

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 539.199:541.64

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ  
ПОЛИДИСПЕРСНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

С. И. Кучанов, К. В. Тарасевич

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

E-mail: kuchanov@polly.phys.msu.ru

**Выявлены качественно новые типы фазового поведения расплава бинарного полидисперсного мультиблок-сополимера. Впервые для этого расплава рассчитаны амплитуды и периоды мезофаз.**

Полимерные материалы, чьи макромолекулы состоят из чередующихся длинных последовательностей однотипных звеньев, обладают рядом уникальных эксплуатационных свойств. Важнейшим из них является уникальная способность образовывать в расплавах и растворах таких блок-сополимеров равновесные мезофазы, в которых плотность мономерных звеньев периодически изменяется в пространстве [1]. Эти термодинамически устойчивые мезофазы могут состоять из ламелл, цилиндрических или сферических микродоменов. Благодаря тому, что их размеры лежат в нанометровом диапазоне, открываются широкие возможности создания на основе блок-сополимеров материалов нового поколения с перспективой использования их в нанотехнологии [2].

При разработке таких материалов важное значение приобретает проблема предсказания фазового поведения блок-сополимеров, для решения которой может быть успешно использована термодинамическая теория слабой сегрегации (ТСС) [3]. В ее основе лежит выражение для разложения свободной энергии Ландау  $\mathcal{F}[\psi]$  в ряд по степеням параметра порядка  $\psi(\mathbf{r})$ , пропорционального отклонению  $\Delta\rho_\alpha(\mathbf{r})$  локальной плотности  $\rho_\alpha(\mathbf{r})$  звеньев какого-либо из типов в точке  $\mathbf{r}$  от его среднего значения  $\bar{\rho}_\alpha$ . Минимизация этого функционала, записанного в импульсном представлении, позволяет определить, какая из возможных пространственно-периодических мезофаз является термодинамически устойчивой при заданной температуре и структуре макромолекул. Последние в случае бинарного блок-сополимера в пренебрежении конечностью макромолекул исчерпывающе характеризуются двумя функциями,  $f_1^{bl}(l_1)$  и  $f_2^{bl}(l_2)$ , распределения по длине  $l_\alpha$  блоков звеньев  $\bar{M}_1$  и  $\bar{M}_2$ . Конкретный вид этих функций, определяемый условиями синтеза блок-сополимера, для многих реальных систем хо-

рошо аппроксимируется распределением Шульца [4]

$$f_\alpha^{bl}(l_\alpha) = \eta_\alpha^{n_\alpha} \exp(-\eta_\alpha/l_\alpha) \Gamma(n_\alpha),$$

$$\eta_\alpha = n_\alpha l_\alpha / \bar{l}_\alpha \quad (\alpha = 1, 2), \quad (1)$$

где  $\Gamma(n)$  — гамма-функция. Распределение (1) характеризуется двумя параметрами,  $\bar{l}_\alpha$  и  $\mathcal{K}_\alpha = (n_\alpha + 1)/n_\alpha$ , имеющими смысл соответственно средней длины блока типа  $\alpha$  и коэффициента полидисперсности  $\mathcal{K}_\alpha$ , который является количественной характеристикой ширины этого распределения.

Теория слабой сегрегации полидисперсных полимеров качественно отличается от теории монодисперсных образцов появлением в разложении свободной энергии Ландау  $\mathcal{F}[\psi]$  так называемых «нелокальных» вкладов [5]. Они играют особую роль в термодинамике гетерополимерных жидкостей, поскольку отвечающие этим вкладам вершинные функции расходятся на нулевом волновом векторе  $\mathbf{q}$ . Аргументами любой из этих функций являются безразмерные переменные  $y_i = R_G^2 q_i^2$ , где  $R_G^2 = l_c a^2 / 6$  — средний квадрат радиуса гирации фрагмента макромолекулы, состоящего из  $l_c$  мономерных звеньев размера  $a$ . Величина  $l_c$ , представляющая собой масштаб затухания химических корреляций вдоль полимерной цепи, достаточно велика в макромолекулах блок-сополимеров. Если интересоваться только мезофазами с периодами значительно большими  $R_G$ , то достаточно рассматривать выражения для вершинных функций только в длинноволновом пределе  $y_i \rightarrow 0$ . Разлагая эти функции по степеням переменных  $y_i \ll 1$  и оставляя основные члены, можно получить следующее выражение для свободной энергии Ландау:

