

УДК 678—13 : 536.425

МИКРОРАССЛАИВАНИЕ И СТЕКЛОВАНИЕ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ

Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К.

Дан обзор современного состояния теоретических и экспериментальных исследований одного из возможных типов фазовых превращений в блок-сополимерах — микрорасслаивания, а также влияния на него стеклования. Показано, что микрорасслаивание приводит к образованию надмолекулярных структур, параметры которых зависят от состава, температуры, числа и длины блоков; микрорасслаивание определяет также параметры стеклования, которое, в свою очередь, может затормаживать расслаивание. Обсуждено взаимное влияние процессов микрорасслаивания и стеклования.

Библиография — 165 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1713
II. Расслаивание на микрофазы в расплаве	1714
III. Взаимное влияние микрорасслаивания и стеклования	1728

I. ВВЕДЕНИЕ

Блок-сополимером (БП) обычно называют вещество, линейные макромолекулы которого состоят из ковалентно-связанных концами фрагментов гомополимеров (блоков) (рис. 1). В зависимости от первичной структуры цепи, химического строения мономерных единиц, длины блоков, их количества и расположения в цепи, гибкости в БП могут происходить различные фазовые превращения: расслаивание на микрофазы в расплаве, кристаллизация (плавление), полиморфные переходы, жидкокристаллическое упорядочение. Кроме того, некристаллическая часть способна стекловатьсья. Фазовые превращения в БП протекают во многом аналогично фазовым переходам в смесях, однако наличие ковалентной связи между компонентами приводит к ряду особенностей, которые выделяют блок-сополимеры в отдельный класс многокомпонентных систем.

Данный обзор посвящен рассмотрению одного типа превращений в БП — микрорасслаивания — и его зависимости от первичной структуры макромолекулы, а также обсуждению взаимного влияния микрорасслаивания и стеклования.

Изучение фазовых превращений в БП представляет не только чисто научный интерес, но является также необходимым в связи с возможным применением при создании экспериментальной техники (монохроматоры нейтронного излучения, материалы для микроэлектроники, проводники диаметром в несколько десятков ангстрем), в медицине и промышленности (газо- и жидкостно-разделительные мембранны, конструкционные материалы). Поскольку БП являются простейшей моделью гетерополимера, то изучение фазовых превращений в них полезно также для понимания процессов, происходящих в биологических структурах (в частности, в клеточных мембранах).

Блок-сополимер является частным случаем гетерополимера, т. е. полимера, составленного из мономеров различного химического строения и описание первичной структуры изолированной макромолекулы гетерополимера аналогично описанию структуры биополимеров [1—7]. Мы не будем останавливаться на принципиальных теоретических вопросах ко-

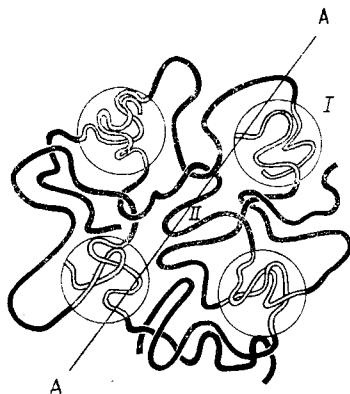


Рис. 1

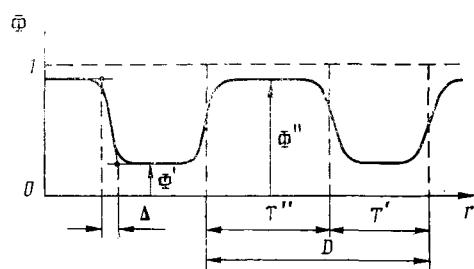


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение надмолекулярной структуры (НМС) периодического БП, разделенного на чистые микрофазы [16]: I — фаза, состоящая из сферических доменов, в которые входят блоки типа I, II — фаза, представляющая собой односвязную матрицу, состоящую из блоков типа II; A—A — прямая, вдоль которой определяется профиль концентрации

Рис. 2. Профиль концентрации второго компонента Φ (= Φ_2) вдоль некоторого выделенного направления (r — расстояние): Φ' , Φ'' — содержание второго компонента (амплитуда концентрации) в I и II фазах соответственно; T' , T'' — толщина микрофаз; D — период НМС, Δ — толщина межфазной области

личества, сложности и ценности информации, заложенной в гетерополимерах (см. [2, 3, 7], а вопросы выбора и расчета самоусредняющихся величин обсуждены в [8, 9]). В данном обзоре мы лишь рассмотрим коротко качественные различия в упорядоченности внутримолекулярных компонентов [10], которая влияет на параметры фазовых превращений. (Распределение внутримолекулярных компонентов характеризует возможность фазовых превращений на внутримолекулярном уровне, а различие строения макромолекул — на макроскопическом уровне.)

Существующая классификация включает четыре типа линейных синтетических гетерополимеров: 1) периодический блок-сополимер; 2) статистический сополимер (СП), макромолекулу которого обычно представляют как имеющую неупорядоченное расположение мономеров; 3) градиентные (или конические) БП, у которых между двумя блоками из гомополимеров разного сорта расположен блок из СП; 4) статистические БП, у которых блоки соединяются статистически (частным случаем таких БП является СП). Различия в первичной структуре задаются методами и условиями синтеза.

В данном обзоре под блок-сополимером (в отличие от ранее приведенного менее точного определения) понимается полимер, линейные цепи которого состоят из блоков, представляющих собой непрерывную последовательность мономеров одного сорта, причем средняя (по ансамблю первичных структур цепей) длина блоков существенно больше среднеквадратического отклонения, характеризующего разброс блоков по длинам. Ниже рассмотрены только БП (тип 1) и их смеси, а смеси БП с гомополимерами, статистическими и градиентными СП, а также с низкомолекулярными растворителями в обзор не включены.

II. РАССЛАИВАНИЕ НА МИКРОФАЗЫ В РАСПЛАВЕ

Разделению на фазы в расплавах БП посвящен ряд обзоров [11—19]. Однако за последние годы появилось много новых сведений, позволяющих глубже понять природу этого явления. В связи с этим мы кратко изложим ставшие уже общезвестными сведения, а основной анализ посвятим работам последних лет.

Блок-сополимеры, как и смеси, в расплаве способны разделяться на фазы. Принципиальное отличие фазового разделения в БП от разделе-

ния в смесях заключается в том, что характерный размер частиц фаз имеет порядок нескольких радиусов инерции блока и, в зависимости от длины блока, может изменяться от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Расслаивание в БП происходит при размерах частиц фаз, меньших длины макромолекулы, и является внутримолекулярным (рис. 1), в связи с чем его называют микрофазовым. При этом либо одна из фаз может представлять собой односвязную область — матрицу, а вторая — многосвязную, т. е., состоящую из большого числа ограниченных доменов, либо обе фазы могут быть многосвязными (чредующиеся ламели), либо обе фазы могут быть односвязными (взаимопроникающие фазовые сетки).

Длительный отжиг приводит к совершенствованию доменной структуры БП, но не приводит к слиянию доменов, как это происходит в смесях. Совершенствование строения БП при отжиге заключается в том, что в периодических БП надмолекулярная структура (НМС), образуемая взаимным расположением доменов, может стать строго правильной, подобно расположению атомов в узлах кристаллической решетки кристалла низкомолекулярного соединения [20, 21], вследствие чего такую НМС иногда называют суперкристаллом [22]. Таким образом, можно сказать, что микрорасслаивание в БП аналогично и расслаиванию, и надмолекулярной кристаллизации¹.

Фазовое состояние БП характеризуется пространственным распределением концентраций компонентов. Прямая, проходящая через БП ($A-A$ на рис. 1), определяет кривую распределения концентрации вдоль нее, называемую профилем концентрации (рис. 2). Форма профиля, которую можно характеризовать параметрами профиля: амплитудами (составами фаз) Φ' и Φ'' , толщинами доменов T' и T'' и межфазного слоя Δ , периодом D — в общем случае зависит от температуры и молекулярно-массового распределения (ММР) блоков, а также от положения выделенной прямой в пространстве. Рассмотрим отдельно влияние температуры и ММР на параметры профиля концентрации, а также на симметрию НМС.

1. Переход из неупорядоченного состояния в микрорасслоенное

При достаточно высоких температурах или малых длинах блоков r_i БП может находиться в однофазном (неупорядоченном) состоянии. Понижение температуры или увеличение r_i должно привести к переходу через границу микрофазового разделения (ГМР), если, конечно, ранее не произойдет другой фазовый переход или стеклование. В общем случае ГМР представляет собой кривую в координатах T , Φ_i , r_i или χ , Φ_i , r_i (χ — параметр взаимодействия Хаггинаса, T — температура, Φ_i — объемная доля i -го компонента, r_i — степень полимеризации блока из i -го компонента, $i=1 \dots n_b$, где n_b — число внутримолекулярных компонент).

Некоторые из качественных особенностей ГМР проявляются при применении к БП метода геометрической термодинамики [10, 23—26]. По аналогии со смесями можно предположить, что при фиксированном составе БП составы существующих фаз изменяются при изменении температуры в соответствии с бинодалью на плоскости температура — состав. Поскольку в бинарных периодических БП внутримолекулярный состав (содержание второго компонента) определяется формулой

$$x \equiv x_2 = M_2 / [a(n)M_1 + M_2] \quad (1)$$

(M_1 , M_2 — ММ блоков 1 и 2, $a(n)$ — коэффициент, зависящий от числа блоков, а для разветвленных блок-сополимеров — от способа соединения разнородных блоков), то построение диаграммы температура — состав требует изменения ММ (т. е. r_i) блоков, например, измене-

¹ Разделенные на микрофазы БП иногда относят к лиофильным жидким кристаллам [18].

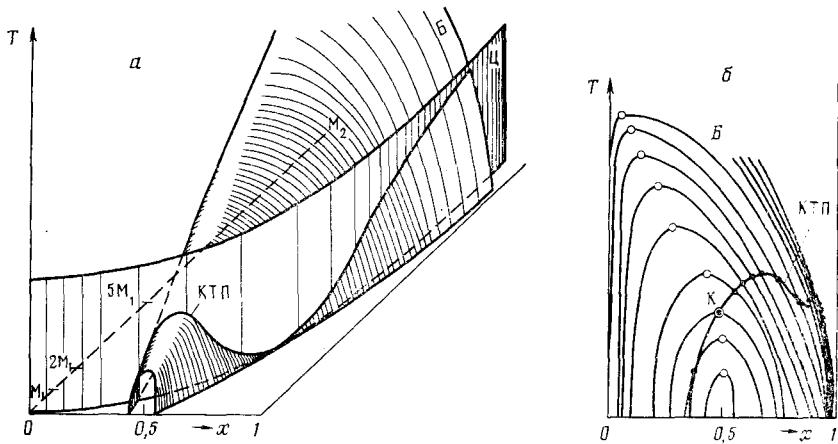


Рис. 3. Построение кривой точек помутнения (КТП) для БП с $M_1 = \text{const}$ методом пересечения поверхностей [26]: а — трехмерное изображение в координатах $T-x-M_2$ (Б — бинодальная поверхность, Ц — криволинейный цилиндр с образующей, параллельной оси температур, в основании которого лежит кривая общего состава $x = x(M_2)$); б — двумерное изображение в плоскости $T-x$ (Б — семейство бинодалей, соответствующих разным значениям M_2 (с ростом M_2 критическая точка K — белые кружки — смещается вверх), КТП — проекция трехмерной КТП на плоскость $T-x$).

ние M_2 при постоянном M_1 . При этом, как и в смесях, должно происходить смещение и деформация бинодали.

Для геометрического представления зависимости положения и формы бинодали от ММ помимо T и x удобно ввести третью координату — M_2 , а M_1 считать параметром (рис. 3). В трехмерном пространстве $T-x-M_2$ бинодаль разворачивается в бинодальную поверхность, а состав, определяемый формулой (1), геометрически представляется кривой в плоскости $x-M_2$. При этом ГМР есть пространственная кривая, определяемая пересечением бинодальной поверхности с криволинейным цилиндром, в основании которого лежит кривая состава. Иногда удобнее принять за ГМР проекцию этой кривой на плоскость $T-x$ либо $T-M_2$. Такое геометрическое представление позволяет заметить, что, во-первых, для монодисперсных БП критическая точка микрорасслаивания, хотя и лежит на ГМР, но оказывается сдвинутой влево от максимума; во-вторых, при определенных соотношениях формы бинодальной поверхности, которая определяется природой компонентов, и кривизны кривой состава на ГМР может появиться второй максимум, лежащий справа от основного; в-третьих, не исключена возможность существования однофазного состояния при очень сильном возрастании M_2 [23—26].

Микрофазовое разделение возможно только в тех гетерополимерах, в которых внутримолекулярные компоненты «перемешаны» вдоль цепи достаточно слабо, т. е. первичная структура цепей ближе к БП, чем к СП [34]. Условия, налагаемые на первичную структуру БП для осуществления микрорасслаивания, имеют вид

$$\overline{R^2 N^2 / \bar{N}^2} > \overline{R_1^2 N_1^2 / \bar{N} \bar{N}_1} + \overline{R_2^2 N_2^2 / \bar{N} \bar{N}_2},$$

$$\bar{k}_{12} / \bar{N} < 2 (\bar{N}_1 / N) (\bar{N}_2 / \bar{N}),$$

где $N_i(S)$ — число звеньев i -го сорта в макромолекуле типа S ; $N(S) = N_1(S) + N_2(S)$; $R_i^2(S)$ и $R^2(S)$ — усредненные по конформациям макромолекулы S квадраты радиусов инерции ее звеньев i -го сорта и всех звеньев соответственно; \bar{k}_{12} — среднее число связей между разноименными звеньями (гетеросвязей) на одну макромолекулу. Черта над буквой означает усреднение по молекулярно-структурному распределению системы: $\bar{A} = \sum_s n_s A(S) / \sum_s n_s$, где n_s — число макромолекул типа S , который может задаваться их структурной формулой, в единице объема.

