

УДК 541.64:536.7

МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ И НОВЫЕ ОБЪЕКТЫ

© 1993 г. И. Я. Ерухимович*, А. Р. Хохлов**

*Индивидуальное частное предприятие "Сайтсофт"
127543 Москва, ул. Корнейчука, 32, кв. 3

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
117234 Москва, Ленинские горы

Представлен обзор современных физических представлений о явлении микрофазного расслоения с образованием термодинамически равновесной доменной структуры и теоретических результатов о связи морфологии и химического строения в различных полимерных системах. Подробно изложены основные представления о влиянии химического строения и флуктуационных эффектов на фазовые диаграммы полимерных систем (на примере расплавов и смесей блок-сополимеров различной архитектуры). Отмечены фундаментальные различия между эволюцией долгоживущих, но неустойчивых структур, возникающих в результате спинодального распада низко- и высокомолекулярных смесей, и становлением термодинамически равновесной доменной структурой (в связи с изложением теории статистических сополимеров). Рассмотрены новые типы фазовых диаграмм, недавно предсказанные для растворов и смесей слабозаряженных полиэлектролитов; представление о мультиплетной структуре иономеров как о частном случае доменной структуры; некоторые результаты, относящиеся к микрофазному расслоению взаимопроникающих полимерных сеток и сшитых расплавов гомополимеров. Предложен принципиально новый класс полимерных систем, способных к микрофазному расслоению, — смеси и расплавы гомополимеров с различными температурами стеклования чистых компонент и нелокальной энтропией смешения.

Одна из традиционных областей статистической физики полимеров — исследование термодинамической совместимости многокомпонентных полимерных систем. Для тех из них, которые после потери совместимости расслаиваются на макроскопические (в термодинамическом пределе бесконечные) фазы, такое исследование проводят методами классической гиббсовской [1, 2] или современной флуктуационной [3] теории фазовых переходов, как это показано, например, в работах [4 - 6] и [7, 8] соответственно. Существует, однако, и в последнее время привлекает к себе все большее внимание другой тип полимерных систем, где процесс сегрегации термодинамически несовместимых звеньев не заканчивается образованием макроскопических фаз. Вместо них термодинамически наиболее выгодными оказываются мезоскопические (большие по сравнению с межатомными расстояниями, но в термодинамическом пределе конечные) более или менее четко разграничаемые домены различного состава. Физическая картина такой частичной сегрегации наиболее наглядна в так называемом пределе сильной сегрегации, когда весь объем системы разбивается на домены, каждый из которых заполнен в основном звеньями одного сорта, причем размеры доменов велики по сравнению с толщиной переходного слоя между ними. Такая ситуация характерна, в частности, для крупноблочных гетерополимеров с термодинамически несовмести-

мыми блоками при достаточно низких температурах. В этом случае совершенно аналогично определению фазового состояния (клубок или глобула) конечной цепи [8] достаточно уверенно определяется и фазовое состояние каждого домена. Поэтому доменная структура такой системы хорошо определена или, как говорят, в ней имеет место микрофазное расслоение.

Рассмотрению микрофазного расслоения в описанном выше пределе сильной сегрегации посвящены теоретические работы [9 - 17], в которых получен ряд важных результатов о термодинамически равновесной структуре доменов (мицелл), образующихся в различных полимерных системах, и морфологии (кристаллической симметрии) этих систем в целом.

Однако при всем интересе к полученным в указанных работах теоретическим результатам вопрос об их соответствии эксперименту остается открытым. Дело в том, что даже правильно рассчитанные параметры формы и взаимного расположения доменов могут отличаться от наблюдаемых ввиду медленности релаксации полимерных систем, из-за которой система может оставаться в пространственно-однородном состоянии даже тогда, когда оно термодинамически менее выгодно, чем формирование доменной структуры. Поэтому последнее может задержаться вплоть до температуры T_c , ниже которой пространственно-однородное состояние становится абсолютно

неустойчивым даже относительно бесконечно малых флуктуаций состава полимера. Другими словами, из-за большой вязкости полимерных систем образующиеся в них доменные структуры могут соответствовать не абсолютному минимуму свободной энергии, а такому ее локальному минимуму, который достигается при минимальном отклонении распределения локального состава системы от его усредненного (по всему объему системы) значения.

Очевидно, что при температурах, близких к T_c , т.е. на начальных стадиях описанного процесса формирования доменной структуры (в так называемом пределе слабой сегрегации), понятие поверхности раздела между доменами и само понятие "микрофазное расслоение" теряют физический смысл. Тем не менее оказывается возможным говорить о структурном фазовом переходе системы как целого в состояние, характеризующееся новым параметром порядка – отклонением локального состава системы от его усредненного (по всему объему системы) значения, отличным от нуля и имеющим симметрию некоторой кристаллической решетки. Такой структурный фазовый переход принято называть термином слабая суперкристаллизация, в котором приставка супер- указывает на малость характерных микроскопических размеров системы по сравнению с периодом возникающей кристаллической решетки, а прилагательное слабая подчеркивает малость амплитуды этого нового параметра порядка.

Представление о формировании доменной структуры в блок-сополимерных системах как результате неустойчивости их пространственно-однородного состояния относительно некоторых критических флуктуаций состава было впервые предложено в работах Де Женна [18] и Лейблера [19] на основе анализа корреляционных функций монодисперсного несжимаемого расплава гибкоцепного сополимера, состоящего из звеньев двух типов (*A* и *B*), в так называемом приближении случайных фаз [7]. В более поздней, но независимой работе Ерухимовича [20] аналогичный анализ был проведен для общего случая полидисперсной многокомпонентной гибкоцепной гетерополимерной системы. В работах [18 - 20] гибсовское уравнение спинодали, определяющее то значение температуры $T = T_c$, при котором бесконечная (макроскопическая) однородная система становится абсолютно неустойчивой относительно флуктуаций, приводящих к ее расслоению на две бесконечные (макроскопические) фазы различного состава, было обобщено на случай периодических флуктуаций с произвольной конечной длиной волны. (Этот случай является наиболее общим в силу того, что любая флуктуация может быть разложена в ряд Фурье по периодическим флуктуациям.)

