

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Физический факультет
Кафедра физики полимеров и кристаллов

**Микрофазное расслоение в
расплавах двойных
гребнеобразных сополимеров**

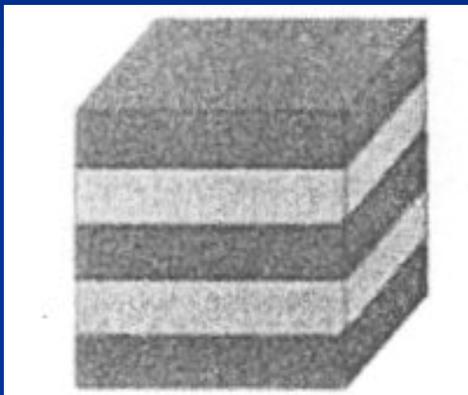
В.В. Палюлин

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

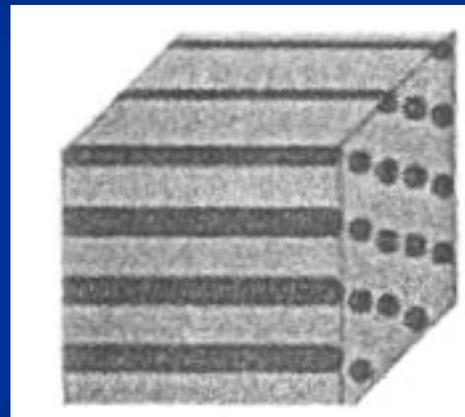
Микрофазное расслоение



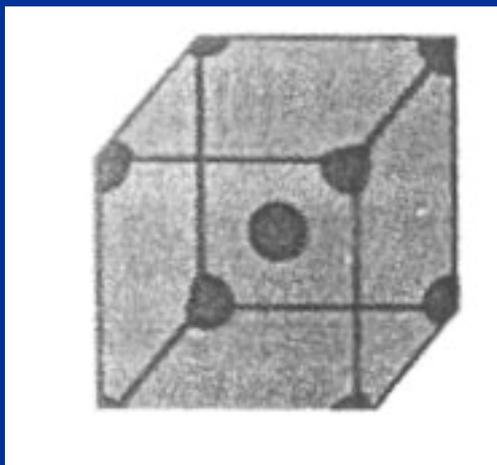
ламеллярная



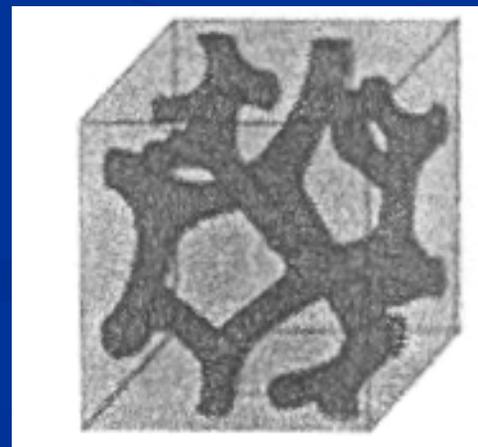
цилиндрическая



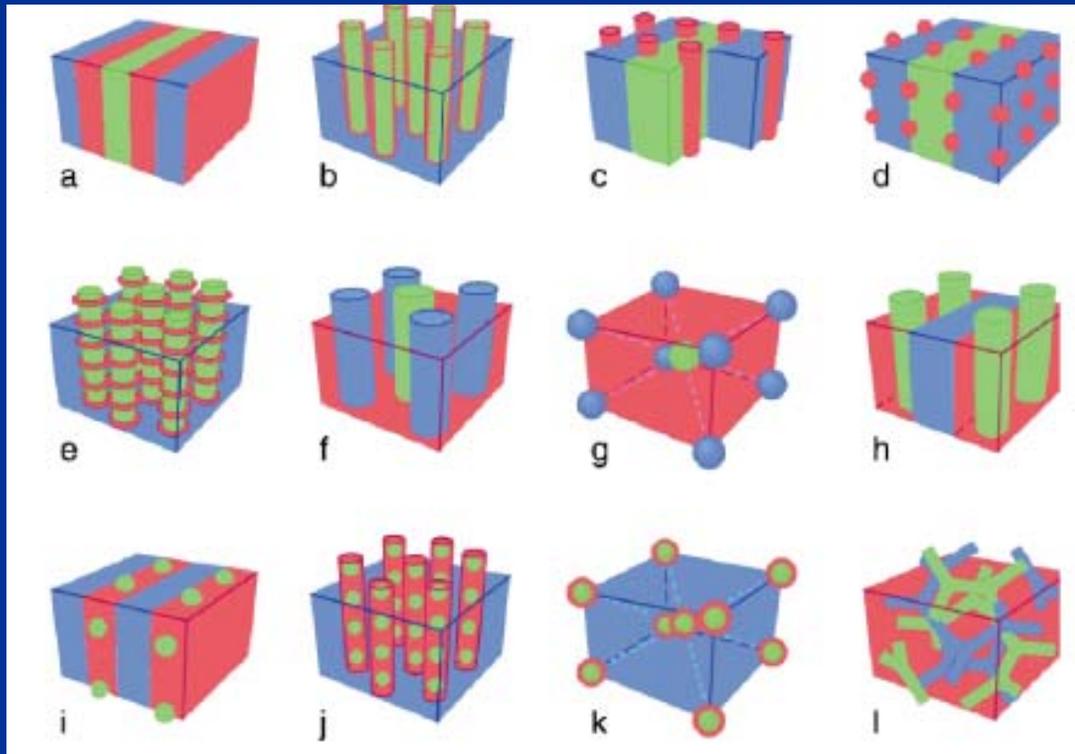
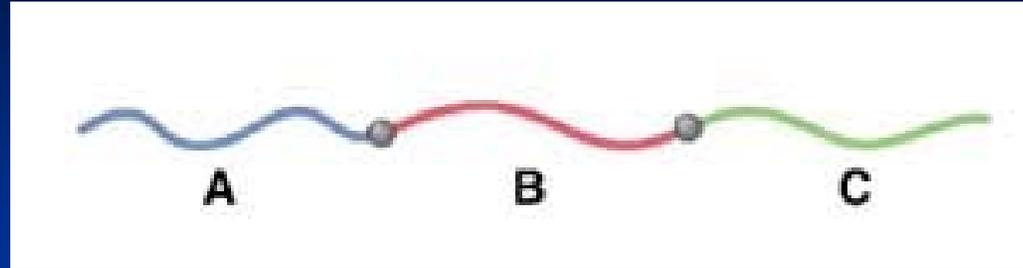
сферическая