Для ди-БП ГМР рассчитана аналитически как вблизи критической точки [33], так и вдали от нее [37]. Эти данные дополняют друг друга и позволяют построить полную фазовую диаграмму ди-БП [37] (рис. 4). В работе [33], основанной на теории фазовых переходов Ландау, свободная энергия определяется разложением в ряд по степеням параметра порядка $\psi(r)$

$$\psi(r) = \langle \delta\Phi_i(r) \rangle = \langle \Phi_i(r) - \bar{\Phi}_i \rangle,$$

где $\Phi_i(r)$ — отношение локальной плотности мономеров типа 1 в точке r к общей плотности мономеров, усредненной по образцу (для несжимаемой системы Φ_i отвечает концентрации); угловые скобки означают усреднение по ансамблю Гиббса. В [33] ГМР представлена в виде зависимости χr от состава. При $\Phi \neq 0,5$ фазовый переход является переходом первого рода, так как параметр порядка изменяется скачком [33, 37]. При $\Phi = 0,5$ теория Ландау предсказывает переход второго рода, однако в этой точке роль должны играть флуктуации концентрации с $|k| \neq |k^*|$, которые могут восстанавливать переход первого рода [33]. Отмеченные особенности в термодинамическом поведении БП связаны с тем, что спектр флуктуаций концентрации обладает при $k=k^*$ максимумом, который на спинодали имеет бесконечную высоту. Несколько авторов одновременно заметили, что вблизи спинодали должны расти флуктуации с $k^* \neq 0$ [33—36].

Теоретически предсказана область температур и составов, где БП находятся в гомогенном состоянии, а смеси гомополимеров с теми же ММ компонентов уже расслаиваются [33, 38]. Этот вывод совпадает с результатами экспериментов, проведенных на смесях и полиблочных БП [39].

Важным теоретическим предсказанием является заключение о близости бинодали и спинодали [33], что позволяет рассматривать влияние первичных структур макромолекул на ГМР как на спинодаль, которую легче рассчитывать. Влияние числа и способа соединения блоков, а также полидисперсности ММ на положение спинодали рассмотрено в [34, 40]. Предсказана близость спинодалей БП и гомополимеров, причем на плоскости $T-\chi$ спинодаль БП расположена ниже спинодали смеси, что согласуется с выводами работ [33, 38, 39]. Увеличение степени асимметрии $s=r_1/(r_1+r_2)$ макромолекулы три-БП $A_{r_1}B_{r_2}A_{r_1}$ и увеличение числа блоков в периодических полиблочных БП приводят к снижению спинодальной температуры $T_{\text{сп}}$ [34]. Уменьшение доли длинных цепей в бинарной смеси монодисперсных ди-БП, различающихся длиной цепи, или коэффициента полидисперсности $P=r_w/r_n$ в полидисперсном БП также приводит к плавному снижению $T_{\text{сп}}$ (росту $\chi_{\text{сп}}$) [40].

До сих пор мы обсуждали положение и форму самой ГМР, однако БП обладают особенностями и при приближении к ГМР со стороны однофазной области. В этой области, как показано теоретически [41] и экспериментально [42], наблюдается эффект «корреляционной дыры», приводящий к появлению максимума рассеяния на угловых зависимостях интенсивности рентгеновых лучей и тепловых нейтронов. Значение k , соответствующее корреляционной дыре, предсказывается статистикой идеальных цепей. Этот эффект чувствителен к степени полидисперсности БП. По положению максимума рассеяния методом, предложенным в

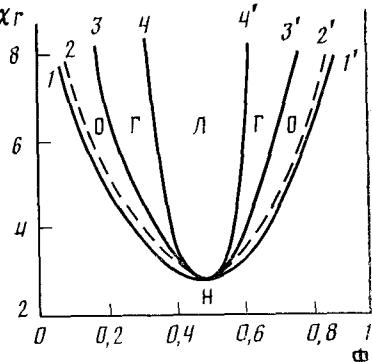


Рис. 4. Фазовая диаграмма ди-БП [33, 37]: 1, 1' — граница микрофазового разделения (ГМР); 2, 2' — спинодаль; 3, 3' — граница перехода от объемноцентрированной кубической НМС (O) к гексагональной (Г); 4, 4' — граница перехода от гексагональной НМС к ламеллярной (Л), H — неупорядоченная фаза

[33], определены значения χ , которые оказались зависящими от состава в области малых значений χ .

Предсказание образования при приближении к ГМР со стороны однофазного состояния разреженного газа мицелл, который упорядочивается лишь при увеличении его плотности, сделанное в [43] исходя из предположения о взаимном отталкивании мицелл, опровергается в работе [37] на основе доказательства существования области притяжения мицелл. Образование упорядоченных структур из мицелл должно происходить скачком (переход первого рода) без образования уединенных мицелл. Для того чтобы сделать окончательный вывод, требуется экспериментальная проверка утверждений о знаке взаимодействия мицелл.

Все теоретические исследования, обсуждаемые в данном обзоре, выполнены в предположении об отсутствии направленных межмолекулярных взаимодействий. Однако положение и форма бинодальной поверхности в БП, как и в смесях низкомолекулярных жидкостей [27—30], должны зависеть от энергии, направленности и степени вырожденности различных межмолекулярных связей, которые могут образовываться как между молекулами одного компонента, так и между молекулами разных компонентов. По аналогии со смесями можно предположить, что при включении в рассмотрение различных типов межмолекулярных взаимодействий фазовая диаграмма БП может иметь нижнюю критическую температуру расслоения, петли, «сдавленные» петли, «сдавленные» купола и т. д. С другой стороны, ковалентное связывание может привести к дополнительным изменениям фазовой диаграммы. Влияние направленных межмолекулярных связей на форму ГМР требует как теоретического, так и экспериментального изучения.

Вследствие сложности экспериментального исследования состава существующих фаз в микрогетерогенных системах до сих пор не получена ни одна бинодаль реального БП. Обычно использующиеся при построении бинодали оптические методы и методы проб для этих систем малоэффективны или не применимы. Методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов использовали пока только для качественной оценки коэффициента сегрегации [31], но не для количественного измерения состава существующих фаз. Кроме дифракционных методов, для определения состава фаз можно использовать калибровочные зависимости температуры стеклования от состава однофазной системы [10, 23—25], а также измеренные зависимости $\chi(x, T)$ [32].

2. Симметрия и период идентичности надмолекулярной структуры

а) Влияние температуры

Как известно из ранних экспериментальных данных, симметрия НМС изменяется при изменении внутримолекулярного состава БП [18]. Недавно теоретически было предсказано изменение симметрии и при изменении температуры [33, 37]. Теория [37] справедлива в области $\chi r \gg 1$, а теория [33], основанная на теории Ландау,— в области $(\chi r)_{kp} = 2,62$. Таким образом, обе теории дополняют друг друга. При увеличении χr (т. е. при уменьшении температуры или увеличении степени полимеризации) сразу за ГМР должна образовываться объемноцентрированная кубическая НМС из сферических доменов², которая при условии $(\chi r)_1 > (\chi r)_{cn}$ (где $(\chi r)_{cn}$ — значения χr на спинодали, $(\chi r)_1$ — значения на границе перехода от объемноцентрированной структуры к гексагональной) переходит в гексагональную НМС из цилиндрических доменов; последняя в свою очередь при $\chi r = (\chi r)_2$ переходит в ламелярную НМС, а затем структуры обращаются, т. е. в доменах компонент 1 заменяется на 2 и наоборот (рис. 5). Переход от одного типа НМС к другому является фазовым переходом первого рода. Хотя $(\chi r)_1 > (\chi r)_{cn}$, но в широкой области составов ($0,2 < \Phi < 0,8$) эти значения очень близки.

² В отличие от теорий [33, 37] теория [47] предсказывает переход к НМС с гранецентрированной кубической решеткой из сферических доменов.

Поскольку в области диаграммы между бинодалью и спинодалью образование микрофазовой структуры является очень медленным процессом, то объемноцентрированная кубическая НМС должна быть metastабильной. Это может служить объяснением отсутствия прямых наблюдений объемноцентрированной кубической НМС намного ниже температуры микрорасслаивания; отметим, что отсутствие таких наблюдений можно объяснить также и большей устойчивостью гранецентрированной кубической НМС (см. сноску 2). Эти предположения требуют экспериментальной проверки. Можно ожидать, что объемноцентрированные кубические НМС легче обнаружить при малых и больших значениях Φ (при $\Phi < 0,2$ или $\Phi > 0,8$), так как в этом случае разность $(\chi r)_1 - (\chi r)_{\infty}$ значительна и температурная область устойчивости таких НМС существенно расширяется. При сильной несовместимости блоков ($\chi r_1 \gg 1$) переход от сферической НМС к цилиндрической происходит при $\Phi_1 = 0,12$, а от цилиндрической к ламелярной — при $\Phi_2 = 0,28$ [37]. Последовательность изменения НМС при изменении Φ при $\chi r = \text{const}$ согласуется с хорошо установленными эмпирическими данными [11, 13, 18].



Рис. 5. Типы симметрии упорядоченных НМС двух- (а, б, в) и трехкомпонентных (типа АВС) (г) БП [18]: а — объемноцентрированная кубическая упаковка сфер II фазы в матрице I фазы; б — гексагональная упаковка цилиндров II фазы внутри матрицы I фазы; в — чередующиеся ламели I и II фаз; г — чередующиеся ламели I (А-блоки) и III (С-блоки) фаз со сферическими доменами II фазы (В-блоки) внутри III фазы [83].

Образование НМС типа суперкристалла зависит от условий приготовления. Очень часто образуется структура паракристаллического типа, где существует лишь ближний порядок в расположении доменов, а дальний порядок отсутствует [45]; такие структуры дают на рентгенограмме в малых углах одно размытое кольцо. Рентгенограмма суперкристалла характеризуется строго симметричным расположением локализованных рефлексов до достаточно высоких порядков [20, 21, 46]. С увеличением времени отжига при температурах выше температур стеклования компонентов НМС совершенствуется, что приводит к увеличению числа рефлексов и их резкости [21].

Переходы между различными типами симметрии суперкристалла экспериментально исследованы слабо, однако в последнее время появилась серия работ [48—58], посвященных изучению исчезновения НМС при повышении температуры. Основные результаты этих исследований приведены в табл. 1. Большая часть экспериментов проведена на БП полистирол — полизопрен и полистирол — полибутадиен; предусмотрены меры по устранению термодеструкции, которая, как известно из работ по исследованию смесей гомополимеров [59—61], может сильно видоизменять фазовую диаграмму. Основными фактами, согласующимися с теорией, являются исчезновение НМС при повышении температуры, а также при уменьшении ММ (даже при комнатной температуре [62]). Исчезновение НМС объясняется авторами либо как разрушение упорядоченной НМС, либо как смешение компонентов.

Разрушение НМС сопровождалось особенностями, которые можно разделить на два типа: 1) уменьшение числа малоугловых брэгговских рефлексов без изменения большого периода, 2) уменьшение числа рефлексов с увеличением большого периода более чем в 2 раза перед исчезновением НМС. Увеличение большого периода замечено только для ламелярных суперкристаллов (не во всех экспериментах), в то время как

Таблица 1
Влияние температуры на параметры НМС блок-сополимеров

№	Первичная структура (ММ·10 ⁻⁴)	x_2/P	НМС	Метод	Вид температурной особенности	Ссылки
1	ПС—ПИ (51—47)	0,48/1,30	Ламели	МУРР	Слабый максимум б/п при 383К и его сильный рост в области 453—523К, после которого он исчезает	[53]
2	ПС—ПИ (187—33)	0,45	ПКУ, ПИ-сфера	МУРР	В диапазоне 293—453К особенности отсутствуют	[52]
3	ПС—ПИ (13,5—13,5) (25,5—25,5) (36—36) (49—49)	0,5/1,25 0,5/1,20 0,5/1,15 0,5/1,30	Ламели	МУРР, ЭМ	Б/п исчезает при 463К; рост б/п выше 473К	[55]
4	ПС—ПБ (7—20)	0,75/1,04	ПС-сфера	МУРР	Б/п исчезает при ~423К	[50]
5	ПС—ПЭО (14—20) (22—10)	0,59/1,15 0,32/1,15	Ламели ГЕКС, ПЭО-цилиндры	МУРР, ПМ	Б/п исчезает при 433К 403К	[87]
	(22—53)	0,71/1,15	ГЕКС ПС-цилиндры		308К	
6	ПС—ПВТМС (97—89)	0,52/—	—	ФУ	Максимум КФУ при 500К	[166]
7	ПС—ПИ—ПС (16—12—16)	0,38/—	Ламели	ДМА, МУРР	Резкое падение вязкости и модуля упругости при 498К, исчезновение б/п при 513К	[48]
8	ПС—ПИ—ПС (8—35—8)	0,68/1,25	ГЦУ, ПС-цилиндры	МУРР	Исчезновение рефлексов при 426К	[54]
9	ПС—ПИ—ПС (16—32—16)	0,5/1,30	Ламели	МУРР	Сильный рост б/п выше 473К	[55]
10	ПС—ПБ—ПС (7—43—7)	0,77/—	ГЕКС, ПС-цилиндры	ЭМ, ДМА	Исчезновение микрогетерогенности между 398 и 463К и падение динамической вязкости при 423К	[49]
11	ПС—ПБ—ПС (7—43—7)	0,77/—	»	ДСК	Отжиг при 563К приводит к исчезновению стеклования ПБ	[51]
12	ПС—ПБ—ПС (7—43—7)	0,75/—	ОЦК, ПС-сфера	МУРР	Исчезновение б/п при 513К	[50]
13	ПС—ПБ—ПС (10—55—10)	0,73/—	ПС-цилиндры	ФУ	Максимум КФУ при 400К	[50]
14	ПС—ПБ—ПС	0,55/—	—	ФУ	Максимум КФУ при 393К	[167]

Обозначения: Р — коэффициент полидисперсности (M_w/M_n), ПС — полистирол, ПИ — полизопрен, ПБ — полибутадиен, ПЭО — полизиленоксид, ПВТМ — поливинилтреметилсилоxан, ПКУ — примитивная кубическая упаковка, ГЦК — гранецентрированная кубическая упаковка, ОЦК — объемцентрированная кубическая упаковка, МУРР — малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, ЭМ — электронная микроскопия, ПМ — поляризационная микроскопия, ДМА — динамический механический анализ, ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия, ФУ — фотоупругость, КФУ — коэффициент фотоупругости, б/п — большой период, наблюдаемый при малых углах рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов, ГЕКС — гексагональная упаковка.