Было показано, что гибсовское уравнение спинодали соответствует случаю, когда крити-

ческие флуктуации, т.е. те флуктуации, которые первыми (с понижением температуры) приводят к разрушению гомогенности системы, имеют бесконечную длину волны. Если же критические флуктуации имеют конечную длину волны L_c , то после того, как пространственно-однородное состояние системы станет абсолютно неустойчивым относительно этих флуктуаций, в ней должна образоваться суперрешетка с периодом L_c . При этом главным экспериментальным предвестником образования такой решетки является наблюдение неограниченно растущего по мере приближения к спинодали пика интенсивности $I(q)$ рентгеновского или нейтронного рассеяния на волновой вектор q при $q = q_* = 2\pi/L_c$.

Важным результатом теории [18 - 20] для несжимаемого (вообще говоря, полидисперсного) расплава гибкоцепного гетерополимера, состоящего из звеньев двух типов (*A* и *B*), является утверждение, что положение этого пика q_* определяется лишь молекулярно-структурным распределением макромолекул гетерополимера и размерами статистических сегментов, характеризующих гибкость блоков *A* и *B*, а также явное вычисление q_* и функции $I(q, T)$. Сверх того, проведя весьма трудоемкие, но точные (в приближении самосогласованного поля) вычисления, Лейблер [19] сумел построить свою классическую фазовую диаграмму, описывающую изменение кристаллической симметрии монодисперсного расплава ди-блок-сополимеров заданного состава f с понижением температуры или, точнее, с увеличением параметра Флори-Хаггинса χ , характеризующего взаимодействие звеньев *A* и *B*. Как видно из рис. 1, для всех значений состава $f \neq 0.5$ с увеличением χ расплав ди-блок-сополимера последовательно претерпевает фазовые переходы Ж-ОЦК, ОЦК-Д и Д-ЛАМ, где обозначения Ж, ЛАМ, Д и ОЦК относятся к неупорядоченной (жидкой) фазе и суперкристаллическим фазам, имеющим симметрии одномерной ламелярной, планарной триангулярной и трехмерной объемно-центрированной кубической решеток соответственно. Для состава же $f = 0.5$ работа [19] предсказывает фазовый переход второго рода из жидкого состояния непосредственно в ламелярную фазу.

Дальнейшее развитие теории показало, что формирование доменной структуры в ходе слабой суперкристаллизации оказывается отнюдь не экзотическим явлением, а довольно типичным способом разрешения противоречия между тенденцией к сегрегации компонент, возникающей при понижении температуры (увеличении χ) на микроскопических масштабах, и теми или иными факторами, действующими на значительно больших масштабах и препятствующими полному расслоению целого ряда полимерных систем. К настоящему времени в рамках теории слабой суперкристаллизации обнаружено и исследовано

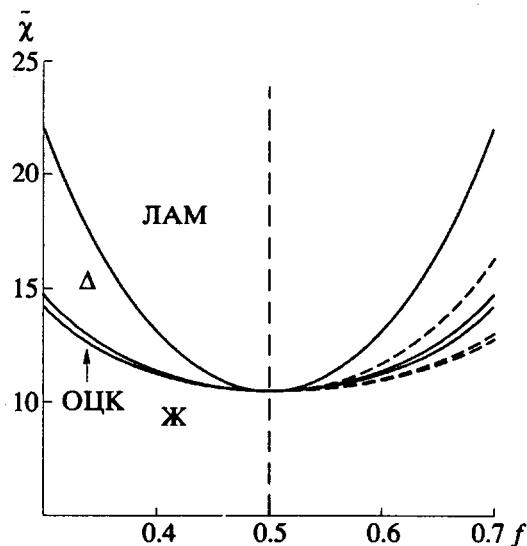


Рис. 1. Типичные фазовые диаграммы расплавов АВ-блок-сополимеров (рассчитаны в приближении среднего поля). Сплошными линиями показаны линии фазовых переходов Ж-ОЦК, ОЦК-Δ и Δ-ЛАМ для дублок-сополимера A_nB_m ($f = n/N$, $\chi = \chi N$, $N = n + m$). Для сравнения штриховыми линиями показаны линии этих же фазовых переходов для звезд $(A_n)_3(B_m)_3$ при $f > 0.5$.

образование доменной структуры в следующих классах полимерных систем.

1. Расплавы и смеси блок- и привитых сополимеров различной архитектуры.
2. Статистические сополимеры.
3. Растворы и смеси слабозаряженных полиэлектролитов.
4. Иономеры.
5. Взаимопроникающие полимерные сетки.
6. Смеси и расплавы гомополимеров с нелокальной энтропией смешения.

Перейдем теперь к изложению основных результатов, полученных для этих классов полимерных систем.

Монодисперсные расплавы гибкоцепных блок-сополимеров

Монодисперсные расплавы гибкоцепных блок-сополимеров различной архитектуры, состоящих из звеньев двух типов, *A* и *B*, были рассмотрены в рамках теории слабой кристаллизации в работах [21 - 39]. (Эти системы состоят из одинаковых макромолекул, построенных путем соединения ковалентными связями достаточно больших однородных блоков *A* и *B*. Наличие таких связей и является специфическим стабилизирующим фактором для указанного класса.) В работе [21] были впервые проанализированы аналитически и численно спинодали как для асимметричных триблок- и трипривитых сополимеров, так и для периодических полиблок- и полипривитых сополи-

меров. В этой работе была рассмотрена возможность приближенного нахождения спинодалей блок-сополимеров сложной архитектуры на основе рассмотрения спинодалей соответствующих систем разорванных блоков. К сожалению, указанная работа осталась незамеченной, и многие из ее результатов были воспроизведены позже другими авторами. Так, спинодали симметричных и асимметричных триблок- и трипривитых сополимеров были повторно получены в работах [22, 23], где были рассчитаны также спинодали звездообразных блок-сополимеров $(A_nB_m)_k$ и $(A_n)_k(B_m)_k$, а спинодали периодических полиблок- и полипривитых сополимеров – в работе [24], где рассмотрены также полиблок- и полипривитые сополимеры с гибкоцепным блоком *A* и жесткочепным блоком *B*.

