

УДК 541.6+536.46

## СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

*Липатов Ю. С., Шилов В. В.*

Рассмотрены закономерности разделения фаз многокомпонентных систем в области неустойчивых состояний с использованием формализма Кана — Хилларда. Кратко обсуждены развитые в последнее время общие теории спиноподального распада. Проанализированы особенности систем на основе высокомолекулярных компонентов с точки зрения разделения фаз с использованием соотношений Дебая — Ван-Аартсена. Подробно рассмотрена теория спиноподального распада, развитая де Женом и Пинкусом для смесей на основе двух гомополимеров. Приведены основные результаты, полученные при экспериментальных исследованиях фазового разделения типа жидкость — жидкость в системах полимер — растворитель и полимер — полимер. Обсуждены возможности применения концепции спиноподального распада к более широкому кругу сложных многокомпонентных систем, а также результаты, полученные в последнее время авторами данного обзора при изучении фазового разделения в такого рода системах. Рассмотрены попытки анализа явлений спиноподального распада в рамках развиваемой Пригожиным нелинейной термодинамики необратимых процессов.

Библиография — 87 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |      |
|--|------|
| I. Введение  | 4197 |
| II. Теоретические представления о фазовом разделении бинарных систем по спиноподальному механизму                        | 4198 |
| III. Применение теории спиноподального распада к системам на основе высокомолекулярных компонентов                       | 1203 |
| IV. Экспериментальные исследования спиноподального распада в системах на основе высокомолекулярных компонентов           | 1206 |
| V. Особенности фазового разделения в блочных системах  | 1210 |
| VI. Фазовые превращения в многокомпонентных полимерных системах, происходящие в результате протекания химических реакций | 1213 |
| VII. Рассмотрение спиноподального распада в рамках формализма нелинейной термодинамики необратимых процессов             | 1218 |

## I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в зависимости от характера взаимодействия компонентов бинарные системы могут быть одно- или двухфазными. Если подобная система однофазна, в ней существуют микрообласти с негомогенным распределением компонентов — флуктуации состава. За интервалы времени порядка продолжительности диффузионных прыжков происходит спонтанное образование или рассасывание таких флуктуаций. Характерная особенность, позволяющая отнести ту или иную систему к однофазной, — наличие равновесного распределения флуктуаций [1]. Такое распределение полностью контролируется внешними условиями и составом системы и не зависит от времени. Наряду с этим существуют двухфазные системы с высокой степенью дисперсности, внешне сходные с однофазными. Основное отличие подобных систем от однофазных — отсутствие равновесного распределения микрообластей негомогенности.

Важное различие между одно- и двухфазными системами заключается также в том, что в двухфазных системах микрообласти негомогенности представляют собой микрообъемы со свойствами чистых фаз. В принципе, величина таких микрообластей может возрастать с течением времени вплоть до полного расслоения системы. Переход от однофазной системы к двухфазной связывается с усилением интенсивности флуктуаций состава и с развитием на их основе микрообластей новых фаз. Это происходит, когда система находится в метастабильном (меж-

ду бинодалью и спинодалью) или нестабильном (внутри спинодали) районе фазовой диаграммы.

Классический подход к проблеме стабильности фаз развит Гиббсом [2]. В соответствии с Гиббсом, наиболее характерные точки на концентрационной зависимости свободной энергии  $G(c)$  — это точки перегиба, в которых меняется знак второй производной. При условии  $\partial^2 G/\partial c^2 > 0$  диффузионные потоки компонентов направлены в сторону уменьшения флуктуаций состава, тогда как при  $\partial^2 G/\partial c^2 < 0$  происходит обращение направлений потоков диффузии. В этом случае в системе усиливается интенсивность флуктуаций состава, она как однофазная становится нестабильной и должна самопроизвольно распадаться на области равновесного состава. Область нестабильных состояний ограничена на фазовой диаграмме кривой, называемой спинодалью. С «внешней» стороны к спинодали примыкает область метастабильных состояний, которая ограничена бинодалью. В этой области, как и в случае однофазной бинарной системы, диффузионные потоки компонентов направлены в сторону уменьшения флуктуаций состава. Тем не менее выделение новой фазы начинается именно в данной области диаграммы. При этом наличие энергетически невыгодного эффекта образования поверхности раздела фаз приводит к тому, что система оказывается нестабильной только по отношению к флуктуациям, размеры которых больше критической величины, а сами флуктуации по составу близки к новой фазе. Такие флуктуации называются критическими зародышами.

Возникновение в смеси А+В подобных критических зародышей, например на основе компонента А, приводит к образованию вокруг него обедненной компонентом А зоны. Диффузионные потоки стремятся к устранению возникшего дефицита и тем самым осуществляют подпитку образовавшегося зародыша. Это обуславливает непрерывный рост микрообъемов новой фазы. В таком случае разделение фаз осуществляется по механизму нуклеации и роста. Характерная черта «классических» теорий нуклеации заключается в том, что критический зародыш рассматривается как микроскопическая капля чистой новой фазы. На этом предположении основано рассмотрение кинетических аспектов возникновения, роста и коалесценции микрообластей выделяющейся фазы в объеме гомогенного раствора в области метастабильных состояний [3].

Общий подход к фазовому разделению в негомогенных системах развит в работах, выполненных Ван-дер-Ваальсом, Хартом, Каном и Хиллардом [4—11]. Особенно плодотворной оказалась теория спинодального распада в растворах, развитая Каном и Хиллардом [7—11] и экспериментально подтвержденная многочисленными данными по фазовому разделению в металлических сплавах и неорганических стеклах [12, 13]. В частности, Кан и Хиллард установили, что образующиеся при нуклеации в метастабильном состоянии критические ядра по своему составу могут существенно отличаться от частиц новой фазы [8]. В непосредственной близости от бинодали образуются критические ядра, для которых состав, радиус и межфазная энергия действительно оказываются близкими к характеристикам классических зародышей новой фазы. Однако с приближением к спинодали отклонения концентрации ядер от концентрации исходного раствора становятся все меньшими, радиус ядер становится очень большим, а работа их образования приближается к нулю.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФАЗОВОМ РАЗДЕЛЕНИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ПО СПИНОДАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

В соответствии с представлениями, развитыми Каном и Хиллардом [6—8], свободная энергия бинарной системы с незначительными по величине флуктуациями состава в линейном приближении может быть записана в виде:

$$F = \int_v [f(c) + k(\nabla^2 c)] dv \quad (1)$$

где  $f(c)$  — плотность свободной энергии гомогенной системы с концентрацией компонента А, равной  $c$ ;  $k(\nabla c)^2$  — «градиентная энергия», которая представляет собой первый член в разложении свободной энергии, описывающей ее возрастание за счет появления градиента концентрации (состава). С учетом разложения  $f(c)$  относительно средней концентрации  $c_0$  разность свободных энергий негетогенной системы и исходного гомогенного раствора составляет:

$$\Delta F = \int_v \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{c_0} (c - c_0)^2 + k(\nabla c)^2 \right] dv \quad (2)$$

Учитывая, что величина  $k(\nabla c)^2$  всегда положительна, условие неустойчивости системы по отношению к малым флуктуациям состава можно записать в виде:

$$\partial^2 f / \partial c^2 < 0 \quad (3)$$

Для флуктуации состава, соответствующей периодическому изменению плотности вдоль координаты  $x$ , имеем:

$$c - c_0 = A \cos(qx) \quad (4)$$

где  $A$  — постоянный множитель,  $q$  — волновой вектор. Сумму таких флуктуаций с различными периодами, представляющую сумму фурье-компонент в разложении концентрации, можно рассматривать как локальную разность концентраций. Вклад компонента с длиной волны  $2\pi/q$  в соотношении для изменения свободной энергии за счет флуктуации состава равен

$$\frac{1}{4} V A^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) + 2kq^2 \right] \quad (5)$$

где  $V$  — объем системы.

При выполнении условия (3) вклад выражения типа (5) в  $\Delta F$  становится отрицательным, если длина волны фурье-компоненты достигает критической величины  $\lambda_c$ , определяемой выражением:

$$q_c = \left( - \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \cdot \frac{1}{2k} \right) \quad (6)$$

На первоначальных стадиях спинодального распада, когда справедливо линейное приближение теории Кана — Хилларда (соотношение (1)), разность локальных химических потенциалов компонентов можно представить в виде [9]:

$$\mu_A - \mu_B = \left( \frac{\partial F}{\partial C_A} \right) = \left( \frac{\partial f}{\partial c_A} \right) - 2k \nabla^2 c_A \quad (7)$$

В этом случае диффузионные потоки компонентов выражаются соотношением

$$J_A = -J_B = M \nabla (\mu_A - \mu_B) \quad (8)$$

где  $M$  — феноменологический коэффициент, характеризующий диффузионную подвижность компонентов. С использованием приведенных соотношений уравнение диффузии приводится к виду:

$$\partial c / \partial t = M (\partial^2 f / \partial c^2) \nabla^2 c - 2Mk \nabla^4 c \quad (9)$$

Множитель при  $\nabla^2 c$  представляет собой коэффициент диффузии.

Таким образом, соотношение (9) в отличие от второго закона Фика содержит член, пропорциональный  $\nabla^4 c$ . На спинодали коэффициент диффузии меняет знак, что приводит к характерному для спинодального распада усилению флуктуаций состава. При этом фазовое разделение инициируется селективным ростом синусоидальных флуктуаций состава и осуществляется на основе микрообластей с малыми по величине отклонениями от состава равновесного раствора. Решение диффузионного уравнения дает временную зависимость локальной разности концентраций  $c - c_0$ :

$$c - c_0 = \exp[R(q)t] \cdot \cos(qx) \quad (10)$$

где  $R(q)$  в показателе экспоненты представляет собой так называемый фактор усиления:

$$R(q) = -Mq^2(1+2q^2). \quad (11)$$

Из соотношения (5) видно, что при  $q > q_c$  фактор  $R(q) < 0$ , и, следовательно, разность концентраций со временем уменьшается. Это соответствует затуханию флюктуаций состава. Наоборот, при  $q < q_c$  величина  $R(q)$  становится положительной, и разность концентраций со временем возрастает. Фактор усиления имеет максимум при

$$q_m = \frac{1}{2} \left[ - \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) / k \right]^{1/2} \quad (12)$$

При максимальном значении  $R(q)$  достигается резкий максимум величины  $c - c_0$ , даваемой соотношением (10). Поэтому в общем решении диффузионного уравнения можно пренебречь всеми компонентами фурье-разложения разности  $c - c_0$  за исключением той, которая соответствует  $q_m$ .

Таким образом, на начальных стадиях спинодального распада наблюдается экспоненциальное возрастание интенсивности флюктуаций состава, длина волны которых определяется соотношением (12). Между оптимальной и критической длинами волн спинодального распада существует соотношение [9]:

$$\lambda_m = \sqrt{2} \lambda_c \quad (13)$$

Для более поздних стадий спинодального распада, т. е. с увеличением  $c - c_0$ , выражение (1) оказывается грубым приближением, так как из него следует непрерывное возрастание величины  $c - c_0$  со временем. На самом же деле разность концентраций не может превысить предельного значения, соответствующего выделению микрообластей чистых компонентов.