для других типов НМС периодичность исчезает без изменения величины периода. Исследования кинетики утолщения ламелей показали, что скорость их утолщения растет с увеличением температуры и уменьшением ММ [55]. Поэтому можно предположить, что в некоторых случаях возрастание большого периода происходит за время, меньшее длительности эксперимента. Качественно это предположение подтверждается внезапным исчезновением большого периода в БП с малыми ММ (табл. 1).

В рамках существующих представлений не совсем понятно, почему утолщение в ламелярных суперкристаллах начинается примерно при одной и той же температуре независимо от ММ. Для выяснения природы исчезновения упорядоченной НМС необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

По поводу влияния температуры на профиль концентрации и симметрию НМС можно сделать некоторые предположения, которые до сих пор не обсуждались. При увеличении температуры уменьшается разность $\Delta x = x'' - x'$, что должно сопровождаться переходом блоков из одной фазы в другую. Такой переход может осуществляться двумя путями: 1) поворотом макромолекулы на 180° вокруг точки соединения блоков, так что блоки разного сорта одновременно меняются местами, 2) «складыванием» макромолекулы, т. е. переходом в другую фазу лишь блока одного сорта (в этом случае гетеросвязь не обязательно остается на границе раздела)³. Пребывание одного механизма над другим должно зависеть от температуры и первичной структуры макромолекулы.

С увеличением температуры амплитуда упругих волн, развивающихся на поверхности доменов, возрастает из-за увеличения роли тепловых флуктуаций и уменьшения поверхностного напряжения. Эти возбуждения могут стать коллективными и привести к флуктуациям формы доменов и флуктуационному перекрытию соседних доменов вследствие их относительной близости. Тем самым устойчивость суперрешетки может нарушиться ранее, чем произойдет молекулярное смешение компонентов. Следствием нарушения устойчивости будет исчезновение большого периода до полного смешения компонентов. По этой причине представляется преждевременным объединять понятия плавления суперрешетки и смешения, как предполагается в [33].

Упорядоченная НМС обладает характерным периодом, который зависит от молекулярных параметров. Теория предсказывает следующее выражение для периода, справедливое для трех структур (сферической, цилиндрической и ламелярной):

$$D = z a r^{2/3} \chi^{1/6}.$$

Здесь a — эффективный радиус инерции одного звена; для сферических доменов $z=3.5 \cdot \Phi^{1/3}$, для ламелярной НМС $z=4(3/\pi^2)^{1/3}$ [37]. Зависимость $D \sim r^{2/3}$ для ламелярной структуры была также предсказана скейлинговым методом [64, 65]. Однако в [66] предсказана зависимость $D \sim r^{0.643}$ при высоких ММ и $D \sim r$ при низких ММ. Отметим, что теория [66] неприменима при низких ММ, где приближение тонкого межфазного слоя, на котором она основана, может не выполняться.

Экспериментальные данные, собранные в табл. 2, свидетельствуют о степенном характере изменения D в исследованном диапазоне ММ и о заметном разбросе данных, полученных различными авторами. В области значений M от $2 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$ получена эмпирическая зависимость $D = 0,024 M^{2/3}$ нм, справедливая для ди- и три-БП [67] (для три-БП типа АВА принимали $M_0 = M_A + (1/2)M_B$). Это соотношение хорошо согласуется с теориями, развитыми в работах [37, 64, 65] и несколько хуже с работой [66].

б) Влияние молекулярно-массового распределения

Рассмотренные выше исследования симметрии и периода НМС относятся к БП с узким ММР, которые в первом приближении можно считать монодисперсными. Влияние полидисперсности на период НМС теоретически изучали в работах [34, 40]. Простое выражение для периода получено для предельного случая малого содержания компонента типа 1 [34]:

$$D = (2\pi a/3) [3(r_{1z}r_{1w} - 1)/2x\bar{v}^2]^{1/4},$$

где $r_{1z} = \bar{r_i^2}/r_i^2$, $r_{1w} = \bar{r_i^2}/\bar{r}_1$, \bar{v} — среднее число соседей на короткий блок.

³ Такой механизм был также предложен и рассмотрен в недавней работе [63].

Таблица 2

Значения показателя β и толщины межфазного слоя Δ (при $T = 293\text{K}$)

Первичная структура	$M \cdot 10^{-3}/x_2$, мас %	P	НМС	Метод	β	Δ , нм	Ссылки
ПС—ПИ	(21—102)/(0,39—0,60)	1,45	Ламели ПКУ, ПИ-сфера	МУРР	2/3	1,7—2,6	[67]
ПС—ПИ	$M_2: 13—144/0,45$	—	Менялась	МУРР	2/3	1,8	[93]
ПС—ПИ	$M_1: 93—232/0,25—0,80$	1,20	Ламели	МУРН	—	2,9	[94]
ПС—ПИ	8,5—205/0,50	1,22	ПИ-сфера	МУРР	0,79	<5,0	[62]
ПС—ПИ	2,7—11/0,50	—	ПБ-сфера, ОЦК-пара-крист.	ДСК	—	0,8—1,4	[13]
ПС—ПБ	$M_1: 77—560$, $M_2: 11—230/0,12—0,36$	1,10	ОЦК, ПИ-сфера	МУРН	0,63 0,37	2,0—2	[93] [91]
ПС—ПБ	$M_1 = 80$, $M_2 = 13/0,136$	1,07	Менялась	МУРН	—	2,0	[92]
ПС—ПБ	4—60/0,53—0,87	—	ЭМ, МУРР	0,58	—	—	[95]
ПС—ПБ	$M_1 = 7$, $M_2 = 28/0,75$	—	ПС-сфера	МУРР	—	0,44	[53]
ПС—ПИ—ПС	$M_1: 7,8; 14,5/0,85$; 0,59	1,12	Менялась	МУРН	—	2,9	[94]
ПС—ПИ—ПС	32,5—96/0,50	1,25	Ламели	МУРР	—	<5,0	[62]
ПС—ПБ—ПС	$M_1 = 7,8$, $M_2 = 43/0,75$	—	ПС-сфера	МУРР	—	0,63	[53]
ПИ—ПС—ПИ	59,9—134/0,50	1,30	Ламели	МУРР	—	<5,0	[62]

Обозначения: МУРН — метод малоуглового рассеяния нейтронов; остальные см. в сносках к табл. 1

Для ди-БП и три-БП типа 1—2—1 параметр $\bar{v}=1$ и значение D максимально, а для три-БП типа 2—1—2 $v=2$ и D минимально, причем $D_{\max}/D_{\min}=2$. Период уменьшается при возрастании числа блоков в полиблочных сополимерах.

Плавное возрастание периода D предсказано при увеличении доли длинных цепей в смеси двух ди-БП с разными длинами блоков, но одинаковым внутримолекулярным содержанием компонентов, и при увеличении коэффициента полидисперсности в ди-БП с распределением по Шульцу—Зимму [40].⁴

Влияние полидисперсности на НМС экспериментально изучали на смесях двух монодисперсных БП с одинаковыми внутримолекулярными компонентами, различающихся ММ или числом блоков [69]. Если к ди-БП, имеющему ламелярную НМС, добавлять три-БП с цилиндрической НМС, то при малых содержаниях последнего сохраняется ламелярная структура, параметры которой изменяются при изменении состава. Это свидетельствует о совместимости блоков одного сорта. В области средних составов существуют две макроскопические фазы, каждая из которых является насыщенным раствором одного БП в другом, причем геометрические параметры микрофаз при растворении не изменяются. При больших содержаниях три-БП образуется только цилиндрическая структура, параметры которой зависят от состава.

Если же к три-БП, имеющему ламелярную НМС, добавлять ди-БП с низкой ММ, в котором отсутствует упорядоченная НМС, то при содержании ди-БП до 50% ламелярная структура сохраняется, лишь плавно изменяя период, а затем происходит резкое разупорядочение. Это позволило отнести этот переход к переходам первого рода. Исследования позволили установить также, что смешение происходит на молекулярном уровне, а не на уровне ламелей [69]. Следует заметить, что компоненты смеси не были строго монодисперсны и полидисперсность изменилась с составом.

Анализ экспериментальных данных по смесям БП, обладающим ламелярной НМС [70], позволил отметить следующее. Поскольку для таких смесей число термодинамических компонентов равно двум, в них может происходить макроскопическое разделение по типу жидкость —

⁴ Как отмечают авторы [40], работа [68] оказалась ошибочной из-за использования в ней среднечисленных значений молекулярной массы.

жидкость. Параметр взаимодействия БП вида α с БП вида β определяется формулой [71]

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi_{12} (\Phi_{1\alpha} - \Phi_{1\beta})^2 = \chi_{12} (\Phi_{2\alpha} - \Phi_{2\beta})^2,$$

где $\Phi_{1\alpha}$ и $\Phi_{2\alpha}$ — объемные доли блоков 1-го и 2-го сортов в БП видов α и β , χ_{12} — параметр взаимодействия между полимерами 1 и 2. Так как в исследованных смесях $\Phi_{1\alpha} = \Phi_{1\beta}$, $\Phi_{2\alpha} = \Phi_{2\beta}$, то $\chi_{\alpha\beta} \rightarrow 0$. Следовательно, в отсутствие микрофазового разделения отсутствует и макрофазовое, которое может происходить только как следствие микрорасслаивания одного из БП. Низкомолекулярным аналогом смеси БП является смесь веществ, совместимых в расплаве, но расслаивающихся при кристаллизации.

При понижении температуры или испарении растворителя первым начинает подвергаться фазовому разделению блок-сополимер α , имеющий более высокую ММ, и тем самым более высокую $T_{kp}^{микро}$, чем β . При этом β действует как растворитель, понижая $T_{kp}^{микро}$. Можно предположить, что равновесной структурой будет либо смесь ламеллярных доменов с периодами D_α и D_β (структура I) [70], либо ламеллярные домены с периодом D_{cm} , причем $D_\beta < D_{cm} < D_\alpha$ (структура II) [40, 70]. В первом случае перемешаны домены, во втором — молекулы. Предполагается, что структура I является стабильной, а структура II — метастабильной, так как в ней цепи возмущены в тем большей степени, чем больше различие в размерах цепей, что повышает свободную энергию. В случае большого различия ММ блок-сополимеров α и β была обнаружена структура I, а в случае малого различия — структура II [72, 73].

Если скорость микрофазового разделения ниже скорости трансляционной диффузии блок-сополимеров α и β , то микрорасслаивание α сразу приводит к фазовому разделению α и β . При дальнейшем охлаждении β также подвергается микрофазовому разделению, что приводит к структуре I. С другой стороны, если скорость микрофазового расслаивания выше скорости трансляционной диффузии, то β не будет успевать диффундировать и результирующей будет структура II. В [73], где наблюдали структуру II, предположили, что она может быть как метастабильной, так и равновесной, если α и β не сильно отличаются по ММ.

в) Влияние числа внутримолекулярных компонентов

До сих пор мы обсуждали двухкомпонентные БП. Однако как с научной, так и с практической точки зрения интересны трех- и более компонентные БП. Синтезировано и частично изучено большое число трехкомпонентных БП [74—86], однако структура исследована, по-видимому, только для ПС—ПВМА—ПИ [83]. Каждый блок этого БП выделяется в «свой» домен, что приводит к трехфазной периодической структуре. В целом НМС состоит из чередующихся ламелей ПС и ПВМА, а домены ПИ распределены регулярным образом внутри ПВМА-ламели, образуя двумерную структуру (рис. 5, г).

В области изучения НМС трех- и более компонентных БП, разделенных на микрофазы, в настоящее время актуальным является теоретическое и экспериментальное изучение всех возможных типов симметрий НМС и форм доменов; ГМР в них совершенно не изучена.