Что же касается фазовых диаграмм расплавов гибкоцепных блок-сополимеров сложной архитектуры, то из-за большой трудоемкости соответствующих расчетов фазовая диаграмма Лейблера оставалась в гордом одиночестве девять лет. Лишь после широкого распространения персональных компьютеров оказалось возможным построить фазовую диаграмму асимметричных триблок-сополимеров (в приближении самосогласованного поля) в работе [23] и, практически одновременно с ней, в первой из серий работ [25 - 28]. В работах [25 - 28] были построены также (в том же приближении самосогласованного поля) фазовые диаграммы асимметричных трипривитых, периодических полиблок- и полипривитых, а также звездообразных блок-сополимеров $(A_n)_k(B_m)_k$ и $(A_nB_m)_k$. При этом основным стимулом, оправдывающим проведение этих трудоемких расчетов, была обеспечиваемая теорией слабой кристаллизации возможность точно рассчитать, как влияет на температуры фазовых переходов между различными суперкристаллическими состояниями блок-сополимеров с заданными степенью полимеризации и составом их архитектура (т.е. способ соединения в макромолекулу одних и тех же блоков). Как показано в работах [23, 25 - 28] и на рис. 1, это влияние может быть в количественном отношении довольно значительным (порядка десятков процентов), достигая в предельных случаях 100%. Однако топология фазовых диаграмм (т.е. относительное расположение линий фазовых переходов) отвечает, как правило, той же классической последовательности фазовых переходов Ж-ОЦК-Δ-ЛАМ, что и у фазовой диаграммы, построенной Лейблером для дублок-сополимеров (рис. 1). При этом линии фазовых переходов первого рода Ж-ОЦК, ОЦК-Δ и Δ-ЛАМ по-прежнему сливаются в одной точке фазового перехода второго рода, хотя значение состава, отвечающего этой точке, может быть и отличным от 0.5.

Единственное исключение в этом отношении среди систем, рассмотренных в работах

[23, 25 - 28], представляют звездообразные блок-сополимеры $(A_n)_k(B_m)_k$ с $k \geq 6$. Согласно работам [26, 28], поведение этих систем в области близких составов аналогично так называемому трикритическому поведению [2], благодаря чему фазовый переход из неупорядоченной фазы в ламелярную имеет место для целого интервала составов, а не только в одной точке фазового перехода второго рода, как для всех остальных систем. Мы не будем более останавливаться на описании фазовых диаграмм этих систем не только потому, что они подробно описаны в работах [23, 25 - 28], но и потому, что авторы работ [25 - 28] разработали программы, позволяющие любому пользователю быстро и самостоятельно рассчитывать фазовые диаграммы и другие характеристики тех конкретных систем, которые представляют интерес именно для данного пользователя.

Дополнительные флюктуационные эффекты при слабой суперкристаллизации дублок-сополимеров были обнаружены в работе Фредриксаона и Гельфанд [29] с помощью так называемого приближения Бразовского [30], обеспечивающего более корректный способ учета флюктуаций, чем приближение случайных фаз. Как показано в работах [29, 30], эти флюктуационные эффекты проявляются в том, что линии фазовых переходов первого рода Ж-ОЦК, ОЦК-Δ и Δ-ЛАМ перестают сливаться в одной точке фазового перехода второго рода (или, как говорят физики, вместо фазового перехода второго рода, ожидаемого согласно предсказаниям работ [19, 23, 25 - 28], система должна претерпевать флюктуационно индуцированный фазовый переход первого рода). В результате область существования неупорядоченной (пространственно-однородной) фазы расширяется за счет сужения (или даже исчезновения) суперкристаллических фаз. Другими словами, в результате флюктуационных эффектов классическая последовательность фазовых переходов Ж-ОЦК-Δ-ЛАМ может вырождаться в последовательность Ж-Δ-ЛАМ или даже Ж-ЛАМ в зависимости от значения некоторого параметра z , введенного в работе [29] и характеризующего относительную величину флюктуационных поправок к свободной энергии. Как показано на рис. 2, в пределах указанного интервала составов для $z = 10^{-3}$ могут иметь место все три возможных типа последовательностей фазовых переходов: Ж-ОЦК-Δ-ЛАМ, Ж-Δ-ЛАМ и Ж-ЛАМ, для $z = 10^{-2}$ – только Ж-Δ-ЛАМ и Ж-ЛАМ и для $z = 10^{-1}$ – только Ж-ЛАМ.

При этом спинодали, рассчитанные в работах [19 - 24] в рамках приближения самосогласованного поля, оказываются в действительности лишь кроссоверными линиями, на которых происходит смена одного асимптотического выражения для характеристик рассматриваемых систем, соответствующего пределу $z \rightarrow 0$, другим, соответствующим пределу $z \rightarrow \infty$.

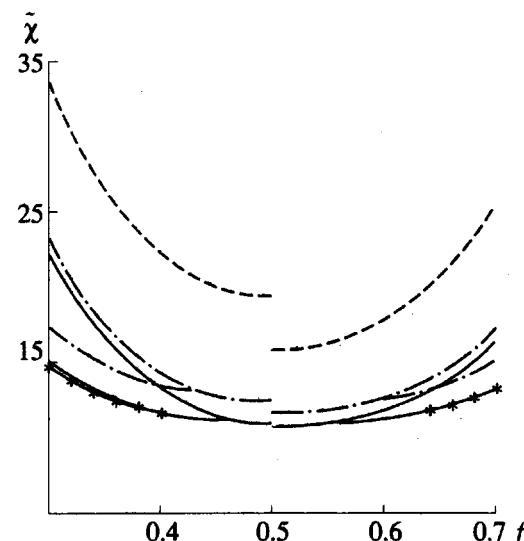


Рис. 2. Типичные фазовые диаграммы расплавов AB -блок-сополимеров (расчитаны в приближении Бразовского–Фредриксаона–Гельфанд) для разных значений параметра $z = (v/a^3\sqrt{N})$, характеризующего величину флюктуационных поправок к приближению среднего поля. При $f < 0.5$ приведены фазовые диаграммы дублок-сополимера A_nB_m , при $f > 0.5$ – фазовые диаграммы звезд $(A_n)_3(B_m)_3$. Для сплошных линий ($z = 10^{-3}$) звездочками отмечены линии фазовых переходов Ж-ОЦК. $z = 10^{-3}$ (сплошные линии), 10^{-2} (штриховые) и 10^{-1} (штрихпунктирные).

Теория Фредриксаона–Гельфандя была использована для построения фазовой диаграммы триблок-сополимеров в работах [31, 32]. Модификация этой теории, позволяющая описывать флюктуационные эффекты в гибкоцепных монодисперсных блок-сополимерах сложной архитектуры, развита в работах [33, 34]. В частности, в работе [34] эта модификация использована для исследования флюктуационных поправок к фазовым диаграммам систем, рассмотренных в работах [25 - 28]. Почти для всех систем, рассмотренных в работах [31 - 34], флюктуационные поправки к температурам фазовых переходов для реальных значений параметра z составляют несколько процентов или десятков процентов (ср. рис. 1 и рис. 2).

