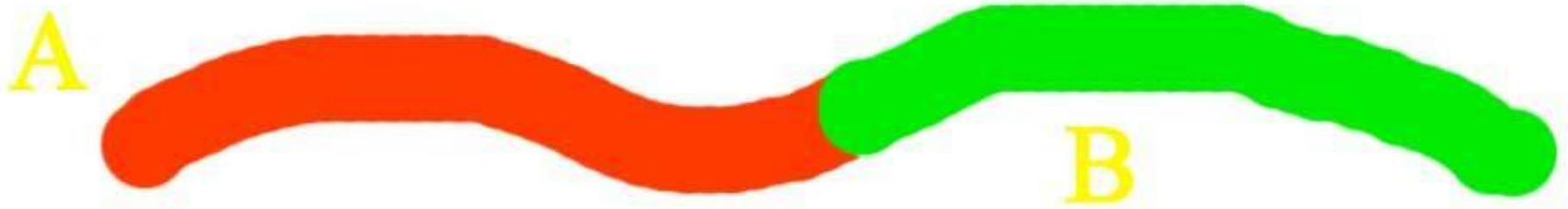


Микрофазное расслоение в
расплаве двойных
гребнеобразных сополимеров

В.В. Палюлин

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Потемкин И.И.

Микрофазное расслоение Диблок-сополимер

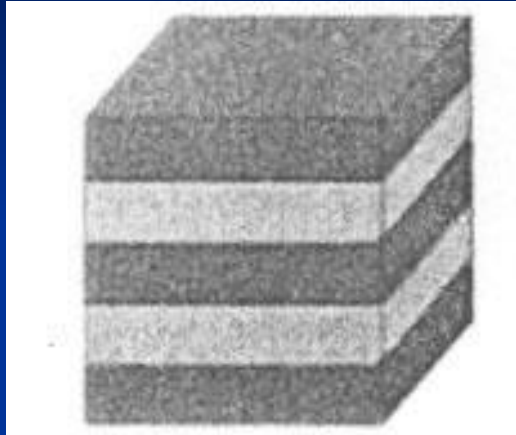


Микрофазное расслоение:

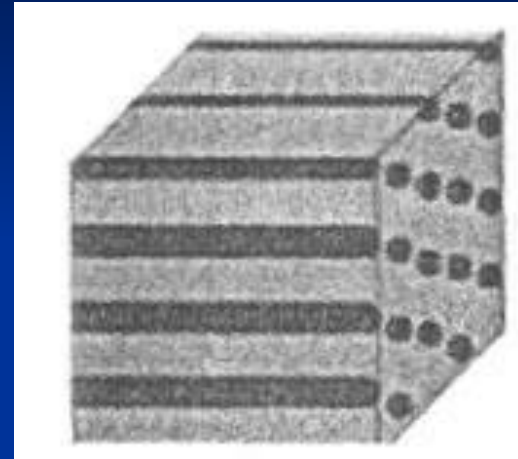
2

Классические устойчивые морфологии

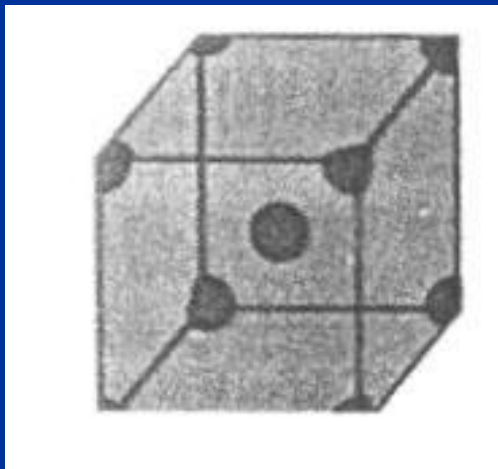
ламеллярная



цилиндрическая



сферическая



гибрид



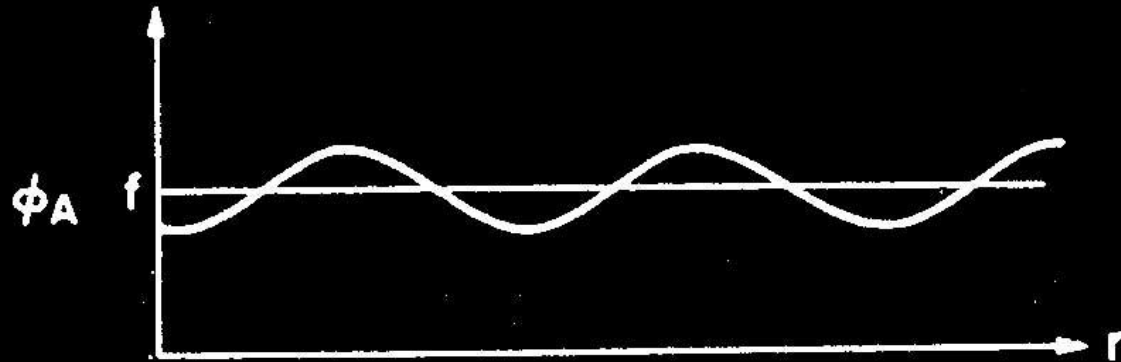
Микрофазное расслоение: Возможные области применения периодических структур

- 1. Создание систем с высокой плотностью записи информации
- 2. Использование структур в качестве шаблонов для упаковки наночастиц
- 3. Изготовление фотонных кристаллов

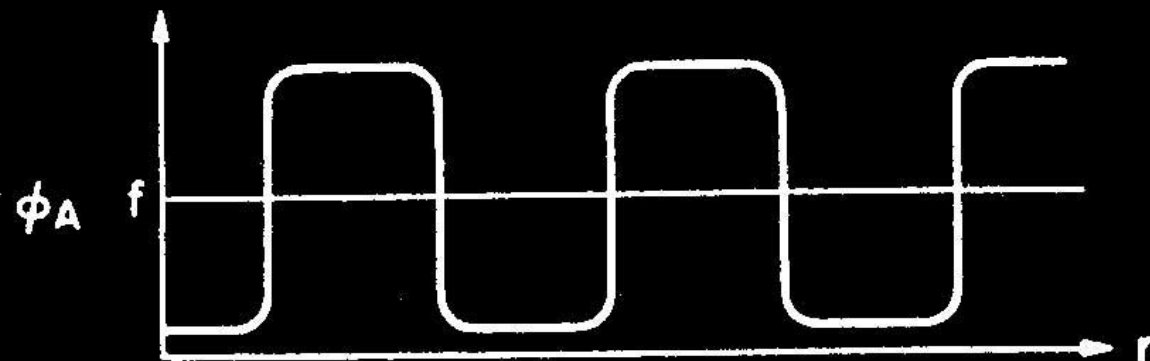
Park C., Yoon J., Thomas E.L., Enabling nanotechnology with self-assembled block-copolymer patterns. *Polymer*, 2003, 44, 6725-6760

