры постулируемой зависимости  $\delta G_2 = f(\chi)$ . Анализируя выражения (4) и (5), видим, что задача сводится к нахождению степени деформации  $\alpha$  для каждого образца, так как остальные величины  $y$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$ ,  $G_{12}$ ,  $M_B$  известны из эксперимента: работы [4, 5], таблица настоящей работы. Вычислить степень деформации  $\alpha$  можно двояким способом. Если для данного образца методом малоуглового рентгеновского рассеяния измерен большой период модулированной структуры  $d$ , а методом ГПХ – средняя ММ макромолекулы блок-сополимера, то  $\alpha$  можно рассчитать по теории Майера [20] для дубличных сополимеров типа С – Б с резкими границами

$$d = d_c + d_b \quad (6)$$

$$d_b = \Phi_2 d = q \alpha (r_b^2 / 3)^{\kappa} \quad (7)$$

$$(r_b^2)^{\kappa} = a M_b^{-\kappa} = a (\Phi_2 M)^{-\kappa}, \quad (8)$$

где  $q=1,33$ ; 1 и  $\sqrt{2}$  для сферической, цилиндрической и ламелярной морфологии соответственно;  $a=0,09$  нм для ПБ [21]. Нужно только помнить, что сегменты одной ветви дублочной макромолекулы заполняют половину соответствующей части периода идентичности. В триблочных образцах ПС – ПБ – ПС каучук является центральным блоком, внутренняя структура ПБ-доменов отсутствует, и формулы (6) – (8) можно применять без изменения. Для образца РК-91 [5], имеющего четырехлучевую архитектуру типа



также учитывали субламелярное строение ПБ-домена.

Если же сведения о периоде идентичности образца отсутствуют, но наличествуют данные о ММ, то  $d$  можно рассчитать по формуле  $d = A M_a^{1/2}$ . В случае дублочной молекулы типа СБ  $M_a$  – ее полная ММ, а для СБС-архитектуры  $M_a = M/2$ . Величина предэкспоненты  $A$  получена усреднением значений  $d/M_a^{1/2}$  для 11 образцов различной морфологии и архитектуры, использованных в настоящей работе  $A = 0,032 \pm 0,0025$  нм.

Для серии блок-сополимеров стирола с 2-винилпиридином с ламелярной топологией получена близкая зависимость  $d = 0,033 M^{1/2}$  [13]. Поло-вина из 14 проанализированных нами образцов принадлежит серии ДСТ-40 [4] с  $\Phi_2 \approx 0,6$ , архитектурой СБС и ММ в интервале  $8 \cdot 10^3$  –  $2,3 \cdot 10^5$ . Их структура представляет собой систему цилиндров ПС в матрице ПБ. Для этой серии формула для вычисления степени деформации  $\alpha$  ПБ-цепей имеет вид

$$\alpha = \frac{A \sqrt{3}}{a \cdot 2^{1/2}} \Phi_2^{1/2} M^{1/2} \quad (9)$$

Принимая  $A = 0,032$  нм,  $a = 0,09$  нм,  $\Phi_2 \approx 0,6$ , получаем

$$\alpha \approx 0,3 M^{1/2}$$

Нетрудно убедиться, что рассчитанные таким образом степени растяжения цепочек ПБ находятся в интервале  $\alpha = 1,3 - 2,3$ , что соответствует диапазону  $\lambda = \alpha^2 - \alpha^{-1}$  от 1 до 5. При этом введенный нами удельный параметр сегментального порядка  $\chi$  изменяется от 0,01 до 0,2. Согласно данным рис. 3 работы [8], для полизопрена этим деформациям отвечает возрастание величины  $S$ , являющейся мерой вклада нематически подобной корреляции сегментов в суммарную сегментальную ориентацию, на порядок (от  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$ ).