гибрид



Микрофазное расслоение



Bates F.S., Fredrickson G.H. Block Copolymers – Designer Soft Materials,
Physics Today, **52(2)**, 32 (1999)

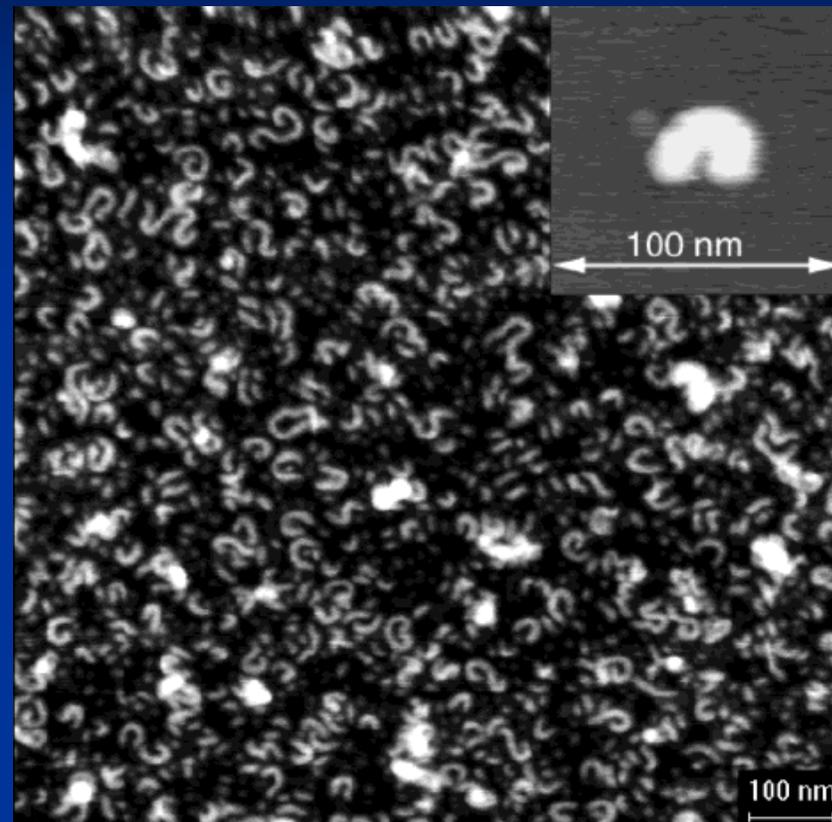
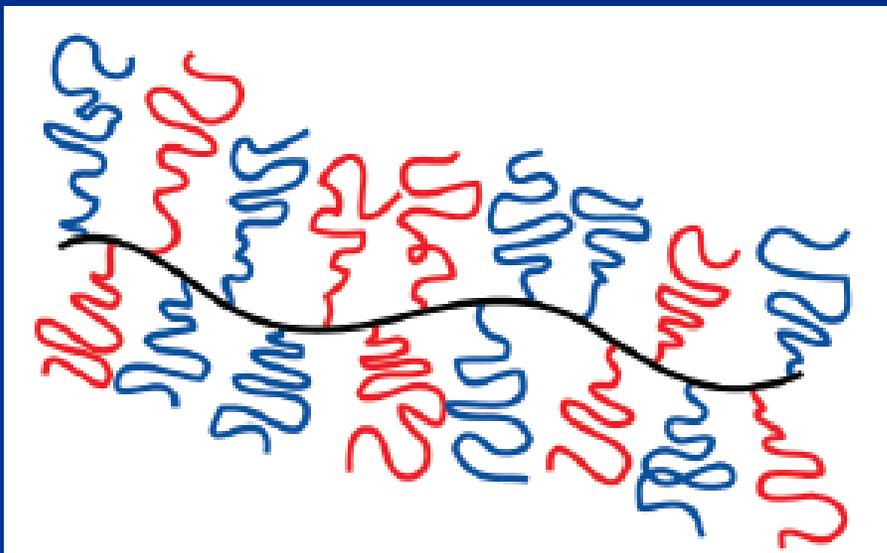
Микрофазное расслоение:

3

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
- 4. Создание наноструктур с большой поверхностью