В работе [14] показано, что для поздних стадий спинодального распада диффузионное уравнение приобретает вид:

$$\partial c / \partial t = D_1 \nabla^2 c - D_2 \nabla^4 c + D_1' (\nabla c)^2 + D_n \quad (14)$$

где

$$D_1 = \frac{M}{N_v} \left[ - \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right]; \quad D_2 = 2Mk/N_v; \quad D_1' = \partial D_1 / \partial c$$

( $N_v$  — число атомов в единице объема);  $D_n$  — нелинейное выражение более высоких порядков.

В тех случаях, когда объем системы зависит от ее состава, последовательность бесконечно малых флюктуаций состава в твердом теле должна приводить к появлению упругих деформаций [11]. Как показал, что в результате этого появляется дополнительный вклад в свободную энергию системы, описываемый выражением [10, 11]:

$$\eta^2 E (c - c_0)^2 / (1 - \nu) \quad (15)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $\eta$  — линейное расширение, соответствующее единичному изменению состава. С учетом этого соотношения вклад в  $\Delta F$  фурье-компоненты с длиной волны  $2\pi/q_m$  может быть представлен выражением:

$$\frac{1}{2} V A^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) + \frac{2\eta^2 E}{1 - \nu} + 2kq^2 \right] \quad (16)$$

Следовательно, для системы с упругими деформациями, представляющими результат локального изменения состава, предел устойчивости определяется условием:

$$\partial^2 f / \partial c^2 + Y = 0. \quad (17)$$

где  $Y = 2\eta^2 E / (1 - \nu)$ .

Таким образом, упругие напряжения стабилизируют систему. Соотношение (17) дает положение так называемой когерентной спинодали в отличие от «химической», определяемой только химической природой компонентов и выражаемой условием  $\partial^2 f / \partial c^2 = 0$ .

Теория Кана в настоящее время продолжает оставаться основной при изучении кинетики разделения фаз по спиноподальному механизму в стареющих сплавах металлов [12], в неорганических стеклах [13] и т. д. Соответствующие эксперименты основаны на применении методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Применение теории Кана — Хилларда для интерпретации экспериментальных данных по рассеянию излучения дает возможность получить такие характеристики как оптимальная и критическая длины волн спиноподального распада, вторая производная свободной энергии по составу, величины  $\eta^2 E / (1 - \nu)$  (если в системе возникают упругие напряжения)  $k$  в соотношении (1). Проводимые с этой целью расчеты основаны на анализе временной зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в области дифракционного максимума. Как было показано в [15], такая зависимость определяется из соотношения:

$$I(q, t) = I(q, 0) \exp [2R(q)t] \quad (18)$$

где

$$R(q) = -(D/f'') (f'' + 2\eta^2 E / (1 - \nu) + 2kq^2) q^2 \quad (19)$$

( $D$  — коэффициент взаимодиффузии компонентов). Из теории следует, что в качестве основных признаков спиноподального распада можно выделить следующие: 1) линейная зависимость логарифма интенсивности рассеянного излучения от времени; 2) линейная зависимость  $R(q)/q^2$  от  $q^2$ ; 3) наличие интерференционного максимума на угловой зависимости интенсивности рассеянного излучения. Проявление указанных эффектов дает возможность сделать качественный вывод о наличии или отсутствии спиноподального распада, а анализ соответствующих зависимостей позволяет определить наиболее важные характеристики.

Из соотношения (18) следует, что тангенс угла наклона прямой в координатах  $\ln [I(q, t)] = \varphi(t)$  дает величину  $R(q)$ . Если она положительна, в системе происходит усиление флуктуаций состава, т. е. разделение по спиноподальному механизму. Из наклона графика зависимости  $R(q)/q^2$  от  $q^2$  можно определить величину  $(-2kD/f'')$ , а из величины отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат, — оценить  $\{-D[1 + 2\eta^2 E / (1 - \nu) f'']\}$ . Таким образом, для начальных стадий спиноподального распада можно получить все величины, характеризующие фазовое разделение.

При установлении наиболее характерных особенностей спиноподального распада большую роль сыграли работы по математическому моделированию разделения фаз в области неустойчивых состояний фазовой диаграммы. Несмотря на сравнительно небольшое количество подобных исследований, их результаты оказались весьма показательными, поскольку дают возможность проследить во времени процесс возникновения, обогащения, а в отдельных случаях и коалесценции микрообластей гетерогенной структуры [16, 17]. В частности, было показано [17], что при определенном составе системы имеется температура, соответствующая максимальной скорости образования взаимосвязанных микрообластей фазового разделения. В этом случае формирование модулированных структур при спиноподальном распаде соответствует сравнительно короткому периоду развития взаимодействующих ядер. В течение более поздних стадий распада важную роль начинает играть гидродинамически инициированная коалесценция. Существенной особенностью результатов, полученных при численном решении диффузионного уравнения типа (14), следует считать возможность моделирования процесса разделения фаз как в метастабильной, так и в нестабильной областях фазовой диаграммы, а также возможность получения сведений о коалесценции микрообластей на более поздних стадиях распада [17].

В последнее время появился ряд теоретических исследований, ставящих своей целью более общее описание явления спиноподального распада, чем это достижимо на основе теории Кана — Хилларда. Необходимость более общего подхода к анализу явлений спиноподального распада связана прежде всего с тем, что основное уравнение в данной теории

(соотношение типа (1)) неприменимо в общем случае, поскольку оно из соображений симметрии не учитывает вклады, пропорциональные  $\nabla c$ . В качестве одной из альтернативных формулировок теории для описания разделения фаз в области неустойчивых состояний фазовой диаграммы была предложена теория [18], основанная на наборе феноменологических коэффициентов, определяемых из условий корреляции с экспериментальными данными.

Другой подход, развитый в последнее время, основан на обобщении теории возмущений для жидкого состояния на случай неоднородных жидкостей [19]. Численное решение соответствующего диффузионного уравнения уже для одномерного случая показывает заметные отклонения от теории Кана — Хилларда вне линейного режима.

Один из наиболее строгих вариантов современной теории фазового разделения, включающий описание процессов нуклеации и спинодального распада, развит в работах [20, 21]. Он основан на рассмотрении этих процессов как релаксационных явлений, подчиняющихся марковскому уравнению. Для термодинамической системы с таким релаксационным процессом (например, для жидкости в определенном состоянии) скорость изменения локальной плотности  $\rho(r, t)$  определяется следующим уравнением эволюции:

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = -K \left[ 1 - \exp(\lambda^2 \nabla^2 / r) \frac{\partial \Omega}{\partial \rho(r)} \right]_{\rho(r, t)} \quad (20)$$

где  $K$  — константа, связанная с температурой и с характеристическим временем переходов;  $\Omega$  — большой термодинамический потенциал;  $\lambda$  — расстояние, проходимое молекулой жидкости за характеристическое время.

Соотношение (20) описывает скорость наиболее вероятной эволюции флуктуации плотности. В приближении малой вариации  $\rho(r, t)$  по сравнению с  $\lambda$  справедливо уравнение, впервые полученное Каном [10]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = K' \nabla^2 \frac{\delta \Omega}{\delta \rho(r)} \Big|_{\rho(r, t)} \quad (20')$$

Анализ соотношений (20) и (20') показывает, что  $\Omega[\rho(r)]$  может быть идентифицирована с функцией Ляпунова. При этом особый интерес представляет изучение числа и свойств соответствующих стационарных решений. Направление наиболее вероятной эволюции системы определяется условием:

$$\frac{d}{dt} \Omega[\rho(r, t)] \leq 0$$

В частности, если мы имеем два стационарных состояния  $\rho_1(r)$  и  $\rho_2(r)$ , то на пути от первого ко второму для флуктуации  $\Delta \rho(r)$  справедливо условие:

$$\Omega[\rho_1(r) + \Delta \rho(r)] > \Omega[\rho_2(r)]$$

При этом стационарные состояния определяются условием:

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta \Omega}{\delta \rho(r)} - \mu = 0 \quad (21)$$

Однородные состояния соответствуют тривиальному решению  $\rho(r) = \rho$  уравнения (21). В точке, где тривиальное решение становится неустойчивым, происходит ветвление, или бифуркация.

Соотношение (21) дает условие неустойчивости для каждого однородного решения в спинодальном районе, т. е. от каждой точки внутри спинодали ответвляется бесконечное семейство неоднородных стационарных состояний. Неустойчивости однородных решений определяются либо в терминах механической аналогии (большой отклик на внешнее воздействие), либо в терминах термодинамической аналогии (отсутствие однозначно определенного минимума  $\Omega[\rho(r)]$ ). Было установлено, что периодические стационарные состояния ветвятся с определенной ве-

личиной первоначальной длины волны,  $\lambda_c$ . Ряд спонтанных флуктуаций может вывести систему из ставшего неустойчивым однородного состояния через указанные периодические состояния в метастабильное. В дальнейшем посредством нуклеации возможен переход из метастабильного состояния в равновесное однородное состояние. Свойство  $\Omega[\rho(r)]$  как функции Ляпунова (20) определяет направление в последовательности стационарных состояний, проходимых вдоль наиболее вероятного пути после перевода в спиноподальную область фазовой диаграммы.

Таким образом, явление спиноподального распада ассоциируется с большим числом путей, какими совершается релаксация системы к равновесию. Во всех случаях после закалки система развивает периодическую неоднородность, волновой вектор которой соответствует первоначальному состоянию; с течением времени эта неоднородность возрастает по амплитуде и по длине волны до тех пор, пока не начнется нуклеация после достижения метастабильного состояния. В работе [21] показано, что в этом состоянии флуктуации в различных областях пространства не являются зависимыми друг от друга. Такие флуктуации приводят к развитию нуклеационного процесса, не описываемому в рамках локального приближения Кана — Хилларда.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ СПИНОПОДАЛЬНОГО РАСПАДА К СИСТЕМАМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Большинство исследований фазового разделения в системах на основе высокомолекулярных компонентов базируется на известной работе Дебая [22], посвященной изучению критической опалесценции. Соотношения, полученные Дебаем для негомогенных систем, в сущности, аналогичны рассмотренным выше результатам работ Кана и Хилларда. Дебай использовал следующее выражение для свободной энергии бинарной системы:

$$F = k_B T \int dv \left[ \left\{ \frac{\varphi_A^0}{\omega_A} \ln \varphi_A^0 + \frac{(1 - \varphi_A^0)}{\omega_B} \ln (1 - \varphi_A^0) + \frac{\Omega}{2k_B T} \varphi_A^0 (1 - \varphi_A^0) \right\} + \left( \frac{1}{\omega_A \varphi_A^0} + \frac{1}{\omega_B \varphi_B^0} - \frac{\Omega}{k_B T} \right) \frac{\eta^2}{2} + \frac{H}{2k_B T} (\nabla \eta)^2 \right] \quad (22)$$

где  $\varphi_A^0$  — объемная доля компонента А;  $\omega_A$  — объем, занимаемый молекулой А;  $\varphi_A$  — локальное значение  $\varphi$ ;  $\eta = \varphi_A - \varphi_A^0$ ;

$$\Omega = W_{AA} |\omega_A^2 + W_{BB} |\omega_B^2 - 2W_{AB} |\omega_A \omega_B$$

$$H = \frac{1}{6} \left[ \frac{W_{AA}}{\omega_A^2} l_{AA}^2 + \frac{W_{BB}}{\omega_B^2} l_{BB}^2 - 2 \frac{W_{AB}}{\omega_A \omega_B} l_{AB}^2 \right]$$

Величины  $\Omega$  и  $H$  представляют собой параметры взаимодействия.

$$W_{AA} = \int \epsilon_{AA} dv, \quad W_{AA} l_{AA}^2 = \int r^2 \epsilon_{AA} dv,$$

$$l_{AA}^2 = \int r^2 \epsilon_{AA} dv / \int \epsilon_{AA} dv$$

( $-\epsilon_{AA}$ ) — энергия взаимодействия молекул А—А,  $l_{AA}$  — характеристическое расстояние взаимодействия этих молекул.