В работах [35, 36] показано, что флюктуационные поправки приводят также к появлению дополнительной зависимости от температуры (так называемой перенормировке) характерного масштаба суперкристаллической решетки L_c . Об экспериментальном подтверждении этого теоретического результата сообщено в работе [37]. Кроме того, в работе [36] был вычислен коэффициент набухания индивидуальных макромолекул симметричного дублок-сополимера как целого вблизи температуры перехода из неупорядочен-

ной фазы в ламелярную. Более полная информация об изменении конформационного набора индивидуальных макромолекул, из которых состоит монодисперсный расплав асимметричного дилок-сополимера, вблизи температуры перехода последнего из неупорядоченного в суперкристаллическое состояние приведена в работе [38]. В ней вычислены коэффициенты набухания не только такой макромолекулы как целого, но и каждого из входящих в нее блоков. Это позволило сделать вывод о том, что главный вклад в набухание макромолекулы дилок-сополимера как целого вблизи температуры перехода из неупорядоченной фазы в упорядоченную вносит разворачивание составляющих ее блоков в результате взаимного отталкивания последних. Наконец, полезно отметить также работу [39], в которой рассмотрена возможность существования термодинамически равновесных суперкристаллических фаз, отличных от традиционных ОЦК, А и ЛАМ. Результаты этой работы в сочетании с результатами работы Лейблера [19] и обзора Ерухимовича [40] подчеркивают, что существующая теория слабой суперкристаллизации теряет свою применимость на достаточном удалении от вычисленной в приближении среднего поля точки фазового перехода второго рода.

Поведение систем, состоящих из гетерополимерных макромолекул различной структуры, определяется в отличие от монодисперсных блок-сополимеров конкуренцией между стремлением таких макромолекул к макроскопическому расслоению и тенденцией к микрофазному расслоению принадлежащих им блоков. Так, в обзоре [40] с помощью результатов работы [20] было показано, что уже в простом случае симметричного бинарного расплава дилок-сополимеров A_nB_m и A_mB_n величины T_c и L_c с увеличением параметра асимметрии $\epsilon = |n - m|/(n + m)$ убывают, тогда как для монодисперсного дилок-сополимера A_nB_m эти величины растут с увеличением ϵ . При этом непосредственный расчет показывает, что для такого симметричного бинарного расплава микрофазное расслоение может наблюдаться лишь при $0 \leq \epsilon \leq 1/\sqrt{3}$, а при $1/\sqrt{3} \leq \epsilon \leq 1$ должно происходить расслоение на пространственно-однородные макроскопические фазы. В общем случае определение характера расслоения требует точного расчета для каждой конкретной полидисперсной системы, поскольку их поведение существенно зависит от характера коррелированности звеньев A и B вдоль цепей.

Из немногочисленных примеров таких расчетов отметим следующие. В работе [41] в приближении среднего поля построена фазовая диаграмма, описывающая существование фаз различной симметрии для AB -дилок-сополимера в растворителе S , в качестве которого может служить, в частности, высокополимер A . При этом,

однако, было сделано предположение, что локальная концентрация растворителя как для неупорядоченной, так и для суперкристаллических фаз остается постоянной во всем объеме каждой фазы. В работе [42] показано, что это предположение является неверным, и в действительности для фазы, в которой состав гетерополимера – это периодическая функция с периодом L , концентрация растворителя является периодической функцией с периодом $L/2$. На основе вычисления свободной энергии раствора в приближении Бразовского–Фредрикса–Гельфандса в работе [42] также была построена фазовая диаграмма раствора и сделан вывод о чрезвычайной узости областей существования фаз для описанной системы. Наконец, в работе [43] построена фазовая диаграмма полидисперсного дилок-сополимера в предположении, что фазовый переход происходит сразу во всем объеме системы, но с учетом флуктуационных поправок в приближении Бразовского–Фредрикса–Гельфандса [29].

Статистические сополимеры

Статистические сополимеры, в которых распределение звеньев A и B вдоль цепи является нескоррелированным, представляют собой интересный класс систем, особенно наглядно демонстрирующих сходство и различие между теми системами, в которых процесс разрушения пространственно-однородного состояния заканчивается микрофазным расслоением, и теми, в которых он заканчивается расслоением на макроскопические фазы.

Действительно, как показано в работах [18, 20, 40], пространственно-однородное состояние статистических сополимеров и соответствующей системы разорванных звеньев разрушается при одной и той же температуре T_c . Однако при температурах $T < T_c$ в статистическом сополимере происходит, согласно работам [44 - 46], образование доменной структуры, тогда как система разорванных звеньев (это понятие подробно описано в работе [8]) претерпевает спинодальный распад [47 - 49]. Оба процесса – спинодальный распад и формирование доменной структуры – сходны в том, что происходят в области абсолютной неустойчивости пространственно-однородного (неупорядоченного) состояния и приводят к разрушению последнего. На начальном этапе оба процесса происходят путем увеличения амплитуды критических флуктуаций состава. Однако в ходе последующей эволюции между ними выявляется большое отличие. А именно, при спинодальном распаде смесей низкомолекулярных веществ [47 - 49] и гомополимеров [50 - 53] абсолютная неустойчивость имеет место не только для самого пространственно-однородного состояния, но и для всех структур, возникающих в процессе его эволюции. В частности, так называемые

мые кановские волны – неоднородности с характерным масштабом

$$L_{Cahn} \approx r_0 / (T_c - T)^{1/2} \quad (1)$$

(r_0 – характерный микроскопический масштаб системы), которые определяются начальным переохлаждением системы и формируются на начальном этапе спинодального распада [47 - 53], – оказываются неустойчивыми относительно их последующего слияния с удвоением периода [54, 55]. В свою очередь волны с периодом $2L_{Cahn}$, также оказываются неустойчивыми относительно своего удвоения периода, и этот процесс не останавливается вплоть до предельного состояния двух существующих фаз, каждая из которых является макроскопической и пространственно-однородной. Формирование же доменной структуры заканчивается после достижения своего равновесного значения амплитудами волн состава, имеющими период $L = L_c$ и симметрию соответствующей решетки.