Величины  $\delta G_2$  рассчитывали по формуле (4) и брали среднее из двух значений, соответствующих  $\Phi_2^*$  и  $\Phi_2^{**}$  (таблица). Весь комплекс полученных таким образом точек, представленный на рис. 1, а и относящийся к ПЦ, со средней точностью  $\sim 25\%$  можно описать степенной зависимостью

$$\delta G_{2\text{пц}} \approx \gamma \chi \quad (10)$$

Аналогичное построение для спивок (рис. 1, б) с наилучшим приближением представляется логарифмическим выражением

$$\delta G_{2x} \approx 0,08 \ln(300\chi) \quad (11)$$

Средняя ошибка и в этом случае близка к 25%. Далее необходимо сделать еще один шаг, введя в анализ взаимосвязь между ММ блок-сополимера и долей МФС. Из теории сегрегации в блок-сополимерах следует степенной закон  $\Phi_s \sim M^{-1/2}$  [22]. Воспользуемся выражением, полученным

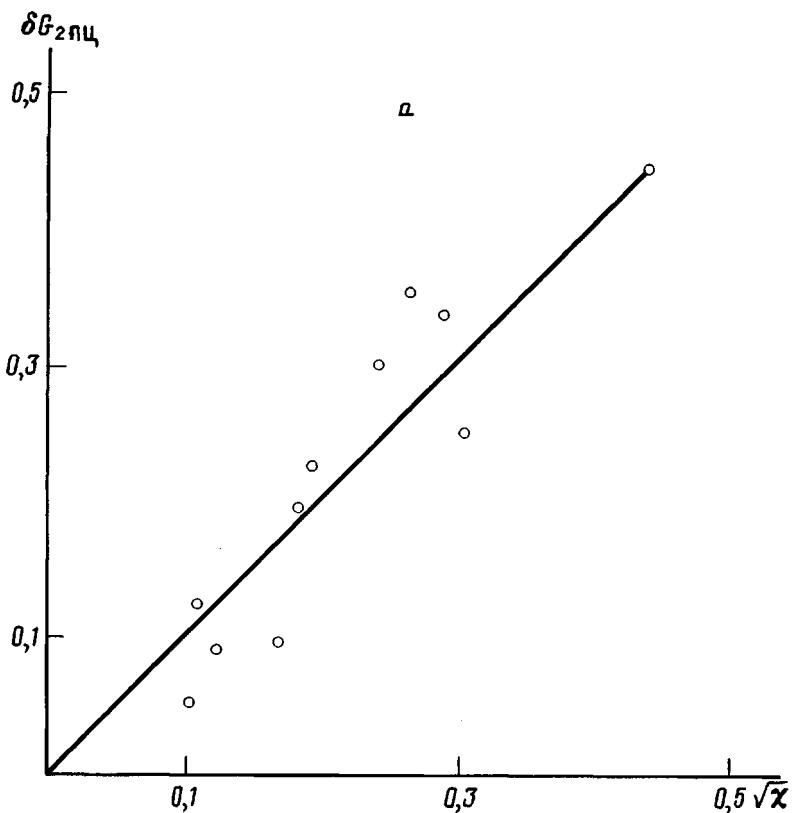


Рис. 1а

в работе [4] для уже упоминавшейся серии образцов ДСТ-40, с несколько отличным показателем

$$\Phi_3 = \left( \frac{\mu}{M_n} \right)^{0.3}, \quad \mu = 1700 \quad (12)$$

Используя уравнения (9) – (12) и (3) – (5), а также определенные ранее значения  $|G|_{12}^{(\text{III})} = 0.45$  и  $|G|_{12}^{(x)} = 0.58$  и принимая  $\Phi_2 \approx 0.6$ , получим конечные выражения модельного рассмотрения

$$y_{\text{III}} = \Phi_3 + \beta_{\text{III}} (1 - \Phi_3) \Phi_3^{(x)} (1 - \Phi_3^{(x)})^{-1} \quad (13)$$

$$y_x = \Phi_3 + 0.08 (1 - \Phi_3) \{ \beta_x + \ln [\Phi_3^{(x)} (1 - \Phi_3^{(x)})] \} \quad (14)$$