На основе приведенных выше соотношений вклад в свободную энергию системы, связанный с негомогенным распределением компонентов, можно представить в виде:

$$\Delta F = \int dv \left[ \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 F_m / V}{\partial^2 \varphi_A^2} \right\}_{\varphi_A^0} \eta^2 + \frac{1}{2} H (\nabla \eta)^2 \right] \quad (23)$$

где  $F_m$  — свободная энергия смешения для гомогенного раствора. Как ви-

дим, соотношения (2) и (23) для свободной энергии смешения практически идентичны.

Ван-Аартсен применил соотношения Дебая к системам на основе высокомолекулярных компонентов [23]. Он исходил из того, что в случае гомогенного раствора для  $\Delta F_m$  справедливо выражение Флори—Хаггинса [24]:

$$\frac{\Delta F_m}{V} = RT \left[ \frac{\varphi_A}{\bar{V}_A} \ln \varphi_A + \frac{1 - \varphi_A}{\bar{V}_B} \ln (1 - \varphi_A) + \frac{\chi}{\bar{V}_A} \varphi_A (1 - \varphi_A) \right] \quad (24)$$

где  $\bar{V}_A$  и  $\bar{V}_B$  — мольные объемы растворителя и полимера соответственно.

Для второй производной свободной энергии по составу можно в таком случае записать:

$$\left\{ \frac{\partial^2 (\Delta F_m/V)}{\partial \varphi_A^2} \right\}_{\varphi_A^0} = \left[ \frac{1}{\bar{V}_A^0} + \frac{1}{\bar{V}_B (1 - \varphi_A^0)} - \frac{2\chi}{\bar{V}_A} \right] \quad (25)$$

Если для параметра Флори—Хаггинса  $\chi$  справедливо соотношение:

$$\chi = A + (B\bar{V}_A/RT) \quad (26)$$

то (25) можно преобразовать к виду:

$$\left\{ \frac{\partial^2 (\Delta F_m/V)}{\partial \varphi_A^2} \right\}_{\varphi_A^0} = \frac{2RT}{\bar{V}_A} (\chi_{T_s} - \chi_T) = 2B \left( \frac{T - T_s}{T_s} \right) \quad (27)$$

(здесь  $\chi_{T_s}$  — параметр взаимодействия, соответствующий температуре спинодали). Из приведенных соотношений следует, что для оптимальной длины волны спиноподального распада можно записать выражение:

$$\lambda_m = 2\pi l [3(1 - T/T_s)]^{-1/2} \quad (28)$$

Таким образом, наиболее «критичным» параметром для определения размерных характеристик микрообластей фазового разделения в данном случае является характеристическое расстояние взаимодействия молекул. Дебай принял, что для низкомолекулярных компонентов

$$l = 0,5 \div 2 \text{ нм} \quad (29)$$

а для систем полимер — растворитель

$$l = R/\sqrt{6} \quad (30)$$

где  $R^2$  — средний квадрат расстояния между концами полимерной цепи. Для полимер-полимерных систем Мак-Мастер предложил определять  $l$  из соотношения [25]:

$$l = R/\sqrt{3} \quad (31)$$

Наиболее полное рассмотрение явления спиноподального распада в системах на основе двух высокомолекулярных компонентов содержится в теоретических исследованиях де Жена [26] и Пинкуса [27]. В цитируемых работах для записи свободной энергии системы используется расширение соответствующего выражения Флори—Хаггинса на неоднородные системы [28]:

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{\varphi_A}{N_A} \ln \varphi_A + \frac{(1 - \varphi_A)}{N_B} \ln (1 - \varphi_A) + \frac{a^2}{36\varphi_A (1 - \varphi_A)} (\nabla \varphi_A)^2 \quad (32)$$

где  $a$  — размер мономерного звена;  $N_A$  и  $N_B$  — степень полимеризации компонентов А и В соответственно.

В теории де Жена производится учет того факта, что основным механизмом движения молекулярных цепей в полимер-полимерных системах — их рептация, или «переползание» в трубе, образованной лабильными узлами сетки зацепления [29—31].

Временные изменения локального состава системы  $\varphi_A$  связаны с потоком  $J_A$  компонента А уравнением непрерывности:



$$\partial \varphi_A / \partial t + \operatorname{div} J_A = 0 \quad (33)$$

Фурье-компонента потока для волнового вектора  $J_A$  определяется на основании соответствующей фурье-компоненты градиента химического потенциала данного компонента  $\nabla \mu(q)$  из соотношения:

$$J_A(q) = -[\Lambda(q)/k_B T](\nabla \mu(q)) \quad (34)$$

где  $\Lambda(q)$  — коэффициент Онсагера. Находя  $\nabla \mu$  и, оставляя в выражении для него только члены, линейные по  $\delta \varphi(r)$ , имеем:

$$\frac{\nabla \mu}{k_B T} = \nabla(\delta \varphi_A) \left( \frac{1}{N \varphi_A (1 - \varphi_A)} - 2\chi \right) - \frac{a^2}{36 \varphi_A (1 - \varphi_A)} \nabla^2(\delta \varphi_A) \quad (35)$$

Соотношения (33) — (35) были использованы для получения так называемой центральной релаксационной формулы:

$$\frac{1}{\tau_q} \equiv \frac{1}{\delta \varphi_q} \frac{\partial(\delta \varphi_q)}{\partial t} = q^2 \Lambda(q) \left( \frac{1}{N \varphi_A (1 - \varphi_A)} - 2\chi + \frac{a^2 q^2}{36 \varphi_A (1 - \varphi_A)} \right) \quad (36)$$

Релаксационный спектр, найденный на основе формулы (36), определяет первоначальную нестабильную моду в бинарной системе и скорость роста этой моды. В предположении единственного времени релаксации для моды волнового вектора  $q$  в расплаве двух полимеров коэффициент Онсагера, полученный де Женом, имеет вид:

$$\Lambda(q) \simeq \varphi_A (1 - \varphi_A) N_e D_1 (qa)^2 \quad (37)$$

где  $N_e$  — количество мономерных звеньев между зацеплениями цепей;  $D_1$  — коэффициент микроскопической диффузии. Из соотношения (37) следует, что коэффициент Онсагера пропорционален квадрату волнового вектора, т. е. резко возрастает с уменьшением длины волны.

При условии  $\chi \gg \chi_{T_1}$ , т. е. после мгновенного перевода системы в область, лежащую внутри спинодали фазовой диаграммы, из центральной релаксационной формулы имеем

$$-1/\tau_q = \chi \Lambda(q) q^2 (2 - q^2 l^2) \quad (38)$$

где  $l = 1/3 a \chi^{-1/2}$  — толщина межфазного переходного слоя, определяемая на основе теории Хелфанда для полимер-полимерных смесей [32, 33].

Соотношение (38) показывает, что при  $ql < \sqrt{2}$  происходит усиление флуктуаций состава, т. е. система переходит в режим спинодального распада. Наибольшее усиление характерно для оптимальной длины волны, соответствующей следующей величине волнового вектора:

$$q_m = 2 \sqrt{3} a^{-1} \chi^{1/2} \quad (39)$$

Из (39) очевидно, что оптимальная длина волны спинодального распада немного меньше среднеквадратичного радиуса молекулярного клубка. В принципе, этот вывод не согласуется с теоретическими предсказаниями, полученными из теории Дебая — Ван-Аартсена.

С учетом соотношения (39) скорость релаксации в равновесное двухфазное состояние для оптимальной длины волны определяется соотношением:

$$-1/\tau_q = D_1 N_e \chi a^2 l^{-2} \equiv (N_e / \tau_1) \chi^3 \quad (40)$$

где  $\tau_1$  — время микроскопической диффузии сегмента цепи.

Пинкус [27], основываясь на центральной релаксационной формуле де Жена, исправил выводы последнего, относящиеся к величине оптимальной длины волны спинодального распада. В частности, Пинкус учел то обстоятельство, что для волнового вектора невзаимодействующих цепей в расплаве имеется не одна, а, по крайней мере, две независимые моды релаксации [34]. В результате для коэффициента Онсагера при  $qR_0 \gg 1$  имеем:

$$\Lambda(q) = 2T \mu_1 (ql)^{-2} [1 - \exp(-q^2 R_0^2 / 6)] \varphi_A (1 - \varphi_A) \quad (41)$$

где  $\mu_1$  — подвижность мономерной единицы.

Таким образом, коэффициент Онсагера оказывается пропорциональным обратной величине квадрата волнового вектора. Комбинируя (36) и (41), получаем следующее выражение для скорости релаксации системы к равновесному состоянию:

$$\frac{1}{\tau_q} = \frac{1}{2} (T\mu_1/L^2) [1 - \exp(-q^2 R_0^2/6)] [N^{-1} + 2\chi\varphi_A(1 - \varphi_A) + (qa)^2/36] \quad (42)$$

где  $L$  — контурная длина макромолекулы. При  $\tau_q < 0$  наблюдается экспоненциальный рост интенсивности флуктуаций состава. Резкий переход от  $\chi < 0$  к  $\chi > \chi_{T_s}$  соответствует тому обстоятельству, что первоначальная неустойчивая мода  $q_m$  дается экстремумом (42), т. е.:

$$q_m^{-1} \simeq (R_0/6) [\ln(6\chi/\chi_{T_s})]^{-1}, \quad \chi > \chi_{T_s} \quad (43)$$

при быстром переводе системы из однофазного состояния далеко внутрь области, ограниченной спинодалью. В нестабильном районе фазовой диаграммы вблизи спинодали имеем:

$$q_m^{-1} \simeq (R_0/6 \sqrt{3}) (\chi/\chi_{T_s} - 1)^{-1/2}, \quad (\chi - \chi_{T_s})/\chi_{T_s} \ll 1 \quad (44)$$

Для оптимальной скорости роста флуктуаций в первом случае получаем:

$$1/\tau_{q_m} \simeq T_{rep}^{-1} (\chi/\chi_{T_s}), \quad \chi \gg \chi_{T_s} \quad (45)$$

Во втором случае соответственно имеем:

$$\frac{1}{\tau_{q_m}} \simeq T_{rep}^{-1} (\chi/\chi_{T_s} - 1), \quad (\chi - \chi_{T_s})/\chi_{T_s} \ll 1 \quad (46)$$

Здесь  $T_{rep}$  — время, необходимое для выхода молекулярной цепи из трубы зацеплений.