Замечательной особенностью суперкристаллизации статистических сополимеров является то, что, как следует из результатов работ [44 - 46], период суперрешетки, формируемой в них при заданном значении $T < T_c$, как раз и оказывается равным длине кановских волн, формируемых в соответствующей системе разорванных звеньев при том же значении температуры. Однако в отличие от кановской структуры для системы разорванных звеньев суперрешетка для статистических сополимеров, образованных из этих звеньев, оказывается термодинамически равновесной. Это обусловлено тем, что деформация макромолекул статистических сополимеров как целого, сопровождающая перераспределение их звеньев в пространстве при формировании кановской структуры с масштабом $L_{Cahn} \ll R$ (R – характерный гауссовский размер макромолекулы сополимера, который в работах [44 - 46] предполагают бесконечным), связана с дополнительным энтропийным проигрышем. Этот проигрыш является тем дальнодействующим фактором, который стабилизирует суперкристаллическую структуру в статистических сополимерах.

Учет флуктуационных эффектов, проведенный в работе [56], приводит к изменениям результатов работ [44 - 46], полученных в приближении среднего поля и аналогичных рассмотренным выше для блок-сополимеров. А именно, в приближении среднего поля суперкристаллизация расплава статистического AB -сополимера с составом $f = 0.5$ была непрерывным фазовым переходом третьего рода, происходящим при $T = T_c$, причем период соответствующей обратной суперрешетки

$$q_* \approx 2\pi/L_{Cahn} \approx (T_c - T)^{1/2}/r_0 \quad (2)$$

непрерывно возрастал, начинаясь с нулевого значения. В результате же флуктуационных поправ-

ок суперкристаллизация становится фазовым переходом первого рода, а возникающая при этом переходе суперкристаллическая решетка сразу имеет конечный период.

Другим интересным флуктуационным эффектом является возможность существования пространственно-однородного состояния (по крайней мере как метастабильного) при $T < T_c$. Такое состояние, как показывает выражение для его корреляционной функции [20, 56]

$$G(r) = A(\sin(q_* r)/r) \exp(-r/r_c), \quad (3)$$

характеризуется двумя масштабами: масштабом типичной неоднородности, роль которого, как следует из сравнения выражения (3) с выражениями (1) и (2), по-прежнему играет длина кановской волны L_{Cahn} , и масштаб ближнего порядка – корреляционный радиус r_c , который, как показано в работе [56], возрастает по мере понижения температуры.

Таким образом, если кановская структура, которая формируется при $T < T_c$ в системе разорванных звеньев, стабильна лишь кинетически (т.е. является долгоживущим, но неустойчивым образованием) [53 - 55], то после соединения этих звеньев ковалентными связями в статистический сополимер данная структура может стабилизоваться двумя способами: путем формирования той или иной суперкристаллической решетки (дальнего порядка) и путем установления в пространственно-однородном состоянии ближнего порядка.

Еще более важным флуктуационным эффектом, обнаруженным в работе [57], является возможность существования в статистических и полидисперсных сополимерах так называемых стекольных фаз (здесь этот термин используется в смысле теории спиновых стекол [58, 59]), т.е. областей условий, для которых должна наблюдаться принципиальная невоспроизводимость свойств рассматриваемых полимерных систем. Последующее развитие исследований в этом направлении представляется чрезвычайно важным для понимания принципиальных ограничений на технологические свойства реальных полимерных систем.

Слабозаряженные полиэлектролиты

Слабозаряженными полиэлектролитами принято называть такие полимерные цепи, степень ионизации которых настолько мала (одно заряженное звено приходится на $n \gg 1$ незаряженных), что набуханием этих цепей в результате электростатического взаимодействия принадлежащих им заряженных звеньев можно пренебречь. Тем не менее энергия коллективного взаимодействия заряженных звеньев, принадлежащих различным цепям слабозаряженных полиэлектролитов, может оказаться достаточной для того, чтобы привести к специфическим для них струк-

турным фазовым переходам типа слабой суперкристаллизации. Такая возможность, обнаруженная впервые в работах Борю и Ерухимовича [60 - 62], может осуществляться в условиях, обеспечивающих для незаряженного полимера такое расслоение на две фазы с различной концентрацией полимера, при котором выигрыш в энергии ближнего взаимодействия звеньев полимера превышал бы проигрыш в энтропии из-за неоднородного распределения макромолекул в пространстве. Действительно, для заряженных полимеров такое расслоение гораздо менее выгодно, поскольку приводит к большому дополнительному проигрышу в энтропии перераспределения низкомолекулярных зарядов (контрионов и соли), необходимого для компенсации заряда полимера. Именно поэтому в определенных условиях конку-

ренция между близкодействующим сегрегирующим и кулоновским стабилизирующими взаимодействиями в растворах полиэлектролитов и может приводить к указанным структурным фазовым переходам.

В работах [60, 62] были получены общие выражения для корреляционных функций много-компонентных слабозаряженных полиэлектролитных систем и на их основе проведен общий анализ устойчивости пространственно-однородного состояния этих систем. Кроме того, были вычислены флуктуационные поправки к их свободной энергии, аналогичные поправке Дебая-Хюккеля для низкомолекулярных электролитов [2]. Но система, выбранная в работах [61, 62] для демонстрации возможности микрофазного расслоения в слабозаряженных полиэлектролитах (раствор слабозаряженного полиэлектролита в низкомолекулярном растворителе), оказалась не совсем удачной. Хотя в ней действительно наблюдалась неустойчивость пространственно-однородного состояния относительно флуктуаций с конечной длиной волны, переход из этого состояния в наиболее термодинамически выгодную фазу оказался фазовым переходом первого рода настолько далеким от точки фазового перехода второго рода, что для его описания теория слабой суперкристаллизации уже была, строго говоря, неприменима.

В работах Нырковой, Хохлова и Крамаренко [63] и Жоанни и Лейблера [64] рассмотрена более удачная в этом отношении система – расплав слабозаряженного и незаряженного полимеров, для которой фазовый переход второго рода происходит (в приближении среднего поля) при составе $f = 0.5$. В этих работах были проанализированы условия устойчивости пространственно-однородного состояния указанных расплавов и построены соответствующие спинодали. Главное предсказание работ [60 - 64] – количественные зависимости положения q_* и величины пика интенсивности рассеяния от степени ионизации $\alpha = m^{-1}$ и концентраций полимера и соли – хорошо подтверждены экспериментально [65].