$$l_c \mathcal{F}[\tilde{\psi}] = \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{q}} \left( K_{2d}^{\text{loc}} + K_{2s}^{\text{loc}} y \right) \tilde{\psi}(\mathbf{q}) \tilde{\psi}(-\mathbf{q}) - \frac{K_{3d}^{\text{loc}}}{3!} \sum_{\{\mathbf{q}_i\}} \delta_K \left( \sum_{i=1}^3 \mathbf{q}_i \right) \prod_{i=1}^3 \tilde{\psi}(\mathbf{q}_i) +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{K_{4d}^{\text{loc}}}{4!} \sum_{\{q_i\}} \delta_K \left( \sum_{i=1}^4 q_i \right) \prod_{i=1}^4 \tilde{\psi}(q_i) + \\
 & + \frac{1}{4!} \sum_{\{q_i\}} \delta_K(q_1+q_2) \delta_K(q_3+q_4) \left( \frac{K_{4d}^{\text{nl}}}{y_1+y_3} + K_{4s}^{\text{nl}} \right) \prod_{i=1}^4 \tilde{\psi}(q_i) + \\
 & + \frac{K_{6d}^{\text{nl}}}{6!} \sum_{\{q_i\}} \frac{\delta_K(q_1+q_2+q_3)}{(y_1+y_4)} \frac{\delta_K(q_4+q_5+q_6)}{(y_3+y_6)} \prod_{i=1}^6 \tilde{\psi}(q_i).
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Это выражение отличается от того, которое было приведено в статье [6], только обозначениями вершин. Верхний индекс стоит для того, чтобы

отличать локальные вершины от нелокальных. На значение нижнего индекса ( $d$  или  $s$ ) состоит в том, чтобы указать, является ли соответствующий член доминантным или субдоминантным в асимптотическом разложении вершинной функции соответствующего порядка. Среди всех вершин только одна  $K_{2d}^{\text{loc}} = 2l_c(\chi_{sp} - \chi)$ , пропорциональная отклонению параметра Флори  $\chi$  [1] от его спиnodального значения  $\chi_{sp}$ , зависит от температуры. Все остальные вершины и величина  $l_c\chi_{sp}$  определяются исключительно параметрами химической структуры блок-сополимера, которыми в рассматриваемом нами случае будут его состав  $X$  и значения коэффициентов полидисперсности  $\mathcal{K}_1$  и  $\mathcal{K}_2$  блоков обоих типов.

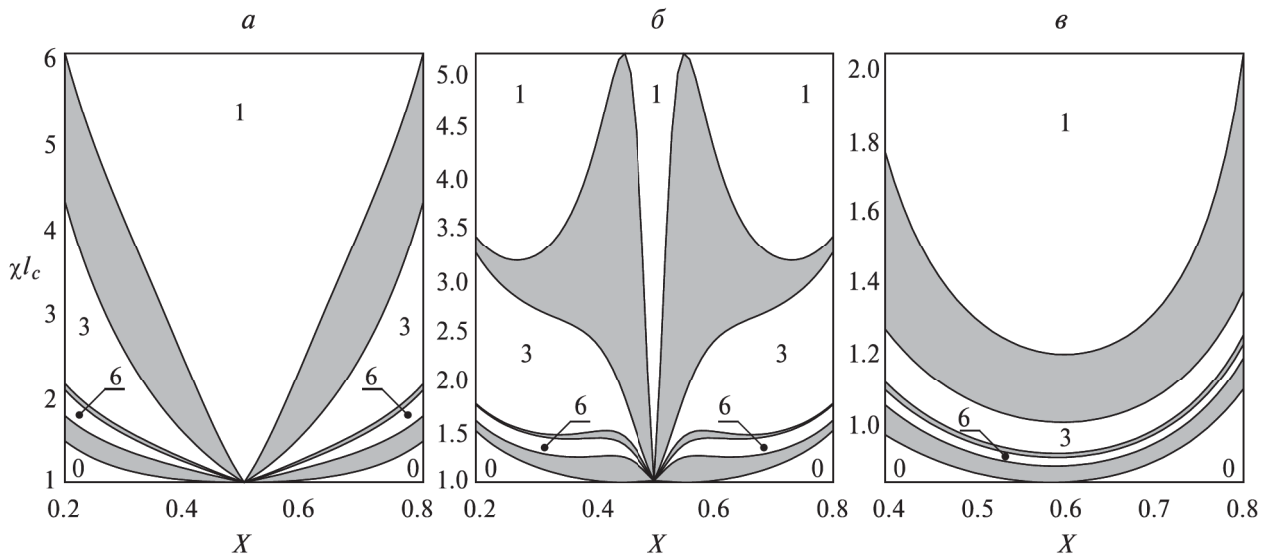


Рис. 1. Фазовые диаграммы несжимаемого расплава бинарного блок-сополимера, в котором распределение блоков по длинам описывается формулой Шульца (1) с коэффициентами полидисперсности  $(\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2)$ , равными соответственно (2, 2) (а); (11/6, 11/6) (б); (3, 21/11) (в)