Отметим наиболее важные моменты в работе Пинкуса, представляющей дальнейшее развитие представлений де Жена.

1. Неустойчивая мода имеет длину волны, сравнимую с радиусом молекулярного клубка и, следовательно, ее длина волны изменяется пропорционально  $N^{1/2}$ .

2. Соответствующая данной моде скорость роста интенсивности флуктуаций состава пропорциональна константе рептационной диффузии в расплаве, изменяется как  $N^{-2}$  и имеет концентрационную зависимость, отражающую форму спинодали.

Таким образом, анализ явления спинодального распада в смесях гомополимеров, проведенный Пинкусом, показывает, что лишь для очень глубокого охлаждения однофазной смеси полимеров возможна реализация микрофазового разделения на шкале расстояний  $\sim N_e$ . Последний случай был рассмотрен де Женом [35] на примере шитых смесей полимеров. Подобная глубина закалки равнозначна выполнению условия  $\chi/\chi_{T_s} \gg N/N_e$ . Это представляется маловероятным в смесях гомополимеров в реальных условиях эксперимента.

Как видно из изложенного выше, из всей совокупности многокомпонентных полимерных систем в аспекте спинодального распада в области неустойчивых состояний фазовой диаграммы к настоящему времени проанализированы только системы полимер — растворитель и гомополимер — гомополимер; более сложные системы практически не рассматривались.

#### IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В первом исследовании фазового разделения полимерных систем в области неустойчивого состояния была изучена система поли-2,6-диметил-1,4-фениловый эфир (ПДМФЭ) — капролактан [36]. Путем измерения интенсивности рассеянного света было установлено, что охлаждение

переводит раствор в область неустойчивых состояний фазовой диаграммы и разделение фаз при этом происходит по механизму спинодального распада. Для той же системы были проведены микроскопические наблюдения процесса фазового разделения [37], показавшие, что во времени происходит увеличение размеров микрокапель фазы, обогащенной полимером.

Было также исследовано фазовое разделение в системе ПДМФЭ — толуол [38] при регистрации помутнения визуально, а в работе [39] та же система исследована методом электронной микроскопии. В тех случаях, когда гомогенные смеси ПДМФЭ — толуол охлаждались до температуры ниже  $T_s$ , наблюдали два характерных явления. При температуре закалки, незначительно отличающейся от температуры спинодали, за время прохождения метастабильного района фазовой диаграммы в системе успевает образоваться много ядер. Охлаждение до температуры несколько выше  $T_s$  дает картину, типичную для разделения фаз по механизму нуклеации и роста. В то же время, если система охлаждается до температуры несколько ниже  $T_s$ , электронно-микроскопическая картина показывает возникновение двух взаимосвязанных структур (структурных сеток) наряду с нуклеационными ядрами.

Таким образом, скорость прохождения системой метастабильного района фазовой диаграммы в большой степени определяет структуру жидкой смеси. Если же гомогенные растворы охладить до температур, значительно ниже  $T_s$ , система быстро проходит метастабильную область, и на микроскопических снимках наблюдаются в основном взаимосвязанные структуры, характерные для разделения фаз по спинодальному механизму.

В работе [40] исследовали фазовое разделение в системе полистирол — декалин [40] и из данных светорассеяния определили размеры областей фазового разделения по спинодальному механизму с использованием фундаментальных соотношений теории Кана. Явление спинодального распада оказалось также типичным для некоторых полимерных гелей. Так, на кривых интенсивности рассеяния света гидрогелям и агарозы, был обнаружен дифракционный максимум, что связано с образованием регулярно расположенных областей фазового разделения [41]. В дальнейшем было проведено [42] детальное исследование фазового разделения при переходе золь — гель в данной системе, происходящем при ее охлаждении.

В большинстве из рассмотренных работ, в соответствии с теорией Кана, оценивалось соблюдение трех упомянутых выше основных критериев реализации спинодального распада. Было показано, что реализация спинодального распада во многом зависит от скорости перевода системы в неустойчивое состояние, а для растворов — также и от концентрации, так как в сильно разбавленных системах вообще затруднено образование модулированных структур [9]. В ряде случаев для растворов с концентрацией, превышающей критическую, критерии спинодального распада соблюдаются только на начальных стадиях фазового разделения. На более поздних стадиях, по-видимому, происходит нуклеация.

Авторы работы [43] провели детальное исследование разделения фаз в способных к гелеобразованию растворах атактического и изотактического полистиролов, полифениленоксида и их смесей в различных растворителях. Было обнаружено, что образование геля не связано с кристаллизацией, но обусловлено переводом системы в область неустойчивого состояния фазовой диаграммы и образованием (в результате тонкой дисперсии) обогащенных полимером микрообластей, температура стеклования которых достаточна для фиксации концов различных полимерных цепей в одной застеклованной области. Малая величина микрообластей ( $\sim 1000$  Å) и быстрота их формирования рассматриваются как доказательство спинодального механизма фазового разделения по типу жидкость — жидкость. Плавление геля связывают с тем, что когда микрообласти расстекловываются, освобождаются связанные ими отрезки полимерных цепей. Мак-Мастер [25, 44] исследовал систему: сопо-

лимер стирола с акрилонитрилом — полиметилметакрилат. Эта система характеризуется диаграммой состояния с нижней критической температурой смешения. Параметр взаимодействия может быть представлен в виде суммы энтальпийного и энтропийного вкладов, т. е.

$$\chi = \chi_h + \chi_s \quad (47)$$

( $\chi_h$  и  $\chi_s$  — энтальпийная и энтропийная составляющие параметра взаимодействия), и соотношение (27) может быть записано следующим образом:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} = \frac{2R\chi_h}{V_1} \left( \frac{T - T_s}{T_s} \right) \quad (48)$$

а выражение для  $k$  в виде:

$$k = \left( \frac{RT\chi}{V_1} \right) l^2/6 \quad (49)$$

В таком случае оптимальная длина волны спинодального распада выражается соотношением:

$$\lambda_n = 2\pi l \left( \frac{3\chi_h}{\chi T} \cdot \frac{T_s - T}{T_s} \right)^{-1/2} \quad (50)$$

Таким образом, пренебрегая энтропийным вкладом в параметр взаимодействия, можно получить соотношение (28) [23]. Экспериментально наблюдалось развитие микрообластей фазового разделения во времени методом просвечивающей электронной микроскопии [43]. Существенно, что по мере увеличения времени термообработки происходило постепенное возрастание содержания одного из компонентов в развивающихся микрообластях. При этом диффузные межфазные слои постепенно становились более резкими и даже удалось наблюдать ранние стадии коалесценции микрообластей. Величина микрообластей на данных стадиях фазового разделения составляет  $\sim 50 \div 100$  нм. Для ранних стадий распада характерно наличие взаимосвязанности различных микрообластей. В случае состава, далекого от критического, после достижения равновесных составов фаз происходит очень медленный процесс коалесценции, управляемый механизмом остальдова созревания [45]. В соответствии с этим временная зависимость увеличения объема микрообластей дисперсной фазы выражается соотношением:

$$d^3 = d_0^3 + 64\tau(x_c V_m) D l / 9RT \quad (51)$$

где  $d_0$  — диаметр микрообластей после достижения ими состава равновесных фаз;  $x_c$  — мольная доля компонента, входящего в состав дисперсной фазы;  $V_m$  — мольный объем данного компонента;  $\tau$  — межфазное натяжение дисперсная фаза — матрица;  $D$  — коэффициент диффузии для матричной фазы. Используя соотношение (51), Мак-Мастер оценил коэффициент диффузии, который для 538 К оказался равным  $9 \cdot 10^{-16}$  м<sup>2</sup>/с.

Данные, полученные для фазового разделения смесей критического состава, показывают, что соотношение типа (1) применимо лишь для описания наиболее ранних стадий распада. В частности, в результате термообработки при 453 К уже в течение 4,4 мин можно наблюдать одновременное возрастание разности составов микрообластей и величины последних. Таким образом, для описания кинетики фазового разделения уже необходимо использование нелинейного варианта соотношений Кана — Хилларда типа (14).

Для оценки коэффициента диффузии в смесях критического состава Мак-Мастер [44] использовал соотношение:

$$R(\lambda_m) = \left( -\Omega \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \frac{2\pi^3}{\lambda_m^2} \quad (52)$$

вытекающее из теории Кана — Хилларда. В соответствии с этим было найдено, что коэффициенты диффузии при 453 и 483 К равны  $2,6 \cdot 10^{-16}$  и  $3,3 \cdot 10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с соответственно.

Таким образом, на основе теории Кана — Хилларда Мак-Мастеру удалось объяснить наиболее характерные особенности ранних стадий спинодального распада полимер-полимерной системы. При этом правильно был предсказан масштабный уровень разделения, оказавшийся большим, чем в системах на основе низкомолекулярных компонентов. В особенности важным следует признать экспериментальное определение коэффициентов диффузии на ранних стадиях распада системы критического состава и при оствальдовом созревании дисперсной фазы в системе, состав которой далек от критического. Практически новым моментом в интерпретации явлений фазового разделения в полимерных системах является объяснение повышенной скорости роста микрообластей фазового разделения за счет коалесценции, обусловленной вязким течением компонентов в «каналах», образованных взаимосвязанными структурами. Соответствующий анализ, основанный на использовании модифицированной формы соотношений для стабильности анизодиаметричных включений [46], дает хорошее согласие с экспериментом.

Авторы работы [47] изучили фазовое разделение в системе полистирол (ПС) — поливинилметиловый эфир (ПВМЭ) методами ЯМР, пропускания света и оптической микроскопии. Эта система также характеризуется наличием нижней критической температуры смешения. На основе морфологических наблюдений авторы отметили два типа фазового разделения в исследованных системах. Разделение фаз происходит либо с большой скоростью, давая характерную сетку взаимосвязанных микрообластей приблизительно одинакового размера, либо при медленном разделении фаз микрообласти с самого начала имеют форму сфер. В первом случае с ростом температуры микрофазовая структура становится более тонкой, причем на последней стадии разделения фаз микрообласти резко возрастают по величине, сохраняя взаимосвязанность, а затем либо разбиваются на малые сферы, либо сливаются в макросферы. Во втором случае размеры микрообластей невелики по сравнению с периодами взаимосвязанных структур.