В работе Добрынина и Ерухимовича [66] развита теория слабой суперкристаллизации такого расплава как в приближении среднего поля, так и с учетом флуктуационных поправок и построена его фазовая диаграмма (рис. 3). Отсылая читателя за подробным описанием этой фазовой диаграммы к работе [66], отметим здесь лишь появление на ней новой фазы V, имеющей ламеллярную суперкристаллическую структуру, которая появляется в той области составов, где обычная теория (не учитывающая возможности образования доменной структуры) предсказывает расслоение расплава на две макроскопические фазы. Подчеркнем, что незамкнутость области ламеллярной фазы на рис. 3 связана с невозможностью полного исследования указанной области в рамках теории слабой суперкристаллизации из-за

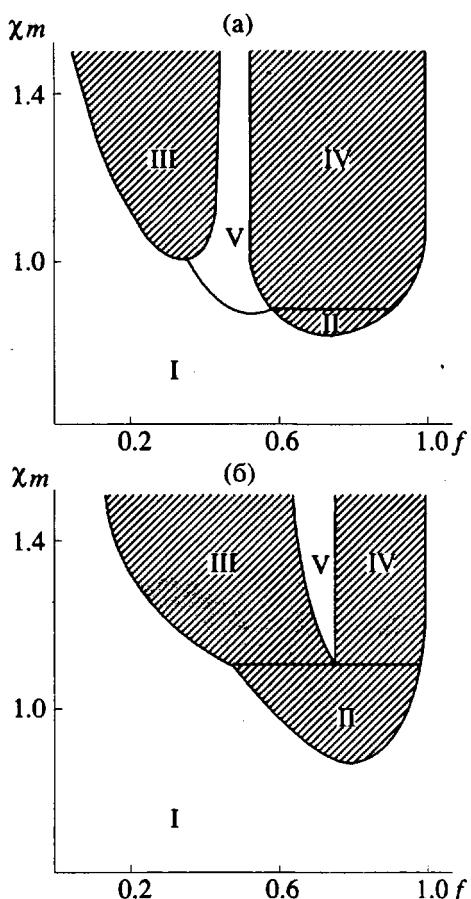


Рис. 3. Фазовая диаграмма смеси слабозаряженного полиэлектролита и незаряженного полимера (по данным работы [66]) в переменных (объемная доля слабозаряженного полиэлектролита f – приведенный параметр Флори–Хаггинаса χ_m) при $\kappa = 1$ (а) и $\kappa = 6$ (б) (определение параметров κ , χ , m см. в тексте). Заштрихованные области соответствуют областям существования двух фаз. Цифрами обозначены следующие области: I – Ж, II – (Ж_1 – Ж_2), III – (Ж_1 –ЛАМ), IV – (Ж_2 –ЛАМ) и V – ЛАМ.

того, что с повышением χ характерное для этой теории условие слабой сегрегации перестает выполняться. Отказ от этого условия в работе Нырковой, Доя и Хохлова [67] позволил авторам посредством численного расчета построить полную фазовую диаграмму, на которой область V оказалась замкнутой (рис. 4).

Принципиальный вывод из результатов работ [66, 67] состоит в том, что сама возможность существования фаз, обладающих доменной структурой, может кардинально изменить всю картину фазового равновесия в растворах и расплавах слабозаряженных полиэлектролитов. Однако применение результатов этих работ к реальным системам требует дополнительного обобщения. Как показано в работах [60 - 67], суперкристаллическая фаза V может существовать лишь при не очень больших значениях параметра $\kappa = 4\pi e^2 a^2 / \epsilon kT v$ (e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, a – длина сегмента Куна, предполагаемая одинаковой для слабозаряженного и нейтрального полимеров, и v – исключенный объем звеньев; в работе [67] $v = a^3$), что для реальных систем достижимо лишь при наличии полярного растворителя.

Первый шаг на пути такого обобщения сделан в работе Хохлова и Нырковой [68], в которой, в частности, проанализированы условия устойчивости пространственно-однородного состояния трехкомпонентных систем растворитель–слабозаряженный полимер–нейтральный полимер и построены соответствующие спинодали как для макро-, так и для микрофазного расслоения.

Иономеры:

Совершенно по-иному проявляется микрофазное расслоение в иономерах, которые представляют собой ионсодержащие полимеры в среде низкой полярности. Если в поведении слабозаряженных полиэлектролитов определяющую роль играли энтропия полностью диссоциированных контрионов и энергия их дальнодействующего взаимодействия друг с другом и с заряженными звеньями полимера, то в слабополярных растворах или расплавах иономеров практически все контрионы не диссоциированы, а образуют дипольные пары с ионами полимерных цепей, сильное притяжение между которыми приводит к образованию так называемой мультиплетной структуры [69 - 72].

Как показано в работе Нырковой, Хохлова и Доя [73], многие экспериментальные факты, относящиеся к поведению иономеров, могут быть поняты, если рассматривать их как предельный случай полиблок-сополимеров $A_n B_{m_1} A_n B_{m_2} \dots B_{m_{N-1}} A_n$ (роль мономеров A играют упомянутые диполи) при $n \rightarrow 1$, $m_i \gg 1$, а мультиплеты – как соответствующий предельный случай сферических ми-

целл, сформированных несколькими короткими блоками A , принадлежащими различным цепям. Авторы показали, что в соответствии с результатами работы [14] число Q коротких блоков A , формирующих одну сферическую мицеллу, и размер R последней с понижением температуры растут до тех пор, пока эти блоки не окажутся полностью вытянутыми, а поверхность мицелл заполненной только точками соединения блоков $A-B$. В этой ситуации, названной авторами приближением сверхсильной сегрегации, величины

