

На правах рукописи

ПАЛЮЛИН ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И
МИКРОФАЗНОГО РАССЛОЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Специальность 02.00.06
Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2010

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов
физического факультета Московского государственного университета
имени М. В. Ломоносова

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук
доцент Игорь Иванович Потёмкин.

**Официальные
оппоненты:**

доктор физико-математических наук
Анатолий Анатолиевич Даринский.

доктор физико-математических наук
Андрей Валентинович Субботин.

Ведущая организация:

ГООУ "Тверской государственный уни-
верситет"

Защита состоится «31» марта 2010 г. в 15.00 на заседании диссертаци-
онного совета Д501.002.01 при Московском государственном университе-
те имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991 Москва, Ленинские горы,
МГУ, физический факультет, ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического фа-
культете МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан «25» февраля 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д501.002.01
кандидат физико-математических наук доцент

Татьяна Васильевна Лаптинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Изучение свойств полимерных систем является одним из основных направлений физики "мягких" сред. Исследование свойств гомополимеров (полимерных молекул, состоящих из химически эквивалентных звеньев) привело к открытию большого количества специфических эффектов. Развитие методов синтеза позволило получить полимерные молекулы сложного химического состава - гетерополимеры. Оказалось, что свойства таких полимеров существенно отличаются от свойств гомополимеров. В частности, неугасающий интерес исследователей привлекает изучение сополимеров (макромолекул, полученных путем соединения ковалентными связями химически различных звеньев) и гребнеобразных полимеров - полимеров, состоящих из основной цепи, к которой пришиты боковые цепи.

Общие принципы, управляющие процессами самоорганизации в блок-сополимерных системах, уже хорошо изучены. Поэтому в последнее время внимание исследователей сместилось к выявлению наиболее интересных и важных для технологических приложений особенностей упорядоченных структур. Одной из основных задач данного раздела науки является предварительная оценка свойств системы с помощью теоретических расчетов и методов компьютерного моделирования. Это позволяет направленно синтезировать системы для определенных приложений. Подобные исследования привели к обнаружению сложных типов симметрии в расплавах блок-сополимеров, явлений двухмасштабной неустойчивости, возможностей получения нецентросимметричных структур и т.д. Изучение мицеллообразования в блок-сополимерных системах сложного строения привело к получению новых типов мицелл с весьма интересными свойствами, в том числе лукообразных мицелл, мицелл тороидальной формы и янусовских мицелл.

Цель диссертационной работы

Целями данной диссертационной работы являются:

1. Изучение областей стабильности смешанных мицелл в растворах смесей диблок-сополимеров АВ и ВС и влияния различных параметров на вид фазовых диаграмм

2. Изучение спинодалей микрофазного расслоения расплавов двойных гребнеобразных сополимеров для равномерного и неоднородного распределений точек пришивки боковых цепей.

Научная новизна работы

Автором впервые получены и выносятся на защиту следующие основные теоретические результаты:

1. Разработана теория, позволяющая определить области стабильности смешанных мицелл различных морфологий в смесях диблок-сополимеров АВ и ВС в селективном растворителе. Предполагается, что растворитель является плохим для блоков типа В и хорошим для блоков типов А и С. Определено влияние длины сополимеров и величины параметров взаимодействия между полимерными звеньями на вид фазовой диаграммы. Показано, что переход из смешанных мицелл в чистые может происходить с изменением симметрии агрегатов.
2. Впервые проведены расчеты кривых спинодали микрофазного расслоения расплавов двойных гребнеобразных сополимеров. При определенных значениях параметров Флори-Хаггинса была обнаружена двухмасштабная неустойчивость в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров. Это свидетельствует о возможности получения микрофазных структур с двумя характерными периодами в расплавах данного типа молекул.
3. Исследовано влияние распределения точек пришивки на спинодали микрофазного расслоения расплавов двойных гребнеобразных сополимеров. Показано, что переход к менее равномерному распределению приводит к расширению области стабильности неоднородных структур.
4. Найдено два характерных типа поведения спинодали микрофазного расслоения в расплавах гребнеобразных сополимеров как функции повторяющихся элементов: один из них имеет место при малых, а второй - при больших значениях длины участка основной цепи между соседними точками пришивки.

Научная и практическая значимость работы

Полученные результаты носят фундаментальный характер и представляют интерес для понимания природы и развития физики полимеров, а также могут быть весьма полезны при синтезе новых материалов с заданными свойствами. В частности, для приготовления мицелл сложной структуры и янусовских частиц.

Апробация работы

Содержание различных разделов диссертации докладывалось на российских и международных конференциях "Малый Полимерный Конгресс" (Москва, 2005), II и III Санкт-Петербургских конференциях молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах" (Санкт-Петербург, 2006, 2007), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006" (Москва, 2006), четвертом международном симпозиуме "Создание и синтез супрамолекулярных архитектур" (Казань, 2006), Четвертой Всероссийской Каргинской Конференции "Наука о полимерах - 21-му веку" (Москва, 2007), 3-й конференции СТИПОМАТ (Лё Диаблере, Швейцария, 2007), 6-м международном симпозиуме "Молекулярный порядок и мобильность в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 2008), 48-м симпозиуме "Полимерные коллоиды: от создания до биомедицинских и промышленных приложений" (Прага, 2008) и "Тренды в нанонауке 2009" (Ирзее, Германия, 2009).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 14 работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы, содержит 114 страниц текста, включая 49 рисунков. В диссертации использовано 188 литературных источников.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **Введении** обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цели исследования и описывается структура диссертации.

Первая глава посвящена обзору литературы по теоретическим и экспериментальным подходам к исследованию термодинамики мицеллообразования и микрофазного расслоения, а также особенностям поведения гребнеобразных сополимеров. В первой части главы представлен обзор результатов изучения мицеллообразования в растворах диблок-сополимеров. Затем обсуждаются основные теоретические подходы к изучению микрофазного расслоения. В частности, подробно рассмотрены теоретические исследования в пределе слабой сегрегации.