Основные подходы в теоретическом изучении 4 микрофазного расслоения: *режимы слабой и сильной сегрегации*

Профиль плотности звеньев А:

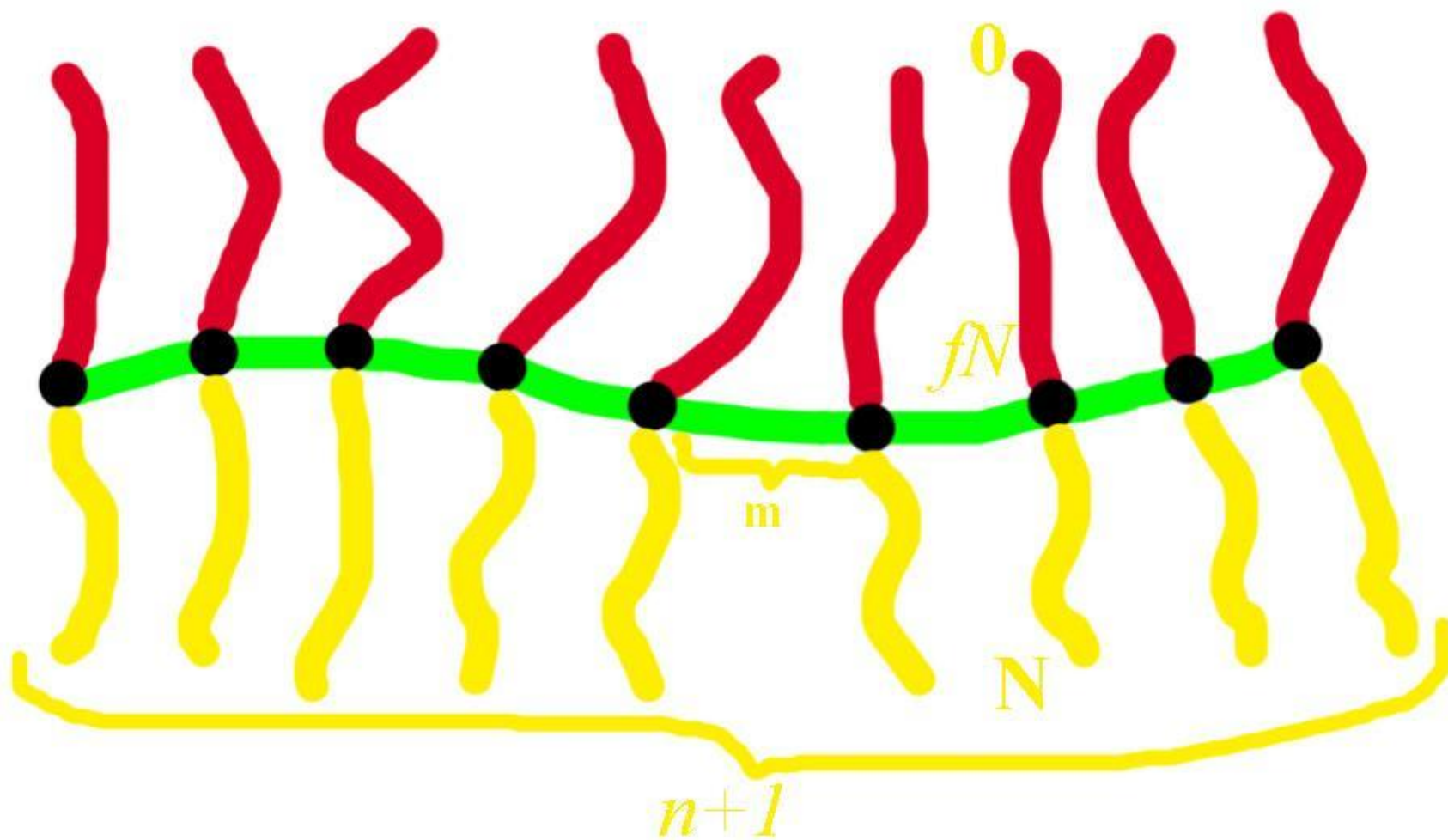


$$2\pi/q^*$$

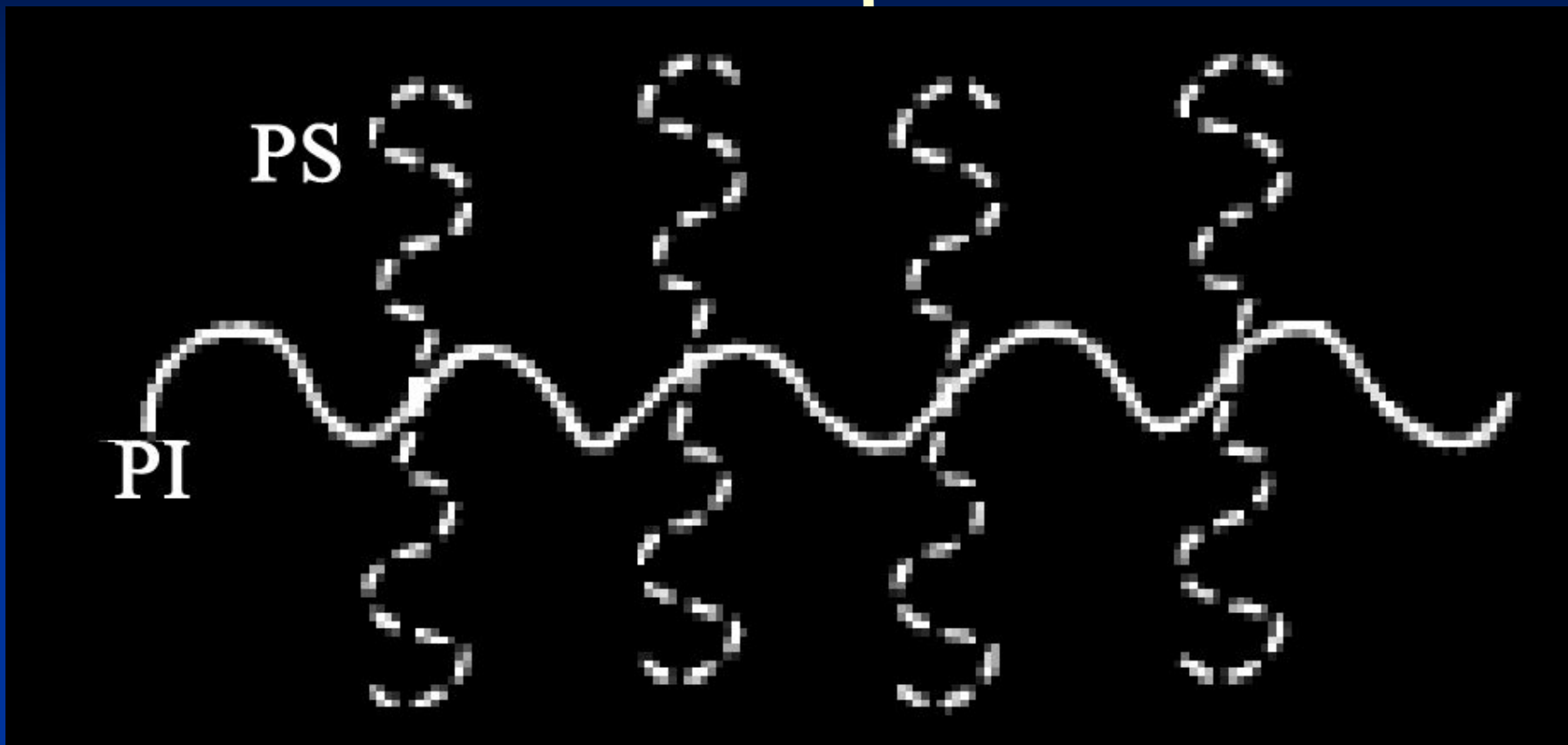