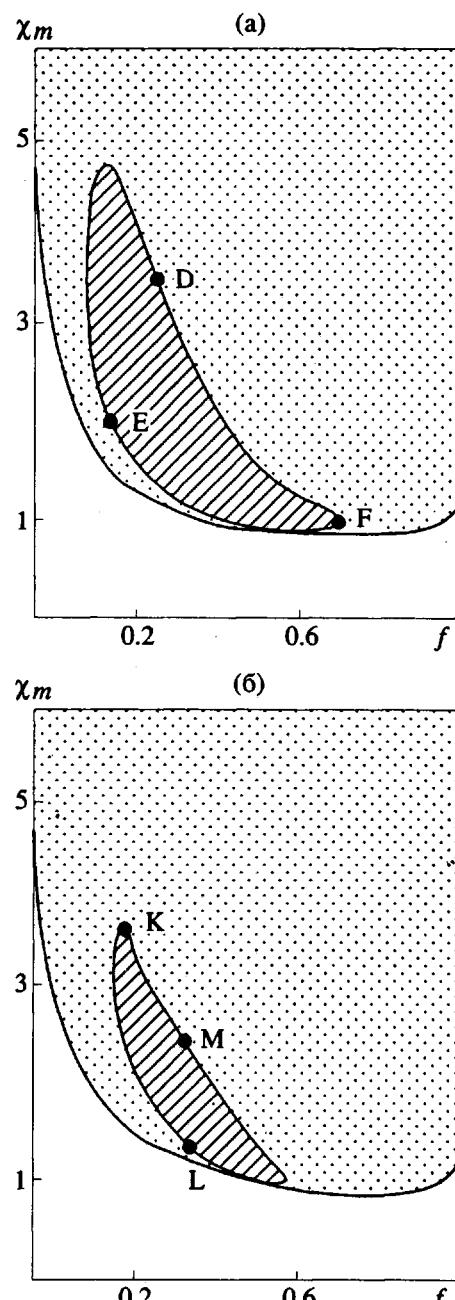


Рис. 4. Фазовая диаграмма смеси слабозаряженного полиэлектролита и незаряженного полимера (по данным работы [67]) при $\kappa = 3$ (а) и $\kappa = 4$ (б).

Q и R перестают зависеть от температуры. Предположив далее, что поведение иономеров как раз и соответствует указанному выше пределу приближения сверхсильной сегрегации, и, вычислив свободную энергию рассматриваемой системы в этом приближении, авторы работы [73] сумели вычислить размер мультиплетов и число входящих в них диполей, а также среднее расстояние между мультиплетами и другие характеристики системы. Это позволило количественно объяснить различие в размерах мультиплетов, образующихся в телехеликах (расплавах макромолекул вида AB_mA) и в случайных иономерах, и наличие дополнительного растяжения длинных блоков B , а также качественно объяснить наличие двух температур стеклования в иономерах.

Взаимопроникающие полимерные сетки

Важным преимуществом случаев, рассмотренных в предыдущих примерах, является возможность строгого микроскопического рассмотрения, позволяющего установить количественную связь между характеристиками химического строения рассмотренных систем и параметрами возникающей в них микродоменной морфологии. Это преимущество позволяет считать направление, связанное с попытками феноменологического описания микрофазного расслоения [74 - 78], малоперспективным для указанных случаев. Однако для ряда других систем феноменологический подход сохраняет свою большую ценность.

К таким системам относятся прежде всего сетки, полученные при сшивании смеси или расплава двух гомополимеров, а также взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС). (Анализ де Женна [79] микрофазного расслоения в расплаве цепей A_n и B_m , сшитом посредством некоторого числа $A-B$ сшивок в отсутствие $A-A$ и $B-B$ сшивок, и был, собственно, первым примером приложения феноменологического подхода к этой проблеме.) Стабилизирующими дальнодействующими фактором, препятствующим полному расслоению этих систем в области термодинамической несовместности их компонент, является наличие химических связей и(или) топологических ограничений, резко уменьшающих конформационный набор системы. Хотя микроскопическое рассмотрение таких сеток представляет большие трудности ввиду сложности описания их топологической структуры, оно позволило в обзоре [40] обобщить феноменологические результаты де Женна [79] для температуры спинодали и длины волны критических флуктуаций на случай сеток, полученных сшивкой асимметричного расплава цепей A_n и B_m .

Феноменологическое описание термодинамически равновесного микрофазного расслоения в ВПС дано в работе [80]. В качестве дальнодействующего стабилизирующего фактора в ней, как и в работе [79], рассматривается энтропийная

упругость сетки, которая для ВПС, в отличие от сшитых расплавов, определяется наличием топологических зацеплений. В работе [80] приводится простая оценка эффективного коэффициента упругости зацеплений.

Смеси гомополимеров

Новый своеобразный класс полимерных систем, способных к формированию доменной структуры, – смеси гомополимеров с различными температурами стеклования и нелокальной энтропией смешения – указан в недавней работе [81]. Качественно механизм микрофазного расслоения в таких системах можно описать следующим образом.

Представим себе смесь поли(A)-поли(B), фазовое расслоение в которой начинается при некоторой температуре T_c , лежащей в интервале $T_g^B < T_c < T_g^A$, где T_g^B и T_g^A – температуры стеклования чистых компонент (для определенности $T_g^B < T_g^A$). Пусть, далее, энтропия, связанная с возможностью свободного внутреннего вращения массивных звеньев A , зависит от количества малых звеньев B внутри некоторой сферы радиуса R , описанной вокруг каждого из этих звеньев. Тогда расслоение на две макроскопические фазы сопровождалось бы значительным энтропийным проигрышем вследствие “замораживания” внутреннего вращения звеньев фазы A , находящейся при T_c ниже своей температуры стеклования. В то же время образование суперкристаллической фазы с периодом суперрешетки $L_c \leq R$ сохранило бы возможность внутреннего вращения звеньев A , позволяя одновременно понизить энергию системы благодаря уменьшению в пространственно модулированной структуре числа энергетически невыгодных локальных контактов $A-B$.

В работе [81] предложено феноменологическое выражение для свободной энергии, позволяющее сформулировать описанный механизм в математических терминах, и с его помощью проанализированы возможные типы фазовых диаграмм и их зависимости от степеней полимеризации компонент и других характеристик рассматриваемых систем.

Резюмируя, можно сделать вывод, что микрофазное расслоение (суперкристаллизация) является типичным для многих полимерных систем способом разрешения противоречия между тенденцией к сегрегации компонент, возникающей при понижении температуры на микроскопических масштабах, и целым рядом дальнодействующих стабилизирующих факторов, приводящим к формированию термодинамически равновесной доменной структуры. Можно ожидать, что применение и последующее развитие современных методов теоретического описания этого явления