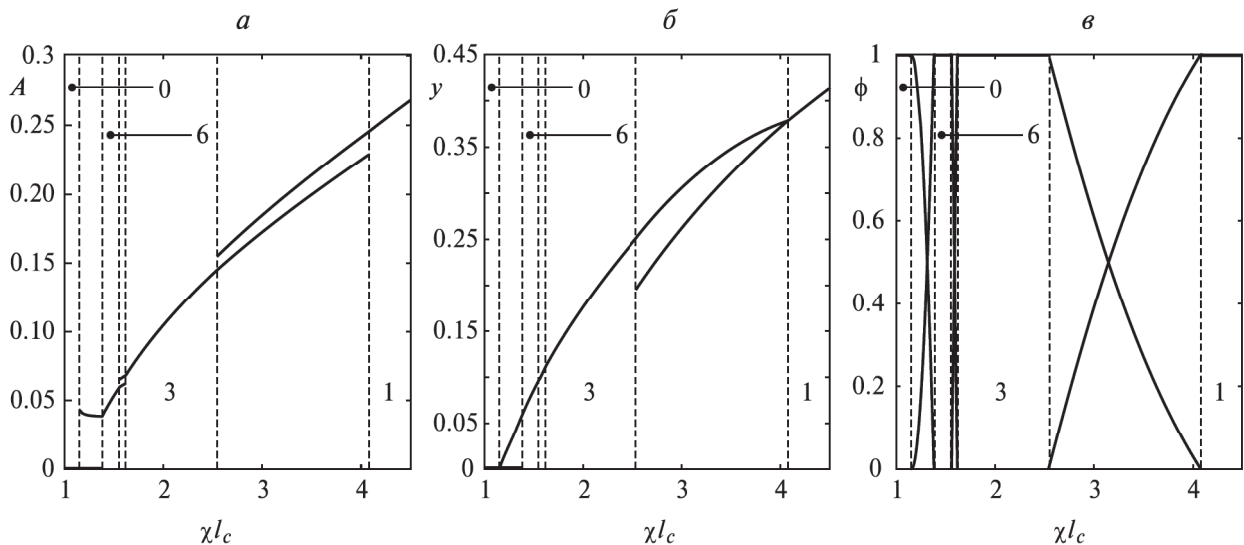


Рис. 2. Зависимость от параметра Флори (т. е. от температуры) амплитуды  $A_k$  (а) и безразмерного квадрата волнового вектора  $y^{(k)} = R_G^2(q^{(k)})^2$  (б) для ламеллярной ( $k=1$ ), гексагональной ( $k=3$ ) и объемно-центрированной кубической ( $k=6$ ) мезофаз, а также их объемных долей  $\phi^{(k)}$  (в) внутри двухфазных областей

Стандартная процедура, используемая обычно в ТСС [1, 3], состоит в разложении фурье-образа параметра порядка  $\tilde{\psi}(\mathbf{q})$  в ряд Фурье, в котором вблизи линии фазового перехода оставляют лишь первые гармоники. Так, для ламеллярной, гексагональной и объемно-центрированной кубической мезофаз функцию  $\tilde{\psi}(\mathbf{q})$  можно представить в виде суперпозиции  $2k$  плоских волн, где  $k$  равно соответственно 1, 3 и 6:

$$\tilde{\psi}(\mathbf{q}) = \frac{A_n}{\sqrt{k}} \sum_{j=1}^k \left[ \delta_K(\mathbf{q} - \mathbf{q}_j^{(k)}) + \delta_K(\mathbf{q} + \mathbf{q}_j^{(k)}) \right], \quad (3)$$

$$\left| \mathbf{q}_j^{(k)} \right| = q^{(k)}$$

Подставляя это выражение в функционал (1), получим функцию  $\mathbf{F}_k(A_k, q^{(k)})$  амплитудного разложения свободной энергии Ландау для каждой  $k$ -й мезофазы. Минимизируя эту функцию, можно найти равновесное значение ее свободной энергии  $\mathbf{F}_k$ , амплитуды  $A_k$  и периода  $2\pi/q^{(k)}$  данной мезофазы. Аналогичную минимизацию можно осуществить также для амплитудного разложения  $\mathbf{F}_{kn}(A_k, A_n, q^{(k)}, q^{(n)}, \phi_k)$  двухфазного состояния, что позволяет построить фазовую диаграмму, а также

рассчитать температурную зависимость амплитуд и периодов всех мезофаз. Примеры подобных расчетов приведены на рис. 1 и 2. Заметим, что фазовые диаграммы типов (б) и (в) ранее не встречались в литературе. Впервые установлено (рис. 2, б) различие в периодах сосуществующих мезофаз, а также зависимости их амплитуд от температуры (рис. 2, а).

### Литература

1. *Hamley I.W.* The Physics of Block Copolymers. Oxford Univ. Press, 1998.
2. *Balsara N.P., Hahn H.* Block Copolymers in Nanotechnology in Chemistry of Nanostructured Materials / Ed. P. Yang. World Scientific. Singapore, 2003.
3. *Fredrickson G.* Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers. Oxford, 2006.
4. *Френкель С.Я.* Введение в статистическую теорию полимеров. М., 1965.
5. *Панюков С.В., Кучанов С.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1991. **54**, № 9. С. 499.
6. *Kuchanov S.I., Panyukov S.V.* // J. Phys.: Condensed Matter. 2006. **18**. P. 43.

Поступила в редакцию  
25.05.07