Данные импульсного ЯМР подтвердили непрерывное изменение состава микрообластей со временем, что согласуется с предположением о спинодальном механизме фазового разделения. Другим доказательством спинодального механизма служит оценка величины  $R(q_m)$  в уравнениях Кана — Хилларда, в соответствии с которыми кинетика изменения состава микрообластей фазового разделения может быть описана соотношением:

$$c - c_0 = A(q_m) \exp [R(q_m)t] \cos q_m x \quad (53)$$

при

$$R(q_m) = \frac{1}{2} q_m^2 D \quad (54)$$

В настоящем случае величина  $c$  представляет концентрацию ПВМЭ в фазе, обогащенной полистиролом. На этом основании из соотношения (53) следует, что общее уменьшение  $Q$  (содержания ПВМЭ) в данной фазе в процессе разделения фаз описывается выражением:

$$Q = \left[ \int_{\pi/2q_m}^{3\pi/2q_m} (c - c_0) dx \right]^3 = \left[ \frac{2}{q_m} A(q_m) \right]^3 \exp(3R(q_m)t) \quad (55)$$

для  $\ln Q$  имеем следующую зависимость от времени:

$$\ln Q = 3 \ln \left[ \frac{2}{q_m} A(q_m) \right] + 3R(q_m)t \quad (56)$$

тангенс угла наклона которой равен  $3R(q_m)$ . Величина  $\ln Q$  оценивается из данных ЯМР. Положительное значение  $R(q)$  свидетельствует о том, что флуктуации концентрации усиливаются со временем, т. е. в системе, содержащей 50% ПВМЭ, при 403 К происходит спинодальный распад. Если из морфологических данных оценить величину  $q_m$ , то для

коэффициента диффузии имеем:

$$D = -2R(q_m)/q_m^2 = -2,8 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с} \quad (57)$$

при

$$R(q_m) = 3,82 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}; q_m = 5,24 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} \quad (58)$$

Отрицательная величина  $D$  указывает на активный транспорт в системе, находящейся в области неустойчивых состояний фазовой диаграммы.

Величина  $\chi$ , найденная на основе теории Дебая — Ван-Аартсена, равна  $-0,42$  при  $373 \text{ К}$ ;  $k = 37 \cdot 10^{-13} \text{ Дж} \cdot \text{м}^2$  (в  $1 \text{ м}^3 \text{ ПВМЭ}$ ); величина  $f'' = -4,1 \cdot 10^6$  (в  $1 \text{ м}^3 \text{ ПВМЭ}$ ). Температура спинодали для данного состава соответствует  $391 \text{ К}$ , а  $l \approx 58 \text{ нм}$ .

Таким образом, в работе [47] на основании строгих количественных данных доказан спинодальный механизм фазового разделения в системе ПС — ПВМЭ и определены основные характеристики процесса разделения фаз. Как и в рассмотренном выше исследовании фазового разделения в системе сополимер стирола с акрилонитрилом — полиметилметакрилат, периодичность модулированной структуры намного выше, чем в системах на основе низкомолекулярных компонентов. В частности, найденное в работе [47] значение  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$  очень близко к радиусу невозмущенного гауссова клубка. Это находится в полном согласии с теорией де Жена — Пинкуса.

В ряде работ рассмотрено влияние тех или иных факторов, определяющих особенности спинодального распада. В частности, работа [48] посвящена изучению фазового разделения в тонких пленках системы ПС — ПВМЭ. Как показали авторы, условия спинодального распада при этом оказались зависимыми от химической природы подложки и от толщины пленки. В [49] изучено влияние стеклования и присутствия низкомолекулярного компонента на процессы разделения фаз в системе полифениленоксид — сополимер *n*-хлорстирола с *o*-хлорстиролом. При этом была использована весьма совершенная методика малоугловых исследований спектра рентгеновского излучения, включающая применение позиционно-чувствительного детектора.

## V. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В БЛОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Результаты большого количества теоретических [50—54] и экспериментальных [55—60] исследований свидетельствуют о том, что в высокомолекулярных соединениях, молекулярные цепи которых представляют чередование блоков различной природы, при определенных условиях наблюдается фазовое разделение. В результате этого выделяются микрообласти равновесного состава, размеры и форма которых зависят от «архитектуры» молекулярных цепей и от объемной доли каждого из блоков. Поскольку блочные полимеры в отношении фазового разделения целесообразно рассматривать как многокомпонентные полимерные системы, для них справедливы такие же условия фазового разделения (основанные на существовании бинодалей и спинодалей), что и для систем на основе химически не связанных цепей различной природы. Вместе с тем, как показывают результаты теоретических и экспериментальных исследований, для такого рода полимерных материалов следует ожидать появления отличий от традиционных многокомпонентных систем. Надо полагать, что подобные отличия способны оказывать существенное влияние на протекание процессов разделения фаз и на окончательную структуру многофазных систем.

Очевидно, в тех случаях, когда релаксация блоксополимера из пространственно однородного состояния происходит достаточно медленно, образование микрофазовой структуры может осуществляться по механизму спинодального распада. Впервые этот вопрос с достаточной строгостью был рассмотрен в работах [59, 60], в которых показано, что если для смесей гомополимеров условие неустойчивости рассматривается только в аспекте неустойчивости относительно разделения на бесконеч-

ные однородные фазы (с волновым числом  $q=0$ ), то для блоксополимера — в аспекте устойчивости относительно разделения на микрофазы с характерным периодом пространственной неоднородности, определяемым волновым числом  $q=q_0 \neq 0$ .

В области устойчивости пространственно-однородного состояния любая малая неоднородность экспоненциально затухает с характерным временем релаксации. С приближением к спинодали времена релаксации возрастают и на спинодали становятся бесконечно большими. В области неустойчивых состояний амплитуда тех неоднородностей, которым соответствуют отрицательные собственные значения матрицы  $G_q^{-1}$  (обратная матрица матрицы парных корреляционных функций в  $q$ -пространстве), будут экспоненциально возрастать, приводя к разрушению пространственно-однородного состояния. При этом происходит возрастание периодических неоднородностей с волновыми числами, лежащими в определенном интервале  $q_1 < q < q_2$ , а флуктуации с  $q < q_1$  и  $q > q_2$  по-прежнему рассасываются. С течением времени указанный интервал волновых чисел сужается вплоть до формирования гетерогенной структуры с характерным периодом  $d_0$ , и происходит экспоненциальный рост амплитуды неоднородности. Для «сильно перемешанных» гетерополимеров величина периода гетерогенной структуры порядка радиуса корреляции в системе разорванных звеньев. Увеличение средней длины химически однородных участков приводит к возрастанию равновесных значений периодичности.

В связи с особенностями равновесной микрофазовой структуры блоксополимеров заслуживает упоминания интересная аналогия, обнаруженная в поведении, с одной стороны, блоксополимеров, а с другой — многокомпонентных систем, распадающихся в области неустойчивых состояний фазовой диаграммы [61]. Дело в том, что для блоксополимеров типа стирол — бутадиен и стирол — бутадиен — стирол при понижении температуры наблюдался переход однофазного раствора блоков в состояние микрофазового разделения. При этом более низкой температуре соответствовала большая степень микрофазового разделения. Это проявлялось в постепенном увеличении интенсивности максимумов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с уменьшением температуры. Как было показано ранее, такие же явления характеризуют спинодальный распад бинарных систем [15]. Аналогия в изменениях кривых малоуглового рассеяния оказалась весьма близкой: наряду с характерным увеличением интенсивности максимумов наблюдалось понижение интенсивности на «хвостовой» части кривых рассеяния и наличие общей точки пересечения всех кривых — кроссовера. Учитывая это обстоятельство, по аналогии с соотношением (18), для блочных систем, находящихся в состоянии равновесия при различных температурах, авторы [61] предложили следующее выражение для интенсивности малоуглового рассеяния:

$$I(q, \chi) = I(q, 0) \exp(\alpha(q)\chi) \quad (59)$$

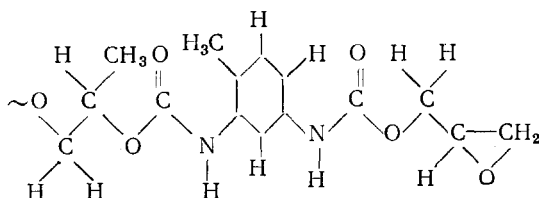
Здесь множитель  $\alpha(q)$  соответствует фактору усиления, используемому для описания процессов спинодального распада, а для термодинамического параметра взаимодействия предполагается температурная зависимость, выражаемая соотношением (26). Множитель  $\alpha(q)$  имеет максимум при  $q=q_m$  и равен нулю при  $q=q_c$ . Отношение  $q_c/q_m$  оказывается близким к 1,5 (в случае спинодального распада  $q_c/q_m = \sqrt{2}$ ).

Температурная зависимость логарифма интенсивности малоуглового рассеяния для ди- и триблоксополимеров исследованного типа линейна. Последнее делает отмеченную аналогию с изменениями интенсивности малоуглового рассеяния при спинодальном распаде совершенно однозначной.

Представляется естественным рассмотреть вопрос о том, является ли данная аналогия в поведении блоксополимеров, находящихся в равновесии при различных температурах, и смесей, находящихся в существ-

венно неравновесных состояниях в процессе спиноподального распада, случайной. Как известно, при спиноподальном распаде возрастание величины периода негетогенного распределения компонентов ограничивается конечной скоростью их диффузии. Последнее определяется множителем  $Dq^2$  в (11). Возможность уменьшения длины волны спиноподального распада лимитируется возрастанием свободной энергии системы (член  $2kq^2$  в (11)). Для блоксополимеров при различных температурах также справедливо выражение, аналогичное (11), обуславливающее стабильность периодической микрофазовой структуры такого рода систем. С учетом рассмотренной выше аналогии с явлением спиноподального распада, в случае блоксополимеров множитель, подобный  $Dq^2$ , должен отражать тот факт, что микрообласти на основе каких-либо блоков по размеру ограничены снизу величиной соответствующих молекулярных клубков. Поскольку форма последних может быть представлена диффузионным уравнением, вполне возможно, что указанный геометрический эффект связан со множителем, пропорциональным  $q^2$ . С другой стороны, множитель  $-f'' - 2kq^2$ , которым обусловлено увеличение размеров микрообластей фазового разделения, является обычным в термодинамике негетогенных жидких смесей [8] и в силу этого применим к описанию блоксополимеров.

Следует отметить, что рассмотренные выше явления, связанные с микрофазовым разделением в блоксополимерах, авторы работы [61] наблюдали на примере ди- и триблоксополимеров сравнительно большой молекулярной массы. Тем интереснее, что подобная температурная зависимость интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей наблюдалась нами для олигомеров, состоящих из одного гибкого, небольшого по величине блока (сополимер бутадиена с изопреном молекулярной массы 4500) и двух совсем небольших концевых жестких блоков [89]



каждый из которых имеет молекулярную массу  $\sim 300$ . При 433 К этот олигомер характеризуется настолько слабым уровнем малоуглового рассеяния, что его можно считать «прозрачным» в спектре рентгеновского излучения. С понижением температуры интенсивность малоуглового рассеяния возрастает и на кривой интенсивности постепенно проявляется хорошо выраженный максимум (брегговский период 8,3 нм). В интервале температур до 293 К его положение остается неизменным.