Двойной гребнеобразный полимер

5



Синтез двойных гребнеобразных полимеров



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*, 2002, 35, 5903-5909

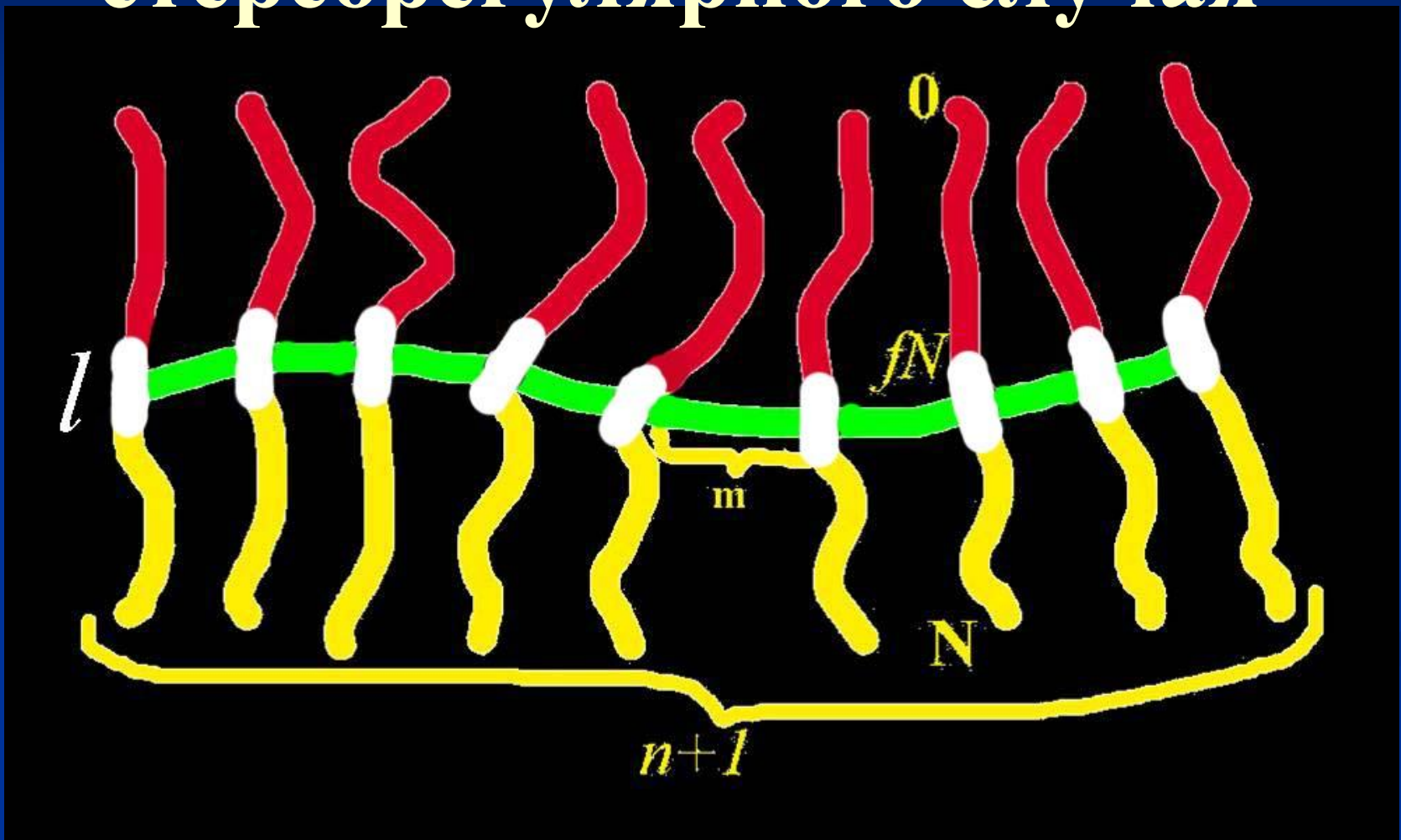
Основные предположения при теоретическом анализе задачи