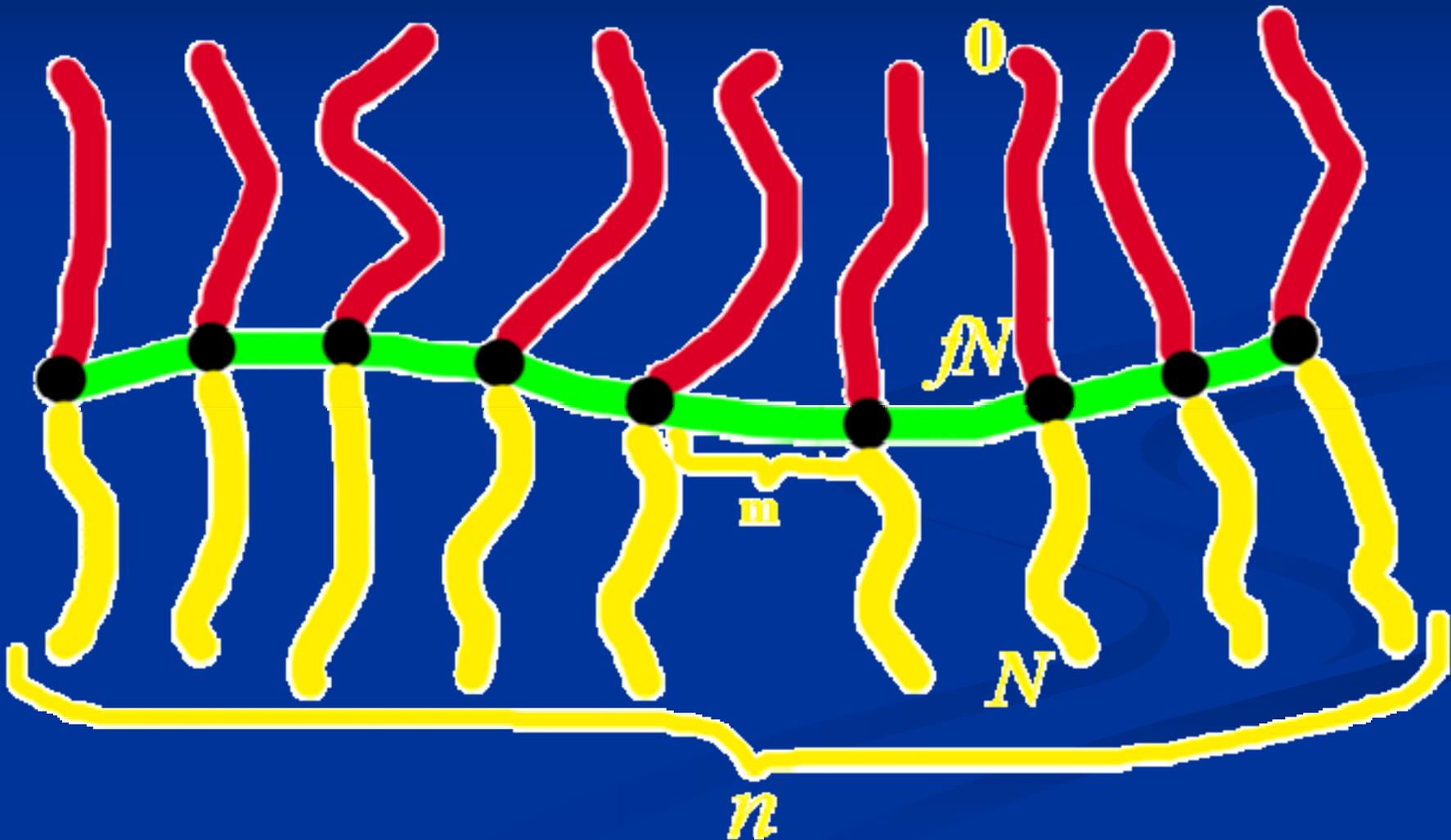
Сополимеры сложного строения



АСМ изображение гребнеобразных молекул
на подложке

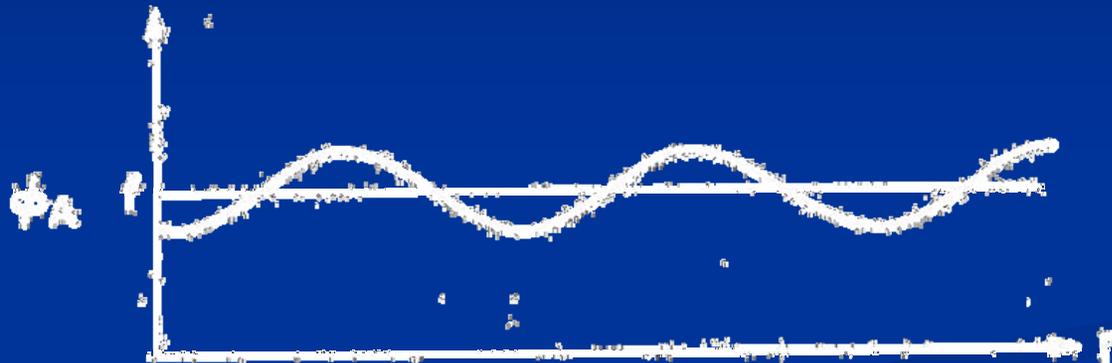
Stephan T., Muth S., Schmidt M., Shape Changes of Statistical Copolymermacromonomers: From Wormlike Cylinders to Horseshoe- and Meanderlike Structures. *Macromolecules*, **2002**, 35, 9857-9860

Двойной гребнеобразный полимер



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

Профиль плотности звеньев А:



Основные предположения при теоретическом анализе задачи

- Слабая сегрегация
- Одинаковые размеры звеньев
- Взаимодействия звеньев
описываются параметрами χ_{ij}