3. Размеры доменов

Размеры доменов должны зависеть в первую очередь от ММ блоков и от температуры. Влияние температуры пока не исследовано ни теоретически, ни экспериментально. Влияние ММ исследовано только вдали от ГМР, где домены обладают узким межфазным слоем. На разумном предположении о тонком межфазном слое основаны теории, посвященные расчету таких параметров микродоменной структуры как размеры доменов и толщина межфазного слоя, а также их зависимости от ММ. Эти теории предсказывают размеры доменов в ди- и триблочных БП, постулируя симметрию НМС: кубическую со сферическими доменами

[47], гексагональную с цилиндрическими доменами [87], ламелярную [66]. Расчет размеров доменов из первых принципов проведен недавно в [37]. Критическое обобщение зависимостей размеров доменов от ММ при $\chi r \gg 2$, т. е. вдали от ГМР, проведено в [70] для ди-БП.

Для случая сферических доменов радиус ядра мицеллы в упорядоченной структуре описывается формулой [37]:

$$R = 2,18 ar^{2/3} \Phi^{2/3} \chi^{1/6}.$$

Предсказываемая степенная зависимость R от ММ с показателем степени $2/3$ совпадает с зависимостью для ламелярных доменов [64, 65], хуже согласуется с выводами работы [66] и сильно отличается от значения $1/2$, предсказываемого в [96].

В бинарной смеси бинарных БП с блоками разной ММ толщина ламелей, образованных перемешанными на молекулярном уровне блоками одного сорта, равна толщине ламели, которая образуется в БП, имеющем среднечисленную ММ полимеров α и β $M_n = x_\alpha M_\alpha + x_\beta M_\beta$ (x_i — среднечисленная доля полимера i). При этом показатель степени для зависимости R от M_n равен $2/3$ [70]. Таким образом, размеры доменов в смесях БП описываются степенной зависимостью с тем же показателем, что и в чистых БП. Однако в [69] для случая смесей БП получен другой показатель степени, а именно, $4/5$, поэтому необходимо уточнение этих показателей с учетом неравновесности НМС и переохлаждения системы относительно ГМР.

Степень однородности ламелярных доменов по размерам оказалась намного выше однородности БП по ММ. Степень полидисперсности по размерам доменов $D_w/D_n = 1,001$, в то время как по ММ она составляет $M_w/M_n = 1,1$. Это говорит о том, что макромолекулы упаковываются в домены, причем распределение доменов по размерам много уже, чем ММР [88].

Следует отметить, что структуры со сферическими и цилиндрическими доменами изучены хуже, чем ламелярные.

4. Межфазный слой

Естественно предположить, что вдали от ГМР толщина межфазной области значительно меньше размера домена. На этом предположении, которое, как показывает эксперимент [105], хорошо выполняется, построены теории, развитые в работах [37, 47, 66, 86, 96]. Эти теории не дают однако явной аналитической зависимости для профиля концентрации блок-сополимера $\psi(r)$ в виде периодической функции. Заметим, что для смесей гомополимеров эта зависимость имеет вид типа Кана—Хилларда [102, 103]:

$$\psi(r) = \operatorname{th}(2r/a_1), \quad (2)$$

из которой толщина Δ межфазного слоя определяется как

$$\Delta \equiv \left(\frac{d\psi}{dr} \Big|_{r=0} \right)^{-1} = a_1 = 2a_k/(6\chi)^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь r — расстояние от межфазной границы, a_k — длина сегмента Куна. Несмотря на то, что эти выражения получены для смесей полимеров, их часто использовали и для анализа БП.

В явном виде выражение для профиля концентрации вдали от ГМР, справедливое для ламелярных БП и для смесей, получено недавно [104]:

$$\psi(r) = \frac{1-h}{2} F,$$

где $h(r) = k \operatorname{sn}(2r/a_1)$, k — эллиптическая функция Якоби с модулем $k > 0$, a_1 — толщина межфазного слоя, которая дается выражением (3), F — не зависящая от r сложная функция от эллиптических интегралов 1-го и 2-го родов и функции Якоби. Функция $h(r)$ при $k \neq 1$ является

периодической с периодом $4(2a_1)^{-1}D$, а при $k=1$, т. е. при $D\rightarrow\infty$, она переходит в функцию (2).

Толщина межфазной области в первом приближении равна

$$\Delta(k)/\Delta(1) = [1 + 2\varepsilon S_1(k)]/k, \quad (4)$$

где $S_1(k)$ — функция с областью значений $(0, 1)$, зависящая от χr , ε — малая величина. В случае смесей $\varepsilon=0$ и $\Delta(1)=a_1$, т. е. получаем выражение (3). Блок-сополимеры имеют конечный период ($k<1$), и из (4) следует, что у них более толстый межфазный слой.

Толщина межфазного слоя вдали от ГМР, измеренная в разных работах (см. табл. 2, а также [98, 105]), лежит в пределах от 4,4 до 30 Å. Разброс значений достаточно велик и может быть связан как с различием способов расчета толщин из данных по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей и пейтров, так и с неравновесностью образцов. В качестве подгоночных для профиля электронной плотности использовали разные функции [105], однако наиболее реалистичное выражение (4) для анализа пока не употребляли.

Влияние неравновесности на толщину межфазной области изучали на примере БП со сферическими доменами [106]. Толщина межфазной области в образце, приготовленном в неравновесных условиях (при температуре ниже температуры стеклования одного из компонентов) и нагретом затем выше температуры стеклования, уменьшается по экспоненциальному закону, стремясь к предельной величине 7,5 Å (время релаксации составляет ~ 60 ч). Диаметр доменов при этом изменяется мало.

Равновесная толщина, определенная из экспериментов на отожженных образцах, более чем в два раза меньше, чем рассчитанная по (3). В качестве возможных причин такого расхождения приводятся следующие [106]: 1) систематические ошибки расчета из данных по малоугловому рентгеновскому рассеянию, наибольший вклад в которые могут давать неучитываемые флуктуации плотности внутри доменов; 2) недостаточная точность определения величин χ и a , входящих в (3); 3) непригодность уравнения (3) при температурах, когда один из компонентов застеклован. В качестве еще одной причины, по нашему мнению, можно отметить необоснованность применения уравнения (3), полученного для смесей, к БП.

Сравнение толщин межфазного слоя с размерами доменов показывает, что их отношение обычно не превышает 0,1, что указывает на справедливость приближения тонкого промежуточного слоя вдали от ГМР. Тем не менее объемная доля вещества в межфазном слое может достигать значительных величин (до 30%).

Авторы работ [99, 100] выдвинули и развили предположение об асимметричности профиля концентрации в межфазной области. Однако, поскольку это предположение сделано на основе температурных зависимостей вязкоупругих величин, оно может отражать не пространственную, а температурную асимметрию. Во всяком случае, это предположение требует экспериментальной проверки.

До сих пор мы рассматривали поведение концентрационного профиля вдали от ГМР. Вблизи критической точки расслаивания на основе теории Ландау получено распределение концентрации в виде периодического профиля [107]:

$$\psi(r) = \psi_m(t, k) \operatorname{sn}[r/\delta(t, k)], \quad (5)$$

который сходен с изображенным на рис. 2. Параметры этой функции определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \psi_m(t, k) &= \psi_0[|t|k^2/(1+k^2)]^{1/2}, \\ \delta(t, k) &= \Delta_0[(1+k^2)/|t|]^{1/2}, \end{aligned}$$

причем $t=T-T_{\text{кр}}$, а ψ_0 и Δ_0 выражаются через коэффициенты разложения Ландау. Модуль k определяется заданием периода $D=4K(k)$, где $K(k)$ — полный эллиптический интеграл I рода.

Толщина межфазного слоя, в соответствии с определением (3), равна

$$\Delta(k, t) = \Delta_0(1+k^2)/|t|k.$$

Для фиксированного периода D при приближении к критической точке амплитуда профиля $\psi_m(t) \sim |t|^{\frac{1}{2}}$, а толщина $\Delta(t) \sim |t|^{-1}$. При заданном t увеличение периода ($k \rightarrow 1$) переводит уравнение (5) в выражение, аналогичное (2), а уменьшение периода ($k \rightarrow 0$) приводит к выражению

$$\psi(r) = \psi_0 k |t| \sin(r/\delta).$$

Отношение

$$\Delta(k)/\Delta_{\min} = (1+k^2)/2k,$$

где $\Delta_{\min} = 2\Delta_0 |t|$, предсказывает утолщение межфазного слоя при уменьшении периода (при переходе от смеси к БП), а отношение амплитуд

$$\psi_m/\psi_m^{\max} = [2k^2/(1+k^2)]^{\frac{1}{2}}$$

свидетельствует об уменьшении смешиваемости компонентов в объемах фаз при переходе от БП к смеси. Данная теория применима в области не очень малых ММ блоков, что приводит к возрастанию верхней критической температуры растворения (ВКТР) и тем самым обуславливает трудности экспериментальной проверки.

Влияние температуры на толщину межфазного слоя исследовали на примерах БП, в которых наблюдалось исчезновение периодической НМС [50]. Повышение температуры не изменяло толщины межфазного слоя. Такое качественное несовпадение с теорией можно объяснить либо отличием состава от критического, либо проявлением кооперативной поверхностной неустойчивости (см. с. 1721), которая в теории не учитывалась.

5. Конформации цепей в доменах

Граница раздела должна исключать часть возможных конформаций блоков, поэтому радиус инерции блоков должен отличаться от радиуса инерции цепей той же длины в отсутствие границы раздела. Выяснению этих отличий, а также степени перекрывания соседних клубков, посвящено пока очень небольшое число работ. Существуют противоречия в представлениях о степени взаимопроникновения клубков одного сорта

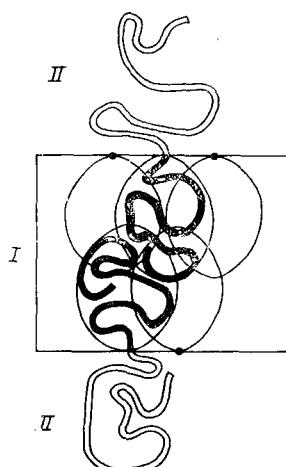


Рис. 6. Взаимное расположение клубков блоков ди-БП внутри ламелей: I — ламели из блоков типа 1, II — ламели из блоков типа 2

в направлении нормали к поверхности ламели. Одни авторы делают выводы о слабом проникновении клубков, так что образуются двойные слои (рис. 6) [62], другие — о сильном их перекрывании [70]. В направлении, параллельном поверхности ламели, происходит сильное перекрывание соседних клубков [67] и их сжатие. Это сжатие сопровождается набуханием клубков вдоль нормали к этой поверхности, так что общий радиус инерции остается практически неизменным [90].

В сферических доменах не обнаружено изменения радиуса инерции цепей по отношению к радиусу инерции соответствующих гомополимеров [91]. При этом радиус доменов и их упаковка примерно такие же, как предсказано в [86]. В перавновесных условиях, которые часто имеют место в БП с высокой ММ, полученных из растворителя, макромолекулы имеют существенно большие радиусы инерции, а размер домена при больших концентрациях БП и/или низких температурах уменьшается по закону $D \sim \Phi^{\gamma}$, где $\gamma = 1/3$ для сферических доменов, $1/2$ для цилиндрических и 1 для ламелей.

Средняя площадь поверхности раздела, приходящаяся на одну цепь (между соседними вдоль поверхности раздела химическими сшивками блоков) S/N , где N — число цепей, проходящих через поверхность, как в узкодисперсных БП, так и в их смесях описывается скейлинговым эмпирическим законом:

$$S/N \sim M_n^{1-\beta}, \quad (6)$$

где показатель $\beta = 2/3$. Отметим, что из всех типов средних значений молекулярной массы (M_n , M_w , M_z) наилучшую подгонку зависимости дает M_n . Соотношение типа (6) с показателем $1/3$ применимо и к ламелярным [70], и к сферическим [91] доменам.

6. Размеры зерен

Упорядоченная междоменная структура ограничена размерами зерна, имеющими порядок нескольких микрон. Границы зерна являются двумерными дефектами, аналогичными границам кристаллита в поликристаллических веществах и магнитных или электрических доменов в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках. Зерна стержнеобразной формы обнаружены в БП, обладающих ламелярными и цилиндрическими доменами, причем относительно друг друга зерна расположены случайным образом [110, 111]. Эти анизотропные зерна напряжены и окружены пустотами и включениями. Предполагается, что напряжения возникают во время испарения растворителя.

Оптическая ось зерна параллельна оси цилиндрических доменов и может быть направлена либо параллельно, либо под углом к оси стержнеобразного зерна. Моносуперкристаллы обладают двойным лучепреломлением, связанным с различием показателей преломления микрофаз [112, 113]. Если оптическая ось расположена под углом к стержню, то при нагреве она становится параллельной ей из-за релаксации эластомерной фазы и поворота цилиндров [112]. Размеры и форма зерен изучались методом малоуглового рассеяния деполяризованного света, которое зависит от анизотропии формы и границ зерен [110, 114]. Домены не дают вклада в рассеяние, так как их размер (300—500 Å) много меньше длины волн света. Рассеяние на механических напряжениях пренебрежимо мало. Помимо дефектов типа границ зерен наблюдались также дефекты типа дислокаций.

Используя специальные методики, можно получать макроскопически анизотропные образцы [21], которые, по аналогии с монокристаллами, иногда называют моносуперкристаллами. Существуют три метода их получения: 1) сдвиговым течением расплава [21, 115], 2) экструзией [116], 3) отливкой из раствора с высокой температурой кипения растворителя [117].

7. Кинетика микрорасслаивания

Кинетика расслаивания на микрофазы (при резком переходе из одноФазного состояния в область устойчивости двухфазных состояний) в БП должна быть, в общем, аналогична кинетике расслаивания на макрофазы в смесях, хотя и должна иметь особенности. Однако несмотря на интенсивное исследование кинетики разделения смесей (по смесям гомополимеров см., например, работы [118—131]), расслаивание в расплавах БП изучено слабо.