- Слабая сегрегация
- Одинаковые размеры звеньев
- Взаимодействия звеньев
описываются параметрами χ_{ij}
- Расчет произведен в ПСФ
(квадратичное приближение)

- **1. Плотнопровитой блок-сополимер ($m = 1$):**
 - 1.1 Стереорегулярный случай**
 - 1.2 Нестереорегулярный случай**

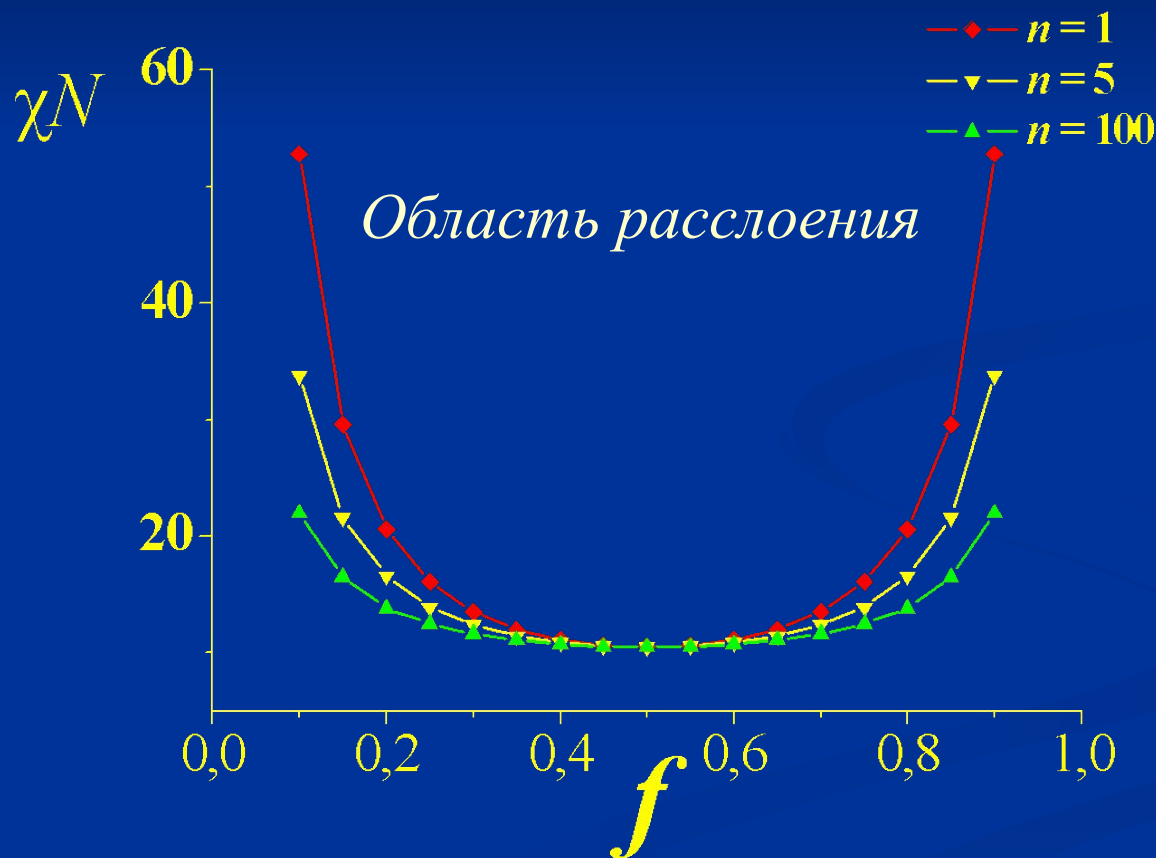
- **2. Случай $m \neq 1$. Рассмотрены все 5 случаев, в которых взаимодействия описываются одним параметром Флори-Хаггинса**

Двойной гребнеобразный полимер: описание стереорегулярного случая



1. Плотнoprивитой блок-сополимер 10 ($m = 1$): Нестереорегулярный случай

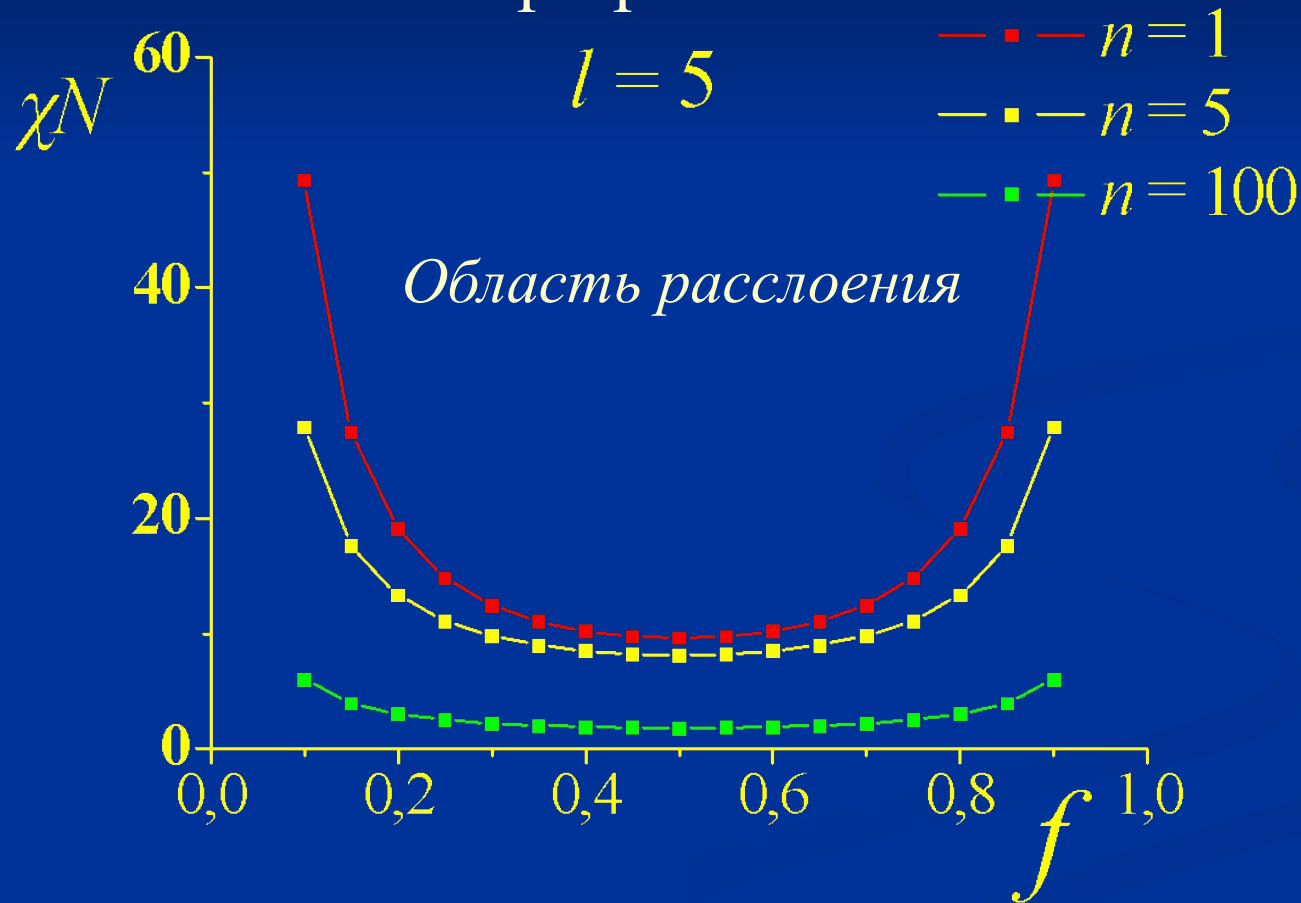
Кривые спинодали в зависимости от состава сополимера
при различных n