Во **Второй главе** представлено исследование термодинамической стабильности мицелл со смешанной короной и чистых мицелл в растворах смеси АВ и ВС диблок-сополимеров. Предполагается, что растворитель селективен: хороший для блоков типов А и С и плохой для звеньев типа В. Производится построение фазовых диаграмм, на которых показаны области различных морфологий. При этом изучаются вариации областей стабильности фаз при изменении поверхностного натяжения на границе ядро-корона, длины диблок-сополимеров и соотношения длин растворимого и нерастворимого блоков.

При растворении смеси диблок-сополимеров АВ и ВС в селективном растворителе, являющимся плохим для звеньев типа В и хорошим для звеньев А и С, происходит формирование мицелл. Блоки типа В агрегируют и формируют ядро мицелл, а А и С - корону. Предполагается также, что полимерные звенья различных типов отталкиваются друг от друга. Возможно представить две ситуации. В первом случае, звенья А и С смешаны в короне, т.е. образуются смешанные мицеллы. Во втором случае, величины отталкивания между звеньями А и С достаточно, чтобы образование смешанных мицелл стало энергетически невыгодным, и поэтому образуется смесь чистых мицелл (рис. 1). Причиной, по которой смешанные мицеллы могут быть термодинамически стабильными, является их выигрыш в энтропии по сравнению с чистыми мицеллами. АВ и ВС диблок-сополимеры в этом случае обладают большей энтропией трансляционного движения, поскольку им доступен больший объем системы. Эффект полностью аналогичен случаю смешения двух идеальных газов в сосуде, разделенном перегородкой.

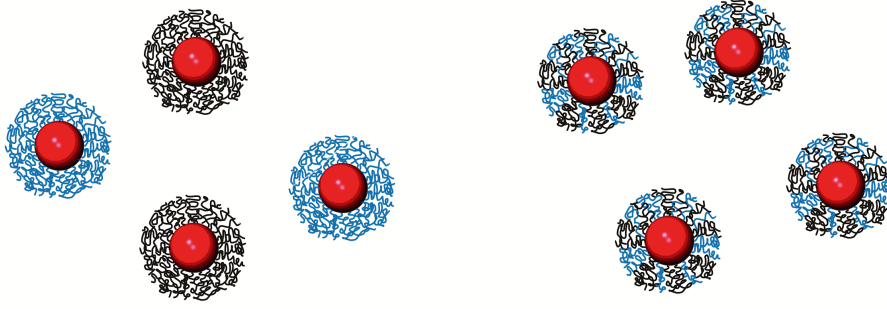


Рис. 1: Раствор смеси чистых мицелл (слева) и смешанных мицелл (справа).

Набухание и отталкивание звеньев растворимых блоков будет описано в терминах вторых вириальных коэффициентов B и B_0 . B_0 характеризует отталкивание звеньев А от других звеньев типа А и то же для звеньев типа С. Коэффициент B отражает отталкивание между А и С звеньями (между звеньями различных типов, формирующих корону). Для того, чтобы между блоками А и С было эффективное отталкивание необходимо выполнение условия: $B > B_0$. Количество параметров системы может быть уменьшено без потери существенных физических эффектов, если считать, что длины нерастворимых блоков в обоих видах молекул диблок-сополимеров имеют равную длину, которую мы обозначим как N_B . Такое же предположение принималось нами и для растворимых блоков А и С, для которых будет использоваться обозначение N_A (т.е. $N_A = N_C$). Другим важным допущением является предположение об идентичности геометрических размеров полимерных звеньев различных типов. Это означает, что объемы v и длины всех звеньев a одинаковы. Рассматриваемые нами звенья являются гибкими, что соответствует $v = a^3$.

Свободную энергию смешанных мицелл удобно представить в виде нескольких слагаемых: энергии короны F_{AC} , энергии ядра F_B и поверхностной энергии F_{sur} на границе ядро-корона, а также свободной энергии трансляционного движения цепей диблок-сополимеров в пределах мицелл, F_{tr} . Вклад энтропии движения мицелл как целого гораздо меньше, и, следовательно, им можно пренебречь. Стоит отметить, что термодинамическая устойчивость определяется свободной энергией структуры в расчете на одну молекулу диблок-сополимера. Поэтому, далее все свободные энергии даются в расчете на одну молекулу, а $k_B T = 1$. Таким образом, выражение для свободной энергии смешанной мицеллы:

$$F_{mix} = F_B + F_{AC} + F_{sur} + F_{tr} \quad (1)$$

В пределе сильной несовместимости звеньев ядра и звеньев короны, энергия ядра F_B может быть вычислена по формуле для энергии ядра мицелл, образующихся в расплавах diblock-сополимеров:

$$F_B = \lambda_d \frac{R^2 a^2}{N_B}, \quad \lambda_1 = \frac{\pi^2}{8}, \quad \lambda_2 = \frac{\pi^2}{16}, \quad \lambda_3 = \frac{3\pi^2}{80} \quad (2)$$

где $d = 1, 2, 3$ соответствует морфологиям ламелей (двойных слоев), цилиндров и сфер, соответственно, а через R обозначен радиус (половина толщины в случае ламелей) ядра мицеллы.

