

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_α 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}_α и $\mathcal{K}_\alpha = (n_\alpha + 1)/n_\alpha$, имеющими смысл соответственно средней длины блока типа α и коэффициента полидисперсности \mathcal{K}_α , 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:

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

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

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 $K_{2d}^{loc} = 2l_c(\chi_{sp} - \chi)$, пропорциональная отклонению параметра Флори χ [1] от его спиноподобного значения χ_{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.

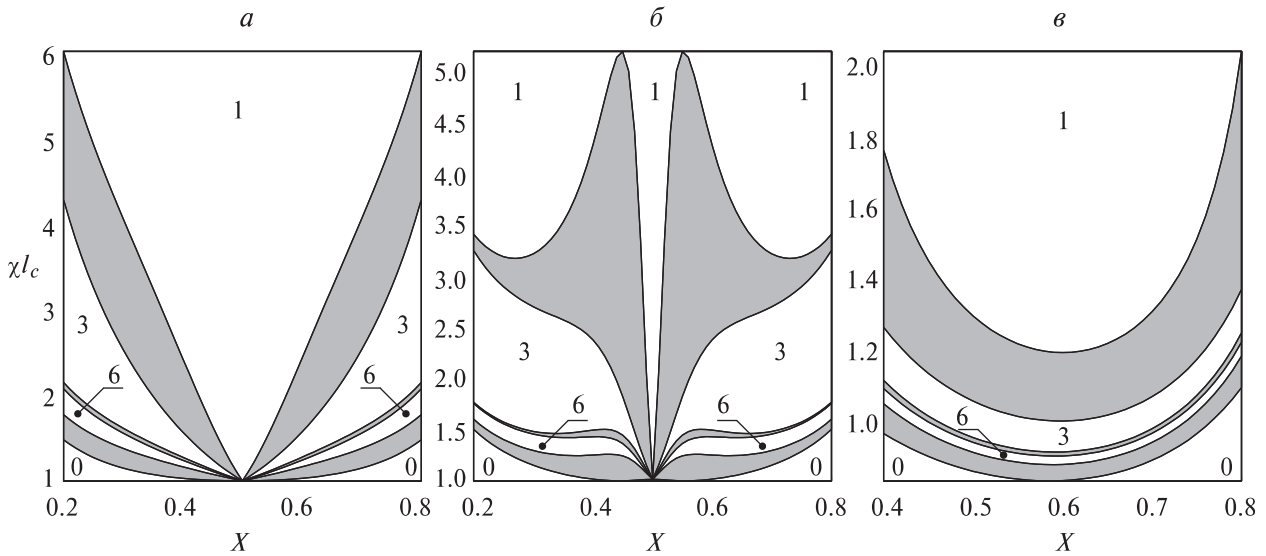


Рис. 1. Фазовые диаграммы несжимаемого расплава бинарного блок-сополимера, в котором распределение блоков по длинам описывается формулой Шульца (1) с коэффициентами полидисперсности $(\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2)$, равными соответственно (2, 2) (а); (11/6, 11/6) (б); (3, 21/11) (в)

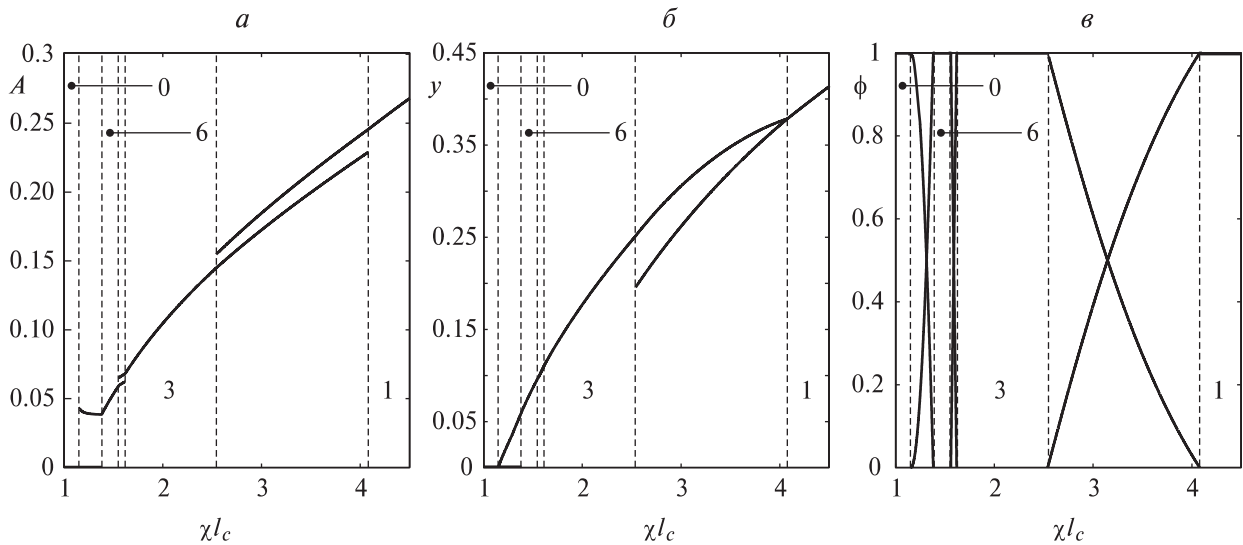


Рис. 2. Зависимость от параметра Флори (т.е. от температуры) амплитуды A_k (а) и безразмерного квадрата волнового вектора $y^{(k)} = R_G^2(q^{(k)})^2$ (б) для ламеллярной ($k=1$), гексагональной ($k=3$) и объемно-центрированной кубической ($k=6$) мезофаз, а также их объемных долей $\phi^{(k)}$ (в) внутри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