Ранние стадии спинодального распада теоретически изучались в [34], где показано, что периодические (с периодом $L_0 = 2\pi/k_0$) неоднородности образуют цуг длиной l ($l \gg L_0$), которая растет по диффузионному закону

$$l^2(t) \sim l_0^2(t)/\tau(k_0, \Delta T),$$

где l_0 — длина цуга при малом переохлаждении, а амплитуда неоднородности растет по экспоненциальному закону. Период L с течением времени приближается к L_0 . Эти теоретические предсказания пока экспериментально не проверены.

Экспериментальное изучение кинетики возникновения структуры усложняется из-за необходимости использования мощных источников рентгеновского (в том числе синхротронного) или нейтронного излучения, позволяющих существенно уменьшать время экспозиции.

Существует принципиальная возможность изучения кинетики микрорасслаивания более простыми методами в том случае, когда компоненты способны стекловаться. Такие системы можно закаливать на различных этапах фазового разделения, и по параметрам стеклования, которые зависят от амплитуды и размеров флуктуаций, изучать изменение фазового состояния. Таким методом наблюдали рост скачка теплоемкости при стекловании с увеличением времени фазового разделения [10, 24]. В первый момент скачок отсутствовал, что скорее всего связано с большим разбросом периодов и малыми амплитудами флуктуаций. После появления скачка его ширина изменяется незначительно, что говорит о том, что в скачок стеклования дают вклад флуктуации с малым разбросом значений периода. Скачок теплоемкости, соответствующий второй фазе, не наблюдался либо из-за малого ее количества (он не регистрировался также и при фазовом разделении смесей гомополимеров) [131], либо из-за малого размера фазы (в [163] было показано, что при размерах частиц фазы менее 60—70 Å ее стеклование не регистрируется). Однако в других экспериментах охлаждение из предполагаемого однофазного состояния приводит к обнаружению двух стеклований, хотя одно из них сильно размыто [51].

Кинетика исчезновения НМС при резком повышении температуры исследована на ди-БП ПС—ПВ с $M_n = 5,2 \cdot 10^4$ и $x_{\text{ПС}} = 0,30$ (для снижения температуры перехода в БП вводили 60% растворителя) [132, 133]. Микрорастворение происходило быстро (за ~ 30 с) и убыстрялось при возрастании конечной температуры. Кривая рассеяния на конечной стадии соответствовала рассеянию от гомогенного расплава БП с широким и слабым максимумом, обусловленным эффектом корреляционной дыры.

III. ВЗАЙМОЕ ВЛИЯНИЕ МИКРОРАССЛАИВАНИЯ И СТЕКЛОВАНИЯ

Микрорасслаивание и стеклование оказывают взаимное влияние друг на друга. С одной стороны, микрорасслаивание определяет стеклование системы, если фазовое состояние расплава не изменяется при охлаждении до стеклообразного состояния. С другой стороны, стеклование может влиять на микрорасслаивание, если при его протекании одна из фаз может стекловаться, что приводит к отклонению фазового состояния от равновесного.

Стеклование БП определяется такими параметрами концентрационного профиля (в более общем случае профиля плотности), как амплитуды профиля, размеры доменов, ширина промежуточного слоя. При различных коэффициентах теплового расширения фаз должна играть роль НМС. Наиболее распространенным способом исследования стеклования является построение зависимостей T_c от ММ при фиксированном составе или построение зависимостей T_c от состава при фиксированной длине одного из блоков (чаще всего, жесткого, т. е. с более высокой температурой стеклования T_{c1}). В такого рода зависимостях в изменение T_c вносят вклад не один, а несколько из указанных параметров профиля кон-

центрации. Оценка вклада различных параметров в каждом случае требует особого рассмотрения. Прямая задача здесь состоит в изучении стеклования в системах с известным профилем концентрации и находится еще в начале своего решения. Обычно решают обратную задачу: по изученному стеклованию делают выводы о различных параметрах профиля.

1. Стеклование в блок-сополимерах, подвергающихся микрофазовому разделению при температурах выше температур стеклования компонентов

Предположим, что системы обладают бинодалью с ВКТР, которая расположена выше T_c обоих компонентов. При переводе системы из однодифазного в область устойчивых двухфазных состояний, к температурам, лежащим выше T_c обоих компонентов, стеклование не влияет на фазовое разделение и система, в принципе, может достигать равновесного состояния. Последующая закалка от температуры фазового разделения (температуры отжига) замораживает (вследствие стеклования) структуру жидкости, соответствующую определенной температуре. Закаливая расплав из определенной точки фазовой диаграммы, можно сопоставить параметры стеклования данной точке фазовой диаграммы $T-x$.

а) Диаграммы стеклования (ДС)

Как уже отмечалось, влияние состава фаз на температуры переходов в БП удобно представлять в координатах $T-x-M_2$ при фиксированном значении M_1 . Рассмотрим сначала поведение температур стеклования при изменении состава БП, отжигаемого при температуре T_1 , которой соответствует плоскость T_1 на рис. 7, а. До того, как кривая состава входит под бинодальную поверхность, система остается однофазной, и ее единственная температура стеклования должна подчиняться закономерностям, характерным для T_c однофазных систем, состоящих из двух компонентов. Величина T_c в этой области составов может быть описана различными полуэмпирическими формулами, полученными для СП и смесей гомополимеров [135—138], которые пригодны также и для однофазных БП [139].

При входе кривой состава под бинодальную поверхность появляется вторая фаза, которой соответствует вторая температура стеклования. При этом, в зависимости от того, входит кривая состава слева или справа от критической точки, на диаграмме T_c — состав (ДС) скачком будет появляться либо низкотемпературное, либо высокотемпературное стеклование (рис. 7, б). С дальнейшим ростом длины гибкого компонента температуры стеклования обеих фаз должны удаляться друг от друга, так как интервал разделения $x''-x'$ увеличивается. По этой причине на верхней ветви должен наблюдаться провал, минимум которого должен находиться в точке начала фазового разделения. Первая и вторая производные в этой точке должны испытывать скачок [10, 24]. При очень больших длинах гибкого блока кривая состава может выйти из-под бинодальной поверхности и тогда верхняя ветвь T_c' обрывается.

С понижением температуры фазового разделения ветви на ДС должны разойтись, причем точка бифуркации смещается в сторону меньших содержаний гибкого компонента. Повышение M_1 при фиксированной температуре фазового разделения аналогично понижению температуры при фиксированной M_1 (рис. 8).

Предсказываемый методами топологической термодинамики тип ДС был экспериментально обнаружен в полиблочных [39, 84, 140] (рис. 9, а, б), ди- и триблочных [141] (рис. 9, в) БП. При малых содержаниях гибкого компонента наблюдается одно стеклование, причем T_c БП изменяется по тому же закону, что и в СП (это проверялось как измерениями на СП, так и расчетом по соответствующим формулам). Таким образом, в этой области состава рассматриваемые БП можно считать

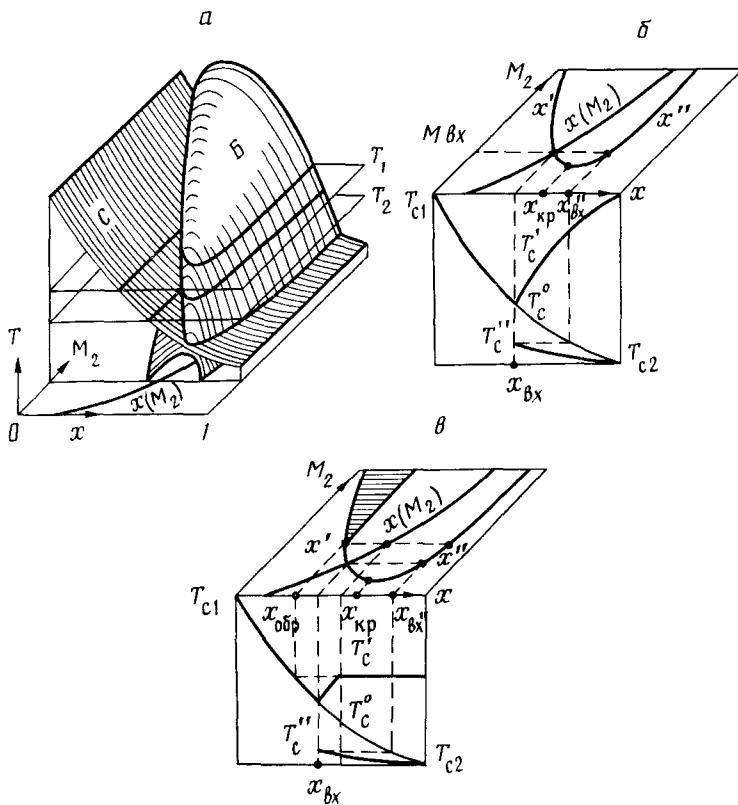


Рис. 7. Построение диаграмм стеклования БП с $M_1 = \text{const}$ методом пересечения поверхностей [10]: а — трехмерное изображение поверхностей в координатах T — x — M_2 (\mathcal{B} — бинодальная поверхность; C — поверхность стеклования однофазной системы (ПСОС); $x(M_2)$ — кривая общего состава; T_1 , T_2 — плоскости, соответствующие температурам T_1 и T_2); б — сечение поверхностей плоскостью T_1 и соответствующая ему ДС (x' , x'' — составы существующих фаз; $x_{\text{кр}}$ — критический состав; $x_{\text{вх}}$, $M_{\text{вх}}$ — точка входа кривой состава под бинодальную поверхность; $x''_{\text{вх}}$ — состав второй фазы в точке входа; T_{c1} , T_{c2} — температуры стеклования чистых компонентов; T_c^0 — КСОС; T_c' , T_c'' — температуры стеклования I и II фаз соответственно); в — сечение поверхностей плоскостью T_2 ($T_2 < T_1$) и соответствующая сечению ДС ($x_{\text{обр}}$ — обрезающий состав)

однофазными. Понижение T_c зависит только от содержания гибкого компонента и не зависит от ММ и первичной структуры БП (ди-, или три-блочный, или звездчатый) [141]. В БП со специфическими межмолекулярными связями при одном и том же составе увеличение M_1 приводит к понижению T_c [39, 140]. Понижение T_c до ГМР составляет по одним данным несколько десятков градусов [141], по другим — достигает 130 К [140].

Вторая область — область начала фазового разделения — характеризуется отклонением T_c' от T_c СП и появлением второго перехода в стеклообразное состояние (T_c''). В одних случаях начало отклонения примерно совпадает с появлением второго перехода [39, 84], в других — второй переход появляется после начала отклонения [141, 143]. Последний факт пытаются объяснить большой долей межфазных слоев, что маловероятно. Приращения составов компонент не всегда были достаточно малыми. По этой причине нельзя точно определить начало появления второго стеклования и форму провала на верхней ветви, хотя существование провала сомнений не вызывает. Уменьшение M_1 приводит к смещению ГМР в сторону более высоких значений x и к увеличению глубины провала на верхней ветви, что соответствует предсказаниям геометрического метода. При этом ширина скачка теплоемкости увеличивается [141]. Значение T_c'' после скачкообразного появления сначала

Рис. 8. Влияние M_1 на форму диаграмм стеклования (рост индекса у кривых означает рост M_1); $x_{\text{обр}}$ — значение обрезающего состава, x — содержание второго компонента [10]

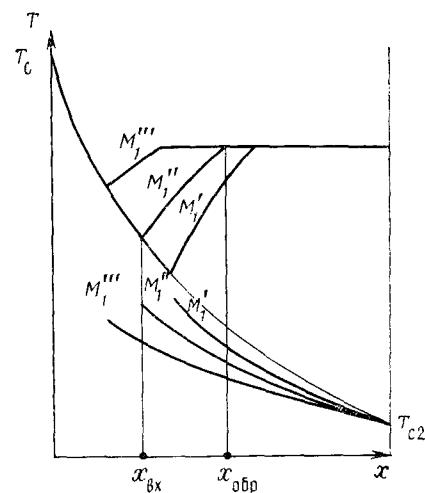


Рис. 8

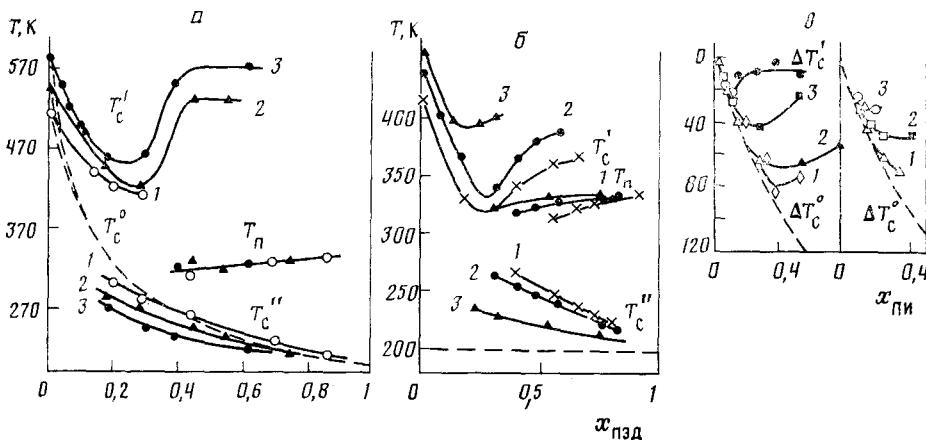


Рис. 9

сильно отличается от T_{c2} , но с ростом x приближается к ней. Заметим, что для обсуждаемых БП кривая стеклования однофазных систем (КСОС) является вогнутой, и по этой причине добавление жесткого компонента в фазу, богатую гибким компонентом, приводит к значительно меньшему изменению T_c фазы, чем введение такого же количества гибкого компонента в жесткую фазу. По этой причине наблюдать отклонение T_c' от T_{c2} затруднительно.