Таким образом, при изменении температуры от 433 до 293 К в данном олигомере происходит формирование микрофазной структуры. Как следует из полученных результатов, степень обогащения микрообластей фазового разделения тем или иным компонентом при этом возрастает. Это свидетельствует о том, что для блоксополимера, рассматриваемого как бинарная система, характерна диаграмма состояния с верхней критической температурой смешения. Анализ зависимости логарифма интенсивности рассеяния от обратной температуры показывает ее линейный характер. Таким образом, на основании особенностей кривой малоуглового рассеяния и справедливости соотношения (59), можно сделать вывод, что для данного олигомера температурная зависимость изменений микрофазовой структуры, как и в работе [61], имеет аналогию со структурными изменениями, наблюдаемыми при спиноподальном распаде.



## VI. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рассмотренные выше системы далеко не исчерпывают все варианты полимерных систем, потенциально подверженных фазовому разделению в области неустойчивых состояний фазовой диаграммы. Как известно, разделение фаз может происходить не только за счет изменения температуры, давления или состава. Весьма широк (в особенности для высокомолекулярных соединений) круг систем, в которых разделение фаз вызывается протеканием химических процессов: деструкции, полимеризации и деполимеризации и т. д. В данном случае системы могут быть простейшими (типа мономер — полимер) и очень сложными (например, взаимопроникающие полимерные сетки на основе нескольких сетчатых полимеров). В частности, широко известны случаи, когда частичная полимеризация мономера приводит к фазовому разделению системы на микрообласти, обогащенные полимером и мономером. То же самое возможно при частичной деполимеризации высокомолекулярного полимера.

Весьма характерны и важны в практическом отношении процессы фазового разделения, происходящие при формировании углеродных волокон в результате высокотемпературной обработки волокон из полиакрилонитрила или гидратцеллюлозы (карбонизации или графитирования) [62]. Как известно, при этом образуется характерная для углеродных волокон микропористая структура с размером пор порядка нескольких нанометров [63—66]. Объемная доля таких микропор может достигать 10%. Таким образом, в результате карбонизации (термообработка при  $\sim 1300$  К) или графитирования (термообработка при  $\sim 2300$ — $2800$  К) сравнительно гомогенный полимерный материал превращается в гетерогенную систему углерод — микропоры. Это можно объяснить тем обстоятельством, что при высокотемпературной обработке полимер превращается в результате протекания химических реакций в углеродный материал и газообразные продукты, растворенные в нем. На определенной стадии превращений происходит фазовое разделение с выделением жидкой и газообразной фазы, образующей микропоры. Очень малые размеры микропор и сравнительно узкое распределение их по размерам можно рассматривать как следствие того, что фазовое разделение происходит не посредством нуклеации и роста, а по механизму спинодального распада.

Процессы фазового разделения при формировании сетчатого полимера в системе олигомер — растворитель были изучены на примере полимеризации олигоэфиракрилатов. Исходная система представляла раствор  $\alpha,\omega$ -диметакрилат-бис-диэтиленгликольфталата в тетрагидрофуране либо в его смесях с толуолом или гексаном. Полимеризация проводилась по анионному механизму. Было показано, что полимеризация олигомера приводит к резкому повышению интенсивности малоугловой рентгеновской дифракции. Причина такого «помутнения» — микрофазовое разделение системы на уровне  $\sim 1 \div 100$  нм. Характеристики микрофазовой структуры, оцененные из структурных данных, оказались зависимыми от вида низкомолекулярного растворителя. Это проявляется в том, что кривые распределения микрогетерогенных областей по размерам характеризуются различной шириной.

Поскольку возникающая микрогетерогенность представляет собой результат фазового разделения в тройной системе олигомер — растворитель — сетчатый полимер, рассмотрим гипотетическую фазовую диаграмму такой системы (рисунок). Заштрихованная часть диаграммы представляет двухфазную область, незаштрихованная — однофазную. Последовательность состояний, реализующихся в системе в процессе полимеризации олигомера, показана прямой  $A-A^*$ . В начальном состоянии раствор олигомера в растворителе представляет собой однофазную систему. По мере расходования олигомера система в точке  $M$  пересекает бинадаль и попадает в область двухфазных состояний. При

этом она стремится разделиться на фазы, обогащенные полимером и растворителем. Учитывая традиционно незначительную протяженность области метастабильных состояний в системах на основе высокомолекулярных компонентов, можно ожидать, что процессы нуклеации играют незначительную роль, и система по истечении незначительного времени после перехода через бинаodal попадает в область неустойчивых состояний фазовой диаграммы, где ее разделение осуществляется по механизму спиnodального распада. Последнее подтверждается небольшим размером микрообластей фазового разделения и сравнительно узким распределением микрообластей по размерам.

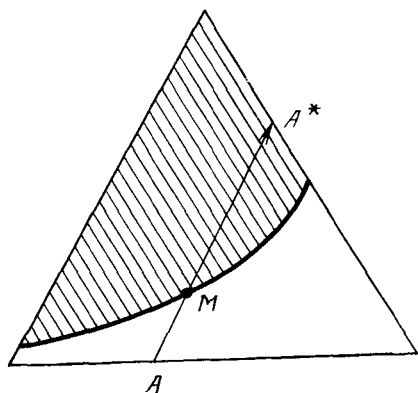


Диаграмма состояния полимеризующейся системы сетчатый полимер — олигомер — растворитель. Начальное состояние (A) — олигомер — растворитель, конечное (A\*) — сетчатый полимер — растворитель. В процессе полимеризации система проходит последовательность состояний, соответствующих прямой AA\*. Область двухфазных состояний заштрихована

Наряду с процессами фазового разделения в системе происходит формирование трехмерной сетки химических связей. Сшивание фиксирует определенную негетерогенность распределения компонентов и таким образом затрудняет дальнейшее протекание процесса фазового разделения, необходимого для достижения равновесного состояния. Последнее приводит к формированию в полимеризующейся системе неравновесной микрофазовой структуры, представляющей результат незавершенного фазового разделения. Для систем, содержащих различные растворители, фазовые диаграммы характеризуются различным положением кривых фазового равновесия. В соответствии с этим система начинает разделяться в различные периоды времени, т. е. при различных составах. Следовательно, сшивание приводит к фиксации различных моментов разделения фаз и различного уровня гетерогенности.

Сформированный в результате полимеризации гель представляет собой систему с чередованием микрообластей, обогащенных сетчатым полимером или растворителем. Отсутствие на кривых малоуглового рассеяния интерференционных максимумов свидетельствует о том, что в результате полимеризации фиксируются не начальные стадии спиnodального распада, характеризующиеся правильным чередованием микрообластей, а более поздние стадии, на которых эта периодичность уже исчезает. Последнее может быть следствием полидисперсности микрообластей, образующихся на поздних стадиях распада за счет коалесценции.

Подобная трактовка возникновения гетерогенности в сетчатых полимерах, формирующихся в присутствии растворителя, на наш взгляд, более конструктивна и имеет общий характер по сравнению с используемыми для этих целей представлениями о возникновении гетерогенности за счет микросинерезиса [67]. В связи с этим следует отметить то обстоятельство, что термодинамика химических реакций в сущности является нелинейной термодинамикой необратимых процессов. Поэтому возникновение гетерогенности в реагирующих системах является скорее правилом, чем исключением. В тех случаях, когда в подобных системах диффузионные потоки компонентов направлены по градиенту концентрации, диффузия сглаживает локальную неоднородность, вызываемую протеканием реакции. Однако, если в результате полимериза-

ции система оказывается в области внутри спинодали, диффузионные потоки меняют направление и не приводят к сглаживанию локальных неоднородностей. Таким образом, наблюдаемая в сшитых гелях гетерогенность находит объяснение как результат формирования диссипативных структур (см. ниже), зафиксированных в результате сшивания.

Кинетика фазового разделения при формировании сетчатых блоксополимеров изучена на примере системы, исходными компонентами которой являются олигоизопреنديгидразид молекулярной массы 3100 и диглицидиловый эфир 4,4-диоксифенилпропана (ДГЭБА) [68]. Отверждение системы производилось при температуре выше точки помутнения (при 383 К). В течение всего процесса отверждения непрерывно регистрировали рассеяние рентгеновских лучей в реакционной смеси. Вначале система была совершенно «прозрачной», однако по истечении определенного времени полимеризации наблюдалось постепенное помутнение. При этом на угловой зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей проявлялся интерференционный максимум, величина которого возрастала со временем.

Таким образом, смесь исходных олигомеров однофазна, а образование системы химических связей между ними приводит к микрофазовому разделению на уровне нескольких нанометров. Полученная на основании дифракционных данных временная зависимость логарифма интенсивности рассеяния на начальных стадиях полимеризации линейна. Это свидетельствует о том, что на начальных стадиях разделения фаз в рассматриваемом случае выполняются закономерности спинодального распада. Подобный эффект, до настоящего времени на системах типа блоксополимеров не наблюдавшийся, позволяет сделать вывод, что кинетика фазового разделения блочных систем не имеет принципиальных отличий (по крайней мере, на ранних стадиях) от фазового разделения обычных бинарных систем, происходящего в области неустойчивых состояний фазовой диаграммы по механизму спинодального распада.

Исследования указанного сетчатого полимера, проведенные в широкой области температур, показывают, что в интервале от 293 до 533 К сохраняется состояние микрофазового разделения. Однако при этом рассмотренные в предыдущем разделе особенности дифракционных картин, характерные для линейных блочных полимеров и олигомеров, не наблюдаются. Этот факт, вероятно, свидетельствует о существенных отклонениях микрофазовой структуры сетчатого полимера при различных температурах от равновесного состояния. Следует полагать, что данное отклонение в большой мере определяется наличием трехмерной сетки химических связей, обуславливающей ограничение подвижности блоков различной природы и приводящее к возникновению неравновесных структур. В результате этого состояние системы выходит за рамки описания с позиций равновесной термодинамики.

Микрофазовое разделение — типичный процесс, происходящий и при формировании взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) [69, 70]. Это было, в частности, убедительно показано для ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом. Из данных по малоугловому рассеянию, полученных для указанной системы, следует, что формирование ВПС приводит к существенному изменению профиля кривых малоуглового рассеяния. Следовательно, для таких ВПС характерно образование микрообластей, обогащенных в различной степени матричной и проникающей сетками. Между указанными областями имеются протяженные переходные зоны с плавным профилем изменения концентрации. Подобная картина микрофазовой структуры свидетельствует о формировании в ВПС «диффузных» микрофазовых областей, характерных для ранних стадий спинодального распада. Отсутствие на кривых малоуглового рассеяния рассматриваемых ВПС интерференционных максимумов, характерных для спинодального распада системы, указывает на то, что в системе произошла частичная коалесценция выделившихся микрообластей, в результате чего периодичность в их расположении существенным образом нарушилась.