1. Плотнопровитой блок-сополимер 11 ($m = 1$): Стереорегулярный случай

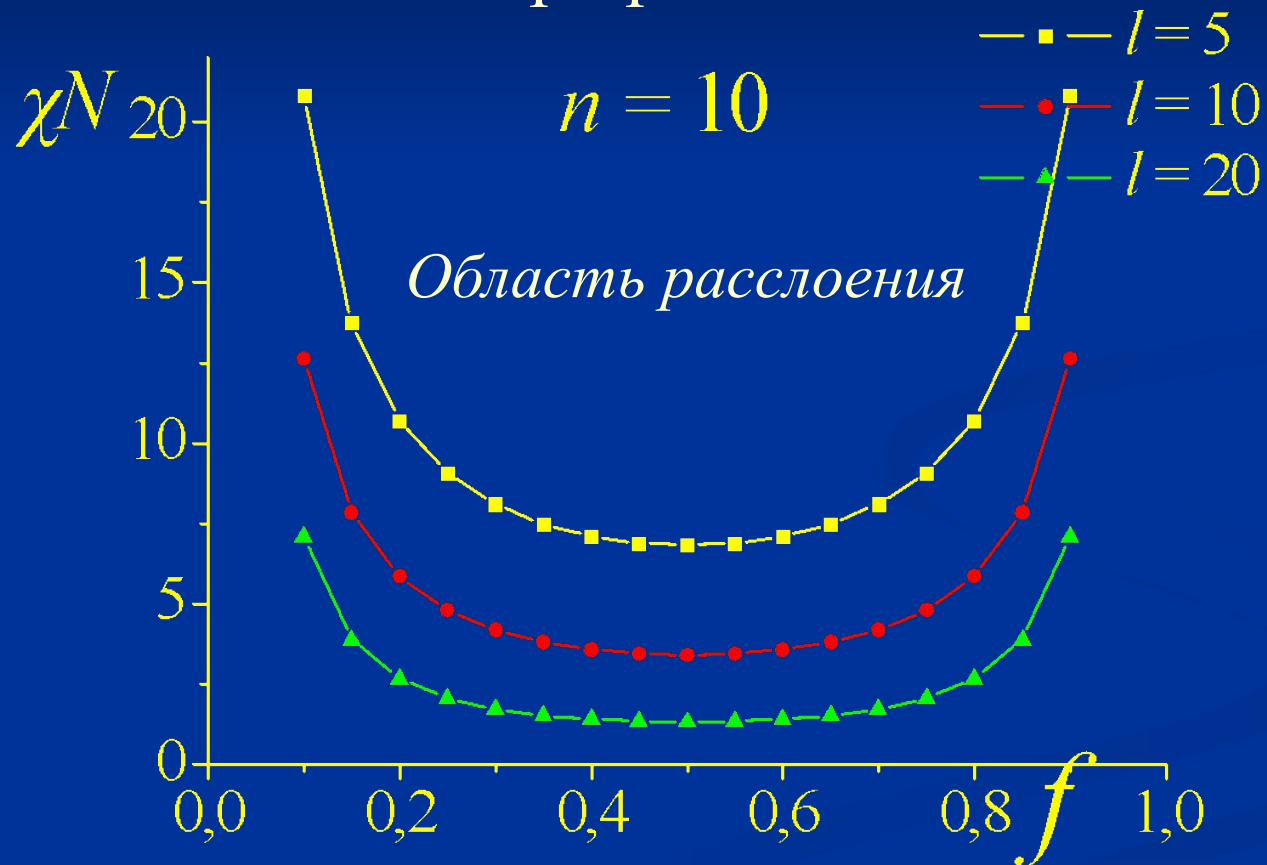
Кривые спинодали в зависимости от состава сополимера