В третьей области (большие содержания гибкого компонента) наблюдаются две T_c , отличающиеся от T_c^0 , что свидетельствует о существовании двух аморфных фаз. В этой области составов T_c' либо приближается к T_c соответствующих гомополимеров [39, 141], либо достигает предельного значения, не достигая T_{c1} [84]. В последнем случае, по-видимому, микрофазовое разделение затормаживается процессом стеклования жесткой фазы (см. с. 1736).

Близкое соответствие форм ДС, предсказанных методом топологической термодинамики, в основе которого лежит предположение о зависимости T_c только от составов фаз, и экспериментальных ДС, а также большая величины разности $T_c' - T_{c1}$ (до 130 К), позволяют сделать вывод, что за изменение температур стеклования в указанных БП ответственно изменение амплитуд концентрационного профиля при изменении состава. В [141] поведение T_c при переходе через ГМР объясняется большой долей межфазного слоя, что представляется недостаточно обоснованным.

б) Стеклование в двухфазной области вблизи ГМР

В экспериментальных работах, рассмотренных выше, исследованный интервал составов и ММ включал ГМР. Более изучено поведение температур стеклования при приближении к границе микрорасслаивания со стороны двухфазной области, хотя степень близости к границе далеко не всегда ясна из-за того, что часто неизвестно положение самой границы. Во многих случаях было отмечено, что при приближении к ГМР, которое осуществляется уменьшением ММ блоков, значение T_c' падает, а T_c'' возрастает (табл. 3). При этом T_c' падает быстрее, чем T_c'' соответствующего гомополимера. Экстраполяция значений T_c' и T_c'' в ди-БП [108] и поли-БП [144] при постоянном составе (в первых при уменьшении ММ блоков, во вторых при возрастании числа блоков с сохранением общей ММ постоянной) приводит к пересечению ветвей в точке, совпадающей с T_c для СП того же состава.

Хотя сам факт сближения температур стеклования сомнений не вызывает, его однозначного объяснения в настоящее время не существует. Это связано с тем, что уменьшение ММ блоков влечет за собой уменьшение размеров доменов и одновременно может приводить к изменению состава фаз и толщины межфазного слоя, а также НМС. Поэтому смещение T_c связывают с рядом явлений: 1) увеличением содержания межфазных областей [141, 144, 145]; 2) увеличением отношения поверхность/объем из-за изменения НМС [153]; 3) усилением динамического взаимодействия гибкого и жесткого блоков, которое приводит к совместному сегментальному движению [108]; 4) действием поверхностного натяжения на границе микрофаз [161, 162]; 5) влиянием смещения вблизи границы раздела на возрастание среднего свободного объема стеклообразной фазы [153]; 6) изменением состава фаз [39, 84]. Наиболее вероятными нам представляются механизмы 3) и 6).

При исследовании стеклования и влияния на него параметров профиля концентрации необходимо знать фазовое состояние расплава, так как часто БП получают охлаждением из расплава, сопровождающимся замораживанием его структуры. В большинстве работ, посвященных изучению стеклования в БП, фазовое состояние расплава при температурах выше T_c , оставалось неизвестным. По этой причине важным является исследование [134], в котором по изменению вязкости расплава и данным электронной микроскопии был обнаружен переход БП предположительно из двухфазного состояния в однофазное [49]. После отжига выше температуры предполагаемого перехода в однофазное состояние и последующего закаливания обнаруживается очень размытое стеклование жесткой фазы, так что найти его начало оказалось невозможным. Стеклование же гибкой фазы происходило при той же температуре, что и в медленно охлажденных образцах. Значения ΔC_{p_1} и ширины интервала стеклования жесткой фазы уменьшаются при уменьшении скорости охлаждения, хотя скачок теплоемкости, и остается более, чем в 2 раза выше, чем в соответствующем гомополимере. Эти данные, по-видимому, свидетельствуют о большем содержании гибких сегментов в жесткой фазе; однако несмотря на большее смещение, после отжига выше температуры перехода и последующего закаливания БП все же остается двухфазным. Существование двухфазной структуры может быть связано как с большой скоростью расслаивания при охлаждении из однофазного состояния, так и с существованием микрогетерогенности при температурах выше температуры реологического перехода (см. обсуждение кооперативной капиллярной неустойчивости НМС при сохранении двухфазности на с. 1721). Не исключено также, что размытость стеклования связана с влиянием стеклования на фазовое разделение (см. с. 1736).

в) Стеклование в далекой двухфазной области

В двухфазной области помимо повышения T_c'' при уменьшении длины гибкого блока наблюдали также ее понижение [155—160] (см.

Таблица 3

Поведение температур стеклования блок-сополимеров при изменении параметров первичной структуры макромолекул

№ № п/п	Первичная структура	Тип построенной зависимости	Положение относительно ГМР	НМС	Характер изменения T_c	Метод исследова- ния	Ссылки
1	(ПА—ПЭО) _n	$T_c(x)$, $T_c(M_2)$, $M_1 = \text{const}$	С обеих сторон	Изменялась	Рис. 9, а	ДСК	[39]
2	(ПАСО—ПЭО) _n	$T_c(x)$, $M_1 = \text{const}$	То же	*	Рис. 9, б	ДСК	[84]
3	ПС—ПИ, ПС—ПИ—ПС	$T_c(x)$, $M_1 = \text{const}$	»	*	Рис. 9, в	ДСК	[141]
4	(ПТМФ—ПДМС) _n	$T_c(M_1)$, $x = \text{const}$	»	*	Слияние T'_c и T''_c при пони- жении M_1	DMA	[147]
5	ПС—ПИ	$T_c(M_1)$, $x = 0,5$	В двухфазной области	Ламели	Сближение T'_c и T''_c при по- нижении M_1	ДСК, ЯМР	[108]
6	ПС—ПБ, ПС—ПИ, ПС—ПЭО	$T'_c(M_1)$	То же	*	То же	ДСК	[150—152]
7	(ПС—ПБ) _n , ПС—ПБ—ПС	$T_c(n)$, $x, M_0 = \text{const}$	»	Ламели	Сближение T'_c и T''_c при уве- личении n	DMA	[144]
8	ПС—ПБ—ПС, ПБ—ПС—ПБ, ПС—ПИ—ПС	$T_c(M_1)$, $x = \text{const}$	»	*	Сближение T'_c и T''_c при по- нижении M_1	DMA	[145]
9	ПС—ПДМС	$T'_c(M_1)$, $T_c(M_2)$	»	Изменялась	То же	ДСК	[148, 149]
10	ПС—ПМС, ПМС—ПС—ПМС, ПС-латексы	*	В далекой двухфазной об- ласти	*	T'_c и T''_c не изменялись	ДСК	[154]
11	ПС—ПБ, ПС—ПБ + гомо- ПС	$T''_c(M_0)$, $T''_c(R_{\text{сф}})$	В двухфазной области	Изменялась	T''_c понижает при образова- нии сферических доменов	DMA	[155]
12	(ПКУС—ПДМС) _n	T''_c	В двухфазной области	*	Понижение T''_c	DMA	[156, 157]
13	ПК—ПДМС	$T'_c(M_1)$	То же	*	Понижение T'_c	DMA	[164]
14	ПФСО—ПДМС	$T''_c(x_2)$, $M_1 = \text{const}$	»	Изменялась	Понижение T''_c при уменьше- нии x_2	ДСК	[158]

Обозначения: ПА — полиарилат, ПАСО — полиариленсульфоноксид, ПДМС — полидиметилсиликсан, ПМС — полиметилстирол, ПК — поликарбонат, ПКУС — поликарбонат с концевыми уре-
тановыми группами, ПФСО — полифенилсиликсан, ПТМФ — политетраметил-*n*-сильфениленисиликсан.

* Надмолекулярная структура не исследовалась.

табл. 3). В зависимости от природы блоков понижение температуры стеклования $T_c'' = T_c'' - T_{c\text{ homo}}$ достигало 19 К [155], 15 К [158], 13 К [156, 157], 10 К [160, 161]. Изучение НМС показало, что такое понижение наблюдается только при тех составах, при которых гибкая фаза представляет собой замкнутые включения в стеклообразной матрице [155, 157]. Это привело к разумному заключению, что понижение T_c'' связано с различием коэффициентов теплового расширения включений и матрицы. При охлаждении расплава из-за ковалентной связи гибких цепей с каркасом объем гибких включений не может уменьшиться в той степени, в какой он уменьшился бы в отсутствие каркаса (матрицы). Это должно приводить к «отрицательному давлению», растягивающему гибкие домены. Оценки, выполненные для сферического домена ПБ внутри ПС-матрицы по формуле [155]

$$\sigma_b = 2(\alpha_b - \alpha_m)E_b E_m \Delta T / [6E_m(1-2\mu_b) + 3E_b(1-\mu_m)]$$

(индекс b относится к включениям, m — к матрице, σ_b — термическое напряжение, развиваемое внутри высокоэластичного домена, α — коэффициент теплового расширения, E — модуль растяжения, μ — коэффициент Пуассона), приводят к величине отрицательного давления 78 МПа. Понижение T_c , рассчитанное из соотношения $dT_c/dp = 0,24$ К/МПа и равное 18,7 К, хорошо согласуется с экспериментальным значением.

С течением времени должна происходить потеря свободного объема во включениях за счет релаксации стеклообразной матрицы (уплотнения образца), приводящая к уменьшению гидростатического растяжения гибкого включения, с чем, по-видимому, и связано наблюдаемое уменьшение $\Delta T_c''$. Необходимо, однако, отметить — термические напряжения должны действовать, по-видимому, не только на сферические гибкие домены, а всегда, когда жесткая фаза образует односвязную область, т. е. матрицу. В частности, они должны действовать и на цилиндрические гибкие домены. Возможно, что именно с этим связано понижение T_c'' , начинающееся уже с $\sim 50\%$ -ного содержания жесткого блока [156, 158]. Время релаксации свободного объема из-за перестройки матрицы должно уменьшаться при увеличении содержания гибкого блока.

Примечательно, что T_c'' зависит от ММ гибкого блока, а не от размера доменов, причем уменьшение ММ приводит к падению $\Delta T_c''$ [155]. Хотя авторы [155] объясняют это разрушением гибких блоков, которое стремится снизить термическое напряжение, но это предположение требует доказательств.

Вообще говоря, термические напряжения должны изменять T_c'' не только вдали от границы фазового разделения (где еще сохраняется жесткая матрица), но и вблизи нее, если только кривая состава входит под бинодальную поверхность вдали от критической точки. Тогда составы фаз и, следовательно, коэффициенты теплового расширения будут сильно различаться, что приведет к воздействию жесткой матрицы на гибкие включения.

Поведение T_c'' в далекой двухфазной области позволяет сделать следующие выводы. Совпадение T_c'' для БП с большой длиной жесткого блока с T_c'' гомополимера той же ММ в области значений ММ, где T_c гомополимера еще зависит от ММ, не согласуется с концепцией свободного объема концевых звеньев, так как свободные объемы БП и гомополимера должны существенно отличаться [148, 155, 164]. Это позволило сделать логичное предположение [164], что гибкие сегменты, прикрепленные к концу жесткого блока, настолько подвижны, что могут передавать подвижность на жесткий блок, который, таким образом, должен вести себя как свободноконцевой. Это представление согласуется с выводами работы [108] и с тем, что расположение жесткого блока в макромолекуле три-БП (в центре или по концам) не влияет на T_c [108, 152]. Заметим однако, что в отличие от [164], где уменьшение M_2 при $x=\text{const}$ не изменяло T_c' , в [157] уменьшение M_2 при $M_1=\text{const}$ приводило к ее падению.

Сравнение поведения T_c' в ряде БП, у которых жесткий блок был одним и тем же, а в качестве гибкого выбирали различные компоненты, показало, что вдали от границы фазового разделения T_c' не зависит от химической природы гибкого блока и от состава БП [148—152]. Химическая природа и ММ гибкого блока влияла на T_c' , только когда ММ и состав находились вблизи ГМР [152]. Из этого можно сделать заключение, что, поскольку совместимость различных олигомеров с жестким олигомером различна, то вдали от границы фазового разделения в стеклообразной микрофазе не существует никакого смешения разнородных сегментов.

Ширина скачков теплоемкости в БП больше, чем в соответствующих гомополимерах, причем только верхняя часть области стеклования с T_c'' уширяется в направлении к более высоким температурам (до 32 К) и только нижняя часть области стеклования при T_c' — к более низким температурам (до 26 К). Уменьшение содержания жесткого блока, сопровождающееся уменьшением размеров включений жесткой фазы, приводило к уширению области стеклования со стороны низких температур до 43 К [154]. Ширина области стеклования гибкой фазы как функция удельной площади поверхности раздела для всех исследованных систем, независимо от природы поверхности (т. е. и для БП, и для латексов), укладывается на одну кривую, что привело к заключению, что величина уширения определяется только площадью поверхности раздела. Уширение становится заметным при удельной площади $\sim 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$, что соответствует размеру микрофазы 0,5 мкм. Из этого, в частности, следует, что в гомогенных БП интервал стеклования должен быть таким же узким, как в гомополимерах. Авторы [154] предположили, что возрастание температуры нижней границы области стеклования вызвано тем, что поверхность раздела двух стеклообразных фаз является твердой. Поэтому для объяснения уширения области стеклования не понадобилось включать в рассмотрение толщину межфазного слоя, которая в далекой двухфазной области должна быть очень малой.