Обозначим долю diblock-сополимеров ВС в системе как φ , а агрегационное число мицеллы как Q . Тогда количество diblock-сополимеров типа ВС в мицелле будет равно φQ , а количество diblock-сополимеров типа АВ в мицелле равно $(1 - \varphi)Q$. Здесь неявным образом принимается предположение о равномерном распределении diblock-сополимеров по смешанным мицеллам (т.е. отсутствию различий состава смешанных мицелл). Необходимо отметить, что агрегационные числа цилиндрических мицелл и ламелей равны бесконечности: $Q_{cyl} = Q_{lam} = \infty$. Поэтому необходимо проводить вычисления для агрегационных чисел в расчете на единицу длины цилиндра для цилиндрических мицелл, $Q = Q_{cyl} a / L$, и в расчете на единицу площади для ламелей $Q = Q_{lam} a^2 / S$, которые будут ограниченными. Тогда условия плотной упаковки полимерных звеньев в ядре мицелл выглядят следующим образом:

$$2R = Q N_B a, \quad R^2 = Q N_B a^2, \quad \frac{4\pi}{3} R^3 = Q N_B a^3 \quad (3)$$

Свободная энергия А и С блоков в короне рассчитывалась на основе представления полимерных цепей в виде последовательности блоков. На первом этапе было использовано приближение среднего поля. Рассмотрим однородную смесь цепей типов А и С в полуразбавленном растворе. Концентрации мономерных звеньев типов А и С примем равными $n_A = (1 - \varphi)n$ и $n_C = \varphi n$, соответственно (n - общая средняя концентрация полимерных звеньев в растворе). Тогда плотность энергии взаимодействий исключенного объема в приближении среднего поля в хорошем растворителе может быть записана в стандартном виде:

$$\begin{aligned}
F_{mf} &= B_0 (n_A^2 + n_C^2) + 2Bn_A n_C \\
&= B_0 n^2 + 2(B - B_0) \varphi(1 - \varphi) n^2 = B_e n^2,
\end{aligned} \tag{4}$$

где $B_e = B_0 + 2(B - B_0) \varphi(1 - \varphi)$ - эффективный вириальный коэффициент. В рамках концепции блобов полуразбавленный раствор можно представлять как плотноупакованный набор блобов, каждый из которых состоит из g звеньев и представляет собой шар радиуса ξ . Внутри блоба участки цепи считаются набухшими, $\xi \approx g^{3/5} a^{2/5} B_e^{1/5}$. Хорошо известно, что в полуразбавленных растворах флуктуации плотности являются сильными на масштабах, меньших, чем корреляционная длина (которая равна размеру блоба), а, следовательно, приближение среднего поля является некорректным. Тем не менее, эффект наличия таких флуктуаций может быть учтен в рамках теории среднего поля, если предполагать, что каждый блоб представляет собой Гауссову цепочку, характеризуемую перенормированными параметрами: размером мономерного звена $\hat{a} = \xi/g^{1/2}$ и перенормированным эффективным вторым вириальным коэффициентом \hat{B}_e . Этот коэффициент находится из теории возмущений: $\hat{B}_e g^{1/2} \hat{a}^{-3} \approx 1$.

Если учесть, что объемная доля полимерной цепи $\phi = na^3 \approx ga^3/\xi^3$, а также ввести безразмерные вторые вириальные коэффициенты τ_0, τ, τ_e , которые связаны с размерными вторыми вириальными коэффициентами следующим образом: $B_0 = a^3 \tau_0, B = a^3 \tau, B_e = a^3 \tau_e$, то:

$$\tau_e = \tau_0 + 2(\tau - \tau_0) \varphi(1 - \varphi) \tag{5}$$

Для перенормированного эффективного второго вириального коэффициента и корреляционной длины получаются следующие выражения:

$$\hat{B}_e \simeq a^3 \phi^{1/4} \tau_e^{3/4}, \xi \simeq \frac{a}{\phi^{3/4} \tau_e^{1/4}}. \tag{6}$$

Подстановка перенормированного второго вириального коэффициента \hat{B}_e вместо B_e в соотношение (4) дает скейлинговое выражение для плотности свободной энергии полуразбавленного раствора смеси гомополимеров А и С:

$$F_{sc} \simeq \frac{1}{a^3} (\tau_0 + 2(\tau - \tau_0)\varphi(1 - \varphi))^{3/4} \phi^{9/4} \simeq \frac{1}{\xi^3}. \quad (7)$$

Для цилиндрических и сферических мицелл размер блока меняется при удалении от ядра, а для ламелей остается постоянным. Взаимосвязь между размером блока и расстоянием от центра мицеллы может быть найдена из условия плотной упаковки корреляционных блоков:

$$Q\xi^2 = 2a^2(\text{lam}), Q\xi^2 = 2\pi r a(\text{cyl}), Q\xi^2 = 2\pi r^2(\text{sph}) \quad (8)$$

где lam - ламели, cyl - цилиндры, sph - сферы. Свободная энергия короны для смешанных мицеллярных структур получается интегрированием плотности свободной энергии полуразбавленного раствора смеси гомополимеров А и С по объему всей короны:

$$F_{AC} \simeq \frac{1}{Q} \int \frac{dV}{\xi^3} = \begin{cases} \sqrt{\frac{Q}{2}} \frac{R_0 - R}{a} & (\text{lam}), \\ 2\sqrt{\frac{Q}{2\pi}} \left(\sqrt{\frac{R_0}{a}} - \sqrt{\frac{R}{a}} \right) & (\text{cyl}), \\ \sqrt{\frac{Q}{4\pi}} \ln \left(\frac{R_0}{R} \right) & (\text{sph}), \end{cases} \quad (9)$$

Здесь через R_0 обозначен внешний радиус короны мицеллы. Этот параметр может быть найден из условия постоянства общего количества звеньев растворимых цепей в короне мицеллы: $\int dV \phi = a^3 Q N_A$. В результате интегрирования получаются следующие выражения:

$$\begin{aligned} R_0 &= R + \left(\frac{\tau_e Q}{2} \right)^{1/3} N_A a & (\text{lam}), \\ R_0^{4/3} &= R^{4/3} + \frac{4}{3} \left(\frac{\tau_e Q}{2\pi} \right)^{1/3} N_A a^{4/3} & (\text{cyl}), \\ R_0^{5/3} &= R^{5/3} + \frac{5}{3} \left(\frac{\tau_e Q}{4\pi} \right)^{1/3} N_A a^{5/3} & (\text{sph}). \end{aligned} \quad (10)$$

Поверхностную энергию на границе между ядром и короной мицеллы можно представить как среднее от удельных поверхностных энергий для сополимеров ВС и АВ, умноженное на общую площадь поверхности мицеллярной структуры:

$$F_{sur} = (\gamma_{AB}(1 - \varphi) + \gamma_{BC}\varphi) \frac{dN_B a^3}{R}, \quad (11)$$

Коэффициенты поверхностного натяжения γ_{AB} и γ_{BC} описывают степень несовместимости между звеньями типа В и полуразбавленным раствором звеньев типов А и С, соответственно (наибольший вклад даёт взаимодействие звеньев типа В и растворителя, так как даже в полуразбавленном растворе плотность полимерных звеньев мала). Поскольку объемная доля звеньев типов А и С вблизи поверхности невелика, можно утверждать, что величины коэффициентов поверхностного натяжения на границе раздела ядро-корона γ_{AB} и γ_{BC} имеют близкие значения.