позволяют добиться значительного прогресса в его технологических приложениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1.
3. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
4. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. N.Y.: Cornell Univ. Press, 1953.
5. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
6. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
7. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
8. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика полимеров. М.: Наука, 1989.
9. Meier D.J. // J. Polym. Sci. C. 1968. № 26. P. 81.
10. Helfand E. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 4. P. 552.
11. Helfand E., Wasserman Z.R. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 6. P. 879.
12. Helfand E., Wasserman Z.R. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 961.
13. Helfand E., Wasserman Z. R. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 994.
14. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
15. Birshtein T.M., Zhulina E.B. // Polymer. 1990. V. 31. № 7. P. 1312.
16. Birshtein T.M., Zhulina E.B. // Polymer. 1990. V. 31. № 11. P. 2197.
17. Birshtein T.M., Zhulina E.B. // Polymer. 1990. V. 31. № 7. P. 1299.
18. De Gennes P.G. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. V. 68. P. 96.
19. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
20. Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
21. Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1950.
22. Olvera de la Cruz M., Sanchez I.C. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2501.
23. Mayes A.M., Olvera de la Cruz M. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 8. P. 7228.
24. Benoit H., Hadjioannou G. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 3. P. 1449.
25. Добрынин А.В., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 663.
26. Добрынин А.В., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 743.
27. Добрынин А.В., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 840.
28. Dobrynnin A.V., Erukhimovich I.Ya. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 2. P. 276.
29. Fredrickson G.H., Helfand E.J. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 3. P. 697.
30. Бразовский С.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1975. Т. 68. № 1. С. 175.
31. Mayes A.M., Olvera de la Cruz M. // Mat. Res. Soc. Proc. 1990. V. 175. P. 345.
32. Mayes M.A., Olvera de la Cruz M. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 6. P. 4670.
33. Добрынин А.В., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1100.
34. Dobrynnin A.V., Erukhimovich I.Ya. // J. Phys. France. II. 1991. V. 1. № 11. P. 1387.
35. Olvera de la Cruz M. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. № 1. P. 85.
36. Barrat J.L., Fredrickson G.H. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 2. P. 1281.
37. Erukhimovich I.Ya., Dobrynnin A.V. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 17. P. 4411.
38. Almdal K. et al. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. № 9. P. 1112.
39. Olvera de la Cruz M., Mayes A.M., Swift B.W. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 2. P. 944.
40. Ерухимович И.Я. Современное состояние и проблемы статистической теории доменной структуры в полимерных системах. Препринт НЦБИ Т07930. Пущино, 1985.
41. Hong K.M., Noolandi J. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 7. P. 1083.
42. Fredrickson G.H., Leibler L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1238.
43. Burger C., Ruland W., Semenov A.N. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 13. P. 3339.
44. Shakhnovich E.I., Gutin A.M. // J. Phys. France. 1989. V. 50. № 14. P. 1843.
45. Панюков С.В., Кучанов С.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 2. С. 476.
46. Fredrickson G.H., Millner S.T. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. № 7. P. 835.
47. Cahn J.W. // Trans. Metall. Soc. AIME. 1968. V. 242. P. 166.
48. Hilliard J.E. // Phase Transformations / Ed. by Anderson H.L. Metals Park: American Society for Metals, 1970.
49. Устиновщик Ю.И. Выделение второй фазы в твердых растворах. М.: Наука, 1988.
50. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 9. P. 4756.
51. Pincus P. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 4. P. 1996.
52. Binder K. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 12. P. 6387.
53. Митлин В.И., Маневич Л.И., Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 2. С. 495.
54. Митлин В.И., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 9.
55. Гивенталь А.Б., Добрынин А.В. // Успехи мат. наук. 1988. Т. 43. № 3. С. 244.
56. Добрынин А.В., Ерухимович И.Я. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. С. 545.
57. Ерухимович И.Я., Добрынин А.В. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. С. 116.
58. Binder K., Young A.P. // Rev. Mod. Phys. 1986. V. 58. № 4. P. 801.

59. Гинзбург С.Л. Необратимые явления в спиновых стеклах. М.: Наука, 1989.
60. Борю В.Ю., Ерухимович И.Я. К статистической теории растворов слабозаряженных полиэлектролитов. Препринт ИТФ АН СССР Т11519. Черноголовка, 1985.
61. Борю В.Ю., Ерухимович И.Я. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1373.
62. Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. P. 3240.
63. Ныркова И.А., Хохлов А.Р., Крамаренко Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 918.
64. Joanny J.F., Leibler L. // J. Phys. France. 1990. V. 51. № 6. P. 545.
65. Schossele F., Ilmain F., Candau S.J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 186.
66. Добрынин А.В., Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 4. С. 1344.
67. Nyrkova I.A., Doi M., Khokhlov A.R. // Polymer. Prepr. 1993. V. 34. № 1.
68. Khokhlov A.R., Nyrkova I.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 3. P. 1493.
69. Eisenberg A. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 2. P. 147.
70. MacKnight W.J., Earnest T.R. // J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 1981. V. 16. P. 41.
71. Mauritz K.A. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1988. V. 28. № 1. P. 65.
72. Eisenberg A., Hird B., Moore R.B. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4098.
73. Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M. // Macromolecules. 1993. V. 26 (in press).
74. Ohta T., Kawasaki K. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2621.
75. Аэро Э.Л., Вилесов А.Д. // Композиционные и полимерные материалы. 1987. Вып. 32. С. 33.
76. Ohta T., Kawasaki K. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 10. P. 2972.
77. Kawasaki K., Kawakatsu T. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 17. P. 4006.
78. Aero E.L., Vakulenko S.A., Vilesov A.D. // J. Phys. France. 1990. V. 51. № 19. P. 2205.
79. De Gennes P.G. // J. de Physique. Lettres. 1979. V. 40. № 4. P. 69.
80. Grosberg A.Yu., Frish H. // Macromol. Chem. Theory and Simulations (in press).
81. Khokhlov A.R., Erukhimovich I.Ya. // Macromolecules. 1993. V. 26 (in press).

Microphase Separation in Polymer Systems: New Approachess and Objecs

I. Ya. Erukhimovich* and A. R. Khokhlov**

*Individual Private Enterprise "Saitsoft",
ul. Korheichuka, 32, kv. 3, Moscow, 127543 Russia

**Moscow State University, Moscow, 117234 Russia

Abstract – Modern physical concepts of microphase separation leading to thermodynamically equilibrium domain structure are reviewed. The relationship between the morphology and chemical structure of various polymer systems is discussed. Basic views on the influence of chemical structure and fluctuation effects on phase diagrams of polymer systems (e.g., melts and block copolymers of different architecture) are treated in detail. Fundamental differences are demonstrated between evolution of long-living, but unstable structures emerging during spinodal decomposition of low- and high-molecular-mass blends and establishment of thermodynamically equilibrium domain structure (which is examined in connection with the theory of random copolymers). New types of phase diagrams, which were recently predicted for solutions and blends of weakly charged polyelectrolytes, are described; the multiplet structure of ionomers is treated as a particular case of the domain structure; some data relevant to microphase separation of interpenetrating polymer networks and cross-linked homopolymer melts are discussed. A principally new class of polymer systems capable of microphase separation is suggested, which includes blends and melts of homopolymers with different glass transition temperatures of individual components and nonlocal entropy of mixing.