при различных n



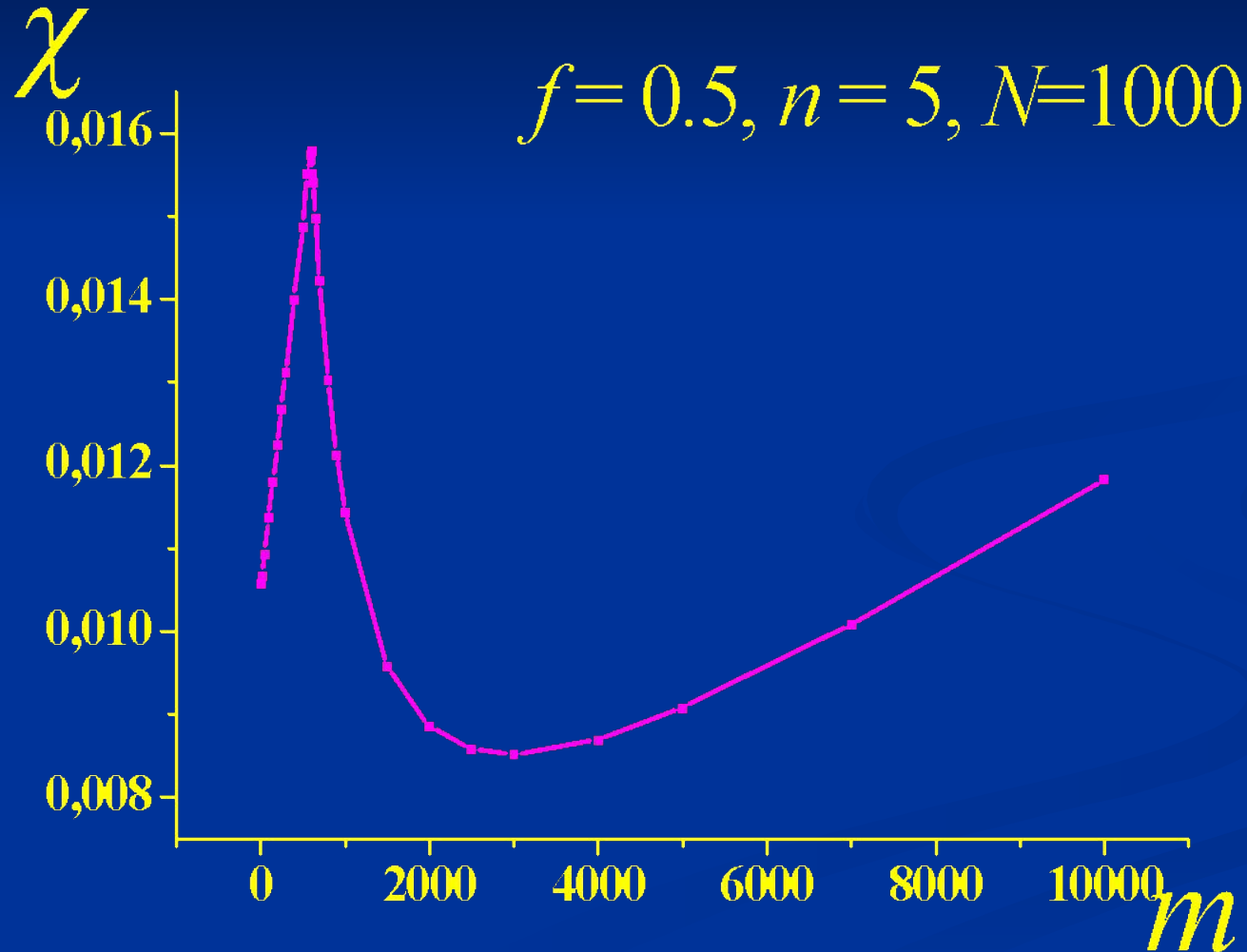
1. Плотнопровитой блок-сополимер 12 ($m = 1$): Стереорегулярный случай

Кривые спинодали в зависимости от состава сополимера
при различных l



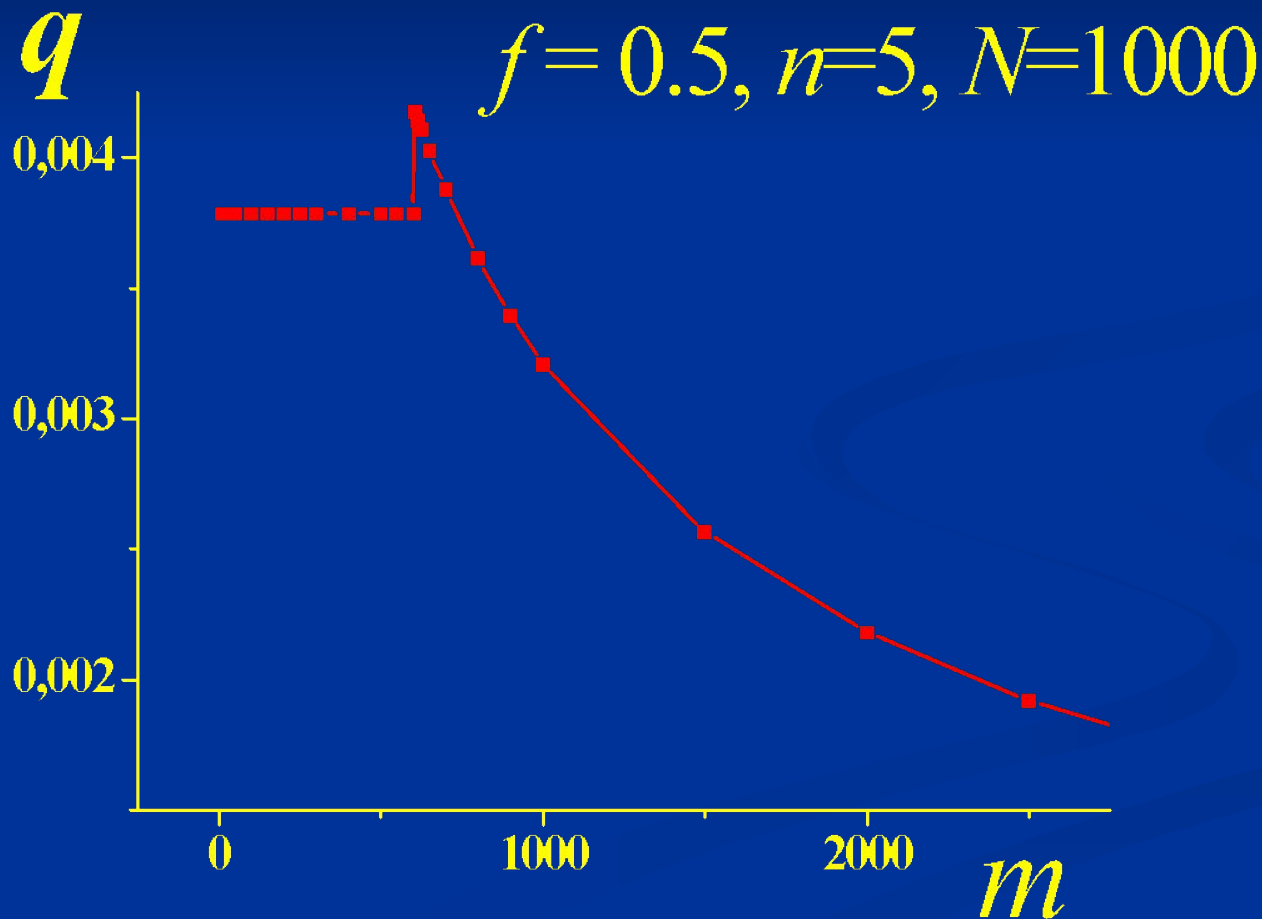
2. Случай $m \neq 1$: $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$