Последний вклад в свободную энергию в формуле для общей свободной энергии структур (1) дает энтропия смешения диблок-сополимеров, которая связана с трансляционной энтропией перемещения диблок-сополимеров АВ и ВС в смешанных мицеллах. Она задается следующим выражением:

$$F_{tr} = \varphi \ln \frac{\varphi}{N_B} + (1 - \varphi) \ln \frac{1 - \varphi}{N_B}, \quad (12)$$

Это соотношение является одинаковым для всех типов морфологий. Равновесные свободные энергии смешанных мицелл можно вычислить путем нахождения минимального значения свободной энергии, заданной выражением (1), которое соответствует некоторому радиусу R . Для вычисления свободной энергии чистых мицелл F_{ord} достаточно подставить $\varphi = 0$ или 1 в выражения для свободной энергии (1) и минимизировать его.

Фазовые диаграммы раствора смеси диблок-сополимеров АВ и ВС в селективном растворителе были получены при помощи численного поиска решения уравнения $F_{ord} = F_{mix}$, т.е. равенства свободных энергий для чистых и смешанных мицелл. Также были рассмотрены кривые перехода между различными морфологиями (сферической, цилиндрической и ламеллярной) в растворах чистых и смешанных мицелл.

Типичные фазовые диаграммы изображены на рис. 2 и 3. Для доли растворимого блока в диблок-сополимере нами было принято обозначение $f = \frac{N_A}{N_A + N_B}$, а безразмерный второй вириальный коэффициент τ характеризует степень отталкивания между полимерными звеньями растворимых блоков А и С. Если учесть, что отталкивание одинаковых звеньев (А-А или С-С) характеризуется параметром τ_0 , то для несовместимости А и С звеньев должно быть выполнено условие $\tau > \tau_0$. Для систем с верхней

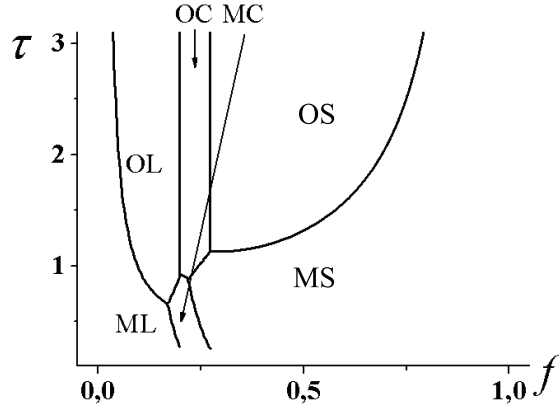


Рис. 2: Фазовая диаграмма в координатах $\tau - f$ при фиксированных величинах $\varphi = 0.5$, $\tau_0 = 0.25$, $N = 400$. Предполагается, что величины поверхностных натяжений на границе ядро-корона для чистых мицелл обоих типов одинаковы ($\gamma_{AB} = \gamma_{BC}$). Здесь $\gamma_{AB}a^2 = \gamma_{BC}a^2 = 0.2$. OS - чистые сферические мицеллы, MS - смешанные мицеллы, OC - чистые цилиндры, MC - смешанные цилиндры, OL - чистые ламели и ML - смешанные ламели.

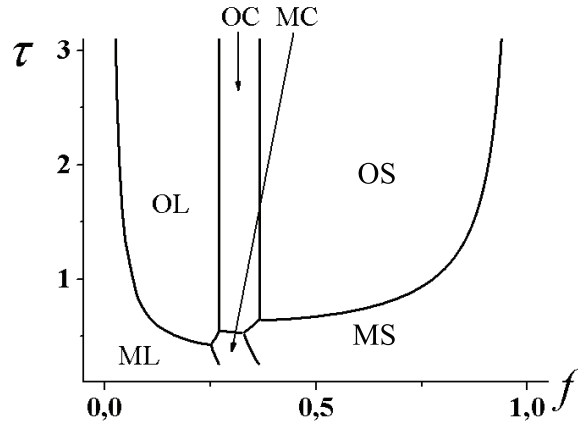


Рис. 3: Фазовая диаграмма в координатах $\tau - f$ при фиксированных величинах $\varphi = 0.5$, $\tau_0 = 0.25$, $N = 400$. Предполагается, что величины поверхностных натяжений на границе ядро-корона для чистых мицелл обоих типов одинаковы ($\gamma_{AB} = \gamma_{BC}$). Здесь $\gamma_{AB}a^2 = \gamma_{BC}a^2 = 0.6$. Обозначения фаз соответствуют рис. 2.

критической температурой растворения параметр τ_0 имеет смысл безразмерной приведенной температуры: $\tau_0 = \frac{T-\Theta}{T}$, где параметр Θ обозначает тета-температуру для гомополимеров А и С.

Из рис. 2 и 3 видно, что смешанные мицеллы являются стабильными при относительно малых значениях параметра τ . В этом случае выигрыш за счет большей энтропии трансляционного движения диблок-сополимеров оказывается больше чем проигрыш за счет взаимодействий исключенного объема (отталкивания между растворимыми звеньями А и С). Смесь обычных мицелл становится стабильной при больших значени-

ях параметра τ . Как и для растворов диблок-сополимеров, содержащих лишь один тип макромолекул, несферические морфологии возникают в так называемом режиме "бритых" мицелл (размер короны существенно меньше радиуса ядра).