Теория слабой сегрегации

Разложение свободной энергии

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

Параметры порядка

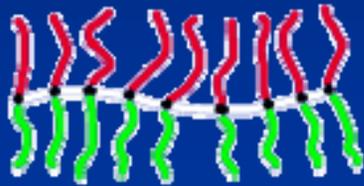
$$\psi_i = (\rho_i - \rho_0) / \rho_0$$

Связь параметра Флори-Хаггинса и температуры

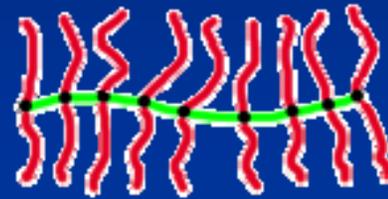
$$\chi = \frac{A}{T} + B$$

Двойные гребнеобразные полимеры, в которых взаимодействия описываются одним параметром Флори-Хаггинса

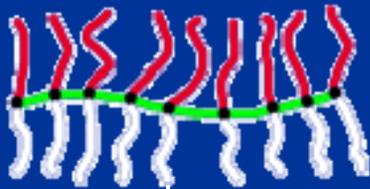
1. $\chi_{AB} = \chi, \chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$



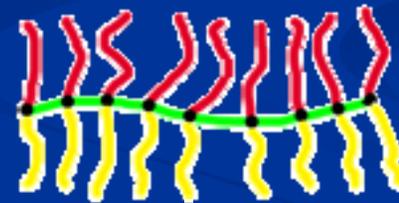
2. $\chi_{AB} = 0, \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$



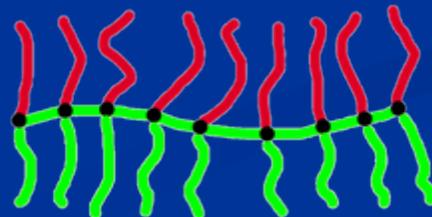
3. $\chi_{AB} = \chi_{BC} = 0, \chi_{AC} = \chi$

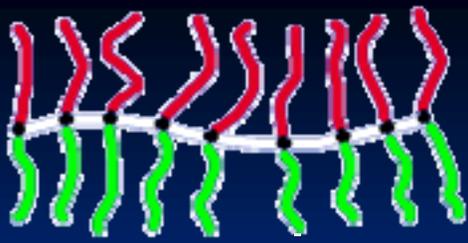


4. $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi_{BC} = \chi$



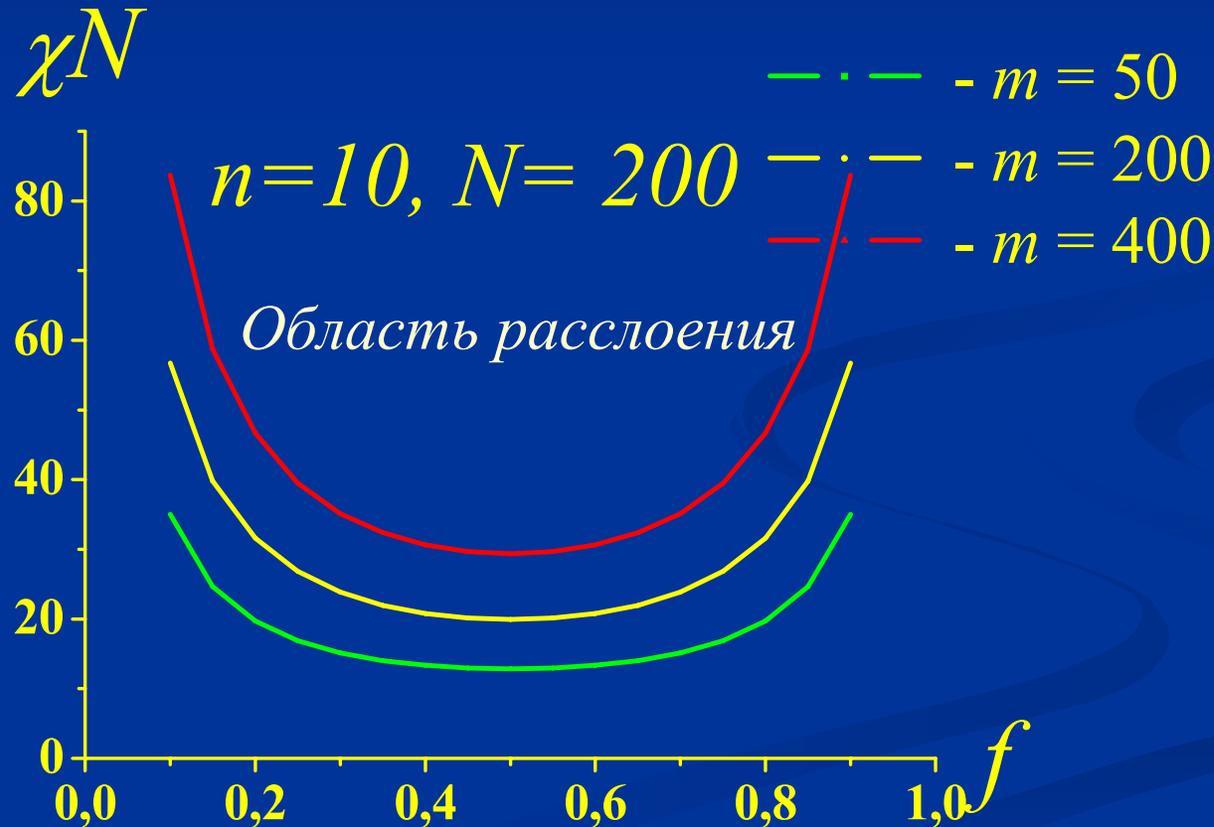
5. $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi, \chi_{BC} = 0$

