

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М. В. Ломоносова

---

**Физический факультет**  
Кафедра физики полимеров и кристаллов

## **Микрофазное расслоение в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров**

*Дипломная работа  
студента 6 курса  
Палюлина В.В.*

*Научный руководитель  
д. ф.-м. н., доцент Потемкин И.И.*

Допущен к защите 25 декабря 2006 г.

Зав. кафедрой, академик РАН  
д. ф.-м. н., профессор                      А. Р. Хохлов

Москва, 2006 г.

# Оглавление

<b>Введение</b>	3
<b>1. Обзор литературы</b>	4
1.1. Синтез блок-сополимеров различного строения	4
1.1.1. Методы синтеза	4
1.1.2. Синтез звездообразных макромолекул	6
1.1.3. Синтез привитых блок-сополимеров	7
1.2. Экспериментальные исследования микрофазных структур	9
1.3. Исследования методами компьютерного моделирования	12
1.4. Теоретические подходы при изучении микрофазного расслоения	14
1.4.1. Предел слабой сегрегации	14
1.4.2. Предел сильной сегрегации	18
1.4.3. Область применения теоретических результатов и их взаимосвязь с экспериментальными данными	19
1.4.4. Особенности микрофазного расслоения в системах сложного строения	20
<b>2. Спинодальный анализ расплавов двойных гребнеобразных полимеров</b>	23
2.1. Теоретическая модель системы	23
2.2. Микрофазное расслоение в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров с равномерным распределением точек пришивки	26
2.3. Влияние распределения точек пришивки на спинодаль системы	34
2.4. Выводы	41
<b>Заключение</b>	43
<b>Список литературы</b>	45
<b>Приложение</b>	50

## Введение

К блок-сополимерам относят полимерные молекулы, состоящие из звеньев различного химического строения, соединенных в блоки. Двойные гребнеобразные сополимеры являются одним из многочисленных возможных типов блок-сополимерных молекул. Впервые изучение блок-сополимеров началось в 50-е годы, когда был открыт метод анионной полимеризации получения “живых” полимерных цепей. Простейшим примером является АВ диблок-сополимер, который состоит из двух блоков А и В. К настоящему моменту осуществлен синтез молекул самого разнообразного строения (звездообразные, гребнеобразные и другие). Фазовое поведение расплавов  $(AB)_n$  ( $n$  характеризует архитектуру, пространственное расположение различных блоков) блок-сополимеров определяется тремя экспериментально контролируемыми параметрами: общей степенью полимеризации (молекулярным весом), пространственным расположением блоков ( $n$ ), и, наконец, параметром взаимодействия Флори-Хаггинса  $\chi$  звеньев А и В [1]. Первые два фактора влияют на трансляционную и конфигурационную энтропию, последний отвечает за величину взаимодействия. Замечательным свойством блок-сополимеров является возможность образования пространственно-регулярных наноструктур (морфологий) с характерными периодами 10 - 100 нм и различными типами симметрии. Тип возникающей наноструктуры определяется строением молекул, параметрами взаимодействия и количеством различных блоков (уже при переходе от двух к трем типам блоков число структур многократно возрастает [2]).

Несмотря на то, что блок-сополимерные материалы широко используются в промышленности уже более 40 лет, лишь недавно заговорили об их возможном применении в нанотехнологических приложениях [3, 4]. Обсуждаются возможности использования данных структур для создания катализаторов, мембран, массивов нанопроводов, фотонных кристаллов, а также при изготовлении шаблонов для нанолитографии [3, 5, 6, 7].

Целью данной дипломной работы является изучение особенностей перехода из однородного состояния в упорядоченное (кривых спинодали) в расплавах двойных гребнеобразных полимеров.

# 1. Обзор литературы

Обзор литературы состоит из четырех частей. В первой части описаны методы синтеза блок-сополимеров различного строения. Во втором разделе кратко обсуждаются основные экспериментальные подходы к изучению микроструктур. Третья часть посвящена методам компьютерного моделирования. И, наконец, в четвертой части рассматриваются основные теоретические модели и обсуждается область их применения.

## 1.1. Синтез блок-сополимеров различного строения

### 1.1.1. Методы синтеза блок-сополимеров

Основными требованиями при синтезе блок-сополимеров с хорошо определенной структурой являются использование живой или по крайней мере контролируемой цепной полимеризации и отсутствие примесей, наличие которых может приводить к реакциям обрыва и передачи цепи. Современные методы синтеза позволяют синтезировать полимеры с очень узким, почти идеальным, молекулярно – массовым распределением ( $M_w/M_N < 1.1$ , где  $M_w$  – среднемассовая молекулярная масса,  $M_N$  – среднечисловая молекулярная масса) [1].

Синтез цепей линейных сополимеров осуществляется тремя основными методами [8]: а) последовательным присоединением мономеров, б) соединением блоков посредством реакции между концевыми группами, в) использованием бифункционального инициатора и нескольких стадий присоединения мономеров (данный метод подходит только для синтеза симметричных АВА блок-сополимеров).

Долгое время считалось, что анионная полимеризация является единственным возможным методом для синтеза полимеров с малой полидисперсностью и заданным строением. При определенных условиях при синтезе полимеров методом анионной полимеризации отсутствуют реакции обрыва и передачи цепи, что позволяет проводить живую полимеризацию. Основными недостатками метода являются необходимость создания

специфических экспериментальных условий, соответствующих живой полимеризации и применимость метода лишь к относительно небольшому числу типов мономеров [8].

Реализовать живую катионную полимеризацию оказалось трудной задачей из-за склонности карбокатионов к реакциям передачи цепи на мономер и противоион. В последнее время были найдены подходы, которые позволяют значительно уменьшить вероятность реакций обрыва и передачи цепи (карбокатионы стабилизируют при помощи кислот Льюиса). Данный метод носит название катионной псевдоживой полимеризации [9]. В сравнении с анионной проведение катионной псевдоживой полимеризации возможно в более широком интервале экспериментальных условий.

Наиболее широко используемым типом полимеризации является радикальная полимеризация. Этот метод применим к гораздо большему числу мономеров, чем ионная полимеризация. К серьезным недостаткам метода можно отнести слабый контроль за молекулярной массой, большую полидисперсность и невозможность синтеза молекул сложного строения. Не так давно удалось совместить преимущества живой полимеризации и радикальной полимеризации благодаря появлению методов контролируемой (псевдоживой) радикальной полимеризации. К последним относятся полимеризация с обратимым ингибированием комплексами переходных металлов и стабильными радикалами при температурах выше 100 °C (SFRP – stable free radical polymerization) [9], а также полимеризация с переносом атома галогена (ATRP – atom transfer radical polymerization) [9, 10]. К сожалению качество контроля синтеза в этих методах уступает результатам, полученным при ионной живой полимеризации.

Каждый из методов полимеризации может применяться только к определенным классам мономеров. Для получения блок-сополимеров, состоящих из мономеров разных классов комбинируют различные методы полимеризации.

### 1.1.2. Синтез звездообразных макромолекул

Для синтеза звездообразных блок-сополимеров [11] используют несколько различных подходов. Первый подход связан с использованием многофункциональных инициаторов. При одновременном иницировании нескольких ответвлений происходит синтез звездообразного гомополимера. Если полимеризация живая, то при добавлении другого мономера образуется звездообразный полимер вида  $(AB)_n$ . При втором подходе применяют многофункциональные сшивающие молекулы. Полный контроль за всеми этапами синтеза делает этот метод наиболее эффективным для синтеза звездообразных блок-сополимеров заданного строения. Третий часто применяемый подход состоит в использовании бифункциональных мономеров. На первом этапе синтезируют микрогель, который затем служит в качестве точки разветвления. Данный метод может быть использован для синтеза звездообразных молекул в промышленных масштабах. К основным его недостаткам относятся трудности контроля за числом ответвлений.

К смешанным звездообразным блок-сополимерам (miktoarm star ( $\mu$ -star) copolymers, miktoarm произошло от греческого слова  $\mu\kappa\tau\acute{o}\varsigma$ , что означает смешанный) относят звездообразные блок-сополимеры, в которых лучи состоят из различных типов звеньев –  $A_nB_m$ . Для их синтеза применяют многофункциональные гетероинициаторы, многофункциональные сшивающие молекулы и некоторые другие методы, включающие использование металл-содержащих комплексов.

Многофункциональные гетероинициаторы содержат по меньшей мере два типа активных центров, каждый из которых избирателен к соответствующему классу мономеров. Для получения звезд хорошо определенного строения активные центры должны обладать равной реакционной способностью, а скорость иницирования должна превышать скорость роста цепи.

### 1.1.3. Синтез привитых блок-сополимеров

Привитые (гребнеобразные) сополимеры состоят из скелета основной цепи и присоединенных к нему боковых цепей, состоящих из звеньев другого типа. Гребнеобразные полимеры могут быть синтезированы тремя основными способами [8, 10]:

- 1) “пришивка на”(“grafting onto”) (рис. 1.1). Синтез основной и боковых цепей осуществляется отдельно при помощи живой полимеризации. Точки ветвления синтезируются либо модификацией основной цепи, либо её сополимеризацией с мономером необходимой функциональности.

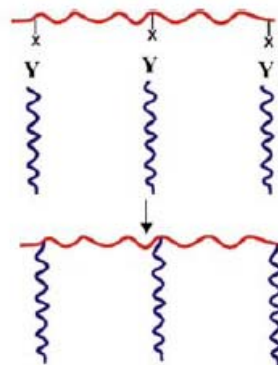


Рис. 1.1. Схематическое изображение метода синтеза привитых сополимеров “пришивка на”.

- 2) “пришивка от”(“grafting from”) (рис. 1.2). При синтезе гребнеобразного сополимера данным методом после синтеза основной цепи производится синтез активных центров вдоль цепи. Затем происходит рост боковых цепей из другого типа звеньев.

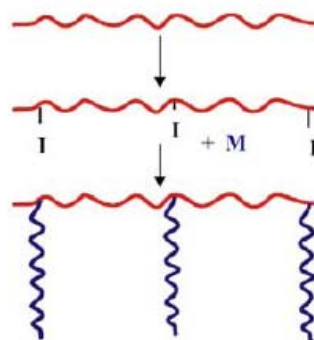


Рис. 1.2. Схематическое изображение метода синтеза привитых сополимеров “пришивка от”. М – мономер, I – места инициирования

3) “пришивка через”(“grafting through”) (рис. 1.3). Другое название данного метода - “макрономерный метод”. Сначала осуществляется синтез будущих боковых цепей – макрономеров. На втором этапе проводится сополимеризация макрономеров и мономеров, образующих основную цепь. Данный метод является наиболее перспективным методом синтеза привитых молекул, поскольку не требуется проводить фракционирование для разделения привитого сополимера как от основной цепи, так и от боковых. При правильном выборе условий метод позволяет синтезировать различные молекулы с заданной структурой.

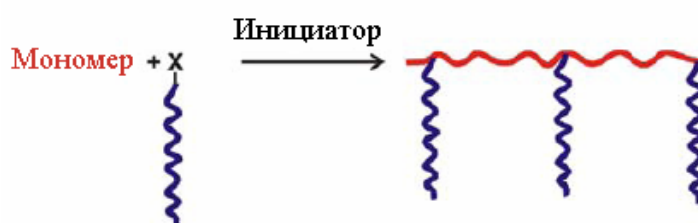


Рис. 1.3. Схематическое изображение метода синтеза привитых сополимеров “пришивка через”.

Обычно боковые цепи распределены случайно вдоль основной, но в последнее время удалось осуществить синтез гребнеобразных сополимеров с равномерным распределением точек ветвления [12].

В том случае, когда функциональность точек ветвления равна четырем, возможен синтез двойных гребнеобразных полимеров [12-15], которым в одной из работ также дано название “многоножки” [12].

В заключение данного раздела стоит отметить, что современные методы синтеза позволяют получить не только сополимеры с блочным или случайным распределением типов мономеров вдоль цепи, но и сополимеры с плавно меняющимся составом вдоль цепи (градиентные сополимеры) [10]. Их свойства отличаются от свойств случайных или блочных сополимеров [16].



## 1.2. Экспериментальные исследования микрофазных структур

При изучении явления микрофазового расслоения в сополимерах выделяют два предельных случая. В первом рассматривается окрестность критической точки (для диблок-сополимера  $\chi N \sim 10$ ), где взаимодействия достаточно слабы, так что отдельные макромолекулы можно считать невозмущенными, период микроструктуры пропорционален  $N^{1/2}$ , а профиль упорядоченной фазы приблизительно синусоидальный (см. рис. 1.4). Такой подход принято называть режимом слабой сегрегации. Второй случай, называемый режимом сильной сегрегации относится к состояниям расплава при больших значениях параметров взаимодействий Флори-Хаггинса ( $\chi N \gg 10$  в случае диблок сополимера). В этом пределе межфазные границы очень узкие. Домены микроструктуры состоят практически только из А либо В звеньев (рис. 1.4):

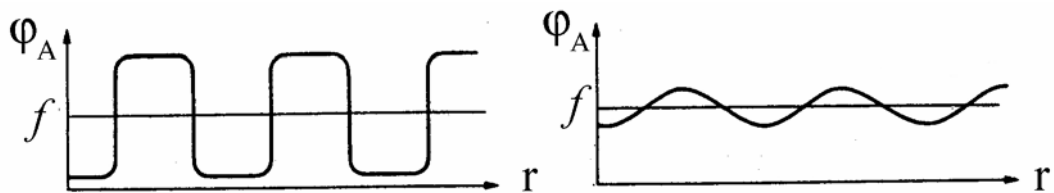
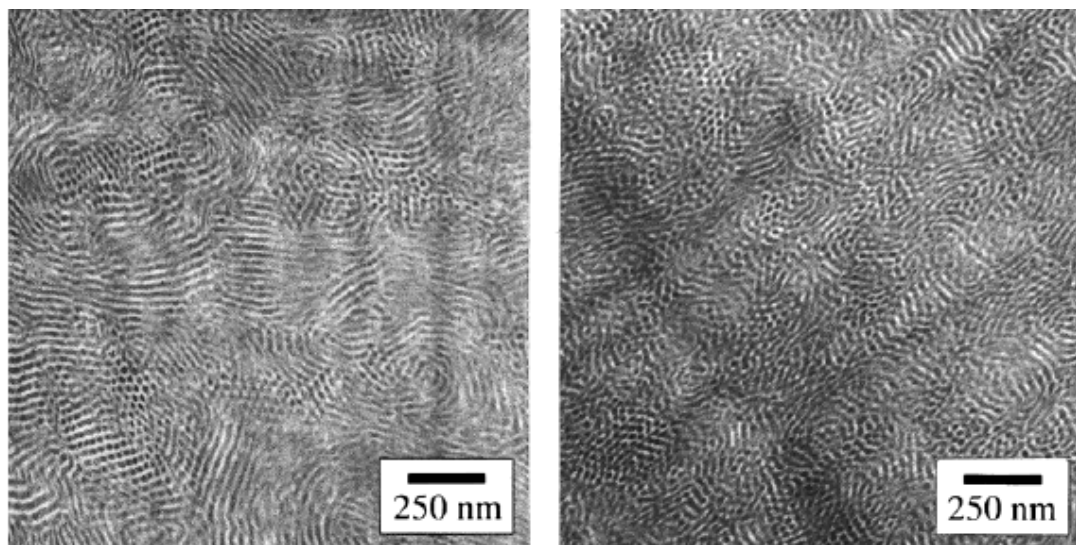


Рис. 1.4. Профиль концентрации звеньев типа А  $\varphi_A$  в режиме сильной сегрегации (слева) и слабой сегрегации (справа).  $f$  – средняя объемная доля звеньев типа А в расплаве.