Сравнение диаграмм, представленных на рис. 2 и 3, показывает, что рост величины коэффициента поверхностного натяжения $\gamma = \gamma_{AB} = \gamma_{BC}$, ведет к уменьшению области стабильности смешанных мицелл. Другим последствием роста γ является сдвиг линий перехода от цилиндрических к сферическим морфологиям, а также от ламеллярных к цилиндрическим морфологиям в область больших значений доли растворимых звеньев f . Уменьшение области стабильности смешанных мицелл может быть объяснено увеличением агрегационного числа мицелл и ростом плотности короны с ростом f , что ведет к существенному увеличению плотности энергии взаимодействий исключенного объема в короне.

Изменение молекулярной массы диблок-сополимеров также ведет к монотонному сдвигу кривых фазового перехода на диаграмме. С ростом длины диблок-сополимеров область стабильности смешанных мицеллярных структур уменьшается. Это говорит об увеличении плотности свободной энергии взаимодействий исключенного объема в короне мицелл между звеньями растворимых блоков типов А и С. Области стабильности чистых ламеллярных и цилиндрических структур становятся меньше (линии фазовых переходов смещаются в область меньших значений доли растворимых блоков f) с ростом N , что говорит о важной роли общей молекулярной массы диблок-сополимеров даже для систем с одним и тем же значением доли растворимых звеньев А и С.

Рассмотрение случая отличающихся друг от друга коэффициентов поверхностного натяжения γ_{AB} и γ_{BC} приводит к обнаружению новых типов фазового поведения в рассматриваемой системе. При небольшом различии коэффициентов поверхностного натяжения γ_{AB} и γ_{BC} появляются области сосуществования чистых мицелл разных морфологий. В областях сосуществования разные типы диблок-сополимеров агрегируют с образованием различных типов мицеллярных структур.

В **Третьей главе** рассматриваются результаты изучения особенностей спинодалей микрофазного расслоения в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров с равномерным распределением точек пришивки боковых цепей. Исследуется влияние числа точек пришивки, величины параметров Флори-Хаггинса и длины различных блоков на размеры об-

ласти микрофазного расслоения.

Под АВС двойным гребнеобразным сополимером подразумевается макромолекула, состоящая из основной цепи сорта С, к которой в точках ветвления попарно присоединены блоки типов А и В (рис. 4).

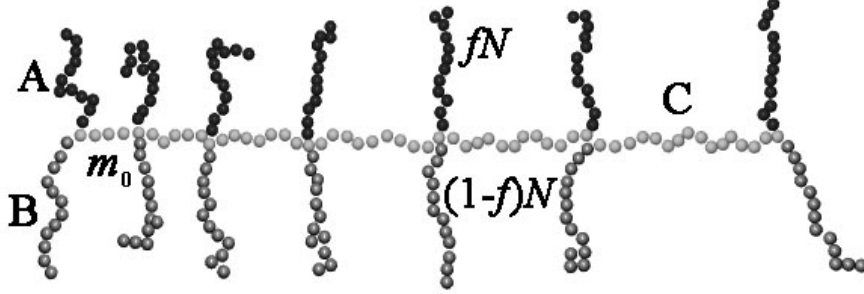


Рис. 4: Схематическое изображение двойного гребнеобразного полимера. Пояснения в тексте.

Иными словами, двойной гребнеобразный сополимер представляет собой набор АВ диблок-сополимеров, соединенных между собой через точки сшивки блоками типа С, причем оба конца основной цепи являются точками ветвления. В данной главе используются следующие обозначения: длина блока из звеньев типа С между точками пришивки - m звеньев, а число точек пришивки (число АВ диблоков) равно n . При этом количество звеньев в каждом блоке сорта А и В равно, соответственно, fN и $(1-f)N$, где f - доля звеньев сорта А ($0 \leq f \leq 1$), 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.

Для вычисления спинодалей микрофазного расслоения используется приближение случайных фаз. В качестве параметров порядка берутся величины $\psi_i = (\rho(r) - \rho_0(r)) / \rho_0$, являющиеся отклонениями концентрации мономеров i -го типа ($i=A, B, C$) от их среднего по объему значения ρ_i , а $\rho_0 = 1/v$. Предполагалось, что расплав несжимаем.

Функционал свободной энергии для данной системы выглядит следующим образом:

$$\frac{F}{T} = \int d^3r \{ \chi_{AB} \rho_A(r) \rho_B(r) + \chi_{AC} \rho_A(r) \rho_C(r) + \chi_{BC} \rho_B(r) \rho_C(r) + F_{str}(\rho_i(r)) \} \quad (13)$$

где T - температура, выраженная в энергетических единицах ($k_B = 1$). Первые три слагаемых в выражении (13) соответствуют энергии взаимодействий звеньев в приближении Флори-Хаггинса, а последнее слагаемое - энтропии неоднородного распределения идеальных цепей с профилями концентрации звеньев $\rho_i(r)$. В рамках приближения слабой сегрегации можно провести разложение свободной энергии в ряд по степеням параметров порядка:

$$F = F_0 + \Delta F_2 + \Delta F_3 + \Delta F_4 + \dots \quad (14)$$

где F_0 - свободная энергия пространственно-однородной фазы, а ΔF_i - малые поправки i -го порядка, характеризующие зарождение микроструктуры. Для нахождения спинодали микрофазного расслоения достаточно ограничиться в разложении свободной энергии (14) слагаемым ΔF_2 :

$$\begin{aligned} \Delta F_2 = & \frac{T}{2} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \sum_{i,j=A,B,C} (T^{-1}(q))_{ij} \psi_i(q) \psi_j(q) + \\ & + \int d^3 r (\chi_{AB} \psi_A(r) \psi_B(r) + \chi_{AC} \psi_A(r) \psi_C(r) + \chi_{BC} \psi_B(r) \psi_C(r)) \end{aligned} \quad (15)$$