В этих формулах коэффициенты  $\beta$  равны соответственно

$$\beta_{\text{III}} = \frac{1}{G_{12}} \left( \frac{10^3 \Phi_2}{\mu} \right)^{1/3} \approx 1.3; \quad \beta_x = \frac{3 \cdot 10^3}{\Phi_2 \mu} \approx 5.9$$

Как следует из рис. 2, экспериментальные точки зависимостей  $y_{\text{III}} = f(\Phi_3)$  и  $y_x = f(\Phi_3)$  удовлетворительно ложатся на кривые, построенные по уравнениям (13) и (14). Видно также, что и обобщенная феноменологическая кривая  $y = f(\Phi_3)$  в определенной мере пригодна для этих же целей, что уже отмечалось в работах [4, 5]. Существенно, однако, то, что уравнения (13) и (14) базируются на конкретных физических представлениях.

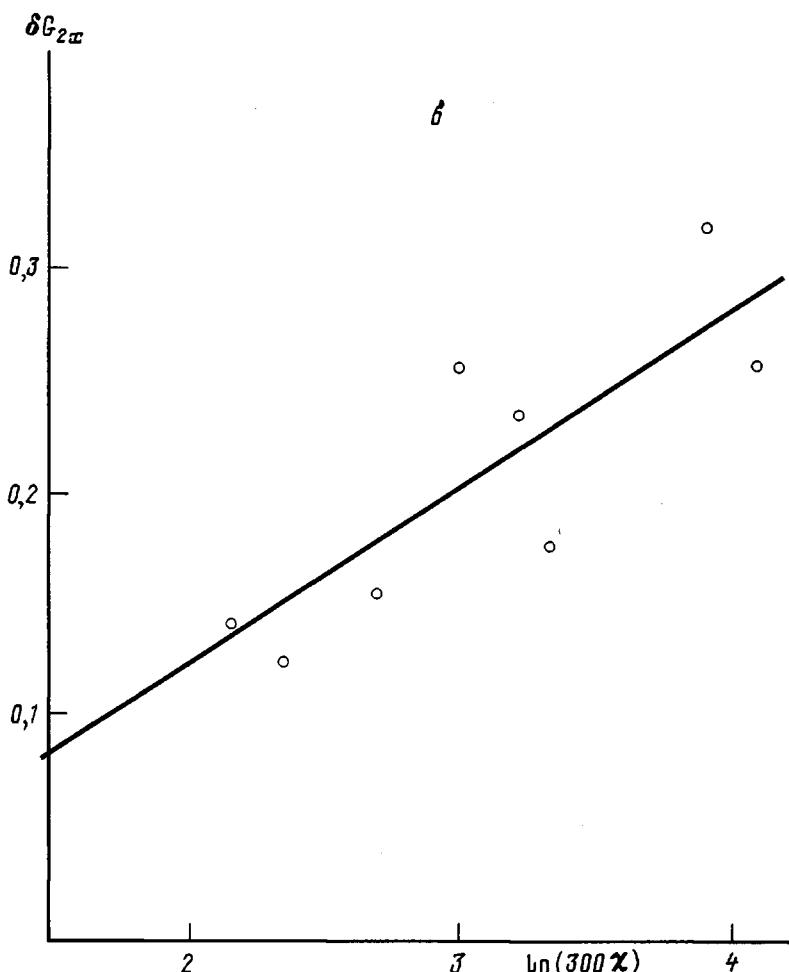


Рис. 1. Разность радиационно-химических выходов ПЦ (а) и спивок (б) в ПБ-домене блок-сополимеров стирола с бутадиеном и в ПБ-гомополимере в зависимости от функций параметра ориентации  $\chi$ : а —  $\gamma_\chi$ , б —  $\ln(300\chi)$

В рамках рассмотренной модели необходимо остановиться на одном важном обстоятельстве, связанном с проблемой конформационного состояния цепей в образцах с разной блочной архитектурой. Когда ПБ в трехблочной молекуле типа СБС является центральным блоком, концы его растянутых цепей зажаты в стеклообразных узлах ПС-доменов. Если же ПБ является концевым блоком, что присуще дилобочной структуре, то в ПБ-домене цепочки, стартующие с противоположных сторон, своими концами формируют зону взаимопроникновения. Доля этой зоны  $\xi$  зависит от ММ по скейлинговому закону  $\xi \sim M^{-1/4}$  [19] и, например, при  $M_d = 3 \cdot 10^4$  составляет  $\sim 50\%$ .