При экспериментальном изучении объемных микрофазных структур применяют три основных метода: просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), малоугловое рентгеновское рассеяние, малоугловое нейтронное рассеяние.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии требуют предварительной окраски доменов для увеличения контраста электронной плотности (часто для этой цели используют соединения тяжелых металлов, например, оксид осмия). Вблизи перехода из однородного состояния в упорядоченное (вблизи критической точки) окраска может серьезно влиять на поведение системы, поэтому в этом случае удобнее использовать методы

малоуглового рассеяния. В пределе сильной сегрегации ПЭМ дает превосходные изображения доменной структуры (рис. 1.5):



(a)

(б)

Рис. 1.5. Изображение, полученное с помощью ПЭМ. На рисунках а) и б) представлены гексагональные морфологии для полимеров с различным числом боковых звеньев [17].

На рис. 1.5 изображения получены для двойных гребнеобразных сополимеров с равномерным распределением точек пришивки. Основная цепь состоит из полистирола, боковые - из полиизопрена. На рис. 1.5а представлена гексагональная морфология для полимера с 10 точками пришивки и 67%-ным содержанием полистирола. На рис.1.5б приведена гексагональная морфология для полимера с 14 точками пришивки и 67%-ным содержанием полистирола.

Методы малоуглового рассеяния дают хорошие результаты как вблизи точки перехода в упорядоченное состояние (в пределе слабой сегрегации), так и при удалении от этой точки (в пределе сильной сегрегации). Выбор между нейтронным и рентгеновским рассеянием зависит от выбора сополимера, что определяет степень контраста. В неполярных системах с большими значениями параметра Флори-Хаггинса, таких как блок-сополимер стирола и бутадиена, разница электронных плотностей компонентов достаточна для обеспечения хорошего контраста при рентгеновском рассеянии. При увеличении совместимости блоков (например, если звенья различных типов являются изомерами) контраст уменьшается. В этом случае один из блоков обогащают

дейтерием и образец изучают при помощи малоуглового нейтронного рассеяния. Метод позволяет исследовать флуктуации концентрации в однородном состоянии вблизи перехода в упорядоченное [1, 18] и изучать фазовые переходы между различными структурами. На рис. 1.6 представлены изображения рефлексов рентгеновского рассеяния при переходе из ламеллярной в гексагональную фазы с ростом температуры:

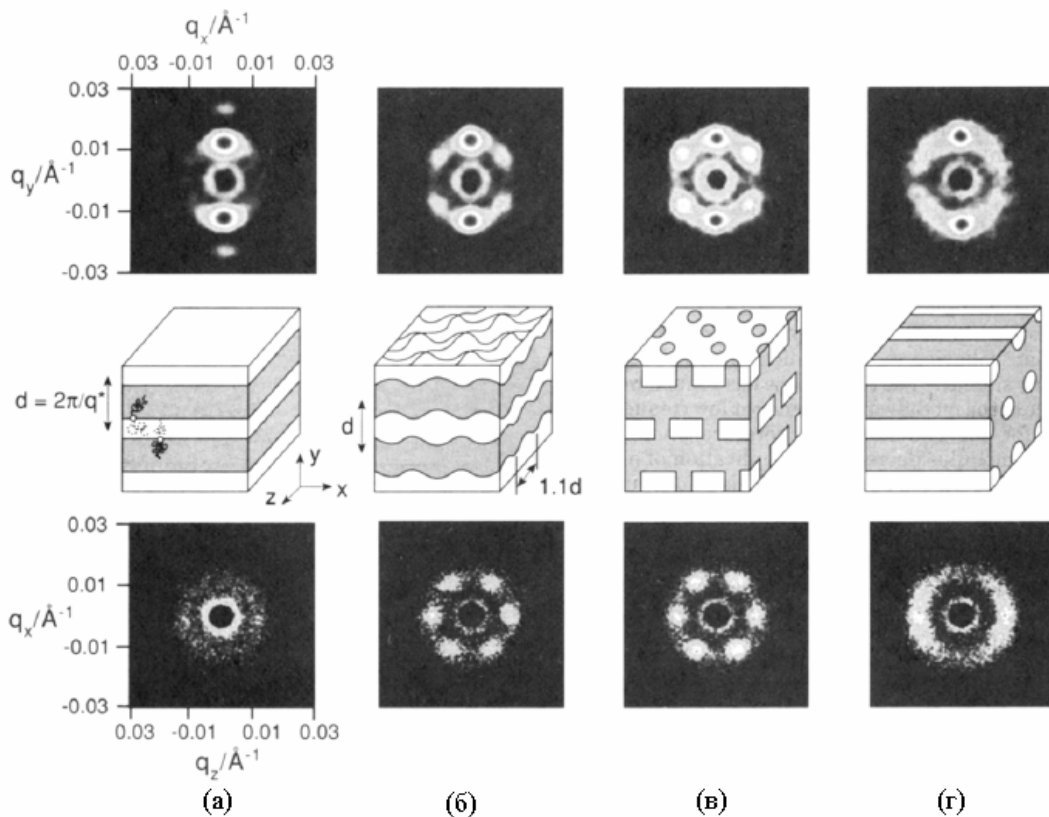


Рис. 1.6. Изображения морфологий при различных температурах для диблок-сополимера полиэтиленпропилена и полиэтилена с 65%-ной объемной долей полиэтиленпропилена, полученная методом малоуглового рентгеновского рассеяния [19]. а - При температуре 80° С наблюдается ламеллярная фаза. б - Нагрев до 120° С приводит к возникновению модуляций с гексагональной симметрией. в - при дальнейшем увеличении температуры образца формируются гексагонально расположенные трубки, соединяющие ламелли. г - После достижения температуры, при которой сформировалась гексагональная фаза, была произведена сдвиговая ориентация цилиндрических доменов.

К недостаткам метода можно отнести малую интенсивность падающего пучка нейтронов и необходимость наличия сложного и дорогостоящего экспериментального оборудования [18].

### 1.3. Исследования методами компьютерного моделирования

При моделировании процессов на масштабах 10 – 1000 нм и при длительности 1 нс – 10 мс (мезоскопическое моделирование) применение таких широко используемых методов как молекулярная динамика (МД) и жидкостная динамика (fluid dynamics) наталкивается на определенные трудности. Для МД требуются слишком большие вычислительные ресурсы, а жидкостная динамика требует перехода от континуального к дискретному описанию [20]. Для изучения таких систем были разработаны специальные мезоскопические методы. К ним относятся такие методы как решеточный больцмановский (Lattice Boltzmann) метод (в каждом узле решетки моделируется больцмановское распределение по скоростям), диссипативная динамика (DPD) (метод является модификацией МД с учетом гидродинамических взаимодействий; диссипативные силы также уменьшают флуктуации кинетической энергии) и метод динамического моделирования на решетке (Cell Dynamics Simulations) (основан на временной зависимости параметра порядка, который непрерывно меняется с координатой  $r$ ) [21]. Моделирование с помощью DPD дает результаты, согласующиеся с экспериментом и теоретическими фазовыми диаграммами [22]. Данный метод учитывает гидродинамические взаимодействия и, в отличие от броуновской динамики, в процессе моделирования система не остается в метастабильном состоянии, а находит глобальный минимум энергии [22]. Процесс моделирования начинается со случайного расположения сополимерных молекул. Процесс упорядочения происходит в несколько этапов (рис. 1.7) (согласно работе [22]).



Рис. 1.7. Процесс моделирования микрофазных структур методом DPD.  $\chi^{eff}N = 20$ . Латинскими буквами обозначены мезофазы: BCC – объемно-центрированная кубическая фаза, H – гексагональная фаза, HPL – гексагонально – перфорированная ламеллярная фаза, L – ламеллярная фаза, M, LR, CT – мицеллярная, стержнеобразная жидкая фаза и фаза соединенных трубок, соответственно, SDL – ламеллярная фаза со стабильными винтовыми дислокациями.

На первом этапе происходит упорядочение на масштабах порядка размеров бусинок. Затем возникают мицеллы (сферические, стержнеобразные или плоские). Следующий этап приводит к формированию дальнего порядка. Для стержнеобразных мицелл, в частности, в зависимости от состава наблюдаются перколяционный переход или переход в нематическое или смектическое состояние. Наконец, система приходит к равновесию и формируется устойчивая доменная структура.

Стоит отметить, что часто применяют также методы Монте-Карло, хотя они и не описывают динамику системы напрямую.

## 1.4. Теоретические подходы при изучении микрофазного расслоения

К настоящему моменту теоретическому исследованию микрофазного расслоения посвящено значительное число работ. Основными предельными случаями, в которых удается построить аналитическую теорию являются пределы слабой и сильной сегрегации.

### 1.4.1. Предел слабой сегрегации

В пределе слабой сегрегации рассматривается область вблизи критической точки, где для описания перехода порядок – беспорядок можно применить феноменологическую теорию фазовых переходов, разработанную Ландау [23]. Теория применяется для рассмотрения переходов второго рода, а также для переходов первого рода в окрестности критической точки. Для количественного описания фазовых переходов вводится параметр порядка, который связан с симметрией природы фазовых переходов второго рода. При понижении температуры в точке фазового перехода происходит спонтанное нарушение (понижение) симметрии системы, связанное с появлением ненулевого среднего значения параметра порядка. Параметром порядка могут быть различные величины: намагниченность (при переходе вещества в ферромагнитное состояние), взаимное смещение подрешеток кристалла (для сегнетоэлектрического перехода), отклонения плотности от среднего значения (формирование микрофазных структур) и др. Число компонент параметра порядка может быть различным: в случае микрофазного перехода оно равно 1. В общем случае число компонент может быть больше. Например, для описания жидкокристаллического фазового перехода вводится тензорный параметр порядка с 5 независимыми компонентами.

В теории рассматривается разложение свободной энергии по степеням параметра порядка:

$$F = F_0 + a(T - T_c)\Psi^2 + b\Psi^3 + c\Psi^4 + \dots \quad (1.1)$$

где  $F_0$  – свободная энергия неупорядоченной фазы,  $T_c$  – температура перехода,  $a, c > 0$ . В критической точке  $b = 0$ . Минимизируя энергию (1.1) по  $\Psi$  можно найти равновесную свободную энергию системы и равновесное значение параметра порядка  $\Psi_0$ .

Впервые при рассмотрении микрофазного расслоения теория Ландау была применена Лейблером [24] и, независимо от него, Ерухимовичем [25]. В работе [24] произведено изучение расслоения для расплавов диблок-сополимеров и построена фазовая диаграмма вблизи критической точки. В работе [25] рассматривалась неустойчивость системы по отношению к переходу в упорядоченное состояние (спинодаль) для расплава с произвольным числом типов звеньев. Коротко рассмотрим основные результаты, полученные Лейблером [24]. В построенной теории в качестве параметра порядка принимается отклонение плотности звеньев  $i$ -го ( $i = A, B$ ) типа от своего среднего значения по объему:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = (\rho_i(\mathbf{r}) - \rho_i) / \rho_0 \quad (2.1)$$

Предполагается, что расплав несжимаем:

$$\sum_{i=A,B} \rho_i = \rho_0 \quad (3.1)$$

или

$$\sum_{i=A,B} \psi_i = 0, \quad (4.1)$$

Расплав считается монодисперсным. Взаимодействия описываются параметром Флори-Хаггинса  $\chi$ . Рассматривается два сопряженных функционала свободной энергии  $F[\Psi(\mathbf{r})]$  и  $F[U(\mathbf{r})]$ . Первый является функцией плотности звеньев (параметра порядка), а второй – функционал системы во внешнем поле. Коэффициентами разложения функционалов  $F[\Psi(\mathbf{r})]$  и  $F[U(\mathbf{r})]$  (разложение производилось вплоть до членов четвертого порядка) являются вершинные  $\Gamma_n$  и корреляционные функции  $\tilde{G}_n$ , соответственно:

$$F[\Psi] = F_0 + \sum_{i=1}^4 \frac{T}{n!} \int dr_1 \dots dr_n \Gamma_n(r_1, \dots, r_n) \Psi(r_1) \dots \Psi(r_n) \quad (5.1)$$

$$F[U] = F_0 + \sum_{i=1}^4 \frac{(-1/T)^n}{n!} \int dr_1 \dots dr_n \tilde{G}_n(r_1, \dots, r_n) U(r_1) \dots U(r_n) \quad (6.1)$$

После нахождения связи вершинных и корреляционных функций, Лейблером был осуществлен расчет явных выражений для корреляционных функций при помощи приближения случайных фаз [26, 27]. Для расчета корреляционных функций расплава во внешнем поле  $U$ , рассматривается расплав идеальных (гауссовых) цепей в эффективном потенциале, состоящем из двух вкладов: внешнего вклада и внутреннего (взаимодействия цепей между собой). Параметр порядка для идеальных цепей в эффективном потенциале полагается равным параметру порядка неидеального расплава во внешнем поле  $U$ .

В результате для вершинной функции  $\Gamma_2$  получен следующий результат:

$$\Gamma_2(q_1, q_2) = V \delta(q_1 + q_2) \tilde{G}^{-1}(q_1) = V \delta(q_1 + q_2) (\tilde{g}^{-1}(q_1) - 2\chi), \quad (7.1)$$

$$\text{где } \tilde{g}^{-1}(q_1) \equiv \frac{G_{AA}(q) + 2G_{AB}(q) + G_{BB}(q)}{G_{AA}(q)G_{BB}(q) - G_{AB}^2(q)}, \quad (8.1)$$

а  $G_{AA}$ ,  $G_{BB}$ ,  $G_{AB}$  – парные корреляционные функции идеальной системы. Спинодаль микрофазного расслоения (кривая перехода из однородного в упорядоченное состояние) задается уравнением:

$$\Gamma_2(q) = 0 \quad (9.1)$$

Поскольку интенсивность рассеяния пропорциональна парной корреляционной функции, то условие (9.1) эквивалентно расходимости парной корреляционной функции при некотором волновом векторе  $q$ , что означает нестабильность системы по отношению к флуктуациям с данным волновым вектором.

После того, как найдены все вершинные функции, необходимо произвести минимизацию функционала свободной энергии по параметру порядка для нахождения равновесной свободной энергии. Поскольку параметр порядка зависит от многих пространственных координат, то точная минимизация невозможна. Поэтому в работе [24] сначала минимизируется квадратичный по параметру порядка  $\Psi$  вклад и находится  $L = 2\pi/q^*$  – масштаб, на котором происходит микрофазное расслоение. Затем при заданных  $q^*$  и параметре взаимодействия  $\chi$  находится термодинамически устойчивая структура.



Таким образом, Лейблером была построена фазовая диаграмма вблизи критической точки, которая включала в себя области термодинамической устойчивости объемно-центрированной кубической (ОЦК), гексагональной и ламеллярной фаз. Было показано, что переход из однородного состояния в упорядоченное является фазовым переходом первого рода для асимметричных diblock-сополимеров и второго рода в критической точке для симметричного diblock-сополимера. Состояние системы характеризуется двумя параметрами: составом diblock-сополимера  $f$  и параметром  $\chi N$ .

Большая часть последующих работ, в которых рассматривался переход в упорядоченное состояние в пределе слабой сегрегации [24], также была посвящена исследованию двухкомпонентных АВ сополимеров. Были изучены звездообразные  $(AB)_n$  и  $A_nB_n$  сополимеры [28, 29], кольцеобразные сополимеры [30], гребнеобразные и линейные мультиблок-сополимеры с различными функциями распределения блоков и точек пришивки боковых цепей [29, 31, 32].

При синтезе полимеров продукты реакции являются полидисперсными, причем наблюдается распределение как по молекулярным массам, так и по структурным параметрам (распределение точек пришивки в гребнеобразных сополимерах, распределение по размерам блоков в мультиблок-сополимере). Поэтому результаты, полученные для монодисперсных расплавов, нуждаются в поправках. В работе [33] рассматривается расплав мультиблок-сополимеров, в котором последовательность блоков задавалась как результат марковского процесса. Предполагалось, что длины молекул одинаковы. В результате исследования системы авторы [33] показали, что в системах с полидисперсностью возможно как микрофазное, так и макрофазное расслоение. То есть, в отличие от микрофазного расслоения в монодисперсных системах, в полидисперсных системах возможны области сосуществования фаз [34]. Переход из фазы 1 в фазу 2 при увеличении  $\chi$  начинается с формирования “капельки” фазы 2 в фазе 1, которая с ростом  $\chi$  постепенно заполняет весь объем [34]. В гребнеобразных АВ сополимерах поведение спинодалей расслоения для равномерного и случайного распределения точек пришивки боковых звеньев оказалось существенно различным [32]. Как и в случае

мультиблок-сополимеров, в полидисперсных гребнеобразных АВ сополимерах возникают области макрофазного расслоения [35].

В ближайшей окрестности критической точки необходимо учесть вклад флуктуаций с волновыми векторами, близкими к критическому [24]. В общем виде подобные системы рассмотрены Бразовским [36], который показал, что вклад флуктуаций переводит фазовый переход второго рода в слабый переход первого рода.

Для расплава диблок-сополимеров флуктуации впервые учтены в работе [37]. Учет флуктуаций привел к значительной корректировке фазовой диаграммы. Возникли области, в которых возможен прямой переход из неупорядоченного состояния в гексагональную и ламеллярную фазы для ассиметричных диблок-сополимеров. Значение параметра Флори-Хаггинса в точке перехода увеличивается (особенно сильно эффект проявляется вблизи  $f = 0,5$ ). Стоит также отметить, что в асимптотическом пределе  $N \rightarrow \infty$  среднеполевая теория [24] и теория с учетом флуктуаций [37] дают одинаковый результат. В последующих работах производился как учет флуктуаций, так и учет полидисперсности [34, 38, 39]. Было показано, что термодинамические флуктуации приводят к возникновению ламеллярной структуры, период которой превышает средний размер блока.

#### 1.4.2. Предел сильной сегрегации

В случае, когда  $\chi N$  велико, границы доменов являются достаточно узкими. Внутренняя область доменов заполнена либо звеньями типа А, либо звеньями типа В. Данный предельный случай называется режимом (пределом) сильной сегрегации. Впервые теоретическое рассмотрение данного случая было проведено Гельфандом [40-41]. Для упрощения расчетов использовалось приближение узкой границы между доменами (narrow phase approximation) [41] и приближение единичной ячейки (кубическая, цилиндрическая или сферическая). Для расчета требуется выполнение большого количества численных расчетов, что ограничивает применение данной теории. В работах Гельфанда было показано, что в пределе сильной сегрегации границы областей

устойчивости фаз не зависят от параметра  $\chi N$ , а определяются только составом диблок-сополимера  $f$ . В работе Семенова [42] предполагается, что точки соединения блоков А и В находятся в узком слое. Учитывая, что свободная энергия состоит из энергии растяжения блоков и энергии взаимодействия (которая является поверхностной, поскольку контакт звеньев различных типов происходит только вблизи поверхности раздела), Семенов получил следующий результат для периода микроструктуры:

$$L \sim aN^{1/2} \chi^{1/6} \quad (10.1)$$

### 1.4.3. Область применения теоретических результатов и их взаимосвязь с экспериментальными данными

В 1994 году была разработана теория самосогласованного поля (ТСП) [43], которая дала возможность построения полной фазовой диаграммы (рис. 1.8). При больших  $\chi N$  она дает результаты, согласующиеся с результатами, полученными в пределе сильной сегрегации, а вблизи критической точки данные расчетов совпадают с результатами работы [24]. Для расчетов необходимо предварительно задавать симметрию образующихся микроструктур, что не позволяет находить новые, ранее неизвестные, типы микроструктур. Позднее Фредриксоном [44] был предложен метод, в котором не требуется дополнительная информация для поиска новых морфологий.

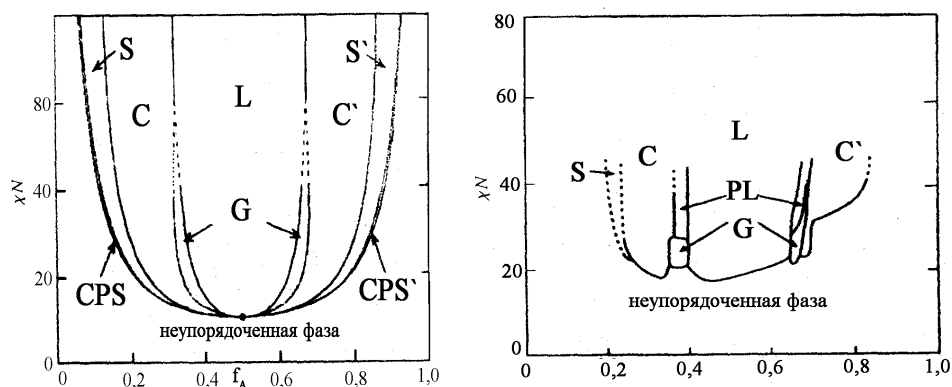


Рис. 1.8. Справа представлена фазовая диаграмма, полученная методом самосогласованного поля [43]. Слева – экспериментальные результаты для расплава блок-сополимера изопрена и стирола [45]. Морфологии обозначены: S – сферическая,

C – цилиндрическая, G – гироидная, L – ламеллярная, CPS – сферическая плотной упаковки, PL – перфорированная ламеллярная.

На рисунке 1.9 представлены изображения морфологий в порядке увеличения доли звеньев A -  $f_A$ :

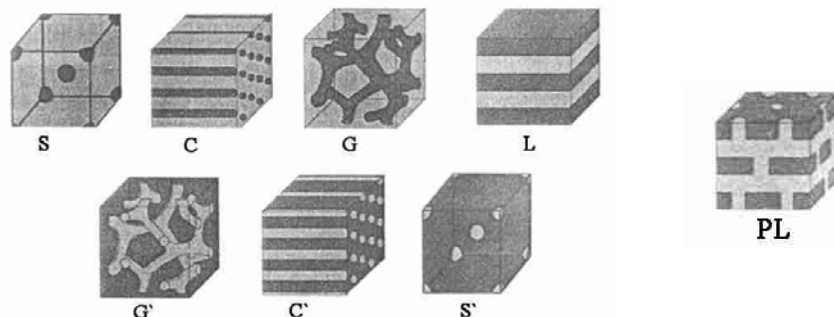


Рис. 1.9. Микроструктуры, возникающие в расплавах диблок-сополимеров.

Общая структура экспериментальной диаграммы схожа с данными теоретического анализа, но есть и заметные отличия. Во-первых, отсутствует симметрия фазовой диаграммы относительно точки  $f_a = 1/2$ , что частично связано с различием размеров и формы мономеров стирола и изопрена (в теории предполагается, что объемы звеньев одинаковы). Реальные взаимодействия стирол-изопрен сводятся к энергии взаимодействия, выраженную через параметр Флори-Хаггинса  $\chi_{AB}$ , лишь с некоторой точностью (свободная энергия необходимая для переноса мономера стирола из чисто стирольного окружения в чисто изопреновое, не равна энергии переноса мономера изопрена из изопрена в стирол) [2]. Эксперимент обнаруживает небольшие области, в которых наблюдается перфорированная ламеллярная фаза (PL), которые согласно теории являются нестабильной фазой. Возможно это объясняется тем, что эта фаза является метастабильной долгоживущей [2]. Также сильно отличается область вблизи точки перехода, что объясняется влиянием флуктуаций.

#### 1.4.4. Особенности микрофазного расслоения в системах сложного строения

Переход от линейных АВ сополимеров к разветвленным и увеличение числа типов звеньев в системе значительно увеличивает число независимых параметров и зачастую делает последовательное изучение свойств системы

затруднительным. В то же время рассмотрение подобных систем может приводить к открытию новых эффектов при переходах из изотропного состояния к структурированному и между упорядоченными фазами.

В работах [46, 47] было проведено исследование растворов диблок-сополимеров при помощи метода случайных фаз и ТСП. Система является трех компонентной (два типа звеньев и растворитель). Поведение качественно согласуется с результатами, полученными для расплава, но возникают и новые явления: сосуществование фаз, переходы между фазами при изменении концентрации (выпаривании) растворителя и неоднородный профиль концентрации растворителя (даже неселективного).

При рассмотрении блок-сополимеров с двумя характерными внутренними масштабами было обнаружено явление двухмасштабной неустойчивости [48 - 51]. Под данным явлением подразумевается возникновение неустойчивости пространственно однородного состояния полимерной системы по отношению к флуктуациям плотности характеризуемым двумя существенно разными критическими волновыми числами. Последнее говорит о том, что в подобных системах возможны резкие изменения характерного периода системы при малых изменениях значений параметров.

Интересным объектом исследований являются недавно синтезированные градиентные сополимеры [10]. Под градиентными сополимерами подразумевают сополимеры, состав которых плавно меняется вдоль цепи. В работе [52] проводилось изучение расплавов градиентных полимеров в пределе слабой сегрегации и были построены фазовые диаграммы вблизи критической точки для распределения звеньев по цепи, заданного гиперболическим тангенсом. В работе [53] были изучены спинодали расплавов градиентных полимеров в сравнении с обычными при помощи приближения случайных фаз и ТСП для функций распределения с постоянным градиентом вдоль по цепи. Было показано, что при переходе от диблок-сополимера к градиентному с тем же составом значение параметра в критической точке растет. Используя теорию самосогласованного поля авторы [53] обнаружили, что для градиентных полимеров профиль концентрации остается синусоидальным даже при больших

$\chi N$ , и в подобных системах возможна большая степень контроля за свойствами границы А и В доменов по сравнению с диблок-сополимерами.

Исследование расплавов АВС блок-сополимеров теоретическими методами наталкивается на определенные трудности, связанные с необходимостью трудоемких расчетов и большого числа параметров. Спинодаль микрофазного расслоения гребнеобразных АВС сополимеров со случайной и коррелированной последовательностями боковых цепей сортов А и В, пришитых к основной цепи сорта С рассмотрены в работе [54]. Одна из попыток построения фазовой диаграммы расплава линейных АВС триблок-сополимеров была предпринята в работе [55] в рамках подхода самосогласованного поля [43]. Автор работы [55] ставит также вопрос о применимости теории слабой сегрегации в трехкомпонентных системах. В работе [56] приводятся результаты исследования фазовых диаграмм АВС триблок- и звездообразных сополимеров. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что теория слабой сегрегации дает корректные результаты в расплавах АВС блок-сополимеров.

## 2. Спинодальный анализ расплавов двойных гребнеобразных полимеров

В данном разделе проведено исследование спинодалей расплава двойных гребнеобразных сополимеров. Построены значения параметров Флори-Хаггинса  $\chi_{ij}$  и критического волнового вектора на спинодали в зависимости от параметров задачи. Показано, что при изменении структурных параметров в системе наблюдается явление двухмасштабной неустойчивости. Система исследована в пределе слабой сегрегации.

### 2.1. Теоретическая модель системы

Под ABC двойным гребнеобразным сополимером подразумевается макромолекула, состоящая из основной цепи сорта C, к которой в точках ветвления попарно присоединены блоки типа A и B (рис.2.1).

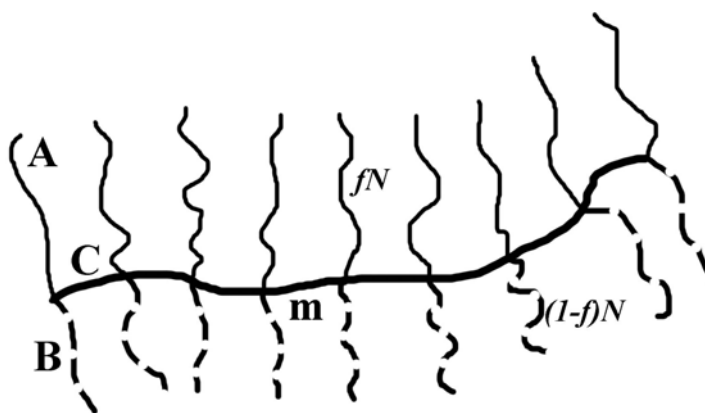


Рис. 2.1. Схематическое изображение двойного гребнеобразного полимера. Пояснения в тексте.

Иными словами, двойной гребнеобразный сополимер представляет собой набор АВ диблок-сополимеров, соединенных между собой через точки сшивки блоками типа C, причем оба конца основной цепи являются точками ветвления. Будем считать, что блок из звеньев типа C содержит в среднем  $m$  звеньев, а число точек пришивки (число АВ диблоков) равно  $n$ . При этом количество звеньев в каждом блоке сорта A и B равно, соответственно,  $fN$  и  $(1-f)N$ , где  $f$  - доля звеньев сорта A ( $0 \leq f \leq 1$ ), а  $N$  - полное число звеньев диблок-сополимера.

Тогда доля звеньев основной цепи (звеньев сорта С) определяется соотношением  $f_{bb} = m(n-1)/(Nn+m(n-1))$ , где предполагается, что звенья всех типов имеют одинаковый размер и исключенный объем, равные  $a$  и  $v$ , соответственно. Таким образом, случай  $n = 1$  отвечает расплаву АВ диблок-сополимеров, случай  $f = 1$  - гребнеобразному АВ сополимеру. Нами рассматриваются 3 вида распределений пришивки АВ диблок-сополимеров вдоль основной цепи: 1) равномерное, 2) градиентное (неравномерное распределение точек пришивки вдоль основной цепи, заданное аналитической функцией), 3) случайное (точки пришивки случайно распределены вдоль основной цепи). Предполагается, что расплав монодисперсный в случаях 1 и 2, а в случае 3 блок-сополимеры в расплаве отличаются лишь распределением точек разветвления при одинаковой молекулярной массе. Раздел 2.2 целиком посвящен исследованию спинодали расплавов полимеров с равномерным распределением точек пришивки. В разделе 2.3 изучено влияние распределения на переход из однородного состояния в упорядоченное.