где $\psi_i(q)$ - Фурье-компоненты параметров порядка, q - волновой вектор. Учитывая условие несжимаемости, можно получить следующее выражение для ΔF_2 :

$$\Delta F_2 = \frac{T}{2} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \sum_{i,j=A,B} (G^{-1}(q))_{ij} \psi_i(q) \psi_j(q) \quad (16)$$

Расчет $G^{-1}(q)$ для различных случаев приведен в приложении. Спинодаль микрофазного расслоения расплава можно рассчитать из следующих условий:

$$\begin{aligned} \det (G^{-1}(q))_{ij} \Big|_{q=q^*} &= 0 \\ \frac{\partial \det (G^{-1}(q))_{ij}}{\partial q} \Big|_{q=q^*} &= 0 \end{aligned} \quad (17)$$

В расплавах двойных гребнеобразных сополимеров взаимодействия звеньев характеризуются тремя различными параметрами Флори-Хаггинса. Таким образом, общее число параметров достаточно велико ($\chi_{AB}, \chi_{AC}, \chi_{BC}$,

m, n, N, f). В первой части третьей главы изучены случаи, в которых взаимодействия сводятся к одному параметру. Затем показана эволюция спинодалей при вариации всех трех параметров взаимодействия.

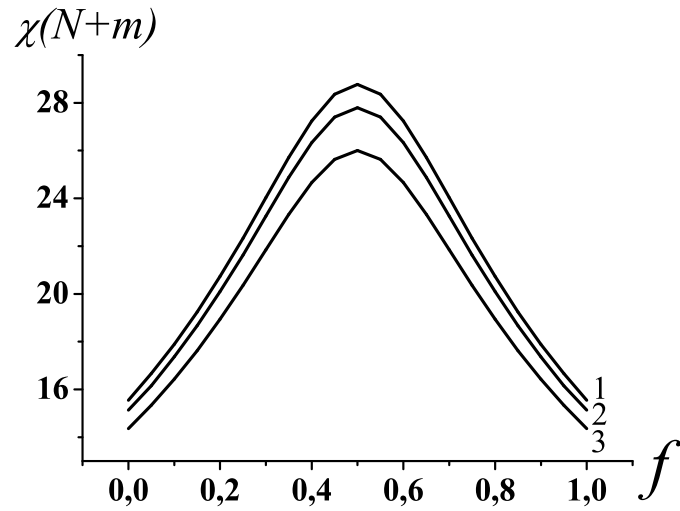


Рис. 5: Спинодаль при изменении соотношения длины боковых цепей f . 1) $n = 20$, 2) $n = 10$ и 3) $n = 5$. $m = 400$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

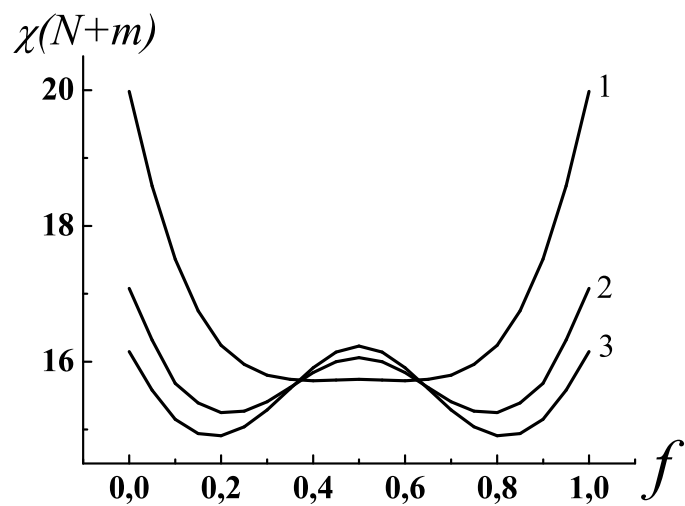


Рис. 6: Спинодаль в переменных $\chi(N + m) - f$. 1) $n = 5$, 2) $n = 10$, 3) $n = 20$. $m = 50$, $N = 200$, $\chi_{AB} = 0$, $\chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

Если рассмотреть зависимости параметра Флори-Хаггинса на спинодали от состава боковых звеньев f , то выделяются 2 типа зависимостей (рис. 5,6). В первом случае (случай больших расстояний между сшивками - рис. 5) 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. 6).

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. 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 также усиливается с ростом n .

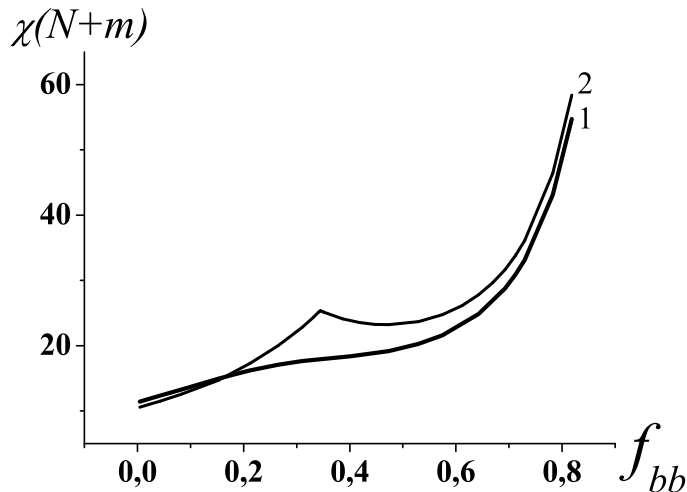


Рис. 7: Спинодаль микрофазного расслоения в переменных $\chi(N + m) - f_{bb}$ при разных значениях состава боковых цепей. 1) $f = 0.35$, 2) $f = 0.5$. $n = 10$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

При малых f_{bb} наблюдается особенность в виде точки перегиба при $f \neq 0.5$ и излом кривой при $f = 0.5$ (рис. 7). Эти особенности совпадают с точкой перегиба или разрывом (скачком) волнового вектора как функции