Теоретически и экспериментально показано, что в области взаимопроникновения цепи гауссовые, т. е. не возмущены [19, 23]. Однако часть цепи, соседствующая с химическим узлом, будет натянута сильнее, чем в среднем в ПБ-домене блок-сополимера СБС-типа, так как для всего домена соблюдается та же степенная зависимость  $d = AM^\nu$ . Таким образом, усредненный на всю ПБ-цепь параметр ориентации  $\chi$  сохраняет свое зна-

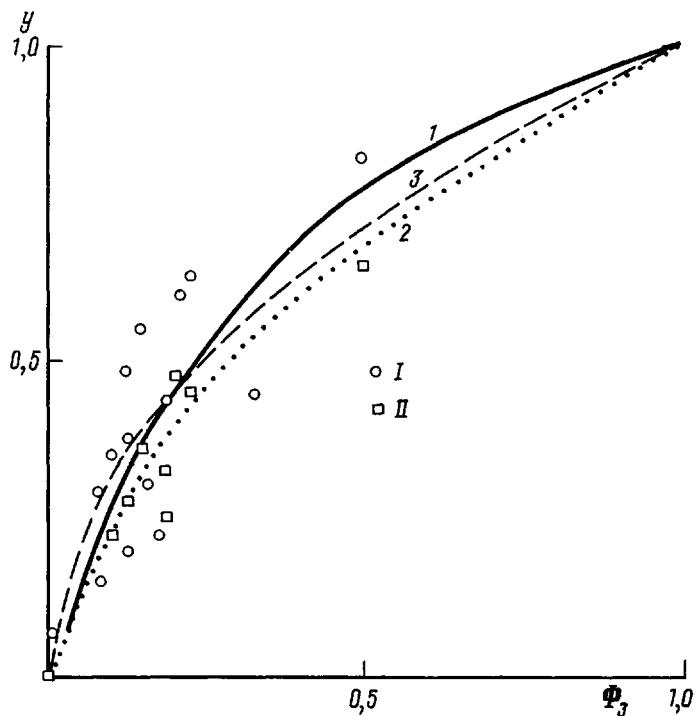


Рис. 2. Относительные отклонения от аддитивного значения радиационно-химических выходов ПЦ и сшивок  $y = \Delta G/G_{12}$  в зависимости от доли МФС  $\Phi_3$  в блок-сополимерах. Кривые построены по различным уравнениям: 1 — (13), 2 — (14), 3 —  $y = \sqrt{\Phi_3}$ . Экспериментальные точки соответствуют ПЦ (I) и сшивкам (II)

чение, вычисление с исключением невозмущенной  $\xi$ -доли клубка, и неизменной остается корреляция  $\delta G_2 = f(\chi)$ . Аналогичная цепь рассуждений, очевидно, оправдывает применение формул (6)–(9) при расчете  $\alpha$  в образцах блок-сополимеров, содержащих ту или иную объемную долю МФС.

Настоящая модель допускает прямую экспериментальную проверку. Необходимо получить зависимость  $y$  от  $\Phi_3$  в случае блок-сополимеров, компоненты которых имеют близкие энергии когезии, например ПС – ПММА. Цепи в доменах сегрегированной структуры этого сополимера не возмущены, так что справедливо соотношение  $d \sim M^{\alpha}$  [24]. Если верна представленная в настоящей работе модель, то следует ожидать для этой пары линейную взаимосвязь  $y = \Phi_3$ .

Авторы благодарят В. И. Фельдмана и А. А. Зезина за любезное представление дубличных образцов и ряда сведений о них.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бем Г., Лукас И. // Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Беннига Д. М., 1982. С. 231.
2. Basheer R., Dole M. // Makromolek. Chem. 1982, В. 1983, № 7, S. 2141.
3. Basheer R., Dole M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984, V. 22, № 7, P. 1313.
4. Болльбит Н. М., Корнеев Ю. И., Илюмников А. Я., Клишкопт Э. Р. // Высокомолек. соед. А. 1989, Т. 31, № 1, С. 147.
5. Болльбит Н. М., Корнеев Ю. И. // Высокомолек. соед. А. 1990, Т. 32, № 4, С. 799.
6. Болльбит Н. М., Корнеев Ю. И., Тарабан В. Б., Сичкарь В. Н., Илюмников А. Я., Чевычлов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1991, Т. 33, № 4, С. 722.

7. Фельдман В. И., Зелин А. А., Тихомиров В. С., Сухов Ф. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1405.
8. Deloche B., Samulski E. T. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 575.
9. Sotta P., Deloche B., Herz J., Lapp A., Durand D., Rabadeux J. C. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2769.
10. Cotton G., Decker D., Benoit H., Farouk B., Higgins J., Janink G., Ober R., Picot C., des Cloizeaux J. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 4. P. 863.
11. Helfand E. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 2. P. 552.
12. Семенов А. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 61. № 4. С. 733.
13. Matsushita Y., Mori K., Mogi Y., Saguchi R., Noda J., Nagasawa M., Chang T., Glinka C. J., Han C. C. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 19. P. 4313.
14. Nagimoto T., Shibayama M., Kawai H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1237.
15. Хасилов Н. М., Визесов А. Д., Володин В. И., Гоглиб Ю. Я., Даринский А. А., Згооник В. Н., Кепунец И. В., Маленевская Е. Ю., Панов Ю. Н., Прокоров В. В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 49.
16. Миличук В. К., Клинишонк Э. Р., Жданов Г. С., Матвеев В. К., Сичкарь В. П. // Тез. докл. I Междунар. совещ. стран СЭВ «Радиационная физика твердого тела». Сочи, 1989. С. 25.
17. Delides C.-G. // Radiat. Phys. Chem. 1980. V. 16. P. 345.
18. Nguyen T. A., Kausch H. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. P. 455.
19. Witten T. A., Leibler L., Pinkus P. A. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 3. P. 824.
20. Meier D. J. // Polymer Preprints. 1974. V. 15. P. 171.
21. Roe R. J., Fishkin M., Chang J. C. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 1091.
22. Helfand E., Tagomi K. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1971. V. 9. № 7. P. 741.
23. Matsushita Y., Mori K., Saguchi R., Noda J., Nagasawa M., Chang T., Glinka C. J., Han C. C. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 19. P. 4387.
24. Coulon G., Russel T. P., Deline V. R., Green P. F. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 6. P. 2581.
25. Чашеску Е. Новые исследования в области высокомолекулярных соединений. М., 1983. С. 392.

Филиал Научно-исследовательского  
физико-химического института  
им. Л. Я. Карпова, Обнинск

Поступила в редакцию  
18.03.91

N. M. Bol'bit, Yu. N. Korneev

**CONTRIBUTION OF ORIENTATIONAL EFFECTS  
INTO RADIATION-CHEMICAL PROPERTIES  
OF SEGREGATED BLOCK COPOLYMERS**

**Summary**

Model of radiolysis of microphase-separated block copolymers of PS with PB is proposed. According this scheme the radiation-chemical yields of paramagnetic centres and crosslinks in PB domains differ from those for the PB homopolymer by the  $\delta G_2$  value proportional to the  $\chi$  fraction of ordered chain segments. This orientational small-scale order arises as a result of the deformation of chains in a domain in the direction perpendicular to the interphase. Treatment of experimental data with the aid of this model permitted to derive the quantitative relations:  $\delta G_2 = f(\chi)$  for the processes of radicals and crosslinks formation. The formulae relating the deviation of the corresponding radiation-chemical yield in a sample from the additive value with the fraction of the interphase were obtained describing satisfactory the experimental data.