Для описания микрофазного расслоения удобно ввести параметры порядка следующего вида:  $\psi_i(\mathbf{r}) = (\rho_i(\mathbf{r}) - \rho_i)/\rho_0$ , являющиеся отклонениями концентрации мономеров  $i$ -го типа ( $i=A,B,C$ ) от их среднего по объему значения  $\rho_i$ , где  $\rho_0 = 1/v$ . Мы также предполагаем, что расплав удовлетворяет условию несжимаемости:

$$\rho_A(r) + \rho_B(r) + \rho_C(r) = \rho_0 \quad (2.1)$$

или

$$\psi_A(r) + \psi_B(r) + \psi_C(r) = 0 \quad (2.2)$$

Функционал свободной энергии для данной системы выглядит следующим образом [56]:

$$\frac{F}{T} = \int d^3r \{ \chi_{AB} \rho_A(r) \rho_B(r) + \chi_{AC} \rho_A(r) \rho_C(r) + \chi_{BC} \rho_B(r) \rho_C(r) + F_{str}(\rho_i(r)) \} \quad (2.3)$$

где  $T$  – температура, выраженная в энергетических единицах ( $k_B = 1$ ). Первые три слагаемых в выражении (2.3) соответствуют энергии взаимодействий звеньев в приближении Флори-Хаггинса, а последнее слагаемое - энтропии



неоднородного распределения идеальных цепей с профилями концентрации звеньев  $\rho_i(\mathbf{r})$ . В рамках приближения слабой сегрегации можно провести разложение свободной энергии в ряд по степеням параметров порядка:

$$F = F_0 + \Delta F_2 + \Delta F_3 + \Delta F_4 + \dots, \quad (2.4)$$

где  $F_0$  - свободная энергия пространственно-однородной фазы, а  $\Delta F_i$  - малые поправки  $i$ -го порядка, характеризующие зарождение микроструктуры. Для нахождения спинодали микрофазного расслоения достаточно ограничиться в разложении свободной энергии (2.4) слагаемым  $\Delta F_2$ :

$$\Delta F_2 = \frac{T}{2} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \sum_{i,j=A,B,C} (T^{-1}(q))_{ij} \psi_i(q) \psi_j(q) + \int d^3 r (\chi_{AB} \psi_A(r) \psi_B(r) + \chi_{AC} \psi_A(r) \psi_C(r) + \chi_{BC} \psi_B(r) \psi_C(r)) \quad (2.5)$$

где  $\psi_i(q)$  - Фурье-компоненты параметров порядка,  $q$  - волновой вектор. Учитывая условие несжимаемости (2.1), можно получить следующее выражение для  $\Delta F_2$ :

$$\Delta F_2 = \frac{T}{2} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \sum_{i,j=A,B} (G^{-1}(q))_{ij} \psi_i(q) \psi_j(q) \quad (2.6)$$

Расчет  $(G^{-1}(q))_{ij}$  для различных случаев приведен в приложении.

Спинодаль микрофазного расслоения расплава можно рассчитать из следующих условий [25]:

$$\begin{cases} \det(G^{-1}(q))_{ij}|_{q=q^*} = 0 \\ \frac{\partial \det(G^{-1}(q))_{ij}}{\partial q} \Big|_{q=q^*} = 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

## 2.2. Микрофазное расслоение в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров с равномерным распределением точек пришивки

В расплавах двойных гребнеобразных сополимеров взаимодействия звеньев характеризуются тремя различными параметрами Флори-Хаггинса. Мы начнем с последовательного рассмотрения тех случаев, в которых взаимодействия сводятся к одному параметру.

1)  $\chi_{AB}=\chi$ ,  $\chi_{BC}=\chi_{AC}=0$ . Взаимодействие присутствует между боковыми цепями, а звенья основной цепи не участвуют во взаимодействиях. Таким образом, система представляет собой расплав диблок-сополимеров, связанных цепью в точках соединения блоков А и В, которая неселективна по отношению к обоим блокам. Поэтому в данном случае особенно наглядны графики спинодали, построенные для параметра Флори-Хаггинса  $\chi$ , умноженного на суммарную длину диблока  $N$ . При увеличении длины спейсера  $m$  параметр  $\chi N$  меняется почти линейно (рис. 2.2). Отклонения от линейности возникают в области малых значений  $m$  при большой асимметрии состава боковых звеньев  $f$ .

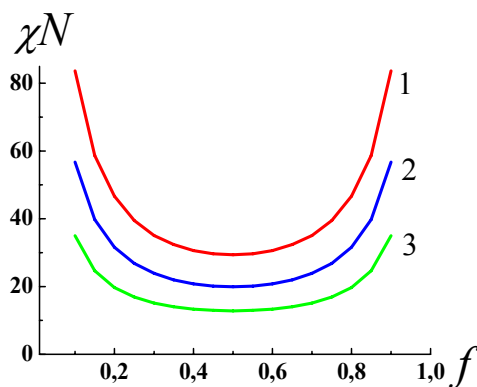
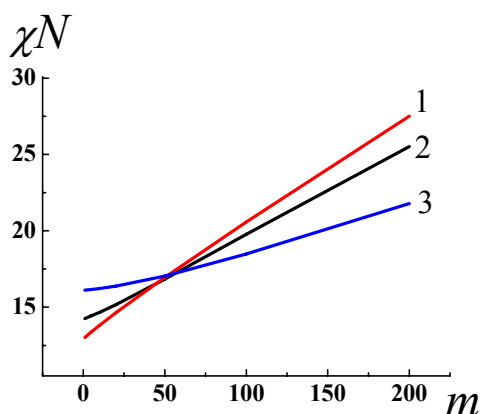


Рис. 2.2 Зависимость параметра Флори-Хаггинса на спинодали от длины спейсера  $m$ . 1 -  $n = 20$ , 2 -  $n = 5$ , 3 -  $n = 2$ .  
Рис. 2.3. Спинодаль в переменных  $\chi N - f$  при различных значениях длины спейсера. 1 -  $m = 400$ , 2 -  $m = 200$ , 3 -  $m = 50$ .  $n = 10$ ,  $N = 200$ ,  $\chi_{AB}=\chi$ ,  $\chi_{BC}=\chi_{AC}=0$ .  $f = 0,25$ ,  $N = 200$ ,  $\chi_{AB}=\chi$ ,  $\chi_{BC}=\chi_{AC}=0$ .

При малых  $m$  с ростом  $n$  спинодаль сдвигается в область меньших значений параметра Флори-Хаггинса, что находится в полном согласии с

результатами, полученными для звездообразных  $A_nB_n$  сополимеров [28]. При больших  $m$ , наоборот, система переходит в упорядоченное состояние при уменьшении  $n$  (рис. 2.2). Такое поведение объясняется все возрастающей ролью звеньев основной цепи, которые экранируют взаимодействия блоков А и В. Можно сказать, что в данном случае звенья основной цепи играют роль неселективного растворителя для системы диблок-сополимеров, связанных в цепь. Это предположение подтверждается тем, что с хорошей точностью значения параметров Флори-Хаггинса на спинодали при равных  $n$ , но разных  $m$  пропорциональны некоторому числу (рис. 2.3):

$$\frac{(\chi N)_c(m_1, n, f)}{(\chi N)_c(m_2, n, f)} \Big|_{m_1, m_2, n = const} = const \quad (2.8)$$

что позволяет провести аналогию с так называемым приближением разбавления (dilution approximation) для диблок-сополимеров и макрофазного расслоения гомополимеров в нейтральных и хороших растворителях при малых концентрациях растворителя [47, 57]. Отклонения от (2.8) наблюдаются лишь при больших степенях асимметрии состава боковых цепей  $f$ .

Поведение волнового вектора на спинодали в рассматриваемой системе меняется по сравнению со звездообразными  $A_nB_n$  сополимерами и диблок-сополимерами. Если для последних он меняется довольно сильно при изменении состава (период меняется в полтора раза при изменении состава от  $f = 0,5$  до  $f = 0,1$  [24]), то для рассматриваемой системы эти изменения значительно меньше (изменение периода на несколько процентов при изменении состава от  $f = 0,5$  до  $f = 0,1$ ). Стоит отметить, что для  $f = 0,5$  при любых  $n, m$  волновой вектор в точке спинодали совпадает со значением, полученным для диблок-сополимеров [24]:  $q^2 R^2 \Big|_{f=0,5}^{double\ comb} = q^2 R^2 \Big|_{f=0,5}^{diblock} = 3,785$ , где для двойного гребнеобразного сополимера  $R$  – это расстояние между концами боковых цепей А и В, пришитых к одному звену.

2)  $\chi_{AB}=0, \chi_{BC}=\chi_{AC}=\chi$ . Эта ситуация соответствует двойному гребнеобразному полимеру с боковыми цепями одного сорта, несовместимыми со звеньями основной цепи. Кривая спинодали в зависимости от доли звеньев основной цепи  $f_{bb}$  ведет себя полностью аналогично соответствующим кривым

для обычных (не двойных) гребнеобразных сополимеров [7,8]. Также полностью аналогично поведению волнового вектора на спинодали при изменении доли звеньев основной цепи – с ростом параметра  $m$  или  $f_{bb}$  радиус инерции повторяющегося элемента растет и, следовательно, растет период структуры.

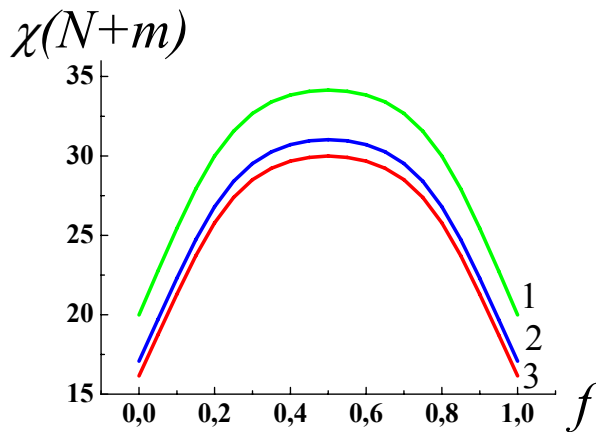


Рис. 2.4. Спинодаль в переменных  $\chi(N+m) - f$ . 1 -  $n = 5$ , 2 -  $n = 10$ , 3 -  $n = 20$ .  $m = 50$ ,  $N = 200$ ,  $\chi_{AB}=0$ ,  $\chi_{BC}=\chi_{AC}=\chi$ .

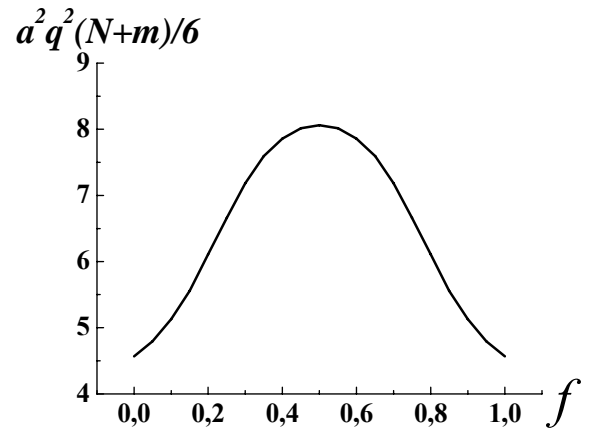


Рис. 2.5. Зависимость параметра  $a^2 q^2 (N+m)/6$  ( $N+m$  – число звеньев в повторяющейся группе) от соотношения длин боковых цепей  $f$  при  $N = 200$ ,  $m = 50$ ,  $n = 5$ ,  $\chi_{AB}=0$ ,  $\chi_{BC}=\chi_{AC}=\chi$ .

Кривая спинодали при изменении соотношения длин боковых звеньев (рис. 2.4) сильно отличается от первого случая - максимум кривой находится при  $f = 0,5$ . Такое поведение системы можно объяснить эффективным увеличением расстояния между концами разделяемых блоков от  $N/2 + m$  при  $f = 0,5$  до  $N + m$  при  $f = 0$  или  $f = 1$ . По той же причине волновой вектор в точке спинодали в однородной фазе имеет максимум при  $f = 0,5$  (рис. 2.5), когда расстояние между концами разделяемых блоков меньше, а, следовательно, и период меньше. При малых значениях  $m$  с увеличением  $n$  спинодаль сдвигается в область меньших  $\chi$  (рис. 2.4), тогда как при больших значениях  $m$  – поведение обратное. Такая зависимость параметра Флори-Хаггинса от числа повторяющихся элементов характерна и для гребнеобразных сополимеров с одним типом боковых цепей [29, 31].

3)  $\chi_{AB}=\chi_{BC}=0, \chi_{AC}=\chi$ . В данном случае одна из боковых цепей играет роль неселективного растворителя, т.е. боковые цепи, участвующие во взаимодействиях, и основная цепь образуют обычный гребнеобразный полимер, поведение которого подробно изучено [7, 8]. Различия с предыдущим случаем возникают при изменении параметра  $f$  (рис. 6). Значение  $\chi N$  на спинодали стремится к бесконечности при  $f \rightarrow 0$ . Это объясняется тем, что при  $f \rightarrow 0$  уменьшается доля звеньев типа А, которые участвуют во взаимодействиях. Значение параметра  $f = 1$  отвечает обычному гребнеобразному полимеру в расплаве.

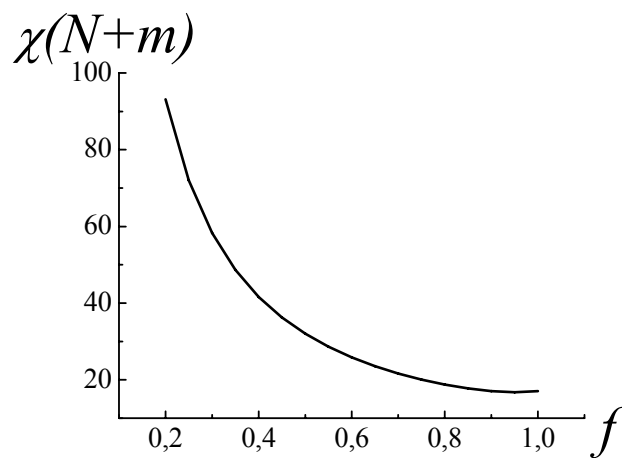


Рис. 2.6. Спинодаль в переменных  $\chi(N+m) - f$  при  $N = 200, m = 50, n = 10, \chi_{AB}=\chi_{BC}=0, \chi_{AC}=\chi$ .

4) Случай  $\chi_{AB}=\chi_{BC}=\chi_{AC}=\chi$  представляет особый интерес. Зависимость параметра Флори-Хаггинса от доли звеньев основной цепи  $f_{bb}$  на спинодали представлена на рисунке 2.7.

При малых  $f_{bb}$  наблюдается особенность в виде точки перегиба при  $f \neq 0,5$  и излом кривой при  $f = 0,5$  (рис. 2.7). Эти особенности совпадают с точкой перегиба или разрывом (скачком) волнового вектора как функции  $f_{bb}$  (рис. 2.8) (по оси ординат специально отложен параметр  $a^2 q^2 N/6$ , а не  $a^2 q^2 (N+m)/6$ , чтобы подчеркнуть постоянство этой величины при малых значениях  $f_{bb}$  и ее соответствие случаю расплава симметричного диблок-сополимера).

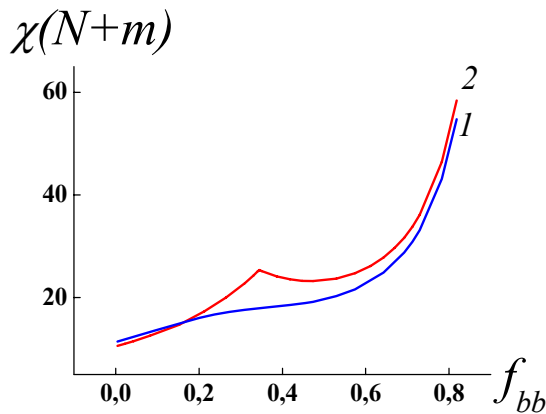


Рис. 2.7. Спинодаль микрофазного расслоения в переменных  $\chi(N+m)$  -  $f_{bb}$  при разных значениях состава боковых цепей. 1 -  $f = 0,35$ , 2 -  $f = 0,5$ .  $n = 10$ ,  $N = 200$ ,  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ .

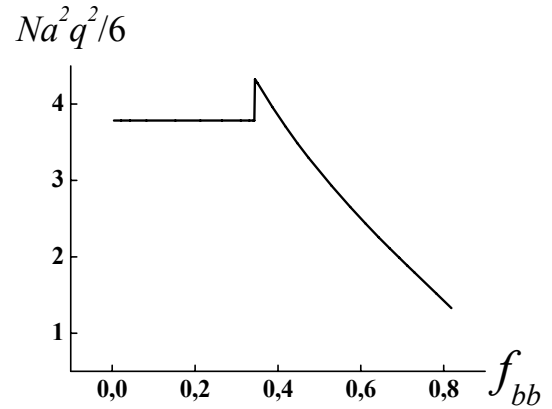


Рис. 2.8. Зависимость параметра  $a^2q^2N/6$  от доли звеньев основной цепи на спинодали.  $n = 10$ ,  $N = 200$ ,  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ ,  $f = 0,5$ .

Подобное поведение, возможно, отвечает переходу от разделения звеньев А и В (при малых  $m$ ) к расслоению между боковыми цепями и основной (при бóльших  $m$ ). Это косвенно подтверждается и тем, что при  $f = 0,5$  значение волнового вектора для двойного гребнеобразного сополимера (малые  $m$ ) совпадает со значением, полученным для расплавов симметричных диблок-сополимеров [24]. А при достижении некоторого значения  $f_{bb}$  волновой вектор меняется скачком (рис. 2.8) и далее ведет себя подобно случаям 2 и 3, в которых происходит разделение боковых и основной цепей.

Точка скачка волнового вектора смещается в область меньших значений  $m$  при росте  $n$  (рис. 2.9). Если в точке скачка волнового вектора (рис. 2.8) изменять  $\chi_{BC}$ , оставляя остальные параметры взаимодействия постоянными, то при уменьшении  $\chi_{BC}$  будут усиливаться флуктуации с меньшим волновым вектором, а при увеличении – с большим. Следовательно, возможно получить скачкообразные изменения периода структуры как при изменении состава, так и при изменении параметров Флори-Хаггинса.

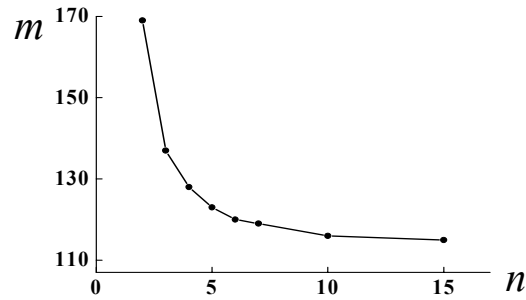


Рис. 2.9. Зависимость длины спейсера  $m$  от числа точек ветвления  $n$ , отвечающая скачку величины волнового вектора на спинодали.  $N = 200$ ,  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ ,  $f = 0,5$ .

Если рассмотреть зависимости параметра Флори-Хаггинса на спинодали от состава боковых звеньев  $f$ , то выделяются 2 типа зависимостей (рис. 2.10, 2.11). В первом случае (случай больших расстояний между шивками - рис. 2.10) максимум кривой находится в точке симметричного состава  $f = 0,5$ , а с ростом  $n$  кривая смещается в область больших значений  $\chi(N+m)$ . Во втором случае (при малых  $m$ ) в точке  $f = 0,5$  находится минимум. При  $n \geq 10$  поведение становится немонотонным и в точке  $f = 0,5$  образуется локальный максимум (рис. 2.11).

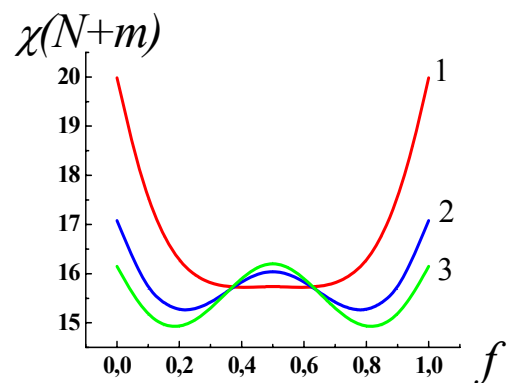
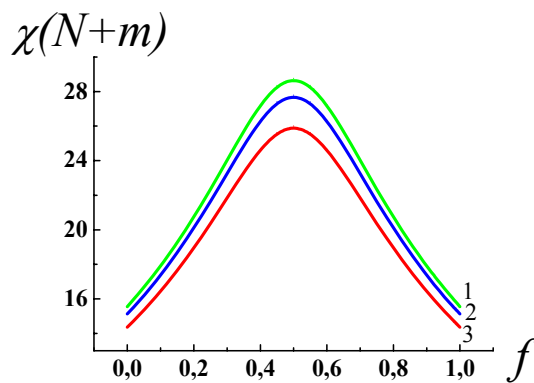


Рис. 2.10. Спинодаль при изменении соотношения длины боковых цепей  $f$ . 1 -  $n = 20$ , 2 -  $n = 10$  и 3 -  $n = 5$ .  $m = 400$ ,  $N = 200$ ,  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ .

Рис. 2.11. Спинодаль при изменении соотношения длины боковых цепей  $f$ . 1 -  $n = 5$ , 2 -  $n = 10$  и 3 -  $n = 20$ .  $m = 50$ ,  $N = 200$ ,  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ .

Данному явлению можно дать следующую интерпретацию: при малых  $m$  происходит разделение А и В блоков, поэтому зависимость очень похожа на зависимость от состава в АВ диблок-сополимерах и в  $A_nB_n$  звездообразных

сополимерах. При больших  $m$  зависимость параметра Флори-Хаггинса на спинодали с ростом  $n$  меняется подобно регулярным мультиблок-сополимерам и гребнеобразным сополимерам с большой долей звеньев основной цепи [29, 31]. Рост параметра Флори-Хаггинса вблизи  $f = 0,5$  в случае малых  $m$  возможно объясняется тем, что роль звеньев основной цепи при составе, близком к симметричному, больше, чем при сильной асимметрии боковых цепей, и эта роль усиливается также с ростом  $n$ .

5)  $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi$ ,  $\chi_{BC} = 0$ . Такому набору параметров отвечает двойной гребнеобразный полимер, у которого звенья одного из боковых блоков того же типа, что и звенья основной цепи. Значения параметра Флори-Хаггинса на спинодали в зависимости от  $f_{bb}$  меняются линейно до некоторых значений  $f_{bb}$ , а затем начинают резко возрастать в области  $f > 0,5$  как на рис. 2.7.

Уменьшение доли звеньев типа А приводит к росту параметра Флори-Хаггинса в точке перехода, поскольку только при наличии звеньев типа А происходит расслоение (рис. 2.12 – 2.13).

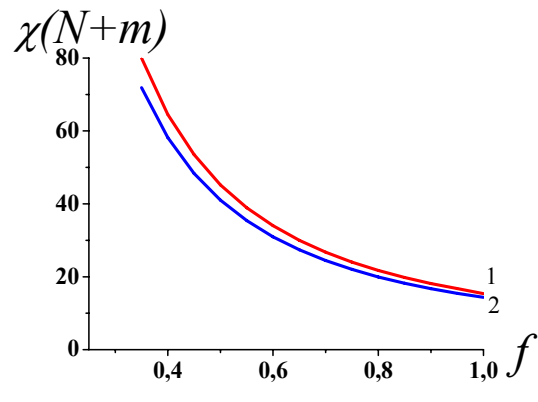
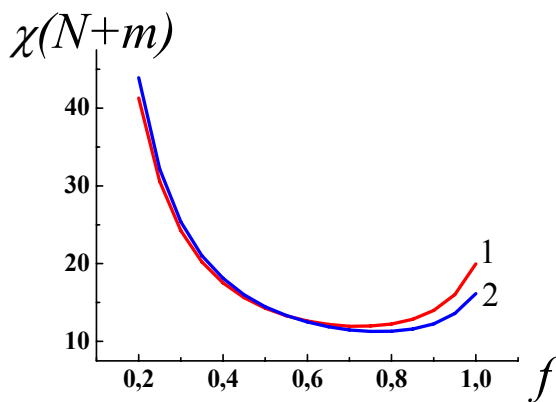


Рис. 2.12. Спинодаль в переменных  $\chi(N+m) - f$ . 1 -  $n = 5$ , 2 -  $n = 20$ .  $m = 50$ ,  $N = 200$ ,  $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi$ ,  $\chi_{BC} = 0$ .

Рис. 2.13. Спинодаль в переменных  $\chi(N+m) - f$ . 1 -  $n = 20$ , 2 -  $n = 5$ .  $m = 400$ ,  $N = 200$ ,  $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi$ ,  $\chi_{BC} = 0$ .

Как и в предыдущих случаях, поведение системы при изменении числа повторяющихся элементов представлено двумя характерными типами поведения – при больших и малых значениях  $m$ . Кривые спинодали в зависимости от параметра  $f$  в этих случаях различны (рис. 2.12 – 2.13). При больших  $m$ , с ростом  $f$  параметр Флори – Хаггинса меняется монотонно, а с



ростом  $n$  - возрастает (рис. 2.13). В случае малых  $m$  зависимость немонотонная (рис. 2.12). При больших  $f$ , с ростом  $n$  параметр  $\chi(N+m)$  уменьшается, а при малых - растет. Последнее можно объяснить тем, что при уменьшении  $f$  мы переходим в режим преобладания звеньев основной цепи, и, следовательно, поведение системы похоже на поведение в случае больших  $m$ .

Теперь рассмотрим пример поведения системы при значениях параметров Флори-Хаггинса, отличных друг от друга и от нуля (рис. 2.14). Для удобства сравнения наших результатов с результатами работы [54] выберем следующий набор параметров:  $f = 1/3$ ,  $N = m$  и рассмотрим большие  $n$ . Такой выбор задает доли звеньев типов А, В и С следующим образом:  $f_A = 1/6$ ,  $f_B = 1/3$ ,  $f_C = 1/2$ .

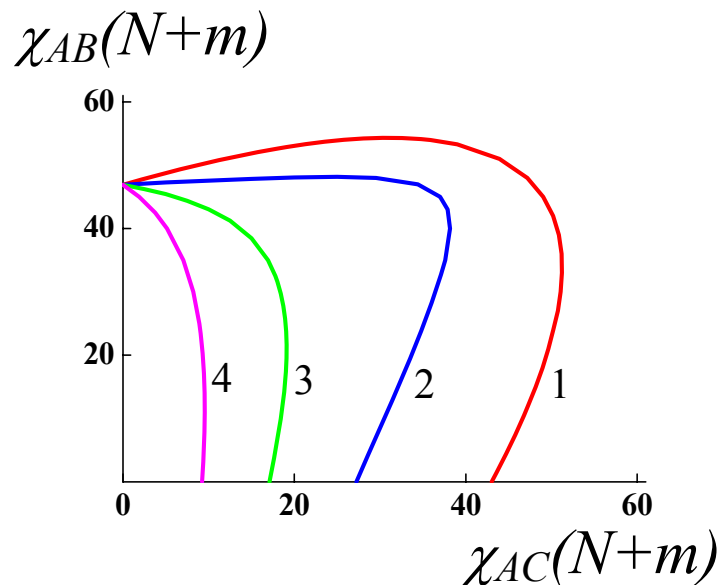


Рис. 2.14. Спинодаль микрофазного расслоения в переменных  $\chi_{AB}(N+m)$  и  $\chi_{AC}(N+m)$  при различных значениях отношения  $x = \chi_{BC} / \chi_{AC}$ . 1 -  $x = 0$ , 2 -  $x = 0,5$ , 3 -  $x = 1$ , 4 -  $x = 2$ . Область устойчивости пространственно-однородного состояния лежит левее каждой из границ.  $n = 50$ ,  $f = 1/3$ ,  $N = m = 300$ .

Фазовая диаграмма, полученная при варьировании значений  $\chi_{ij}$ , имеет такой же вид (рис. 2.14), как и диаграммы, полученные в работе [54] для ABC триблок-сополимеров и ABC гребнеобразных полимеров со случайным распределением боковых цепей типов А и В. Стоит, однако, отметить, что

область однородного состояния в рассматриваемом нами случае значительно больше (значение  $\chi_{AB}(N+m)$  при  $\chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$  в точке перехода возрастает с 20 до 47, а значение  $\chi_{AC}(N+m)$  при  $\chi_{AC} = \chi_{BC} = 0$  - с 34 до 44). Такое изменение обусловлено двумя факторами. Во-первых, пришивка боковых цепей к одной точке основной цепи в двойном гребнеобразном полимере ABC затрудняет процесс их разделения и приводит к увеличению  $\chi_{AB}(N+m)$  в точке перехода. Во-вторых, при переходе от случайного к равномерному распределению точек пришивки (по аналогии с расплавами гребнеобразных сополимеров АВ [32]) возрастает значение параметра Флори–Хаггинса  $\chi_{AC}$ , характеризующего степень несовместимости боковых и основной цепей.

### 2.3. Влияние распределения точек пришивки на спинодаль системы

Для исследования влияния распределения точек пришивки на спинодаль системы проводилось сравнение кривых, полученных для равномерного и двух типов неравномерного распределения: случайного и градиентного. Под градиентным распределением подразумевается любое распределение точек пришивки, заданное некоторой функцией. Были рассмотрены степенные функции вида  $s_i = m_0(i-1)^k$ ;  $s_i$  – положение  $i$ -й точки пришивки вдоль по цепи,  $m_0$  – длина сшивки между первым и вторым диблоками,  $k$  – показатель степени. Таким образом, молекулы с такими функциями распределения диблоков имеют высокую плотность пришивки боковых цепей с одного конца и низкую с другого, что задает распределение по размерам “повторяющихся” элементов.

На всех последующих графиках спинодали под  $m$  подразумевается среднее расстояние между точками пришивки диблоков  $\langle m \rangle$ . Для равномерного распределения (градиентное с  $k = 1$ ) оно равно  $m_0$ , для градиентного  $\langle m \rangle = m = m_0(n-1)^{k-1}$ . Сравнение кривых спинодали производится при одинаковых молекулярных массах и различных функциях распределения боковых цепей.

Кривые спинодали в переменных  $\chi_{AB}(N+m)$  и  $\chi_{AC}(N+m)$  значениях отношения  $x = \chi_{BC}/\chi_{AC}$ , равного 0,5 и 1 даны на рис. 2.15 - 2.16.

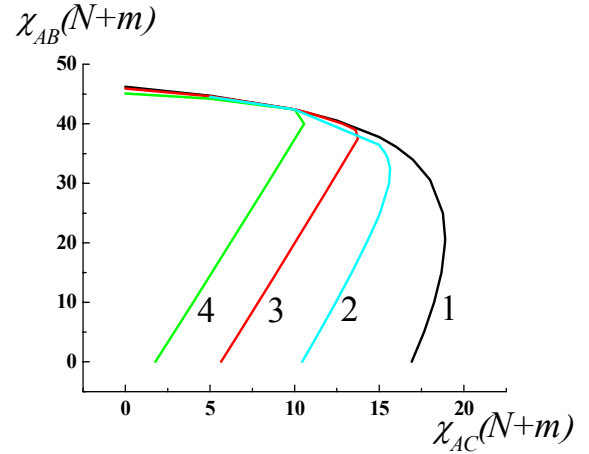
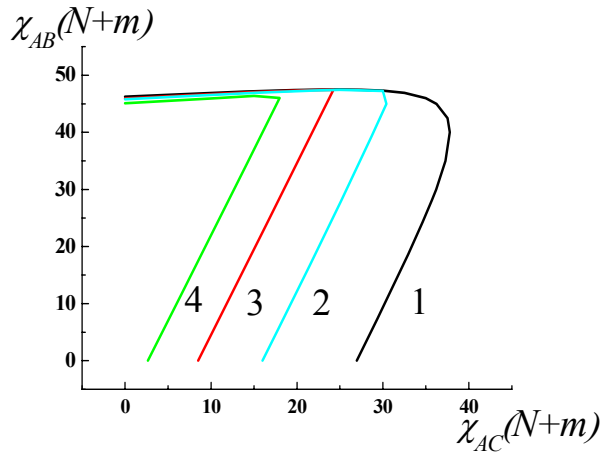


Рис. 2.15. Спинодаль микрофазного расслоения в переменных  $\chi_{AB}(N+m)$  и  $\chi_{AC}(N+m)$  при  $x = \chi_{BC}/\chi_{AC} = 0.5$ .  $n = 50, f = 1/3, N = m = 300$ . 1 -  $k = 1$ , 2 - случайное распределение, 3 -  $k = 2$ , 4 -  $k = 4$ .

Рис. 2.16. Спинодаль микрофазного расслоения в переменных  $\chi_{AB}(N+m)$  и  $\chi_{AC}(N+m)$  при  $x = \chi_{BC}/\chi_{AC} = 1$ .  $n = 50, f = 1/3, N = m = 300$ . 1 -  $k = 1$ , 2 - случайное распределение, 3 -  $k = 2$ , 4 -  $k = 4$ .

С увеличением неравномерности распределения точек пришивки боковых цепей область устойчивости однородного состояния уменьшается, причем наиболее заметно меняется  $\chi_{AC}(N+m)$ . Данный параметр отвечает за взаимодействие боковых цепей и основной. Параметр  $\chi_{AB}(N+m)$ , отвечающий за расслоение боковых цепей, уменьшается крайне незначительно. Если для равномерного распределения значение волнового вектора на спинодали меняется плавно вдоль кривой на рис. 2.15 - 2.16, то для неравномерного распределения вблизи точки, в которой  $\frac{\partial \chi_{AC}}{\partial \chi_{AB}} = 0$ , происходит скачок волнового вектора. Причем, если значения максимумов на верхней границе области устойчивости однородного состояния близки для неравномерного и равномерного распределения (это отвечает расслоению боковых цепей), то на правой границе в случае неравномерного распределения величина волнового

вектора меньше (это объясняется наличием больших по размеру повторяющихся элементов, что обеспечивает больший период).

Таким образом, распределение диблоков вдоль основной цепи оказывает существенное влияние на возникновение упорядоченных структур, если происходит разделение основной и боковых цепей. Если происходит расслоение между боковыми цепями, то распределение боковых цепей не оказывает значительного влияния.

Последовательное рассмотрение случаев, в которых взаимодействие сводится к одному параметру Флори-Хаггинса, дает возможность проверки утверждений, полученных на основании данных рис. 2.15 - 2.16.

1)  $\chi_{AB}=\chi$ ,  $\chi_{BC}=\chi_{AC}=0$ . Взаимодействуют только боковые цепи между собой, поэтому, наличие случайного или градиентного распределения точек пришивки приводит лишь к очень незначительному уменьшению параметров Флори-Хаггинса на спинодали, а при  $f = 0,5$  (в случае симметричных диблок-сополимеров, сшитых основной цепью) вообще не влияет на поведение системы. Для  $f = 0,5$  при любых  $n$ ,  $m$  и всех рассмотренных нами функциях распределения волновой вектор в точке спинодали совпадает со значением, полученным для диблок-сополимеров [24]. Подобное поведение при  $f = 0,5$  характерно и для расплавов звездообразных сополимеров [28]: вне зависимости от числа диблоков, сшитых в точке соединения блоков А и В, параметр Флори-Хаггинса в критической точке  $(\chi N)_c$  равен 10,495. Авторы работы [28] объясняют это следующим образом. При соединении диблоков энтропия однородного расплава уменьшается. Однако, энтропия упорядоченного состояния при этом также уменьшается за счет меньшей подвижности диблоков, соединенных вместе, на границе доменов. Потери энтропии в первом случае при соединении двух диблок-сополимеров равны  $\ln V$ , а во втором  $\ln V_l$ , где  $V$  – общий объем системы, а  $V_l$  – объем областей вблизи границ мезофаз. В критической точке ( $f = 0,5$ ) граница сильно флуктуирует, поэтому  $V = V_l$ . Следовательно, изменение энтропии при переходе в упорядоченную фазу является одинаковым в этих двух случаях, а, значит, не меняется и  $(\chi N)_c$ . В двойных гребнеобразных сополимерах при  $\chi_{AB}=\chi$ ,  $\chi_{BC}=\chi_{AC}=0$  с увеличением длины цепи  $m$  взаимодействие перенормируется с учетом роста концентрации

невзаимодействующих звеньев основной цепи, а энтропийные факторы те же, что и в случае звездообразных сополимеров. Поэтому объяснение, данное авторами работы [28] сохраняет силу и для расплавов двойных гребнеобразных сополимеров.

2)  $\chi_{AB}=0$ ,  $\chi_{BC}=\chi_{AC}=\chi$ . При увеличении показателя степени функции распределения значения параметра Флори-Хаггинса на спинодали уменьшаются (рис. 2.17). Эффект проявляется наиболее сильно при  $m \sim N$  (рис. 2.18).

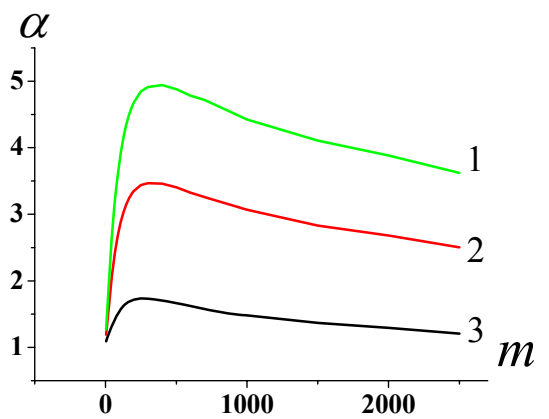
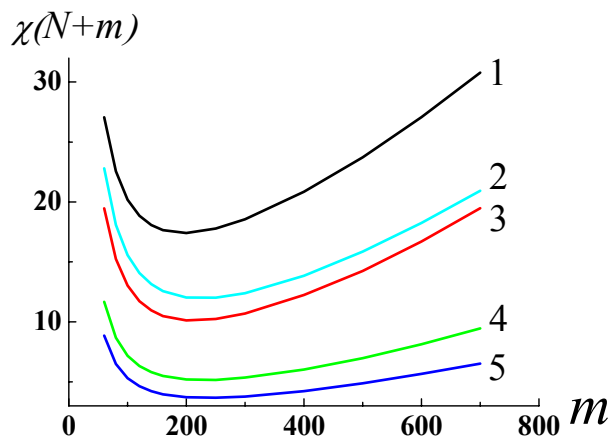


Рис. 2.17. Спинодаль в переменных  $\chi(N+m) - m$ . Рис. 2.18. Коэффициент уменьшения параметра Флори-Хаггинса на спинодали. 1 -  $k = 1$ , 2 - случайное распределение, 3 -  $k = 2$ , 4 -  $k = 3$ , 5 -  $k = 4$ .  $n = 10$ ,  $N = 200$ ,  $f = 0,5$ .  $\chi_{AB} = 0$ .  $\chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ .

1 - при переходе от равномерного распределения ( $k = 1$ ) к  $k = 2$ , 2 - от  $k = 1$  к  $k = 3$ , 3 - от  $k = 1$  к  $k = 4$ .

Давно установлено, что в гребнеобразных сополимерах с равномерной пришивкой боковых цепей и звездообразных сополимерах при росте числа повторяющихся элементов  $n$  спинодаль быстро стремится к некоторой предельной кривой [28, 29, 31, раздел 2.2]. Уже при  $n > 20$  значения параметров Флори-Хаггинса на спинодали в таких системах меняются слабо. Переход к градиентному распределению точек пришивки диблоков меняет картину (рис. 2.19). Значения  $\chi(N+m)$  при увеличении  $n$  в случае равномерной пришивки боковых цепей (кривая 1 на рис. 2.19) остаются практически постоянными. При переходе к случайному распределению уменьшение параметра  $\chi(N+m)$

значительно больше с ростом  $n$  (кривая 2). В случае градиентного распределения (кривые 3-4) уменьшение параметра Флори-Хаггинса при тех же средней молекулярной массе и размере повторяющегося элемента происходит и при  $n > 50$ .

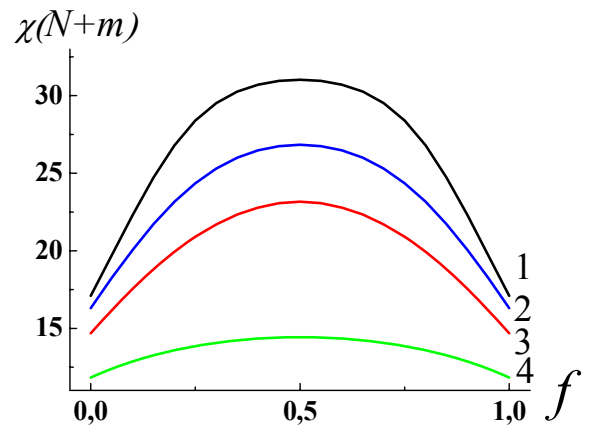
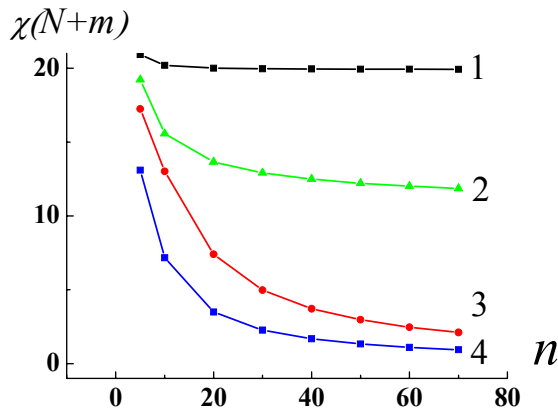


Рис. 2.19. Значения параметра Флори-Хаггинса при росте числа повторяющихся элементов. 1 -  $k = 1$ , 2 - случайное распределение, 3 -  $k = 2$ , 4 -  $k = 3$ .  $n = 10$ ,  $m = 50$ ,  $N = 200$ ,  $\chi_{AB} = 0$ ,  $\chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ .

Значения параметра Флори-Хаггинса на спинодалях в переменных  $\chi(N+m) - f$  (рис. 2.20) с переходом к более неравномерному распределению уменьшаются как и при выше рассмотренных комбинациях параметров.

3)  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = 0$ ,  $\chi_{AC} = \chi$ . Поведение кривых при изменении  $m$  аналогично рис. 2.17. Уменьшение значений параметра Флори-Хаггинса с ростом неоднородности распределения точек пришивки наблюдается при различных  $f$ , а вид спинодалей соответствует рис. 2.6.

4)  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ . Переходу от расслоения между боковыми цепями к расслоению между основной и боковыми цепями в случае равномерного распределения точек пришивки боковых цепей при  $f = 0,5$  соответствовал максимум на кривой спинодали (рис. 2.7) и скачок на зависимости волнового вектора на спинодали (рис. 2.8). Для градиентного и случайного распределения данный эффект сохраняется, но максимум и соответствующий ему разрыв на

зависимости величины волнового вектора в точке перехода от  $m$  смещается в область меньших  $m$  при росте  $k$  (рис. 2.21 - 2.22). При  $k = 1$  скачок происходит с увеличением  $q$ . А при  $k = 2, 3, 4$  и случайном распределении после скачка величина волнового вектора значительно уменьшается. Данное различие в поведении указывает на изменение в фазовом поведении. В сополимерах с градиентной пришивкой находится достаточно большое число повторяющихся элементов с большими радиусами инерции (за счет большей длины спейсера), что соответствует меньшим значениям  $q$  при разделении боковых и основной цепей.

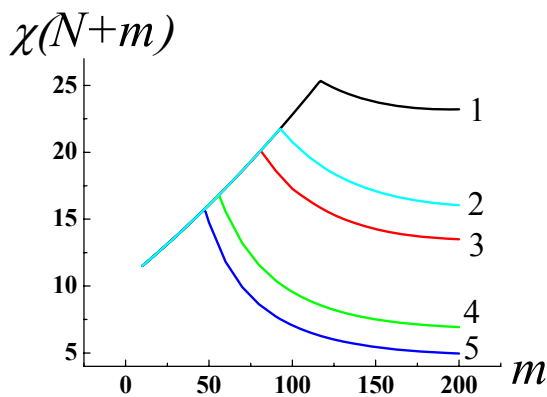


Рис. 2.21. Зависимость параметра Флори-Хаггинса на спинодали от средней длины спейсера  $m$ . 1 -  $k = 1$ , 2 - случайное распределение, 3 -  $k = 2$ , 4 -  $k = 3$ , 5 -  $k = 4$ .  $n = 10, f = 0,5, N = 200$ .  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ .

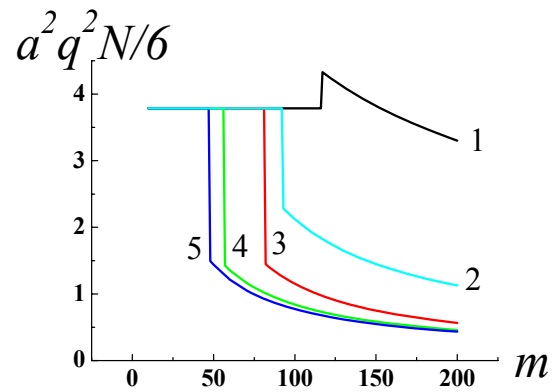


Рис. 2.22. Зависимость параметра  $a^2 q^2 N/6$  от средней длины спейсера  $m$ . 1 -  $k = 1$ , 2 - случайное распределение, 3 -  $k = 2$ , 4 -  $k = 3$ , 5 -  $k = 4$ .  $n = 10, N = 200, f = 0,5$ .  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ .

Интересно также отметить, что при малых  $m$  на рис. 2.21 значения параметров Флори-Хаггинса и величины волновых векторов в точке формирования упорядоченных структур при различных распределениях совпадают. Таким образом, вблизи максимумов происходит переход от типа поведения, характерного для случая  $\chi_{AB} = \chi, \chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$  (первый случай), к типу поведения случая  $\chi_{AB} = 0, \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$  (второй случай).

На рис. 2.23 и 2.24 представлены спинодали в переменных  $\chi(N+m) - f$  для малых и больших  $m$ , соответственно. С ростом  $k$  параметр Флори-Хаггинса уменьшается (кроме  $f = 0,5$  при малых  $m$ ). На рис. 2.23 при увеличении  $k$  происходит переход от кривой с минимумом при  $f = 0,5$  к кривой с максимумом при  $f = 0,5$ . Подобный переход происходит при увеличении  $m$  в двойных гребнеобразных сополимерах с равномерным распределением точек пришивки боковых цепей (рис. 2.10-2.11). Следовательно, поведение спинодали определяется наличием повторяющихся элементов с большими  $m$ , а не средней величиной  $\langle m \rangle$ .

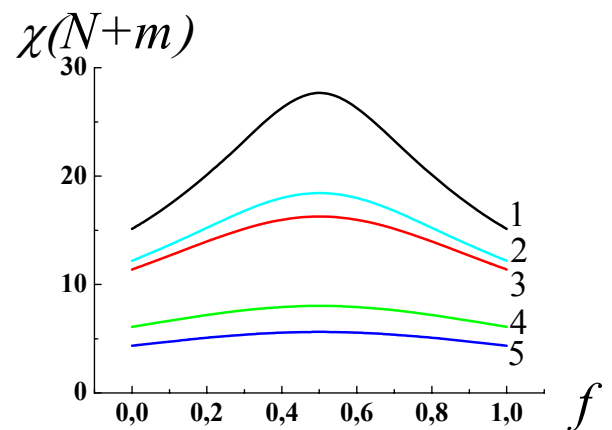
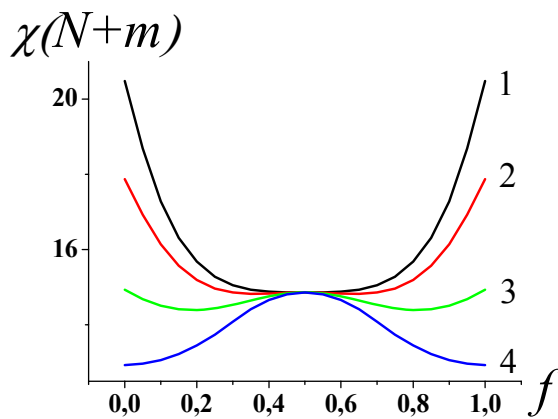


Рис. 2.23. Спинодаль в переменных  $\chi(N+m) - f$ . 1 -  $k = 1$ , 2 -  $k = 2$ , 3 -  $k = 3$ , 4 -  $k = 4$ .  $n = 10$ ,  $m = 40$ ,  $N = 200$ .  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ .

Рис. 2.24. Спинодаль в переменных  $\chi(N+m) - f$ . 1 -  $k = 1$ , 2 - случайное распределение, 3 -  $k = 2$ , 4 -  $k = 3$ , 5 -  $k = 4$ .  $n = 10$ ,  $m = 400$ ,  $N = 200$ .  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ .

5)  $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi$ ,  $\chi_{BC} = 0$ . На рис. 2.25 представлены зависимости параметров Флори-Хаггинса от среднего расстояния между точками пришивки. Можно заметить, что при малых  $m$  уменьшение величины параметра взаимодействия в точке перехода в упорядоченное состояние незначительно в сравнении со вторым случаем, где взаимодействуют основная и боковые цепи (рис. 2.26), но с ростом  $m$  значения коэффициентов  $\alpha$  сближаются. Такое поведение кривых можно объяснить тем, что одна из боковых и основная цепи



состоят из одного типа звеньев, поэтому при малых  $m$  переход от равномерного распределения к градиентному не должен сильно сказываться на значении параметра Флори-Хаггинса в точке перехода (как в первом случае), а при больших  $m$  коэффициент уменьшения параметра Флори-Хаггинса  $\alpha$  должен приближаться к значениям, полученным в втором случае для взаимодействий основной и боковых цепей.

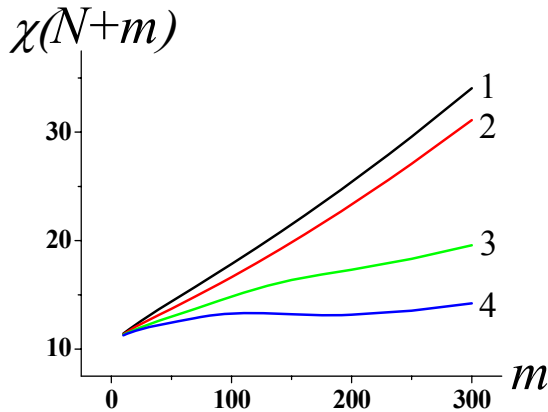


Рис. 2.25. Зависимость параметра Флори-Хаггинса на спинодали от средней длины спейсера  $m$ . 1 -  $k = 1$ , 2 -  $k = 2$ , 3 -  $k = 3$ , 4 -  $k = 4$ .  $n = 10$ ,  $f = 0,5$ ,  $N = 200$ .  $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ .

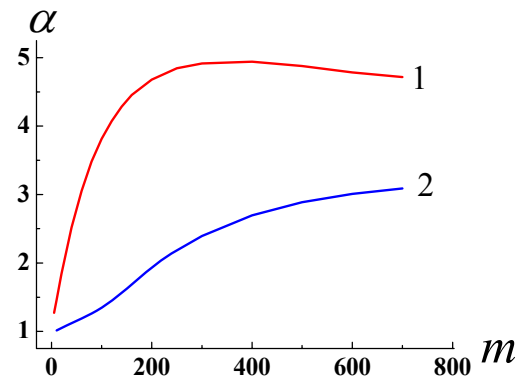


Рис. 2.26. Сравнение коэффициентов уменьшения параметра Флори-Хаггинса  $\alpha$  на спинодали при переходе от  $k = 1$  к  $k = 4$ . 1 -  $\chi_{AB} = 0$ ,  $\chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ , 2 -  $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi$ ,  $\chi_{BC} = 0$ .  $n = 10$ ,  $f = 0,5$ ,  $N = 200$ .

## 2.4. Выводы

Рассмотренные случаи охватывают лишь малую часть возможных значений параметров задачи, но тем не менее их изучение позволяет сделать некоторые выводы о физических свойствах системы.

Для двойных гребнеобразных полимеров с равномерным распределением точек пришивки при изменении расстояния между ними  $m$  выделяются два основных типа поведения. При малых  $m$  с ростом числа повторяющихся элементов  $n$  значения параметра Флори-Хаггинса на спинодали уменьшаются, что характерно для звездообразных [28] и обычных гребнеобразных сополимеров АВ при малой доле звеньев основной цепи [29, 31, 32]. При

больших  $m$  с увеличением  $n$  значения параметра Флори–Хаггинса, наоборот, растут, что характерно для регулярных мультиблок-сополимеров  $(AB)_n$  и гребнеобразных сополимеров АВ с большой долей звеньев основной цепи  $f_{bb}$  [29, 31]. При изменении  $m$  существует оптимальный размер повторяющегося элемента при котором значения параметра Флори-Хаггинса в точке перехода минимальны. При росте числа повторяющихся элементов зависимости стремятся к некоторым предельным значениям, что характерно для всех подобных систем [28, 29, 30, 31, 54].

Переход к неравномерному распределению точек пришивки боковых цепей приводит к уменьшению значений параметра Флори-Хаггинса на спинодали, если происходит расслоение между боковыми цепями и основной цепью. С увеличением степени неравномерности распределения диблоков вдоль основной цепи параметр Флори-Хаггинса уменьшается. В рассмотренных случаях переход от равномерного к градиентному распределению точек пришивки при показателе степени  $k$  функции распределения точек пришивки большем двух оказывает более значительное влияние на свойства системы, чем переход к случайному распределению. Уменьшение области устойчивости однородного состояния при изменении положения точек пришивки диблоков можно объяснить появлением повторяющихся элементов с более оптимальными для расслоения структурными соотношениями. Наличие скачков величины волнового вектора при изменении параметров системы указывает на двухмасштабную неустойчивость, связанную с наличием двух характерных масштабов: радиуса инерции боковых цепей, связанных в одной точке, и радиуса инерции основной цепи.

## Заключение

В настоящей работе было проведено исследование кривых перехода из однородного состояния в упорядоченное (кривых спинодали) в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров при различных значениях структурных параметров и параметров взаимодействия. Изучение влияния распределения точек пришивки боковых цепей к основной цепи на спинодаль показало, что при увеличении неоднородности распределения область устойчивости однородного состояния уменьшается. Особенно сильно эффект проявляется, если взаимодействуют основная и боковые цепи. В последнем случае изменение значений параметров взаимодействия Флори-Хаггинса может достигать 5 раз и более. Для макромолекул с равномерным распределением точек пришивки выделено два характерных типа поведения с ростом числа повторяющихся элементов  $n$ . Первый наблюдается при малых  $m$  и соответствует увеличению области однородного состояния при росте  $n$ . Во втором случае, при больших  $m$ , наблюдается обратный эффект. Обнаружено, что в расплавах двойных гребнеобразных полимеров при изменении параметров возможны скачки периода возникающей микроструктуры, что связано с наличием в системе двух характерных радиусов инерции.

## **Благодарности**

В заключение хотелось бы выразить благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Потемкину И.И. за постановку интересной задачи, обсуждение полученных результатов и поддержку в решении научных задач, родителям за ценные замечания и друзьям за создание приятной научной атмосферы.

## Список литературы

- [1] Bates F.S., Fredrickson G.H., Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment, *Annu.Rev.Phys.Chem.* **41**, 525-557 (1990)
- [2] Bates F.S., Fredrickson G.H., Block Copolymers – Designer Soft Materials, *Physics Today*, **52(2)**, 32-38 (1999)
- [3] Park C., Yoon J., Thomas E.L., Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns, *Polymer*, **44**, 6725-6760 (2003)
- [4] Lodge T.P., Block Copolymers: Past Successes and Future Challenges, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 265-273 (2003)
- [5] Thurn-Albrecht T., Schotter J., Kästle G.A., Emley N., Shibaushi T., Krushin-Elbaum L., Guarani K., Black C.T., Tuominen M.T., Russell T.P., Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates, *Science*, **290**, 2126-2129 (2000)
- [6] Park M., Harrison C., Chalkin P.M., Register A.R., Adamson D.H., Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of  $10^{11}$  Holes in 1 Square Centimeter, *Science*, **276**, 1401-1404 (1997)
- [7] Maldovan M., Urbas A.M., Yufa N., Carter W.C., Thomas E.L., Photonic properties of bicontinuous cubic microphases, *Phys. Rev. B*, **65**, 165123 (2002)
- [8] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, Synthesis of Block Copolymers, *Adv. in Polym. Sci.*, **189**, 1-124 (2005)
- [9] Семчиков Ю.Д., Высокомолекулярные соединения, (Изд-во Нижегородского государственного ун-та, Н. Новгород, 2003)
- [10] Matyjaszewski K., Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990 (2001)
- [11] N. Hadjichristidis, S. Pispas, M. Pitsikalis, H. Iatrou, C. Vlahos, Asymmetric Star Polymers: Synthesis and Properties, *Adv. in Polym. Sci.*, **142**, 71-127 (1999)
- [12] D. Uhrig, J.W. Mays, Synthesis of Combs, Centipedes and Barbwires: Poly(isoprene-graft-styrene) Regular Multigraft Copolymers with Trifunctional, Tetrafunctional and Hexagonal branch points, *Macromolecules*, **35**, 7182-7190 (2002)
- [13] Velis G., Hadjichristidis N., Synthesis of Model Block-Double-Graft Copolymers and Terpolymers of Sterene (S), Butadiene (Bd), and Isoprene (I):

- Poly[S-*b*-(1,2Bd-*g*-X<sub>2</sub>)](X: S, Bd, I, S-*b*-I), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1136-1138 (2000)
- [14] Xenidou M., Hadjichristidis N., Synthesis of Model Multigraft Copolymers of Butadiene with Randomly Placed Single and Double Polystyrene branches., *Macromolecules*, **31**, 5690-5694 (1998)
- [15] Zhu Y., Weildisch R., Gido S.P., Velis G., Hadjichristidis N., Morphologies and mechanical properties of a Series of Block-Double-Graft Copolymers and Terpolymers, *Macromolecules*, **35**, 5903-5909 (2002)
- [16] Lefebvre M.D., Dettmer C.M., McSwain R.L., Xu C., Davila J.R., Composto R.J., Nguyen S.T., Shull K.R., Effect of Sequence distribution on Copolymer Interfacial Activity, *Macromolecules*, **38**, 10494-10502 (2005)
- [17] Beyer F.L., Gido S.P., Büschel C., Iatrou H., Uhrig D., Mays J.W., Chang M.Y., Garetz B.A., Balsara N.P., Tan N.B., Hadjichristidis N., Graft Copolymers with Regularly Spaced, Tetrafunctional Branch Points: Morphology and Grain Structure, *Macromolecules*, **33**, 2039-2048 (2000)
- [18] Lodge T., Characterization of Polymer Materials by Scattering Techniques, with Applications to Block Copolymers, *Mikrochim. Acta*, **116**, 1-31 (1994).
- [19] Hamley I.W., Koppi K.A., Rosedale J.H., Bates F.S., Almdal K. Mortensen K., Hexagonal Mesophases between Lamellae and Cylinders in a Diblock Copolymer Melt, *Macromolecules*, **25**, 5959-5970 (1993)
- [20] Trofimov S.Y., Nies E.L.F., Michels M.A.J., Constant-pressure simulations with dissipative particle dynamics, *J. Chem. Phys.*, **123**, 144102 (2005)
- [21] Hamley I.W., Introduction to Soft Matter: Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals, Wiley, 2000
- [22] Groot R.D., Madden T.J., Tildesley D.J., On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation, *J. Chem. Phys.*, **110**, 9739-9749 (1999)
- [23] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Статистическая физика, Часть 1, “Наука”, Москва, 1976
- [24] Leibler L., Theory of Microphase Separation in Block copolymers *Macromolecules*, **13**, 1602-1617 (1980)