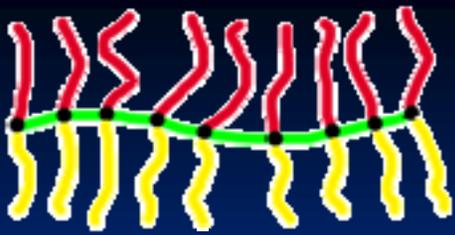




$$\chi_{AB} = \chi, \chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$$

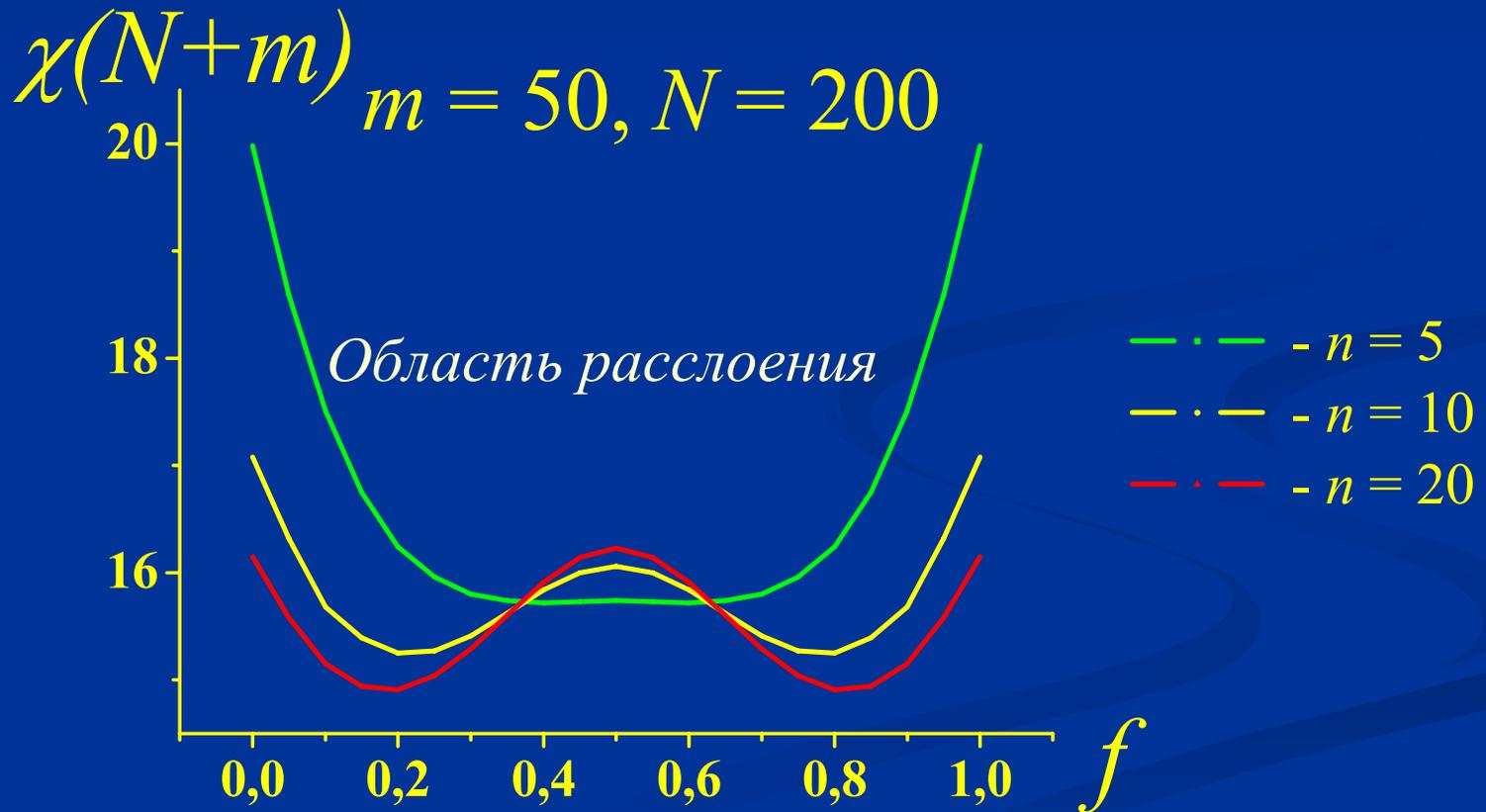
Кривые спинодали в зависимости от состава боковых цепей сополимера при различных m

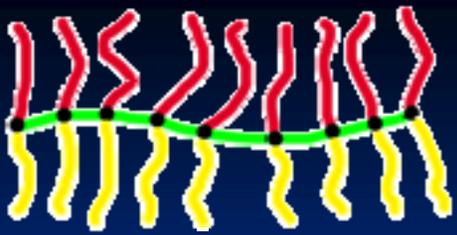




$$\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi_{BC} = \chi$$

Кривые спинодали в зависимости от состава боковых цепей сополимера при различных n