Спинодаль микрофазного расслоения расплава сополимера



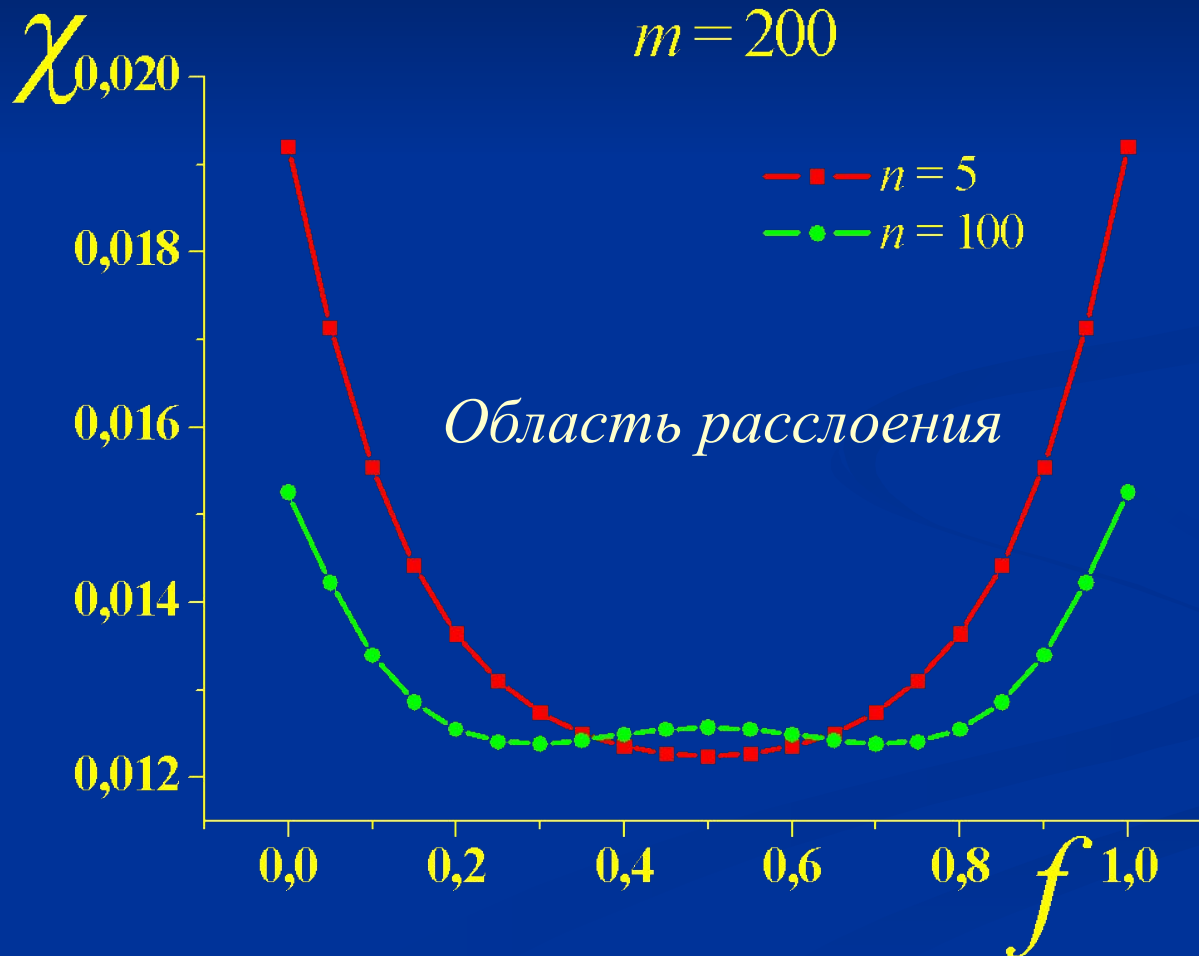
2. Случай $m \neq 1$: $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$

Зависимость волнового вектора в точке спинодали от длины участка основной цепи между пришивками