- [25] Ерухимович И.Я., Флуктуации и формирование доменной структуры в гетерополимерах, *Высокомолек. Соед. А.*, **24**, 1942-1949 (1982)
- [26] Де Жен П., Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
- [27] De Gennes P.G., Theory of X-ray scattering by liquid macromolecules with heavy atom labels, *J. Phys. (Paris)*, **31**, 235-238 (1970)
- [28] de la Cruz M.O., Sanchez I.C., Theory of microphase separation in Graft and Star Copolymers, *Macromolecules*, **19**, 2501-2508 (1986)
- [29] Dobrynin A.V., Erukhimovich I.Ya., Computer-Aided Comparative Investigation of Architecture Influence on Block Copolymer Phase Diagrams, *Macromolecules*, **26**, 276-281 (1993)
- [30] Morozov A.N., Fraaije J.G.E.M., Phase behavior of ring diblock copolymer melt in equilibrium and under shear, *Macromolecules*, **34**, 1526-1528 (2001)
- [31] Benoit H., Hadziioannou G., Scattering Theory and Properties of Block Copolymers with Various Architectures in Homogeneous Bulk State, *Macromolecules*, **21**, 1449-1464 (1988)
- [32] Shinozaki A., Jasnow D., Balazs A.C., Microphase Separation in Comb Copolymers, *Macromolecules*, **27**, 2496-2502 (1994)
- [33] Fredrickson J.H., Milner S.T., Leibler L., Multicritical Phenomena and Microphase Ordering in Random Block Copolymer Melts, *Macromolecules*, **25**, 6341-6354 (1992)
- [34] Panyukov S., Potemkin I., Phase Diagrams of microphase-separated multiblock copolymers, *Physica A*, **249**, 321-326 (1998)
- [35] Foster D.P., Jasnow D., Balazs A.C., Macrophase and Microphase Separation in Random Comb Copolymers, *Macromolecules*, **28**, 3450-3462 (1995)
- [36] Бразовский С.А., Фазовый переход изотропной системы в однородное состояние, *ЖЭТФ*, **68**, 175-185 (1975)
- [37] Fredrickson J.H., Helfand E., Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers, *J. Chem. Phys.*, **87**, 697-705 (1987)
- [38] Панюков С.В., Потёмкин И.И., О влиянии термодинамических флуктуаций на формирование суперструктур в случайных гетерополимерах, *Письма в ЖЭТФ*, **64**, 183-187 (1996)

- [39] Potemkin I.I., Panyukov S.V., Microphase separation in correlated random copolymers: Mean-field theory and fluctuation corrections, *Phys. Rev. E*, **57**, 6902-6912 (1998)
- [40] Helfand E., Block copolymer theory. III. Statistical mechanics of the microdomain structure, *Macromolecules*, **8**, 552-556 (1975)
- [41] Helfand E., Wasserman Z.R., Block copolymer theory. 4. Narrow interphase approximation, *Macromolecules*, **9**, 879-888 (1976)
- [42] Семенов А.Н., К теории микрофазного расслоения в расплавах блок-сополимеров, *ЖЭТФ*, **88**, 1242-1256 (1985)
- [43] Matsen M. W., Schick M., Stable and Unstable Phases of a Diblock Copolymer Melt. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2660-2663 (1994)
- [44] Drolet F., Fredrickson G.H., Combinatorial screening of complex of block copolymer assembly with self-consistent field theory. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4317-4320 (1999)
- [45] Khandpur A.K., Förster S., Bates F.S., Hamley I.W., Ryan A.J., Bras W., Almdal K., Mortensen K., Polyisoprene – Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition, *Macromolecules*, **28**, 8796-8806 (1995)
- [46] Fredrickson J.H., Leibler L., Theory of Block Copolymer Solutions: Nonselective Good Solvents, *Macromolecules*, **22**, 1238-1250 (1989)
- [47] Huang C.-I., Lodge T.P., Self-Consistent Calculations of Block Copolymer Solution Phase Behavior, *Macromolecules*, **31**, 3556-3565 (1998)
- [48] Nap R.J., Kok C., ten Brinke G., Kuchanov S.I., Microphase separation at two length scales, *Eur. Phys. J. E*, **4**, 515-519 (2001)
- [49] Nap R.J., ten Brinke G., Ordering at Two Length Scales in Comb-Coil Diblock Copolymers Consisting of Only Two Different Monomers, *Macromolecules*, **35**, 952-959 (2002)
- [50] Смирнова Ю.Г., Двухмасштабная неустойчивость и нетрадиционные кубические симметрии при микрофазном расслоении сложных блок-сополимерных систем, Дисс. канд. физ.-мат. наук, Москва, 2005
- [51] Smirnova Yu.G., ten Brinke G., Erukhimovich I.Ya., Microphase separation in multiblock copolymer melts: Nonconventional morphologies and two-length scale switching, *J. Chem. Phys.*, **124**, 054907 (2006)



- [52] Aksimentiev A., Hołyst R., Phase behavior of gradient copolymers, *J. Chem. Phys.*, **111**, 2329-2339 (1999)
- [53] Lefebvre M.D., de la Cruz M.O., Shull K.R., Phase Segregation in Gradient Copolymer Melts, *Macromolecules*, **37**, 1118-1123 (2004)
- [54] Werner A., Fredrickson G.H., Architectural effects on the Stability Limits of ABC Block Copolymers, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 849-864 (1997)
- [55] Matsen M., Gyroid versus double-diamond in ABC triblock copolymer melts, *J. Chem. Phys.*, **108**, 785-796 (1998)
- [56] Erukhimovich I.Ya., Weak segregation theory and non-conventional morphologies in the ternary ABC triblock copolymers, *Eur. Phys. J. E*, **18**, 383-406 (2005)
- [57] Helfand E., Tagami Y., Theory of the Interface between Immisible Polymers. II, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592-3601 (1972)

## Приложение

При расчете парных корреляционных функций плотности нами использовался метод функционального интегрирования, который эквивалентен приближению случайных фаз [26, 27]. Предполагается, что на границе области устойчивости пространственно-однородного состояния системы цепи почти идеальны и подчиняются гауссовой статистике. Тогда вероятность того, что траектория частицы, двигающейся вдоль линейной цепи, состоящей из  $N$  звеньев, лежит между кривыми  $r(s)$  и  $r(s) + \delta r(s)$ , выглядит следующим образом:

$$P(r(s))\delta r(s) = C \exp\left(-\frac{3}{2a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial r(s)}{\partial s}\right)^2 ds\right) \delta r(s)$$

где  $C$  – нормировочная константа. Для расчета статистической суммы разветвленной макромолекулы необходимо учесть условия связи, которые задаются путем введения  $\delta$ -функций.

Общее выражение для статистической суммы (функционала плотности) расплава двойного гребнеобразного сополимера (без учета объемных взаимодействий) выглядит следующим образом:

$$Z(\{\rho_i(x)\}) = \int Dx_1^a \dots Dx_n^a Dx_1^b \dots Dx_n^b Dy \exp\left(-\frac{3}{2a^2} \left( \int_0^{N_f} \left(\frac{\partial x_1^a(s)}{\partial s}\right)^2 ds + \dots + \int_{N_f}^N \left(\frac{\partial x_n^b(s)}{\partial s}\right)^2 ds \right) + \int_0^{<m>(n-1)} \left(\frac{\partial y(s)}{\partial s}\right)^2 ds \right) \cdot$$

$$\bullet \delta(\rho_A(x) - \sum_{\substack{j=1,n \\ i=0,fn}} \delta(x - x_j^{Ai})) \bullet \delta(\rho_B(x) - \sum_{\substack{j=1,n \\ i=fn,N}} \delta(x - x_j^{Bi})) \bullet \delta(\rho_C(x) - \sum_{k=0,(n-1)<m>} \delta(x - y_k)) \bullet \delta(y(0) - x_1^A(fn)) \bullet$$

$$\bullet \dots \bullet \delta(y(<m>(n-1)) - x_n^A(fn)) \bullet \delta(y(0) - x_1^B(fn)) \bullet \dots \bullet \delta(y(<m>(n-1)) - x_n^B(fn))$$

Переходя в Фурье-пространство и преобразуя  $\delta$ -функции вида

$$\delta(\rho_A(x) - \sum_{\substack{j=1,n \\ i=0,fn}} \delta(x - x_j^{Ai})) \text{ как}$$

$$\delta(\rho_A(x) - \sum_{\substack{j=1,n \\ i=0,fn}} \delta(x - x_j^{Ai})) = \int D\varphi_A(x) \exp\left(i \int \left( \rho_A(x) - \sum_{\substack{j=1,n \\ i=0,fn}} \delta(x - x_j^{Ai}) \right) \varphi_A(x) dx \right),$$

где  $\varphi_A(x)$  – сопряженное поле, можно разложить экспоненту в ряд по степеням малых параметров порядка  $\Psi_i$ , ограничиваясь квадратичными

слагаемыми, и проинтегрировать по микроскопическим переменным (координатам звеньев). Результат таких действий представим в виде:

$$Z(\{\rho_i(x)\}) = Z_0 \left( 1 - \frac{1}{2} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \sum_{i,j} (T^{-1}(q))_{ij} \psi_i(q) \psi_j(q) + \dots \right)$$

где  $Z_0$  – статистическая сумма системы в пространственно-однородной фазе,  $i, j = A, B, C$ ,  $(T^{-1}(q))_{ij}$  – коэффициенты матрицы, обратной к  $(T(q))_{ij}$ .

После учета объемных взаимодействий и условия несжимаемости (2.2) получим:

$$\Delta F_2 = \frac{T}{2} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \sum_{i,j=A,C} (G^{-1}(q))_{ij} \psi_i(q) \psi_j(q),$$

а величины  $(G^{-1}(q))_{ij}$  равны:

$$(G^{-1}(q))_{AA} = (T^{-1}(q))_{AA} + (T^{-1}(q))_{BB} - 2((T^{-1}(q))_{AB} + \chi_{AB}),$$

$$(G^{-1}(q))_{CC} = (T^{-1}(q))_{CC} + (T^{-1}(q))_{BB} - 2((T^{-1}(q))_{BC} + \chi_{BC}),$$

$$(G^{-1}(q))_{AC} = (T^{-1}(q))_{BB} + (T^{-1}(q))_{AC} - (T^{-1}(q))_{AB} - (T^{-1}(q))_{BC} + \chi_{AC} - \chi_{BC} - \chi_{AB}$$

Коэффициенты матрицы  $(T(q))_{ij}$  для различных случаев приведены ниже.

Приняты следующие обозначения  $M = Nn + \langle m \rangle (n-1)$  – полное число сегментов гребнеобразной макромолекулы,

$$g(x) = \frac{2}{x^2} (x - 1 + e^{-x}), \quad h(x) = \frac{1 - e^{-x}}{x}, \quad y = \frac{a^2 q^2}{6}.$$

1) Распределение точек пришивки, заданное функциями  $s(i)$  (предполагается, что  $s(i)$  монотонно возрастает с  $i$ ,  $s(n) - s(1) = \langle m \rangle (n-1)$ ):

$$(T(q))_{AA} = \frac{n}{M} (fN)^2 g(fNy) + \frac{2}{M} (fN)^2 h^2(fNy) \sum_{j>j} e^{-y(s(j')-s(j))}$$

$$(T(q))_{BB} = \frac{n}{M} ((1-f)N)^2 g((1-f)Ny) + \frac{2}{M} ((1-f)N)^2 h^2((1-f)Ny) \sum_{j>j} e^{-y(s(j')-s(j))}$$

$$(T(q))_{CC} = \frac{(s(n)-s(1))^2}{M} g((s(n)-s(1))y)$$

$$(T(q))_{AB} = \frac{f(1-f)N^2}{M} h(fNy)h((1-f)Ny) \left( n + 2 \sum_{j>j} e^{-y(s(j')-s(j))} \right)$$

$$(T(q))_{AC} = \frac{fN}{M} h(fNy) \sum_{j=1}^n \left( 2 - e^{-y(s(n)-s(j))} - e^{-y(s(j)-s(1))} \right)$$

$$(T(q))_{BC} = \frac{(1-f)N}{M} h((1-f)Ny) \sum_{j=1}^n \left( 2 - e^{-y(s(n)-s(j))} - e^{-y(s(j)-s(1))} \right)$$

2) Для случая равномерного распределения точек пришивки ( $s(i) = m(i-1)$ ):

$$(T(q))_{AA} = \frac{n}{M} (fN)^2 g(fNy) + \frac{2}{M} (fN)^2 h^2(fNy) \left( \frac{n-1}{e^{my}-1} - \frac{1-e^{-(n-1)my}}{(e^{my}-1)^2} \right)$$

$$(T(q))_{BB} = \frac{n}{M} ((1-f)N)^2 g((1-f)Ny) + \frac{2}{M} ((1-f)N)^2 h^2((1-f)Ny) \left( \frac{n-1}{e^{my}-1} - \frac{1-e^{-(n-1)my}}{(e^{my}-1)^2} \right)$$

$$(T(q))_{CC} = \frac{(n-1)^2 m^2}{M} g((n-1)my)$$

$$(T(q))_{AB} = \frac{f(1-f)N^2}{M} h(fNy)h((1-f)Ny) \left( n + 2 \left( \frac{n-1}{e^{my}-1} - \frac{1-e^{-(n-1)my}}{(e^{my}-1)^2} \right) \right)$$

$$(T(q))_{AC} = \frac{2fN}{M} h(fNy) \left( n - \frac{1-e^{-nmy}}{1-e^{-my}} \right)$$

$$(T(q))_{BC} = \frac{2(1-f)N}{M} h((1-f)Ny) \left( n - \frac{1-e^{-nmy}}{1-e^{-my}} \right)$$

3) Вычисление коэффициентов матрицы  $(T(q))_{ij}$  для сополимера со случайным распределением точек пришивки в полидисперсном расплаве требует дополнительного усреднения по положениям точек [32]. В результате получаются следующие выражения:

$$(T(q))_{AA} = \frac{n}{M} (fN)^2 g(fNy) + \frac{n(n-1)}{M} (fN)^2 h^2(fNy) g((n-1)\langle m \rangle y)$$

$$(T(q))_{BB} = \frac{n}{M} ((1-f)N)^2 g((1-f)Ny) + \frac{n(n-1)}{M} ((1-f)N)^2 h^2((1-f)Ny) g((n-1)\langle m \rangle y)$$

$$(T(q))_{CC} = \frac{(n-1)^2 \langle m \rangle^2}{M} g((n-1)\langle m \rangle y)$$

$$(T(q))_{AB} = \frac{f(1-f)N^2}{M} h(fNy)h((1-f)Ny) (n + n(n-1)g((n-1)\langle m \rangle y))$$

$$(T(q))_{AC} = \frac{fNn(n-1)\langle m \rangle}{M} h(fNy)g((n-1)\langle m \rangle y)$$

$$(T(q))_{BC} = \frac{(1-f)Nn(n-1)\langle m \rangle}{M} h((1-f)Ny)g((n-1)\langle m \rangle y)$$