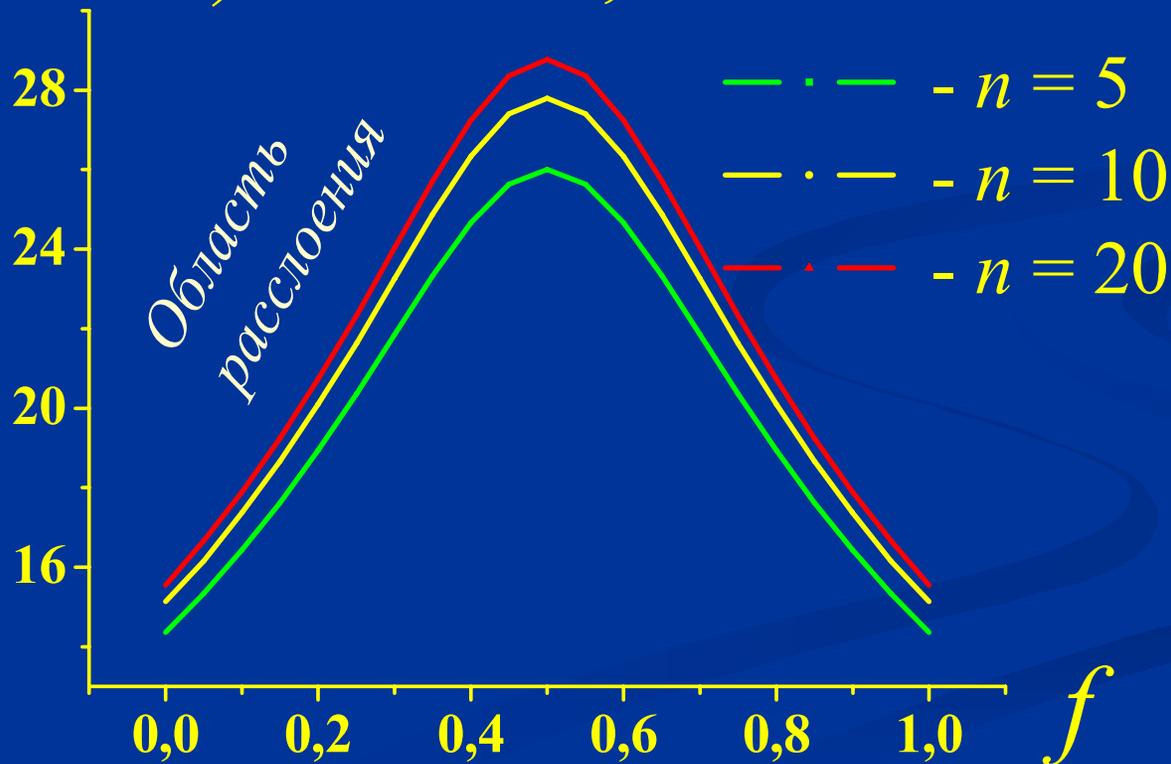




$$\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi_{BC} = \chi$$

Кривые спинодали в зависимости от состава сополимера
при различных n

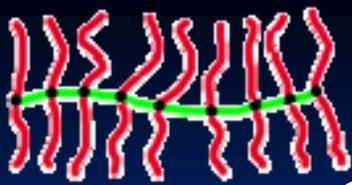
$$\chi(N+m) \quad m = 400, N = 200$$



Распределение точек пришивки

- Изучены случаи, в которых распределение задавалось степенными функциями $s(i) = m_1(i-1)^k$
- Степень менялась от 1 (равномерное распределение) до 4



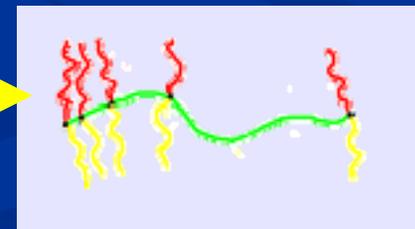
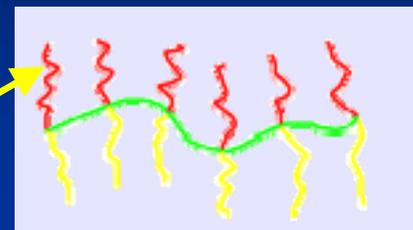
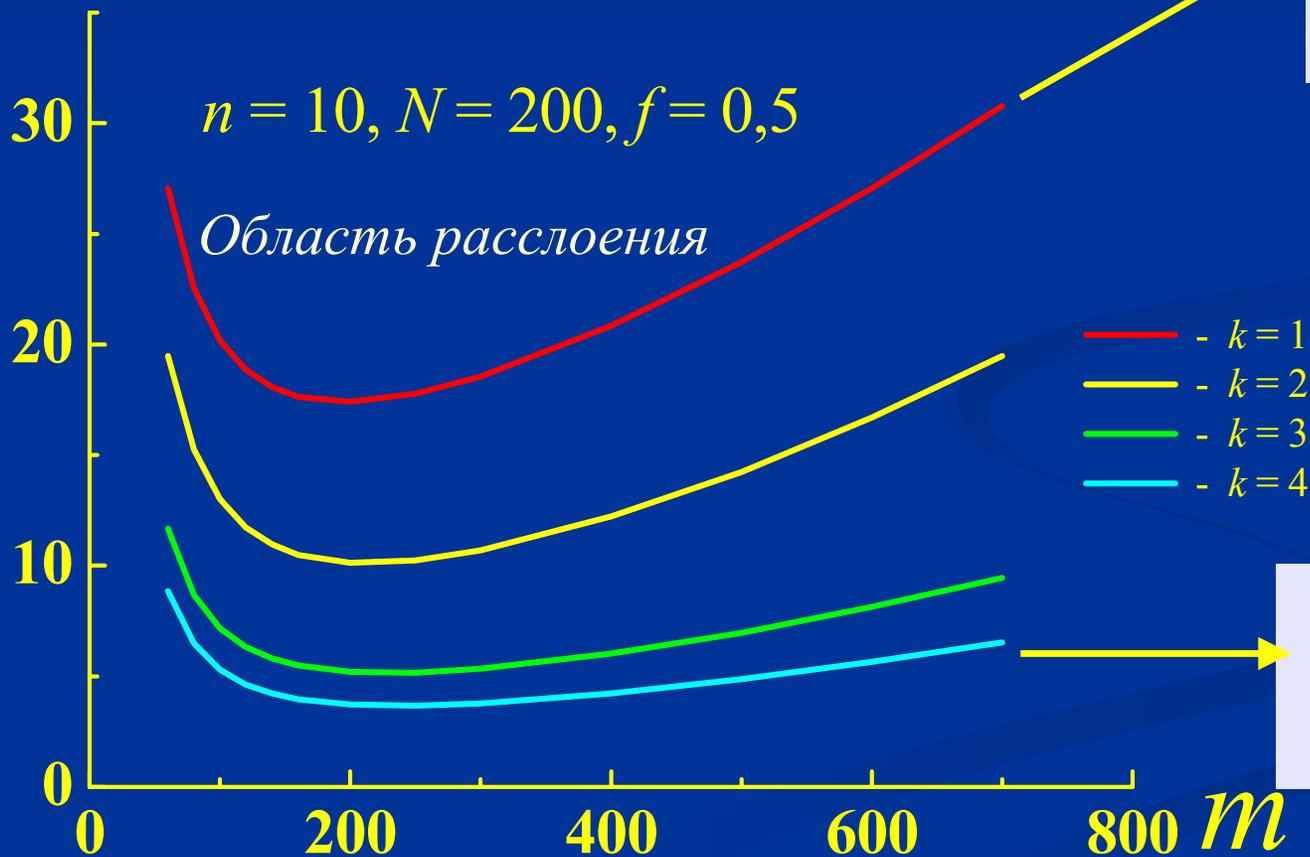