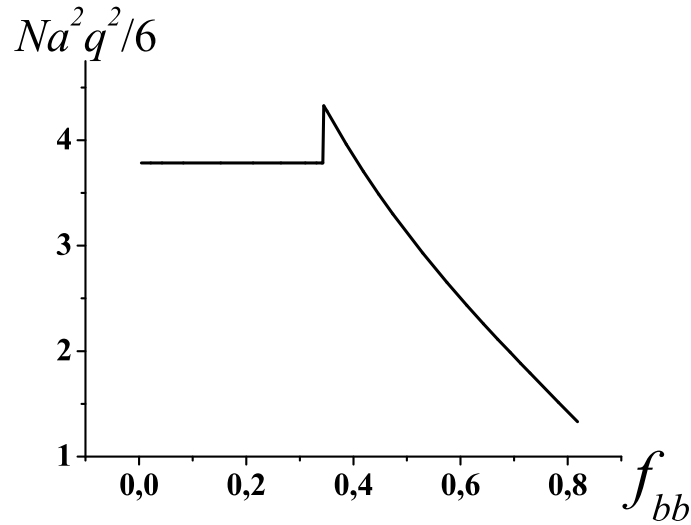


Рис. 8: Зависимость параметра $a^2q^2N/6$ от доли звеньев основной цепи на спинодали. $n = 10$, $N = 200$, $f = 0.5$, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

f_{bb} (рис. 8) (по оси ординат специально отложен параметр $a^2q^2N/6$, а не $a^2q^2(N+m)/6$, чтобы подчеркнуть постоянство этой величины при малых значениях f_{bb} и ее соответствие случаю расплава симметричного диблок-сополимера).

Подобное поведение, скорее всего, отвечает переходу от разделения звеньев А и В (при малых m) к расслоению между боковыми цепями и основной (при больших 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. А при достижении некоторого значения f_{bb} волновой вектор меняется скачком (рис. 8) и далее монотонно убывает как для комбинаций параметров Флори-Хаггинса, при которых происходит разделение боковых цепей и основной.

Точка скачка волнового вектора смещается в область меньших значений m при росте n (рис. 9). Если в точке скачка волнового вектора (рис. 8) изменять χ , оставляя остальные параметры взаимодействия постоянными, то при уменьшении χ 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.

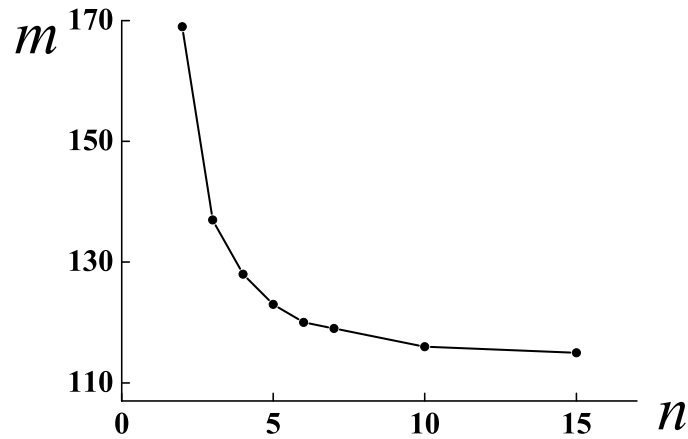


Рис. 9: Зависимость длины спейсера m от числа точек ветвления n , отвечающая скачку величины волнового вектора на спинодали. $N = 200$, $f = 0.5$, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

В **Четвертой главе** обсуждаются результаты исследования влияния распределения точек пришивки на спинодали системы. Проводилось сравнение кривых спинодали, полученных для трех видов распределений пришивки АВ диблок-сополимеров вдоль основной цепи: 1) равномерное, 2) градиентное (неравномерное распределение точек пришивки вдоль основной цепи, заданное аналитической монотонно возрастающей или убывающей функцией), 3) случайное (точки пришивки распределены вдоль основной цепи случайно, согласно бернуллиевскому распределению). 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. В качестве функций, задающих градиентное распределение, рассматривались 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 (рис. 4), k - показатель степени. Случай $k = 1$ отвечает равномерному распределению точек пришивки, т.е. случаю, изучаемому в главе 3.

На рис. 10 представлены кривые спинодали в координатах $\chi_{AC}(N + m)$, $\chi_{AB}(N + m)$. Область в левой нижней части рисунка ("под спинодалями") соответствует однородному состоянию. При остальных значениях параметров Флори-Хаггинса $\chi_{AC}(N + m)$, $\chi_{AB}(N + m)$ упорядоченные структуры являются более термодинамически выгодными. С увеличением неравномерности распределения точек пришивки боковых цепей область устойчивости однородного состояния уменьшается, причем наиболее за-

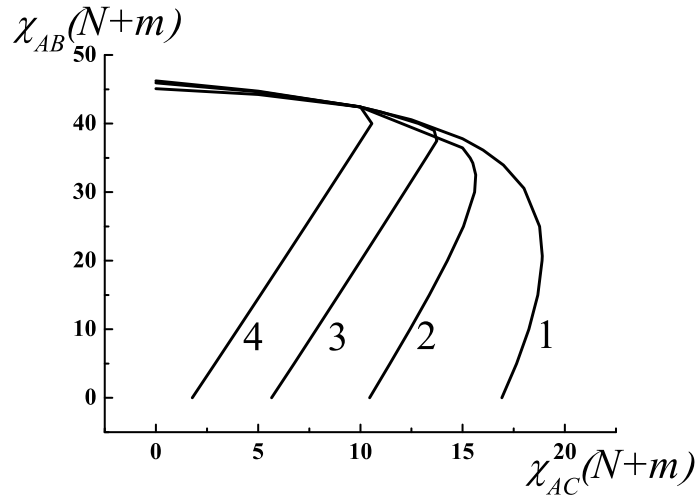


Рис. 10: Спинодали микрофазного расслоения в переменных $\chi_{AB}(N+m)$ и $\chi_{AC}(N+m)$ при $x = \chi_{BC}/\chi_{AC} = 1$, $n = 50$, $f = 1/3$, $N = m = 300$. 1) $k = 1$, 2) случайное распределение, 3) $k = 2$, 4) $k = 4$.

метное изменение происходит вдоль оси $\chi_{AC}(N+m)$. Данный параметр отвечает за взаимодействие боковых цепей и основной. Сдвиг кривых спинодали вдоль оси $\chi_{AB}(N+m)$ незначителен. Если для равномерного распределения значение волнового вектора на спинодали меняется плавно вдоль кривой на рис. 10, то для неравномерного распределения вблизи точки, в которой $\partial\chi_{AC}/\partial\chi_{AB} = 0$ происходит скачок волнового вектора. Причем, если значения величины волнового вектора на спинодали 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).

Рассмотрение случаев, в которых взаимодействия сводятся к одному параметру, подтверждает выводы, сделанные на основе анализа рис. 10. Увеличение неоднородности точек пришивки боковых цепей ведет к расширению области стабильности упорядоченных структур. Другие особенности поведения спинодалей микрофазного расслоения в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров с неравномерным распределением точек пришивки боковых цепей аналогичны результатам главы 3.

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 точек пришивки боковых цепей не оказывает значительного влияния.

В **Заключении** сформулированы основные результаты и выводы работы:

1. В рамках модели сильной сегрегации определены области термодинамической стабильности смешанных мицелл в растворах смесей диблок-сополимеров АВ и ВС. Изучено влияние длины сополимеров и величины параметров взаимодействия полимерных звеньев.
2. Показано, что переход из смешанных мицелл в чистые может происходить с изменением симметрии агрегатов.
3. Проведены расчеты кривых спинодали микрофазного расслоения расплавов двойных гребнеобразных сополимеров. Исследовано влияние распределения точек пришивки на положение перехода из однородного состояния в упорядоченное. Показано, что переход к менее равномерному распределению приводит к расширению области стабильности неоднородных структур.
4. При определенных значениях параметров Флори-Хаггинса была обнаружена двухмасштабная неустойчивость в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров, что говорит о возможности получения микрофазных структур с двумя характерными периодами в расплавах данного типа молекул.
5. Найдено два характерных типа поведения спинодали микрофазного расслоения в расплавах гребнеобразных сополимеров как функции повторяющихся элементов: один из них имеет место при малых, а второй - при больших значениях длины участка основной цепи между соседними точками пришивки.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

- [1] В.В. Палюлин, И.И. Потёмкин. Микрофазное расслоение в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров. — *Высокомолекулярные соединения А* — 2007. — Т. 49, № 4. — С. 713-722.
- [2] V.V. Palyulin, I.I. Potemkin. Microphase separation of double-grafted copolymers (centipedes) with gradient, random and regular sequence of the branch points. — *J. Chem. Phys.* — 2007. — Vol. 127, P. 124903.
- [3] V.V. Palyulin, I.I. Potemkin. Mixed versus Ordinary Micelles in the Dilute Solution of AB and BC Diblock Copolymers. — *Macromolecules* — 2008. — Vol. 41, — Pp. 4459-4463.
- [4] И.И. Потёмкин, В.В. Палюлин. Гребнеобразные полимеры. — *Высокомолекулярные соединения А* — 2009. — Т. 51, № 2. — С. 163–195.
- [5] В.В. Палюлин, И.И. Потемкин. Микрофазное расслоение в расплаве двойных гребнеобразных сополимеров. *Малый полимерный конгресс.* — Москва— 2005.— Сборник тезисов — С. 117.
- [6] В.В. Палюлин, И.И. Потемкин. Микрофазное расслоение в расплаве двойных гребнеобразных сополимеров в режиме слабой сегрегации. *II Санкт-Петербургская конференция молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах"*. — Санкт-Петербург— 2006.— Сборник тезисов — С. 58.
- [7] В.В. Палюлин, И.И. Потемкин. Микрофазное расслоение в расплаве двойных гребнеобразных сополимеров. *Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006"*. — Москва— 2006.— Сборник тезисов —Т.2 — С. 128.
- [8] V.V. Palyulin, I.I. Potemkin. Spinodal of microphase separation in double comb copolymer melt. *IVth International Symposium "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures"*—Kazan—2006—Book of abstracts.— P. 132.
- [9] В.В. Палюлин, И.И. Потемкин. Спинодаль микрофазного расслоения в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров с градиентным

- распределением точек пришивки. — *Четвертая всероссийская каргинская конференция "Наука о полимерах - 21-му веку"* — Москва — 2007. — Т. 3. — С. 345.
- [10] В.В. Палюлин, И.И. Потемкин. Влияние распределения точек пришивки боковых цепей на спинодаль микрофазного расслоения в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров. — *III Санкт-Петербургская конференция молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах"* — Санкт-Петербург — 2007. — С. 291.
- [11] V.V. Palyulin, I.I. Potemkin. The Conditions of Stability of the Janus Micelles in the Solutions of AB and BC Block Copolymers. — *3rd STIPOMAT Conference* — Les Diablerets, Switzerland. — 2008. — Book of Abstracts.
- [12] V.V. Palyulin, I.I. Potemkin. Stability of the Mixed Micelles in Solutions of AB and BC Block Copolymers. — *6th International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems"* — St. Petersburg — 2008. — O-054.
- [13] V.V. Palyulin, I.I. Potemkin. Formation of complex micelles in solutions of AB and BC block copolymers — *48th Microsymposium "Polymer Colloids: From Design to Biomedical and Industrial Applications"* — Prague — 2008. — Book of Abstracts. — p. 131.
- [14] V.V. Palyulin, I.I. Potemkin. Formation of mixed and Janus micelles in solutions of AB and CD block copolymers — *Trends in Nanoscience 2009* — Kloster Irsee, Germany. — 2009. — Book of Abstracts.