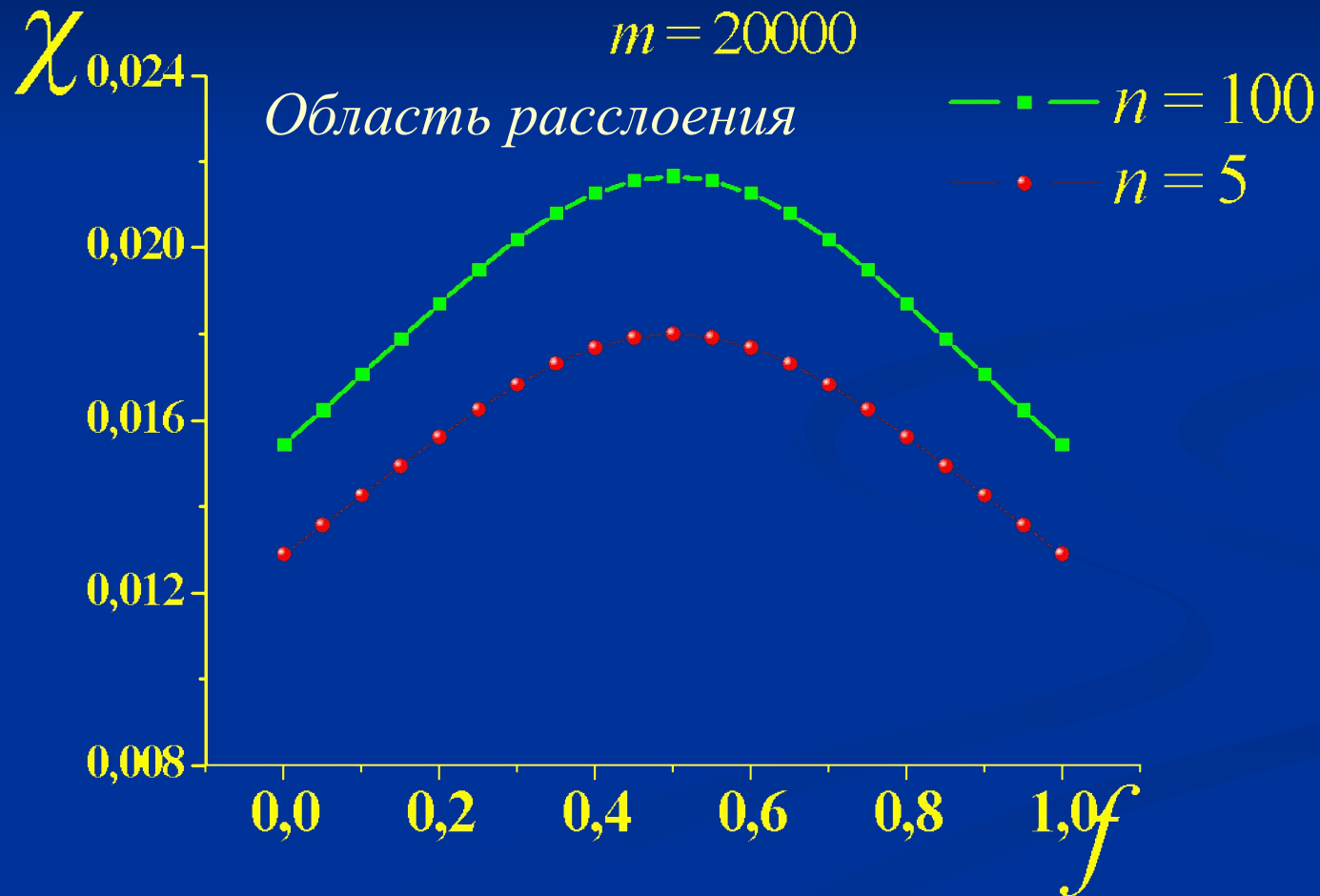
2. Случай $m \neq 1$: $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$

Кривые спинодали в зависимости от состава сополимера при различных n



2. Случай $m \neq 1$: $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$

Кривые спинодали в зависимости от состава сополимера при различных n



Выводы

- Исследован переход из однородного состояния в упорядоченное для плотной пришивки боковых цепей.
- В случае стереорегулярного расположения цепей поведение системы при росте n меняется по сравнению с нестереорегулярным случаем: вне зависимости от состава при росте n χN в точке перехода уменьшается.

Выводы

- Исследованы все случаи, в которых взаимодействия описываются одним параметром Флори-Хаггинса при $m \neq 1$.
- Построены спинодали и зависимости волнового вектора в точке перехода от параметров задачи и проведена интерпретация данных зависимостей.
- *Обнаружена возможность существования явления двухмасштабной неустойчивости в расплавах двойных гребнеобразных полимеров*

Аналитические результаты

$$Z = \int Dx_0^a \dots Dx_n^a Dx_0^b \dots Dx_n^b Dy \exp \left(-\frac{3}{2a^2} \left(\int_0^{Nf} \left(\frac{\partial x_0^a(s)}{\partial s} \right)^2 ds + \dots + \int_0^{mn} \left(\frac{\partial y(s)}{\partial s} \right)^2 ds \right) \right) \cdot$$

$$\begin{aligned} & \bullet \delta(\rho_A - \sum_{\substack{j=0,n \\ i=0, fN}} \delta(x - x_j^{Ai})) \bullet \delta(\rho_B - \sum_{\substack{j=0,n \\ i=fN, N}} \delta(x - x_j^{Bi})) \bullet \\ & \bullet \delta(\rho_C - \sum_{k=0, nm} \delta(x - y_k)) \bullet \delta(y(0) - x_0^A(fN) - \overset{\boxtimes}{l/2}) \bullet \\ & \bullet \dots \bullet \delta(y(mn) - x_n^A(fN) - \overset{\boxtimes}{l/2}) \bullet \delta(y(0) - x_0^B(fN) + \overset{\boxtimes}{l/2}) \bullet \\ & \bullet \dots \bullet \delta(y(0) - x_n^B(fN) + \overset{\boxtimes}{l/2}) \end{aligned}$$

Аналитические результаты

$$Z = \exp\left(-\frac{V}{2} \int dq G_q \rho_A(q) \rho_A(-q)\right), \text{ где}$$

$$G_q = a_{11} + a_{22} - 2(a_{12} + \chi_{AB}) - \frac{(a_{22} + a_{13} - a_{23} - \chi_{BC} - \chi_{AB} + \chi_{AC})^2}{(a_{22} + a_{33} - 2(a_{23} + \chi_{BC}))}$$

$$a_{ij} = T_{ij}^{-1}$$

$$T_{12} = N^2 g_1(fNy) g_1((1-f)Ny) \cdot \left(n+1 + 2 \left(\frac{n}{e^{my} - 1} - \frac{1 - e^{-nmy}}{(e^{my} - 1)^2} \right) \right) \cdot \frac{\sin ql/2}{ql}$$

$$T_{11} = (n+1)N^2 g_2(f, Ny) + \frac{2N}{y} g_1(fNy) \left(\frac{n}{e^{my} - 1} - \frac{1 - e^{-nmy}}{(e^{my} - 1)^2} \right)$$

$$T_{22} = (n+1)N^2 g_2(1-f, Ny) + \frac{2N}{y} g_1((1-f)Ny) \left(\frac{n}{e^{my} - 1} - \frac{1 - e^{-nmy}}{(e^{my} - 1)^2} \right)$$

$$T_{33} = (nm)^2 g_2(nmy)$$

$$T_{13} = \frac{2N}{y} g_1(fNy) \cdot \left(n+1 - \frac{1 - e^{-(n+1)my}}{1 - e^{-my}} \right) \cdot \frac{\sin ql/2}{ql/2}$$

$$T_{23} = \frac{2N}{y} g_1((1-f)Ny) \cdot \left(n+1 - \frac{1 - e^{-(n+1)my}}{1 - e^{-my}} \right) \cdot \frac{\sin ql/2}{ql/2}$$