$$\chi_{AB} = 0, \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$$

Спинодаль в переменных $\chi(N+m) - m$

$$\chi_{AB} = 0, \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$$

$\chi(N+m)$



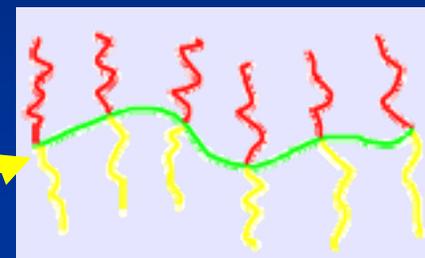
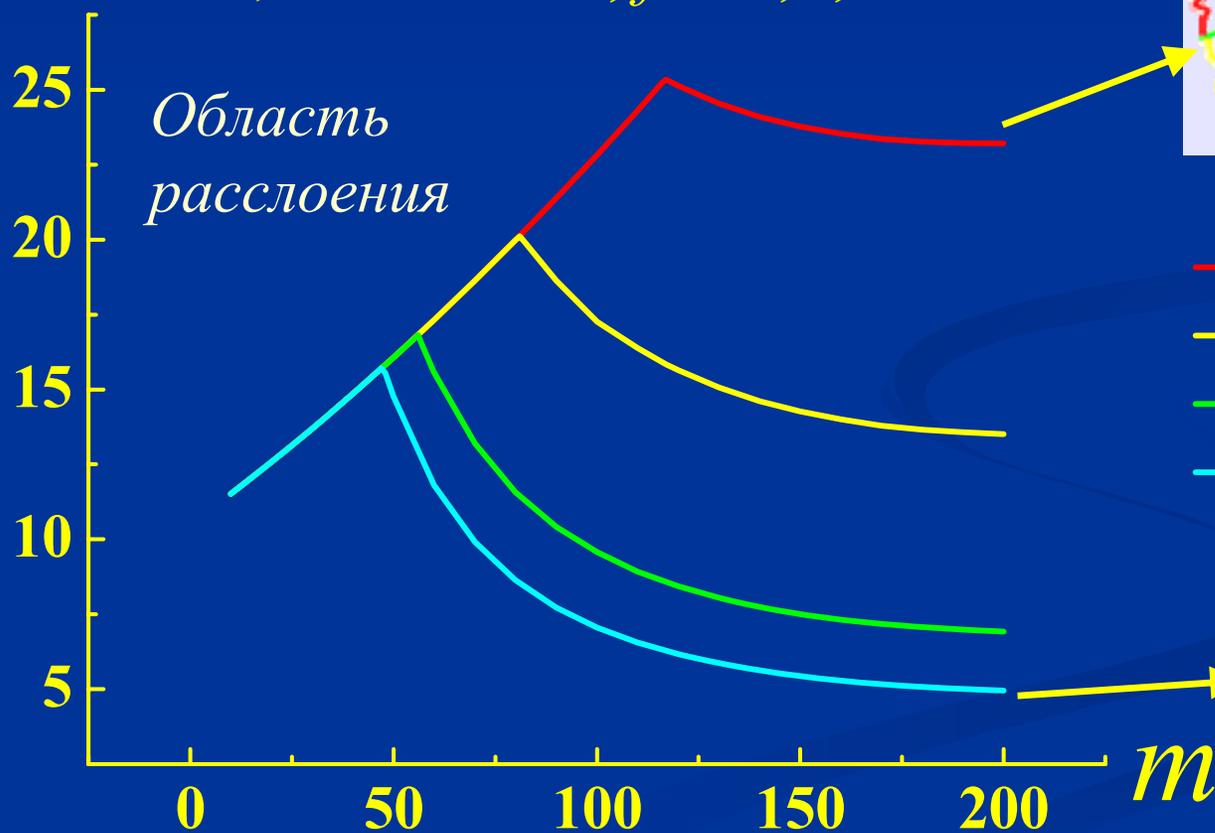