Таким образом, сетчатые полиблочные полимеры и ВПС характеризуются наличием стабильных «диффузных» микрообластей фазового разделения, т. е. степень сегрегации компонентов в подобных микрообластях может быть весьма далекой от равновесных значений. Эта величина, определяется выражением [71, 72]

$$\alpha = \overline{\rho}^2 \mid \Delta \overline{\rho}_c^2 = \Delta \overline{\rho}^2 \mid \{ \varphi (1 - \varphi) (\rho_1 - \rho_2)^2 \}^2 \quad (60)$$

( $\overline{\rho}^2$  — средний квадрат флуктуации электронной плотности, рассчитанный из абсолютных значений интенсивности малоуглового рассеяния;  $\Delta \overline{\rho}_c^2$  — теоретическая оценка усредненного значения квадрата флуктуации электронной плотности, полученная в предположении микрофазового разделения на уровне чистых компонентов,  $\varphi$  — объемная доля одного из компонентов,  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — электронные плотности компонентов А и В соответственно). Подробный анализ данных по связи фазового разделения со степенью сегрегации в различных многокомпонентных системах, претерпевающих фазовое разделение, проведен в монографии [72]. Рассмотрим вопрос о том, в каком отношении к двухфазным системам находятся системы со сравнительно высокой, но все же далекой от единицы степенью сегрегации компонентов.

Многочисленные экспериментальные данные [72] показывают, что степень сегрегации компонентов системы при микрофазовом разделении зависит от многих факторов: наличия или отсутствия поперечных химических связей в системе, плотности сшивки, состава и пр. Очевидно, что при фазовом разделении, начинающемся после перевода системы из однофазного состояния в область неустойчивых состояний, стабильные узлы зацеплений препятствуют разделению фрагментов различной химической природы, вследствие чего система будет удерживаться в состоянии «вынужденного» смешения. Это должно приводить к дополнительному вкладу в свободную энергию системы.

Таким образом, в определенной степени ситуация оказывается сходной с явлением стабилизации металлических сплавов внутри области ограниченной химической спинодали. Для полимерных систем, однако, в настоящее время не представляется возможным получить точную оценку возникающего при этом вклада упругой энергии. Даже для значительно более простых систем типа низкомолекулярных стекол было показано [16], что спинодальный распад усложняется за счет возможности релаксации напряжений, приводящей к временной зависимости упругой энергии. Для ее учета значение упругой энергии в момент времени  $t$  может быть приведено к величине упругой энергии во время  $t + \Delta t$  в соответствии с уравнением:

$$E_{rel}(t + \Delta t) = E_{unrel}(t) \exp(-2\Delta t/S) \quad (61)$$

где  $S = v_s \Theta M^0 / \lambda^2 G_s$ ;  $v_s$  — сдвиговая вязкость;  $G_s$  — модуль сдвига;  $M^0$  — подвижность молекул;  $\Theta$  — тепловая энергия, приходящаяся на одну молекулу.

Совершенно очевидно, что вклад упругой энергии в сложных многокомпонентных системах минимален в начале процесса разделения фаз и должен возрастать с увеличением разности составов микрообластей. В результате, когда термодинамическая движущая сила фазового разделения уравнивается вкладом упругих напряжений, обусловленным зацеплениями фрагментов сетчатой структуры, система стабилизируется в состоянии частичного разделения компонентов.

Предел стабильности напряженного состояния полимерной системы в данном случае характеризуется положением кривой, расположенной ниже химической спинодали. Эта кривая отражает реальные условия перехода к двухфазному состоянию. Нами она названа нижней реальной спинодалью. Еще раз отметим существенное различие введенного Каном понятия когерентной спинодали и привлекаемого нами для описания предела устойчивости при переходе в двухфазное состояние полимерных систем понятия реальной спинодали, [73]. Когерентная спи-

нодаль, как известно [9, 10] — это кривая, вне которой невозможно начало каких-либо процессов распада однофазного раствора. Реальная спинодаль — кривая, отделяющая состояние с частичным разделением фаз от двухфазного состояния. Из соотношения (17) следует, что для систем с верхней критической температурой смешения (ВКТС) реальная спинодаль проходит ниже соответствующей химической спинодали. Следует полагать, что для некоторых систем, таких как полиблочные сетчатые полимеры или взаимопроникающие полимерные сетки, область неустойчивых состояний внутри нижней реальной спинодали лежит намного ниже химической спинодали и вообще может быть недоступной.

Рассмотренные выше результаты температурных исследований эпоксидиеновых сеток показывают, что такого рода системы могут находиться не только в состоянии вынужденного смешения, но и в состоянии вынужденного микрофазового разделения компонентов. Если для таких систем характерно наличие ВКТС, то завершение перехода в состояние однофазного раствора соответствует кривой, лежащей выше химической спинодали. Эту кривую можно называть верхней реальной спинодалью. Ее положение определяется величиной упругих напряжений, необходимых в отсутствие свободного перемещения блоков различной химической природы для перевода системы с микрофазовым разделением путем нагревания в однофазное состояние.

Таким образом, в зависимости от предистории многокомпонентные полимерные системы с пространственной сеткой химических связей могут обладать более или менее протяженной областью в окрестности химической спинодали, в которой реализуются состояния с частичным фазовым разделением компонентов. Очевидно, при переходе от однофазного состояния к двухфазному выше химической спинодали существуют однофазные системы с равновесным распределением флуктуаций состава. Ниже реальной спинодали располагаются двухфазные системы с определенной степенью дисперсности.

В системе, находящейся между химической и реальной спинодалями, также существуют микрообласти неомогенного распределения компонентов. Однако их уже нельзя рассматривать в качестве равновесных флуктуаций состава, поскольку термодинамические силы, стремящиеся к разделению фаз, сдвигают систему из состояния равновесия в сторону приближения к двухфазному состоянию. Несмотря на незавершенность процессов разделения фаз, область состояний между химической и реальной спинодалями относительно стабильна. Однако в концепции «однофазная — двухфазная система», в рамках которой мы находимся при рассмотрении бинарных систем, аналогов таким промежуточным состояниям не имеется.

Подобные системы целесообразно выделить из совокупности одно- и двухфазных систем. Выражение «флуктуация концентрации» явно не имеет никакого отношения к имеющимся в системе, расположенной в области фазовой диаграммы между химической и реальной спинодалями, состояниям микрообластям, поскольку оно применимо только к однофазным системам. Микрофазовыми областями их также нельзя называть, так как последние характерны только для двухфазных систем. Учитывая, что микрообласти неомогенности в системах, промежуточных между одно- и двухфазными, в принципе способны переходить в микрофазовые области, их можно рассматривать в качестве виртуальных микрофазовых областей и в соответствии с этим называть фейзонами [73]. Система, находящаяся в области состояний между химической и реальной спинодалями — система фейзонного типа.

Рассмотрим, чем такая система отличается от «классических систем», претерпевающих спинодальный распад в теории Кана — Хилларда. По условиям механизма разделения фаз, член  $Y$  в соотношении (17), определяющем границу неустойчивости (т. е. начала спинодального распада), может быть функцией времени, температуры, достигнутой в данный момент времени степени сегрегации и пр. По достижении системой области химической спинодали и с потерей устойчивости, в ней раз-

виваются процессы, увеличивающие во времени вклад  $Y$ , а затем с какого-то момента времени (вследствие релаксационных процессов или химических превращений) уменьшающие его. Поэтому, начав распадаться, система может на каком-то этапе дополнительно стабилизироваться или эффект стабилизации исчезнет полностью. Если бы не было этого условия, то при переходе через химическую спинодаль система вообще не претерпевала бы изменений. Именно данный фактор определяет появление фейзонных систем, основная характеристика которых — степень разделения на фазы. Для соответствующих микрообластей гетерогенности характерны определенные размеры порядка десятков нанометров.

## VII. РАССМОТРЕНИЕ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА В РАМКАХ ФОРМАЛИЗМА НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Условие термодинамического равновесия изолированных систем — требование максимума энтропии, а для систем, находящихся при фиксированной температуре, — требование минимума свободной энергии Гельмгольца. С учетом этих требований соответствующие системы описываются уравнениями, решение которых соответствует так называемой термодинамической ветви. Если воздействие на систему изменяется таким образом, что она все более удаляется от равновесия, неравновесная термодинамика позволяет сформулировать достаточное условие устойчивости термодинамической ветви [74, 75]. Если же это условие не выполняется, то термодинамическая ветвь может стать неустойчивой, и в системе станет возможным возникновение новой структуры, характеризующейся когерентным поведением.

Таким образом, вне области устойчивости термодинамической ветви может возникнуть новый тип организации, связывающий когерентное пространственно-временное поведение системы с динамическими процессами внутри системы. В работах Пригожина и сотр. [74, 75] было показано, что появляющиеся при этом так называемые «диссипативные структуры» существенным образом отличаются от «равновесных структур», изучаемых классической термодинамикой. Была отмечена [76—78] аналогия между чередованием низко- и высокоэнергетических областей, характерным для диссипативных структур, и возникновением модулированных структур в результате спинодального распада. Выражая термодинамические силы и потоки через градиенты концентраций, он показал, что для приращения производства энтропии вблизи стационарного состояния системы справедливо соотношение:

$$\Delta P = \int_v \left[ \frac{1}{2} \delta^2 P + \sum_{kl} R_{kl} \nabla c_k \nabla c_l + \dots \right] \quad (62)$$

где

$$R_{kl} = D_{kl} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_l}{\partial c_k} \right)$$

Для бинарной системы последний член в уравнении (62) аналогичен члену  $k$   $(\nabla c)^2$  в (2), а  $\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) (c - c_0)^2$  соответствует  $\frac{1}{2} \delta^2 P$  в разложении приращения производства энтропии. Таким образом, спинодаль можно рассматривать как условие равенства нулю избыточного производства энтропии. Сопоставление указанных соотношений позволяет выразить длину волны модулированной структуры при спинодальном распаде в виде:

$$\lambda_m = \left[ -8\pi (c - c_0)^2 \sum_{kl} R_{kl} + \dots \middle/ \sum_k \delta J_k \delta X_k \right] \quad (63)$$

( $J_k$  и  $X_k$  — обобщенные поток и сила). Следовательно, формирование в результате фазового разделения диффузных микрообластей промежу-

точного между исходной однофазной и результирующей двухфазной системой вида может рассматриваться как результат нарушения устойчивости процесса разделения фаз внутри спинодали. Термодинамические силы при этом стремятся к минимуму, а кинетические потоки могут возрастать в одной части системы и убывать в другой, приводя к возникновению диссипативных структур.

\* \* \*

Как уже отмечалось, теория спинодального распада была развита Каном, Хиллардом, Хиллертом и их последователями для описания процессов, происходящих в металлических сплавах, около 20 лет тому назад. В области термодинамики полимеров этот период характеризовался интенсивным развитием общей теории растворов полимеров. В последние 20 лет большое внимание уделялось приложению теории растворов Флори—Хаггинса к описанию полимерных смесей и характеристике их термодинамической совместности как одного из наиболее важных факторов, определяющих эксплуатационные свойства полимерных материалов. Исследования в области спинодального распада в полимерных системах начали развиваться только в последние 10 лет. Мы полагаем, что это было обусловлено все возрастающим практическим применением полимерных смесей, о чем свидетельствует, в частности, появление ряда крупных монографий по данным вопросам [79—82].

Рассмотренный нами материал показывает, что спинодальный механизм фазового разделения в полимерных смесях — определяющий фактор структурообразования в смесях и, следовательно, формирования всего комплекса физико-механических свойств материалов. Прежде всего следует отметить полимерные композиционные материалы и четкую тенденцию к переходу в них на связующие второго поколения. Такими связующими могут быть либо сплавы и смеси термопластичных полимеров, либо системы типа взаимопроникающих, полувзаимопроникающих, сегрегированных сеток [83], которые должны рассматриваться как гибридные связующие [88]. Особенность связующих второго поколения в том, что по существу они сами представляют собой композиционный материал, свойства которого в значительной мере определяются его фазовым состоянием и, как следует из изложенного выше, характером и степенью завершенности фазового разделения в гибридных связующих при их формировании. Поэтому важной задачей в области термодинамики полимер-полимерных смесей является накопление экспериментальных данных и установление основных закономерностей фазового разделения по спинодальному механизму в зависимости от параметров термодинамического взаимодействия компонентов, условий полимеризации или поликонденсации, режимов охлаждения и др. факторов.

В настоящее время только сформулированы основные теоретические положения и установлена на ряде ограниченных пока случаев применимость теории к описанию экспериментальных данных. Для создания композиционных материалов на основе связующих второго поколения большое значение имеет вопрос о связи условий фазового разделения с условиями взаимодействия бинарных полимерных систем с наполнителями. По этому вопросу имеется пока ограниченное число экспериментальных данных [84—87]. Вместе с тем можно утверждать, что введение в систему наполнителя может оказать по крайней мере два различных воздействия на спинодальный распад. Если один из компонентов бинарной системы преимущественно взаимодействует с поверхностью, то наполнитель должен способствовать возрастанию скорости фазового разделения. Если энергии взаимодействия компонентов с поверхностью примерно одинаковы, то вследствие адсорбционных эффектов и общего понижения молекулярной подвижности вблизи границы раздела процессы фазового разделения будут тормозиться. Можно показать, что

при определенных условиях под влиянием поверхности твердого тела возможно также изменение положений кривых фазового равновесия — бинодали и спинодали.

Приведенные в настоящем обзоре данные показывают, что возникающие в результате спинодального распада в полимер-полимерных системах структуры остаются затем в метастабильном состоянии, т. е., как правило, процесс спинодального распада не доходит до стадии полного разделения системы на две сосуществующие фазы. В противном случае исследования в этом направлении имели бы только чисто теоретический интерес. Но отсюда следует, что, очевидно, наиболее адекватное описание возникающих структур может быть дано с использованием принципов необратимой термодинамики и концепции диссипативных структур. Мы полагаем, что исследования полимер-полимерных систем в рамках формализма необратимой термодинамики должны в будущем иметь приоритет перед исследованиями, опирающимися на аппарат классической термодинамики фазовых равновесий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964, с. 405.
2. Gibbs J. W. Collected Works, v. 1. Yale: Yale Univ. Press, 1948, p. 360.
3. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979, с. 503.
4. van der Waals J. D. Verhandl. Koninkl. Akad. Wetenschap. Amsterdam, Afdel. Naturk. Sect. 1. 1893.
5. Hart E. W. Phys. Rev., 1959, v. 113, p. 412.
6. Cahn J. W., Hilliard J. E. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 238.
7. Cahn J. W. Ibid., 1959, v. 30, p. 1121.
8. Cahn J. W., Hilliard J. E. Ibid., 1959, v. 31, p. 688.
9. Cahn J. W. Ibid., 1965, v. 42, p. 93.
10. Cahn J. W. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1968, v. 242, № 2, p. 166.
11. Cahn J. W. Acta Metallurg., 1961, v. 9, p. 795.
12. Чуистов К. В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. Киев: Наукова думка, 1975.
13. Андреев Н. С., Мазурин О. В., Порай-Кошиц Е. А., Раскова Г. П., Филипович В. Н. Явления ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974.
14. Cahn J. W. Acta Metallurg., 1966, v. 14, p. 1685.
15. Rundman K. B., Hilliard J. E. Ibid., 1967, v. 15, p. 1035.
16. Swanger L. A., Gupta P. K., Cooper A. R. Ibid., 1970, v. 18, p. 9.
17. Shendelman L. H., O'Toole J. T. J. Colloid Interface Sci., 1968, v. 27, p. 145.
18. Tiller W. A., Pound G. M., Hirth J. P. Acta Metallurg., 1970, v. 18, p. 225.
19. Lanclois W. E., Abraham F. F. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 52, p. 129.
20. Meliu H., Kitahara K., Ross Y. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 393.
21. Varea C., Rodledo A. Ibid., 1981, v. 75, p. 5080.
22. Debye P. Ibid., 1959, v. 31, p. 680.
23. van Aartsen J. J. Europ. Polym. J., 1970, v. 6, p. 919.
24. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953, p. 495.
25. McMaster L. P. Adv. Chem. Ser., 1975, v. 142, p. 43.
26. de Gennes P. G. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 4756.
27. Pincus P. Ibid., 1981, v. 75, p. 1996.
28. de Gennes P. G. J. Phys. (Paris). Letters, 1977, t. 38L, p. 441.
29. Doud M., de Gennes P. G. J. Chem. Sci., Polym. Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 1971.
30. Klein J. Macromolecules, 1978, v. 11, p. 852.
31. de Gennes P. G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979, ch. 4.
32. Helfand E., Tagami Y. J. Polym. Sci. Polym. Letters, 1971, v. 9, p. 741.
33. Helfand E., Sapse A. M. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1954, № 54, p. 289.
34. de Gennes P. G. J. Phys. (Paris), 1981, t. 42, p. 735.
35. de Gennes P. G. J. Phys. (Paris), Letters, 1979, t. 40, p. 69.
36. van Aartsen J. J., Smolders C. A. Europ. Polym. J., 1970, v. 6, p. 1105.
37. Smolders C. A., van Aartsen J. J., Steenberg A. Kolloid Z.—Z. Polymere, 1971, B. 243, S. 14.
38. van Emmerik P. T., Smolders C. A. J. Polym. Sci., C, 1972, № 38, p. 73.
39. van Emmerik P. T., Smolders C. A., Geymaer W. Europ. Polym. J., 1973, v. 8, p. 309.
40. Андреева В. М., Тазер А. А., Тюкова И. С., Голенкова Л. Ф. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2604.
41. Pines E., Prins W. Macromolecules, 1973, v. 6, p. 888.
42. Feke G. T., Prins W. Ibid., 1974, v. 7, p. 527.
43. Wellinchoff S., Shaw J., Baer E. Ibid., 1979, v. 12, p. 932.
44. McMaster L. P. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1974, v. 15, p. 254.
45. Lifshitz I. M., Slyozov V. V. J. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 19, p. 35.
46. Tomotika S. Proc. Roy. Soc., 1935, v. 150, p. 322.
47. Nishi T., Wang T. T., Kwei T. K. Macromolecules, 1975, v. 8, p. 227.



48. Reich S., Cohen Y. J. Polym. Sci., Polym. Symp. Ed., 1981, v. 19, p. 1255.
49. Price F. P. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1978, v. 63, p. 13.
50. Meier D. J. J. Polym. Sci., C, 1969, № 26, p. 81.
51. Leary D. F., Williams M. C. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1973, v. 11, p. 960.
52. Krause S. Macromolecules, 1970, v. 3, p. 81.
53. Helfand E., Wasserman Z. R. Ibid., 1976, v. 9, p. 879.
54. Leibler L. Ibid., 1980, v. 13, p. 1602.
55. Keller A., Pedemonte E., Willnouth F. M. Kolloid. Z.—Z. Polymere, 1970, B. 238, № 1/2, S. 385.
56. Lewis P. R., Price C. Polymer, 1971, v. 12, p. 258.
57. Hadziioannou G., Mathis A., Skoulios A. Colloid Polym. Sci., 1979, v. 257, p. 136.
58. Dawkins J. V. In: Block Copolymers/Ed. by D. C. Allport, W. H. Janes. New York: Wiley, 1973.
59. Ерухимович И. Я. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 1942.
60. Ерухимович И. Я. Там же, 1982, т. 24А, с. 1950.
61. Roe R., Fishkis M., Chang J. C. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 1091.
62. Конкин А. А. В кн.: Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.
63. Ruland W. J. Polym. Sci., C, 1969, № 28, p. 143.
64. Perret R., Ruland W. J. Appl. Crystallogr., 1970, v. 3, № 6, p. 525.
65. Fourdeux A., Perret R., Ruland W. Int. Conf. on Carbon Fibres, their Composites and Applications, London, 1971, Paper № 9.
66. Липатов Ю. С., Шилов В. В. Препринты II Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин, 1981, т. 5, с. 49.
67. Панков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
68. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Кочетов Д. П., Грищенко В. К. Докл. АН УССР, сер. Б, 1981, № 7, с. 50.
69. Shilov V. V., Lipatov Yu. S., Karabanova L. V., Sergeeva L. M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, v. 17, p. 3083.
70. Шилов В. В., Карabanова Л. В., Липатов Ю. С., Богданович В. А., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1354.
71. Bonart R., Müller E. H. J. Macromol. Sci. (Phys.), 1974, v. 10, p. 177.
72. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982, с. 135.
73. Липатов Ю. С., Шилов В. В. Композиционные полимерные материалы. 1981, № 11, с. 55.
74. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
75. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979, с. 66.
76. Lindenmeyer P. H. Polym. J., 1979, v. 11, p. 677.
77. Lindenmeyer P. H. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 1965.
78. Lindenmeyer P. H. Textile Res. J., 1980, v. 50, p. 395.
79. Липатов Ю. С. Физическая химия напористых полимеров. М.: Химия, 1977.
80. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
81. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979.
82. Полимерные смеси, т. 1, 2/Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981.
83. Lipatov Yu. S., Rosovitzky V. F., Masliuk Yu. J. Appl. Polym. Sci., 1982, v. 27, p. 455.
84. Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Фабуляк Ф. Г. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 767.
85. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шифрин В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 231, с. 596.
86. Шифрин В. В., Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед., 1978, т. 20Б, с. 87.
87. Lipatov Yu. S. In: Adhesion and Adsorption of Polymers, v. 12B/Ed. by L.-H. Lee, New York: Plenum Press, 1980, p. 601.
88. Липатов Ю. С. Механика композитных материалов, 1983, с. 771.
89. Шилов В. В. Дис. на соискание уч. степ. докт. хим. наук. Киев: Ин-т химии высокомолек. соед. АН УССР, 1983.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР, Киев