Таким образом, проведенный анализ существующих в настоящее время данных и представлений о стекловании БП, подвергающихся микрофазовому разделению при температурах выше T_{ci} , позволяет сделать следующие заключения. В области однофазного состояния T_c подчиняется закономерностям, справедливым для СП. В области перехода через ГМР температура стеклования одной из фаз отклоняется от зависимости, описывающей СП, и появляется второй переход в стеклообразное состояние. В двухфазной области вблизи ГМР значение T_c жесткой фазы обычно оказывается ниже T_c соответствующего гомополимера, а T_c гибкой фазы — выше. Оба этих эффекта можно объяснить либо сближением составов фаз при приближении к границе фазового разделения, либо динамическим взаимодействием связанных блоков. С приближением к границе $\Delta C_p'$ уменьшается, а $\Delta C_p''$ возрастает, причем ширина области стеклования жесткой фазы увеличивается. Однако трактовка изменения интенсивности и ширины переходов неоднозначна и требует дальнейших исследований.

В далекой двухфазной области обе температуры стеклования совпадают с T_c соответствующих гомополимеров, скачки теплоемкости соответствуют содержанию компонентов, но ширина скачков, как правило, больше, чем в гомополимерах. Уширение интервала низкотемпературного стеклования происходит в направлении более высоких температур, а высокотемпературного — в направлении низких. Это объясняется наличием граничной поверхности раздела фаз, причем с возрастанием удельной площади этой поверхности уширение возрастает. Возможно, этот эффект дает вклад в уширение и вблизи ГМР. В области составов, где гибкая фаза представляет собой многосвязную область, наблюдается понижение T_c гибкой фазы по сравнению с соответствующим гомополимером. Это понижение связано с растягивающим гидростатическим давлением, которое оказывает на домены из гибких ковалентно-связан-

ных цепей жесткая матрица и которое связано с различием в коэффициентах теплового расширения домена и матрицы.

В настоящее время представляется необходимым количественное исследование стеклования в БП, для которых фазовое состояние и НМС охарактеризованы не только в области между температурами стеклования компонентов, но и в расплаве. Особенно важным представляется исследование стеклования в окрестности ГМР с учетом кинетики фазового разделения. Кроме того, необходимо создание теории стеклования БП во всех областях фазовой диаграммы.

2. Стеклование в блок-сополимерах, подвергающихся микрорасслаиванию при температурах между T_c компонентов (влияние стеклования на микрорасслаивание)

Если температура фазового разделения находится ниже граничной температуры T_r , определяемой пересечением бинодали с КСОС (рис. 10), то флуктуации концентрации развиваются до тех пор, пока их амплитуда на полупериоде с большим содержанием жесткого компонента не достигнет обрезающего значения $x_{обр}$, при котором температура стеклования этого полупериода, возрастающая, становится равной температуре фазового разделения [10, 24]. Таким образом, микрофаза, богатая жестким компонентом, переходит в стеклообразное состояние прежде, чем достигается равновесие по составу. Этот эффект должен приводить к сокращению интервала разделения на фазовой диаграмме и ДС.

Влияние стеклования на фазовое разделение экспериментально было обнаружено в [10, 24]. После перевода системы из однофазной области в двухфазную сначала на термограмме не наблюдается никаких аномалий. Это, по-видимому, связано с тем, что в начальный момент существуют лишь плавные флуктуации концентрации с большим разбросом периодов, что приводит к сильному размытию перехода в стеклообразное состояние. Затем появляется небольшой скачок теплоемкости, который растет с течением времени, а температура, соответствующая точке перегиба (T_c), монотонно возрастает (рис. 11). При понижении температуры фазового разделения T_{ϕ_p} температура стеклования, определяемая через один час отжига, линейно уменьшается более, чем на 100 К с коэффициентом наклона, близким к 1, что соответствует предсказаниям геометрического метода. Никакой другой фактор, кроме изменения состава фазы, по-видимому, не может привести к сдвигу T_c более, чем на 100 К. Следует указать на аналогию между затормаживанием фазового разделения за счет стеклования и самозатормаживанием реакции отверждения сетчатых полимеров.

Геометрический анализ, основанный на рассмотрении пересечений бинодальной поверхности, поверхности стеклования однофазной системы (ПСОС) и плоскости температур (T -плоскости), позволяет построить все возможные типы зависимостей T_c — состав и T_c — ММ в БП в случае, когда стеклование влияет на фазовое разделение [10, 24]. Этот анализ предполагает, что T_c зависит только от состава фаз. В качестве примера на рис. 7, а показано взаимное пересечение бинодальной поверхности, ПСОС и T -плоскости. До тех пор, пока кривая состава не пересечется с кривой сосуществующих составов, система остается однофазной. В этой области T_c должна изменяться по закону однофазной системы. Если значение состава $x_{\text{вх}}$, при котором кривая состава входит внутрь кривой сосуществующих фаз, больше значения $x_{обр}$, то после начала фазового разделения различие в составах фаз будет увеличиваться, и, следовательно, значения температур стеклования будут расходиться. Однако как только состав фазы, богатой жестким компонентом, достигнет значения $x_{обр}$, при дальнейшем изменении общего состава он перестает изменяться. Верхняя ветвь ДС после обрезающего состава должна стать горизонтальной (рис. 7).

Понижение T_{ϕ_p} должно приводить к уменьшению $x_{\text{вх}}$ и росту $x_{обр}$, вследствие чего точка бифуркации ДС должна смешаться в сторону

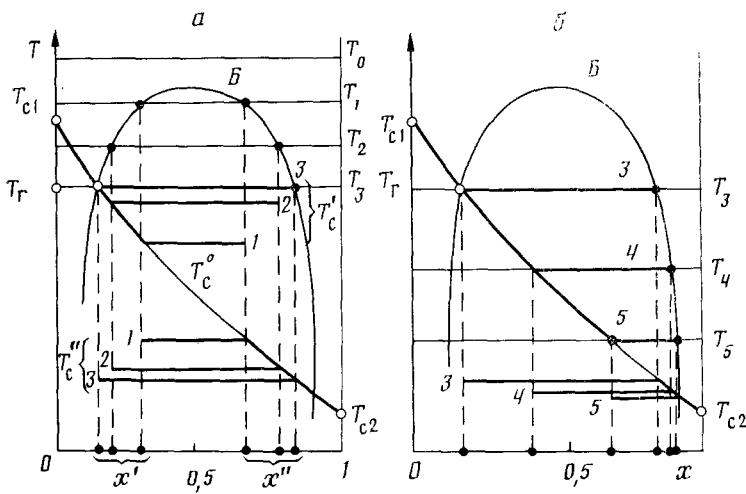


Рис. 10

Рис. 10. Построение ДС смесей в случае наложения бинодали и КСОС, [10]. Б — бинодаль, T_{c^0} — КСОС, T_r — граничная температура; x' , x'' — составы существующих фаз. Номера ветвей ДС соответствуют индексам T_i ; а — $T_i > T_r$, б — $T_i < T_r$

Рис. 11. Зависимость $T_{c'}$ от времени отжига в БП ПА—ПЭО [10]; 1 — $T_{\text{отж}} = 290 \text{ K}$, 2 — $T_{\text{отж}} = 350 \text{ K}$

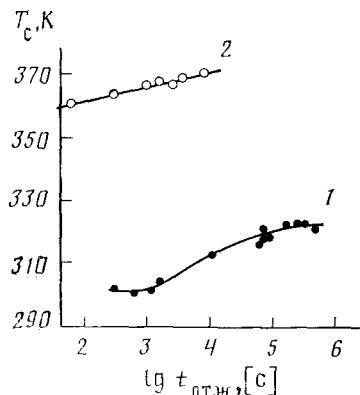


Рис. 11

малых x , а горизонтальное плато должно сдвигаться к более низким температурам. Когда температура понизится настолько, что $x_{\text{вх}}$ станет меньше или равно $x_{\text{обр}}$, точка бифуркации начнет смещаться в сторону больших x , а провал на верхней ветви исчезнет. При этом плато по-прежнему будет линейно по $T_{\text{фр}}$ смещаться вниз. Увеличение M_1 влияет на форму ДС аналогично снижению температуры. Все возможные формы ДС, отражающие влияние стеклования на фазовое разделение в БП, приведены в [10]. В [39, 84, 140, 141] были экспериментально обнаружены ДС, по форме аналогичные приведенным выше. Наиболее надежно выход на плато, лежащее ниже T_{c1} , установлен в [84].

Проведенное рассмотрение показывает, что в двухфазной области значение T_c жесткой фазы может быть понижено из-за присутствия в этой фазе избытка гибкого компонента. Так как при исследовании стеклования в подавляющем числе опытов БП нагревали лишь немного выше T_{c1} , то степень отличия неравновесного состава от равновесного должна уменьшаться с ростом M_1 , ибо при этом ВКТР смещается в сторону более высоких температур, а равновесные составы приближаются к вертикальным осям. По-видимому, с этим связано уменьшение $T_{c'}$ при увеличении M_1 .

Исследование наложения процессов расслаивания и стеклования в БП и смесях полимеров только начато, и требуется детальное исследование этой проблемы, поскольку такое наложение часто встречается на практике.

* * *

Проведенное рассмотрение микрорасслаивания и стеклования блок-сополимеров показывает, что в реальных системах часто происходит наложение и взаимное влияние этих процессов. По этой причине требуется не только детальное исследование каждого из них по отдельности, но и изучение их взаимного наложения и влияния. Несмотря на очевидные достижения в изучении механизма микрорасслаивания мы находимся еще в начале пути исследования процессов образования микрогетерогенности в БП. Недостаточно изучены влияние на микрорасслаивание ММР и числа блоков, кинетика микрорасслаивания, переходы от одной НМС к другой, наложение микрорасслаивания и стеклования. Важность этого направления следует из перспективы применения БП в технических целях, а также из того, что БП являются простейшими синтетическими гетерополимерами с более или менее упорядоченной первичной структурой и служат первой сваей в мосту, соединяющем синтетические и биологические полимеры. Направленный синтез гетерополимеров с упорядоченной первичной структурой в будущем несомненно приведет к полному построению этого моста. Фазовые и микрофазовые превращения в биологических объектах, которые, с молекулярной точки зрения, являются многокомпонентными смесями гетерополимеров и низкомолекулярных веществ, по-видимому, играют важную роль в существовании и эволюции живых организмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уотсон Дж.//Молекулярная биология гена. М.: Мир, 1978. С. 72.
2. Волькенштейн М. В.//Молекулярная биофизика. М.: Наука, 1975. С. 29.
3. Волькенштейн М. В.//Общая биофизика. М.: Наука, 1978. С. 87.
4. Блюменфельд Л. А.//Проблемы биологической физики. М.: Наука, 1977. С. 19.
5. Эйген М., Шустер П.//Гиперцикл. М.: Мир, 1982. С. 50.
6. Эбелинг В.//Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. С. 210, 226.
7. Колмогоров А. Н.//Проблемы передачи информации. 1965. Т. 1. С. 3.
8. Гросберг А. Ю. Некоторые вопросы теории гетерополимеров. Препринт НЦБИ. Пущино, 1983.
9. Гросберг А. Ю., Каганова Е. М., Молчанов С. А.//Биофизика. 1984. Т. 29. № 1. С. 30.
10. Shibanov Yu. D., Godovsky Yu. K.//Colloid Polymer Sci. 1985. V. 263. P. 202.
11. Block Polymers/Ed. Aggarwall S. L. N. Y.: Plenum, 1970.
12. Block Copolymers/Eds Aloport D. C., Janes W. H. N. Y.: J. Wiley, 1973.
13. Block and Graft Copolymers/Eds Burke J. J., Weiss V. N. Y.: Plenum, 1973.
14. Block Copolymers: Science and Technology/Eds Meier D. J. N. Y. etc.: MMI Press. 1983.
15. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л.//Успехи химии. 1977. Т. 46. № 10. С. 187.
16. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
17. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
18. Гало Б.//Жидкокристаллическое состояние полимеров/Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1982.
19. Alternating Copolymers/Ed. Cowie J. M. G. N. Y.: Plenum, 1985.
20. Keller A., Pedemonte E., Willmott F. M.//Kolloid-Z. und Z. fur Polymere. 1970. В. 238. № 1—2. С. 385.
21. Тарасов С. Г., Цванкин Д. Я., Годовский Ю. К.//Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20 А. № 7. С. 1534.
22. Frenkel S. Ya.//J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. V. 61. P. 327.
23. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Горький, 1982. С. 159.
24. Шибанов Ю. Д. Автореф. дис. ..., канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1982.
25. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К.//VI Международный микросимпозиум по полимерным композициям. Будапешт, 1983. С. 49.
26. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. № 2. С. 339.
27. Anderson G. R., Wheeler J. C.//J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 2082.
28. Goldstein R. E., Walker J. S.//Ibid. 1983. V. 78. P. 1492.
29. Walker J. S., Vause C. A.//Ibid. 1983. V. 79. P. 2660.
30. Walker J. S.//Ibid. 1983. V. 79. P. 4439.
31. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.//Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982. С. 136.