$$\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi_{BC} = \chi$$

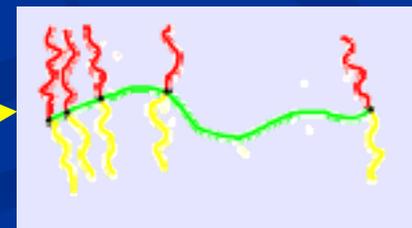
Спинодаль в переменных $\chi(N+m) - m$

$\chi(N+m)$

$n = 10, f = 0,5, N = 200$



- $k = 1$
- $k = 2$
- $k = 3$
- $k = 4$

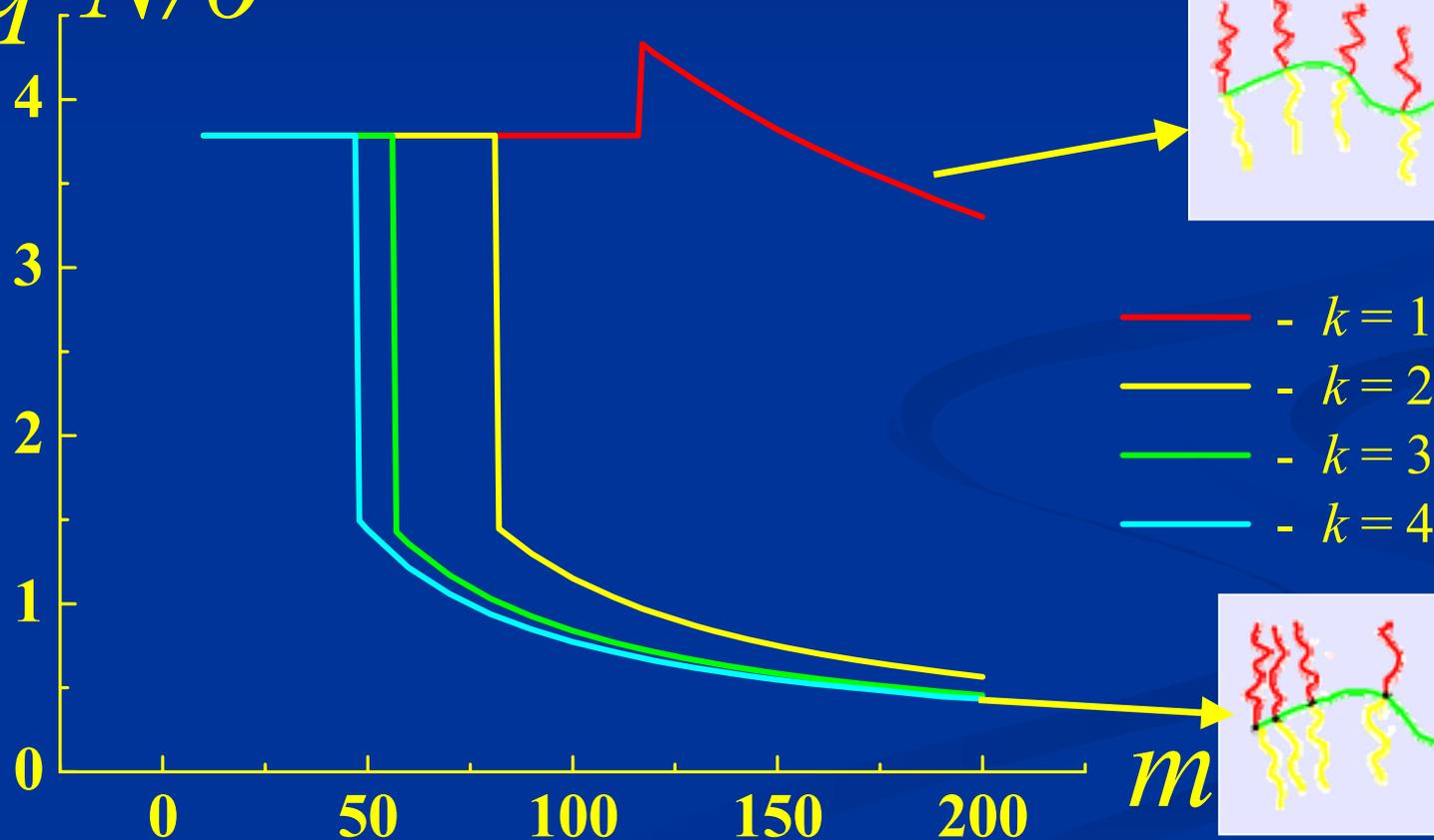


$$\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi_{BC} = \chi$$

Зависимость величины волнового вектора на спинодали от среднего расстояния между точками пришивки m

$$a^2 q^2 N/6$$

$$n = 10, f = 0,5, N = 200$$



- *Исследована спинодаль перехода из неупорядоченного состояния в расслоенное для двойных гребнеобразных полимеров при разных функциях распределения точек пришивки боковых цепей*
- *Обнаружено 2 характерных типа поведения спинодали системы: при больших и при малых долях звеньев основной цепи*

- *Во всех рассмотренных случаях с ростом неравномерности распределения параметр Флори-Хаггинса уменьшается*
- *Обнаружена возможность существования явления двухмасштабной неустойчивости в расплавах двойных гребнеобразных полимеров*