32. Galin M., Mathis A.//*Macromolecules*. 1981. V. 14. P. 677.
 33. Leibler L.//*Ibid*. 1980. V. 13. P. 1602.
 34. Ерухимович И. Я.//*Высокомолекулярные соединения*. 1982. Т. 24А, № 9. С. 1924.
 35. Чабан И. А./*Биофизика*. 1980. Т. 25. № 6. С. 989.
 36. Frenkel S. Yu., Vilesov A. D., Agamalian M. M.//*Acta polymerica*. 1982. V. 33. P. 421.
 37. Семенов А. Н.//*Журн. теорет. и эксперим. физики*. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
 38. Krause S.//*Macromolecules*. 1970. V. 3. P. 84.
 39. Годовский Ю. К., Брауде Л. М., Шибанов Ю. Д. и др.//*Высокомолекулярные соединения*. 1979. Т. 21А. С. 127.
 40. Hong K. M., Noolandi J.//*Polymer Communications*. 1984. V. 25. P. 265.
 41. Де Жен П.-Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
 42. Bates F. S.//*Macromolecules*. 1985. V. 18. P. 525.
 43. Leibler L., Orlund H., Wheeler J. C.//*J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 3550.
 44. Mori K., Hasegawa H., Hashimoto T.//*Polym. J.* 1985. V. 17. P. 799.
 45. Shibayama M., Hashimoto T.//*Macromolecules*. 1986. V. 19. P. 740.
 46. Kinning D. J., Thomas E. L.//*Ibid*. 1984. V. 17. P. 1712.
 47. Helfand E., Wasserman Z. R.//*Ibid*. 1978. V. 11. P. 961.
 48. Widmaier J. M., Meyer G. C.//*J. Polym. Sci., Phys. Ed.* 1980. V. 18. P. 2217.
 49. Chung C. T., Greisbach H. L., Young L.//*Ibid*. 1980. V. 18. P. 1237.
 50. Roe R.-J., Fishkis M., Chang J. C.//*Macromolecules*. 1981. V. 14. P. 1091.
 51. Iskander M., Krause S.//*J. Polym. Sci., Phys. Ed.* 1981. V. 19. P. 1659.
 52. Fujimura M., Hashimoto H., Kurashashi K. et al.//*Macromolecules*. 1981. V. 14. P. 1196.
 53. Hadzioannou G., Skoulios A.//*Polymer*. 1980. V. 21. P. 845.
 54. Hadzioannou G., Skoulios A.//*Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1980. V. 1. P. 693.
 55. Hadzioannou G., Skoulios A.//*Macromolecules*. 1982. V. 15. P. 271.
 56. Сказка В. С., Ручин А. Е., Вилесов А. Д., Френкель С. Я.//*Высокомолекулярные соединения*. 1983. Т. 25А. С. 1525.
 57. Gervais M., Gallot B.//*Makromol. Chem.* 1974. В. 174. С. 193.
 58. Агамалиян М. М., Вилесов А. Д., Довжиков А. А. и др.//*Высокомолекулярные соединения*. 1981. Т. 23Б. С. 617.
 59. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д.//Там же. 1979. Т. 21А. № 7. С. 1664.
 60. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н.//*Успехи химии*. 1984. Т. 53. № 11. С. 1827.
 61. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н.//*Докл. АН СССР*. 1983. Т. 270. № 2. С. 382.
 62. Hadzimoannou G., Skoulios A.//*Macromolecules*. 1982. V. 15. P. 258.
 63. Krause S.//*J. Polym. Sci., Phys. Ed.* 1985. V. 23. P. 129.
 64. Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М.//Химия и физика высокомолекулярных соединений. Л., 1983. С. 106.
 65. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.//*Высокомолекулярные соединения*. 1985. Т. 27А. № 8. С. 1613.
 66. Helfand E., Wasserman Z. R.//*Macromolecules*. 1976. V. 9. P. 879.
 67. Hashimoto T., Shibayama M., Kawai H.//*Ibid*. 1980. V. 13. P. 1237.
 68. Leibler L., Benoit H.//*Polymer*. 1981. V. 22. P. 195.
 69. Hadzimoannou G., Skoulios A.//*Macromolecules*. 1982. V. 15. P. 267.
 70. Hashimoto T.//*Ibid*. 1982. V. 15. P. 1548.
 71. Roe R.-J., Zin W.-C.//*Ibid*. 1980. V. 13. P. 1221.
 72. Hashimoto T.//*Ibid*. 1982. V. 15. P. 1553.
 73. Hasegawa H.//*Polymer Prepr. Jap.* 1981. V. 30. P. 2110.
 74. Koetzler D. W., Bantjes A., Feijen J., Lyman D. J.//*J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 1978. V. 16. P. 511.
 75. Riess G., Schlienger M., Salvatore M.//*J. Macromol. Sci. Phys.* 1980. V. 17. P. 355.
 76. Fielding-Russel G. S., Pillai P. S.//*Polymer*. 1974. V. 15. P. 97.
 77. Cooper W., Hall P. T., Walker J. S.//*Ibid*. 1974. V. 15. P. 175.
 78. Price C., Lally T. P., Stubbersfield R.//*Ibid*. 1974. V. 15. P. 543.
 79. Luxton A. R., Quig A., Delvaux M.-J., Fettters L. J.//*Ibid*. 1978. V. 19. P. 1320.
 80. Arai K., Kotaka T., Kitano Y., Yoshimura K.//*Macromolecules*. 1980. V. 13. P. 457, 1670.
 81. Fettters L. J., Fire E. M., Dafanti M.//*Ibid*. 1977. V. 10. P. 1200.
 82. Matsuzhita Y., Choshi H., Fujimoto T., Nagasawa M.//*Ibid*. 1980. V. 13. P. 1053.
 83. Shibayama M., Hasegawa H., Hashimoto T., Kawai H.//*Ibid*. 1982. V. 15. P. 274.
 84. Годовский Ю. К., Волегова И. А., Аксенов А. И., Сторожук И. П., Коршак В. В.//*Высокомолекулярные соединения*. 1983. Т. 25А. № 9. С. 1998.
 85. Оболонкова Е. С., Левин В. Ю., Жданов А. А. и др.//Там же. 1985. Т. 27А. № 9. С. 1886.
 86. Vallance M. A., Cooper S. L.//*Macromolecules*. 1984. V. 17. P. 1208.
 87. Helfand E., Wasserman Z. R.//*Ibid*. 1980. V. 13. P. 994.
 88. Hashimoto T., Tanaka H., Hasegawa H.//*Ibid*. 1985. V. 18. P. 1864.
 89. Le Grand A. D., Le Grand D. G.//*Ibid*. 1979. V. 12. P. 450.
 90. Hasegawa H., Hashimoto T., Kawai H. et al.//*Ibid*. 1985. V. 18. P. 67.
 91. Bates F. S., Berney C. V., Cohen R. E.//*Ibid*. 1983. V. 16. P. 1101.
 92. Bates F. S., Cohen R. E., Berney C. V.//*Ibid*. 1982. V. 15. P. 589.
 93. Hashimoto T., Fujimura M., Kawai H.//*Ibid*. 1980. V. 13. P. 1660.
 94. Richards R. W., Thomason J. L.//*Polymer*. 1981. V. 22. P. 581.
 95. Kampf G., Hoffman M., Kromer H.//*Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1970. B. 74. S. 860.
 96. Meier D.//*J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1969. V. 26. P. 81.

97. Семенов А. Н., Василенко С. В.//Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 90. № 1. С. 124.
98. Henderson C. P., Williams M. C.//J. Polym. Sci., Phys. Ed. 1985. V. 23. P. 1001.
99. Henderson C. P., Williams M. C.//Polymer. 1985. V. 26. P. 2026.
100. Henderson C. P., Williams M. C.//Ibid. 1985. V. 26. P. 2021.
101. Василенко С. В. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карапова, 1986.
102. Helfand E., Tagami Y.//J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1971. V. 9. P. 741.
103. Helfand E., Tagami Y.//J. Chem. Phys. 1972. V. 52. P. 3592.
104. Tagami Y.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 2975.
105. Шилов В. В., Цукрук Б. В., Липатов Ю. С.//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 1347.
106. Siemann M., Ruland W.//Colloid Polym. Sci. 1982. V. 260. P. 999.
107. Шибанов Ю. Д. Дипломная работа. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1980.
108. Morese-Seguela B., St-Jacques M., Renaud J. M., Prudhomme J.//Macromolecules. 1980. V. 13. P. 100.
109. Shibayama M., Hashimoto T., Kawai H.//Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1434.
110. Stein R. S.//J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1971. V. 9. P. 747.
111. Pedemonte E., Turturo A., Bianchi U., Deveita P.//Polymer. 1973. V. 14. P. 145.
112. Daniewska I., Picot C.//Polym. J. 1978. V. 10. P. 141.
113. Hashimoto T., Shibayama M., Kawai H., Meier D. J.//Macromolecules. 1985. V. 18. P. 1855.
114. Wilkes A. L.//J. Polym. Sci., Phys. Ed. 1972. V. 10. P. 767.
115. Hadzioannou G., Mathis A., Skoulios A.//Colloid Polym. Sci. 1979. V. 275. P. 136.
116. Folkes M. J., Keller A.//J. Polym. Sci., Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 833.
117. Anninghofer F., Gronski W.//Makromol. Chem., Rapid Commun. 1983. V. 4. P. 123.
118. Nojima S., Tsutsumi K., Nose T.//Polym. J. 1982. V. 14. P. 225.
119. Nojima S., Shirishita K., Nose T.//Ibid. 1982. V. 14. P. 289.
120. De Gennes P.-G.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4756.
121. Gelles R., Frank C. W.//Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1486.
122. Gelles R., Frank C. W.//Ibid. 1983. V. 16. P. 1448.
123. Pincus P.//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 1996.
124. Липатов Ю. С., Шилов В. В.//Композиционные полимерные материалы (Киев). 1981. № 11. С. 55.
125. Hashimoto T., Kawai H., Kumaki J.//Mackromolecules. 1983. V. 16. P. 641.
126. Russell T. P., Warburton W., Hadzioannou C.//Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 24. P. 413.
127. Snyder H. L., Meakin P.//Ibid. 1983. V. 24. P. 411.
128. Binder K.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 6387.
129. Binder K.//Phys. Rev. A. 1984. V. 29. P. 341.
130. Snyder H. L., Meakin P.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 5588.
131. Nojima S., Nose T.//Rep. Progr. Polym. Phys. Jap. 1980. V. 23. P. 31.
132. Hashimoto T., Kowasaka K., Shibayama M., Suehiro S.//Macromolecules. 1986. V. 19. P. 750.
133. Hashimoto T., Kowasaka K., Shibayama M., Kawai H.//Ibid. 1986. V. 19. P. 754.
134. Chee K. K., Farris R. J.//Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. P. 2529.
135. Gordon J. M., Rouse G. B., Gibbs J. H., Risen M.//J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4971.
136. Fox T. G.//Bull. Amer. Phys. Soc. 1956. V. 1. P. 123.
137. Chow T. S.//Macromolecules. 1980. V. 13. P. 362.
138. Couchman P. R.//Ibid. 1980. V. 13. P. 1272.
139. Garlund Z. G.//Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 24. P. 18.
140. Годовский Ю. К., Валецкий П. М., Брауде Л. М. и др.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1149.
141. Toporowski P. M., Roovers S. E. L.//J. Polym. Sci., Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 2233.
142. Min B. Y., Pearce E. M., Kwei T. K.//Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 24. P. 441.
143. Dunn D. L., Krause S.//J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1974. V. 12. P. 591.
144. Суркова Н. С., Ткаченко Г. Т., Сидорович Е. А. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. С. 1241.
145. Krause G., Rollman K. W.//J. Polym. Sci., Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 1133.
146. Anderson J. E., Lin K.-J.//Macromolecules. 1971. V. 2. P. 260.
147. Nogase Y., Fukatsu T., Ikeda K., Seline J.//Polymer. 1983. V. 24. P. 463.
148. Krause S., Iskander M., Iqbal M.//Macromolecules. 1982. V. 15. P. 105.
149. Lu Z.-H., Krause S.//Ibid. 1982. V. 15. P. 112.
150. Krause S., Iskander M.//Adv. Chem. Ser. 1979. N 176. P. 205.
151. Krause S., Iskander M.//Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 19. P. 44.
152. Krause S.//Macromolecules. 1978. V. 11. P. 1288.
153. Bares J.//Ibid. 1975. V. 8. P. 244.
154. Gaur M., Wunderlich B.//Ibid. 1980. V. 13. P. 1618.
155. Bates I. S., Cohen R. E., Argon A. S.//Ibid. 1983. V. 16. P. 1108.
156. Мартиросян В. А., Квачев Ю. П., Литвинов В. М. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25Б. С. 688.
157. Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. и др.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 3. С. 681.
158. Годовский Ю. К., Конюхова Е. В., Малинский Ю. М. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. № 1. С. 73.

159. *Kakimoto M., Maeda H., Ogata S., Imai Y.*//Prepr. JAPAN-US Polym. Symp., Kyoto. 1985. P. 183.
160. *Inoue T., Ogata S., Kakimoto M., Imai Y.*//Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1417.
161. *Couchman P. R., Karasz F. E.*//J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1978. V. 63. P. 271.
162. *Couchman P. R., Karasz F. E.*//J. Polym. Sci., Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 1037.
163. *Липатов Ю. С., Ресовицкий В. Ф., Маслак Ю. В.*//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26A. С. 1029.
164. *Kambur R. P.*//J. Polym. Sci. 1969. V. 87. P. 575.
165. *Антонов А. В., Герасимов В. И., Исаков А. И. и др.*//Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 5. С. 210.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва