

УДК 541.64:536.7

МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В РАСПЛАВАХ ДВОЙНЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ¹

© 2007 г. В. В. Палюлин, И. И. Потёмкин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 13.06.2006 г.
Принята в печать 22.11.2006 г.

В рамках приближения случайных фаз изучены условия неустойчивости пространственно однородного состояния расплава двойных гребнеобразных сополимеров относительно микрофазного расслоения. Предсказано, что связанность точек сшивок линейных дублок-сополимеров основной цепью (плотнопривитой гребнеобразный сополимер) стимулирует переход из пространственно однородного состояния в микрофазно-расслоенное, т.е. уменьшает значение параметра несовместимости блоков в точке перехода по сравнению со случаем несвязанных дублоков. Найдено два характерных типа поведения спинодали как функции числа повторяющихся элементов; один из них имеет место при больших, а второй – при малых значениях длины участка основной цепи между соседними точками прививки. В одном из рассмотренных случаев обнаружено скачкообразное изменение периода микроструктуры при изменении параметров взаимодействия системы.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется изучению различных полимерных систем, способных к самоорганизации. Особый интерес вызывают растворы и расплавы блок-сополимеров, в которых наблюдается явление микрофазного расслоения, т.е. образование пространственно упорядоченных микроструктур. Необычайное разнообразие типов структур и, зачастую, их высокая чувствительность к изменениям внешних условий обеспечивают большое количество возможных технологических приложений [1, 2].

Микроструктуры, возникающие в системах блок-сополимеров, характеризуются пространственно неоднородным распределением плотности различных типов звеньев. В том случае, когда амплитуда отклонений плотности микрофазы относительно пространственно однородного состояния мала (вблизи критической точки), при теоретическом исследовании применима так называемая теория слабой сегрегации [3, 4], основанная на разложении свободной энергии упорядочен-

ной фазы в ряд по степеням параметра порядка. Впервые теория слабой сегрегации для относительно “простой” полимерной системы (расплава линейных дублок-сополимеров) была развита Leibler [3]. В последующих работах в рамках аналогичных теорий удалось изучить особенности перехода из однородного в упорядоченное состояние в системах более сложных по своей химической структуре макромолекул, а именно, звездообразных и привитых сополимеров АВ [5], кольцеобразных дублок-сополимеров [6], гребнеобразных и линейных мультиблок-сополимеров [7, 8]. Для блок-сополимеров АВ различного строения были построены фазовые диаграммы [3, 9–12]. Также было изучено влияние термодинамических флюктуаций на особенность фазовых переходов в различных системах сополимеров АВ [13–15] и изучены эффекты полидисперсности [16–21].

Переход к рассмотрению систем с тремя и более типами звеньев увеличивает число параметров, характеризующих систему, что значительно усложняет анализ поведения таких систем. Одна из попыток построения фазовой диаграммы расплава линейных триблок-сополимеров АВС была предпринята в работе [22] в рамках подхода самосогласованного поля [23]. Эта же система и звездообразные сополимеры АВС изучались в при-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фондов Volkswagen и DFG (SFB-569), а также Федерального агентства по науке и инновациям (проект 02.442.11.7400).

E-mail: igor@polly.phys.msu.ru (Потёмкин Игорь Иванович).

МОДЕЛЬ

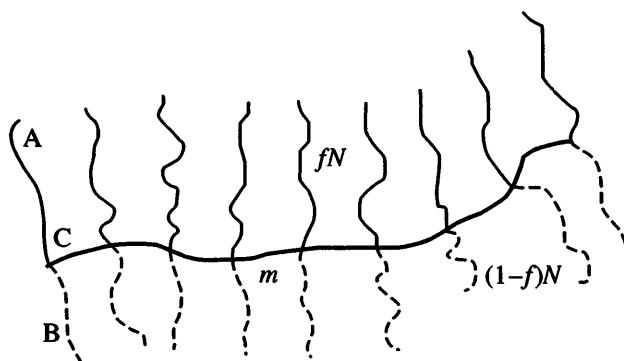


Рис. 1. Схематичное представление двойного гребнеобразного сополимера. Пояснения в тексте.

ближении слабой сегрегации в работах [24, 25], а гребнеобразные сополимеры ABC со случайной последовательностью боковых цепей типов A и B, пришитых к основной цепи типа C, – в работе [26].

Симметрия микроструктуры сильно зависит от архитектуры сополимера. Например, если сополимер имеет более одного характерного масштаба длины, то в расплавах таких макромолекул микрофазное расслоение возможно на нескольких пространственных масштабах. В частности, такое поведение проявляется в смесях дилок-сополимеров AC и трилок-сополимеров ABC [27], в блок-сополимерах, состоящих из длинного линейного блока A, соединенного с регулярным мультилок-сополимером AB [28], или когда к концам регулярного мультилок-сополимера AB присоединены блоки типа A и B [29], а также в блок-сополимерах, состоящих из линейного блока A и гребнеобразного сополимера AB [30, 31].

В последние годы был достигнут значительный прогресс в синтезе разнообразных гребнеобразных полимеров. Например, удалось получить макромолекулы с достаточно большой длиной боковых цепей [32], а также с многофункциональными точками ветвления, в частности двойные гребнеобразные сополимеры, у которых по две боковые цепи пришиты к каждой функциональной группе основной цепи [33–35].

В настоящей работе рассмотрена модель расплава гибкоцепных двойных гребнеобразных сополимеров ABC и изучены особенности микрофазного расслоения в приближении случайных фаз.

Под двойным гребнеобразным сополимером ABC подразумевается макромолекула, состоящая из основной цепи типа C, к которой в точках ветвления (регулярно расположенных вдоль цепи) попарно присоединены блоки типа A и B (рис. 1). Иными словами, двойной гребнеобразный сополимер представляет собой набор дилок-сополимеров AB, соединенных между собой через точки сшивки блоков цепочками типа C (спайсерами). Будем считать, что каждый спайсер содержит m звеньев, а число точек пришивки (число дилоков AB) равно n . При этом количество звеньев в каждом блоке типа A и B равно соответственно fN и $(1-f)N$, где f – доля звеньев типа A, а N – полное число звеньев дилока. Тогда доля звеньев основной цепи (звеньев типа C) определяется соотношением $f_{bb} = m(n-1)/(Nn + n(m-1))$, где предполагается, что звенья всех типов имеют одинаковый размер и исключенный объем, равные a и v соответственно. Таким образом, случай $n = 1$ отвечает расплаву дилок-сополимеров AB.

Для описания микрофазного расслоения удобно ввести параметры порядка вида $\psi_i(\mathbf{r}) = (\rho_i(\mathbf{r}) - \bar{\rho}_i)/\rho_0$, являющиеся отклонениями концентрации мономеров i -го типа ($i = A, B, C$) от их среднего по объему значения $\bar{\rho}_i$, где $\rho_0 = 1/v$. Мы также предполагаем, что расплав удовлетворяет условию несжимаемости.

$$\rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r}) + \rho_C(\mathbf{r}) = \rho_0$$

или

$$\psi_A(\mathbf{r}) + \psi_B(\mathbf{r}) + \psi_C(\mathbf{r}) = 0 \quad (1)$$

Функционал свободной энергии для данной системы выглядит следующим образом [18]:

$$\frac{F}{T} = \int d^3r \{ \chi_{AB}\rho_A(\mathbf{r})\rho_B(\mathbf{r}) + \chi_{AC}\rho_A(\mathbf{r})\rho_C(\mathbf{r}) + \chi_{BC}\rho_B(\mathbf{r})\rho_C(\mathbf{r}) + F_{str}(\rho_i(\mathbf{r})) \} \quad (2)$$

Здесь T – температура, выраженная в энергетических единицах ($k_B = 1$). Первые три слагаемых в выражении (2) соответствуют энергии взаимодействий звеньев в приближении Флори–Хаггинаса, а последнее слагаемое – энтропии неоднородного распределения идеальных цепей с профилями концентрации звеньев $\rho_i(\mathbf{r})$. В рамках

приближения слабой сегрегации можно провести разложение свободной энергии в ряд по степеням параметров порядка:

$$F = F_0 + \Delta F_2 + \Delta F_3 + \Delta F_4 + \dots, \quad (3)$$

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 (3) слагаемым ΔF_2 :

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

($\psi_i(\mathbf{q})$ – Фурье-компоненты параметров порядка, \mathbf{q} – волновой вектор). Учитывая условие несжимаемости (1), можно получить выражение для ΔF_2

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

Расчет $(G^{-1}(\mathbf{q}))_{ij}$ приведен в Приложении. Спинодаль микрофазного расслоения расплава можно рассчитать из условий [4]

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Учитывая, что в изучаемой системе три различных параметра, характеризующих взаимодействия звеньев, мы начнем с последовательного рассмотрения тех случаев, в которых взаимодействия сводятся к одному параметру.

1. $\chi_{AB} = \chi$, $\chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$. Взаимодействие существует между боковыми цепями, а звенья основной цепи не участвуют во взаимодействиях. Таким образом, система представляет собой расплав диплок-сополимеров, связанных цепью в точках соединения блоков А и В, которая неселективна по отношению к обоим блокам. Поэтому

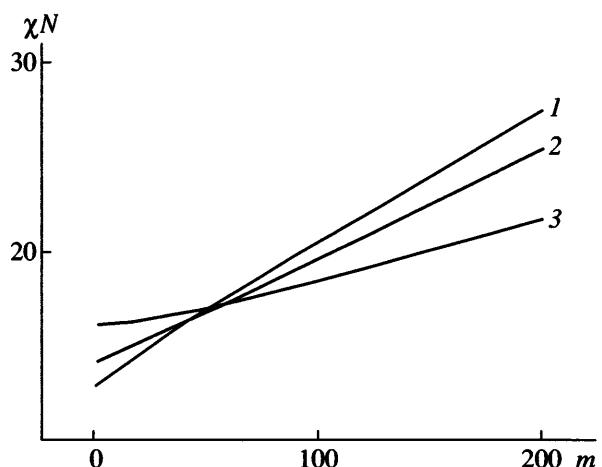


Рис. 2. Зависимость параметра Флори–Хаггинса на спинодали от длины спейсера m . $n = 20$ (1), 5 (2) и 2 (3). $f = 0.25$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi$, $\chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$.

му имеет смысл построение спинодалей микрофазного расслоения для параметра Флори–Хаггинса χ , умноженного на суммарную длину дипломера N . При увеличении длины спейсера m параметр χN меняется почти линейно (рис. 2). Отклонения от линейности возникают в области малых значений m при большой асимметрии состава боковых звеньев f .

При малых m с ростом n спинодаль сдвигается в область меньших значений параметра Флори–Хаггинса, что находится в полном согласии с результатами, полученными для звездообразных сополимеров A_nB_n [5]. При больших m , наоборот, система переходит в упорядоченное состояние при уменьшении n (рис. 2). Такое поведение объясняется все возрастающей ролью звеньев основной цепи, которые экранируют взаимодействия блоков А и В. Можно сказать, что в данном случае звенья основной цепи играют роль неселективного растворителя для системы диплок-сополимеров, связанных в цепь. Это предположение подтверждается тем, что с хорошей точностью значение параметров Флори–Хаггинса на спинодали при равных n , но разных m пропорциональны некоторому числу (рис. 3):

$$\left. \frac{(\chi N)_c(m_1, n, f)}{(\chi N)_c(m_2, n, f)} \right|_{m_1, m_2, n = \text{const}} = \text{const}, \quad (4)$$

что позволяет провести аналогию с так называемым приближением разбавления для диплок-сополимеров и макрофазного расслоения гомопо-

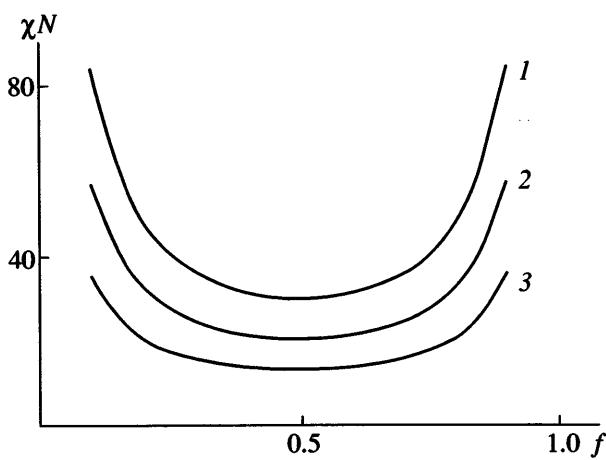


Рис. 3. Спинодаль в переменных $\chi N - f$ при значениях длины спейсера $m = 400$ (1), 200 (2) и 50 (3). $n = 10$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi$, $\chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$.

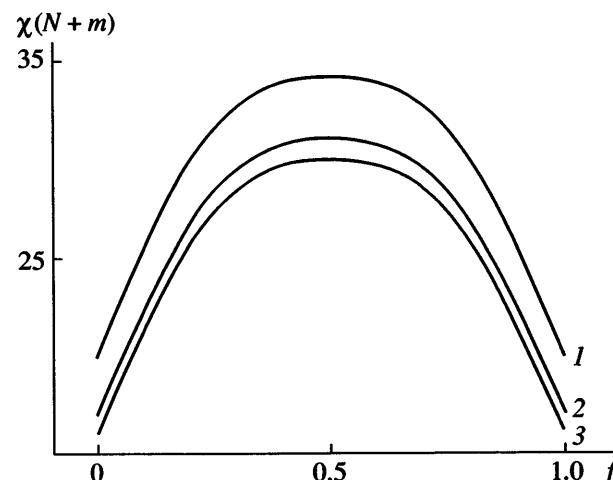


Рис. 4. Спинодаль в переменных $\chi(N + m) - f$.
 $n = 5$ (1), 10 (2), 20 (3). $m = 50$, $N = 200$, $\chi_{AB} = 0$,
 $\chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

лимеров в нейтральных и хороших растворителях при малых концентрациях растворителя [36, 37]. Отклонения от зависимости (4) наблюдаются лишь при больших степенях асимметрии состава боковых цепей f . Поведение волнового вектора на спинодали меняется по сравнению со звездообразными сополимерами A_nB_n и диблок-сополимерами. Если для последних он меняется довольно сильно при изменении состава (период меняется в 1.5 раза при изменении состава f от 0.5 до 0.1 [3]), то для рассматриваемой системы эти изменения значительно меньше (период изменяется на несколько процентов при изменении состава f от 0.5 до 0.1). Стоит отметить, что для $f = 0.5$ при любых n и m волновой вектор в точке спинодали совпадает со значением, полученным для диблок-сополимеров [3]: $q^2 R^2|_{f=0.5} = q^2 R^2|_{f=0.5} = 3.785$, где

для двойного гребнеобразного сополимера R – это расстояние между концами боковых цепей А и В, пришитых к одному звену.

2. $\chi_{AB} = 0$, $\chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$. Эта ситуация соответствует двойному гребнеобразному полимеру с боковыми цепями одного типа, несовместимыми со звеньями основной цепи. Кривая спинодали в зависимости от доли звеньев основной цепи f_{bb} ведет себя полностью аналогично соответствующим кривым для обычных (не двойных) гребнеобразных сополимеров [7, 8]. Также полностью аналогично поведение волнового вектора на спинодали при изменении доли звеньев основной цепи – с

увеличением параметра m или f_{bb} радиус инерции повторяющегося элемента растет и, следовательно, увеличивается период структуры.

Кривая спинодали при изменении соотношения длины боковых звеньев (рис. 4) сильно отличается от первого случая – максимум кривой находится при $f = 0.5$. Такое поведение системы можно объяснить эффективным увеличением расстояния между концами разделяемых блоков от $N/2 + m$ при $f = 0.5$ до $N + m$ при $f = 0$ или 1. По той же причине волновой вектор в точке спинодали в однородной фазе имеет максимум при $f = 0.5$, когда расстояние между концами разделяемых блоков, а следовательно, и период меньше. При малых значениях m , с увеличением n спинодаль сдвигается в область меньших χ (рис. 4), тогда как при больших значениях m – поведение обратное. Такая зависимость параметра Флори–Хаггинса от числа повторяющихся элементов характерна для гребнеобразных сополимеров с одним типом боковых цепей [7, 10].

3. $\chi_{AB} = \chi_{BC} = 0$, $\chi_{AC} = \chi$. В данном случае одна из боковых цепей играет роль неселективного растворителя, т.е. боковые цепи, участвующие во взаимодействиях, и основная цепь образуют обычный гребнеобразный полимер, поведение которого подробно изучено [7, 8].

4. Случай $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ представляет особенный интерес. Зависимость параметра Флори–Хаггинаса от доли звеньев основной цепи f_{bb} на спинодали представлена на рис. 5.

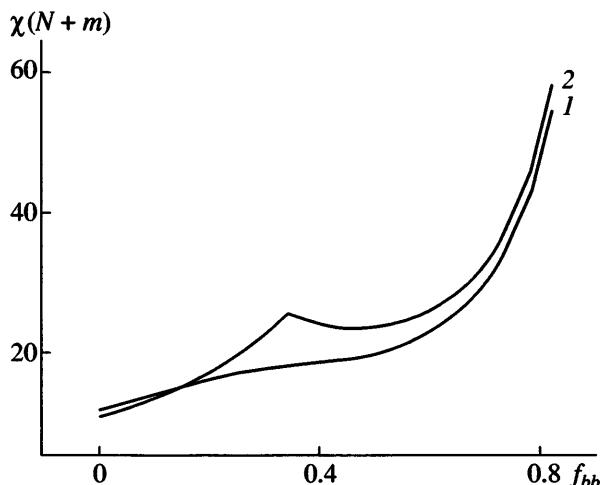


Рис. 5. Спинодаль микрофазного расслоения в переменных $\chi(N+m) - f_{bb}$ при разных значениях состава боковых цепей. $f = 0.35$ (1) и 0.5 (2). $n = 10$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

При малых f_{bb} наблюдается особенность в виде точки перегиба при $f \neq 0.5$ и излом кривой при $f = 0.5$ (рис. 5). Эти особенности совпадают с точкой перегиба или разрывом (скачком) волнового вектора как функции f_{bb} (рис. 6). Подобное поведение, возможно, отвечает переходу от разделения звеньев А и В (при малых m) к расслоению между боковыми цепями и основной цепью (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 дилектрон-сополимеров [3]. А при достижении некоторого значения f_{bb} волновой вектор меняется скачком (рис. 6) и далее ведет себя подобно случаям 2 и 3, в которых происходит разделение боковых и основной цепей.

Точка скачка волнового вектора смещается в область меньших значений m при росте n (рис. 7). Если в точке скачка волнового вектора (рис. 6) изменять χ_{BC} , оставляя остальные параметры взаимодействия постоянными, то при уменьшении χ_{BC} 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.

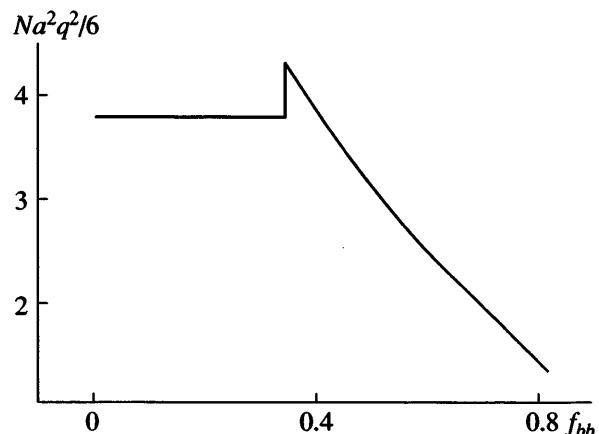


Рис. 6. Зависимость параметра $a^2 q^2 N/6$ от доли звеньев основной цепи на спинодали. $n = 10$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$, $f = 0.5$. По оси ординат специально отложен параметр $a^2 q^2 N/6$, а не $a^2 q^2 (N+m)/6$, чтобы подчеркнуть постоянство этой величины при малых значениях f_{bb} и ее соответствие случаю расплава симметричного дилектрон-сополимера.

Можно выделить два типа зависимостей параметра Флори–Хаггинса на спинодали от состава боковых звеньев f (рис. 8, 9). В первом случае (случай больших расстояний между сшивками – рис. 8) 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. 9). Данному явлению можно дать следующую интерпретацию: при ма-

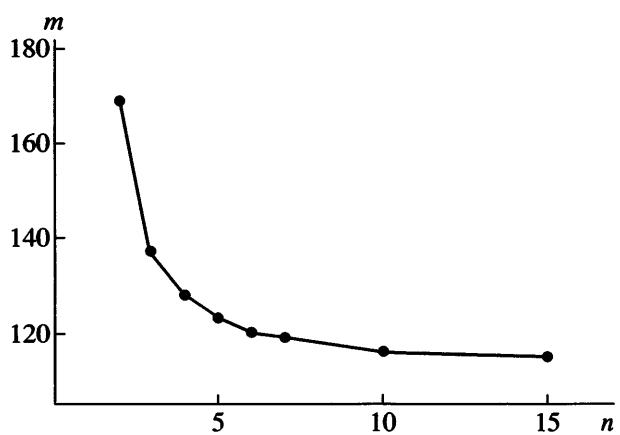


Рис. 7. Зависимость длины спейсера m от числа точек ветвления n , отвечающая скачку величины волнового вектора на спинодали. $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$, $f = 0.5$.

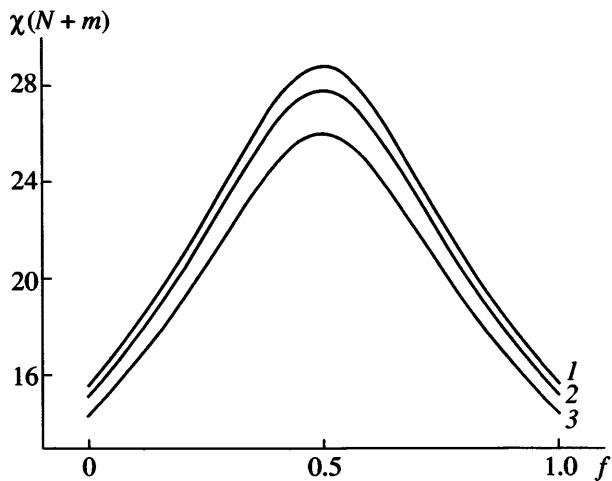


Рис. 8. Спинодаль при изменении соотношения длины боковых цепей f . $n = 20$ (1), 10 (2) и 5 (3). $m = 400$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

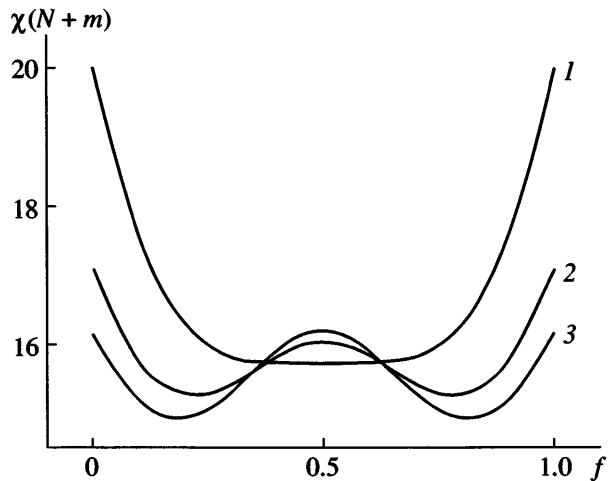


Рис. 9. Спинодаль при изменении соотношения длины боковых цепей f . $n = 5$ (1), 10 (2) и 20 (3). $m = 50$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

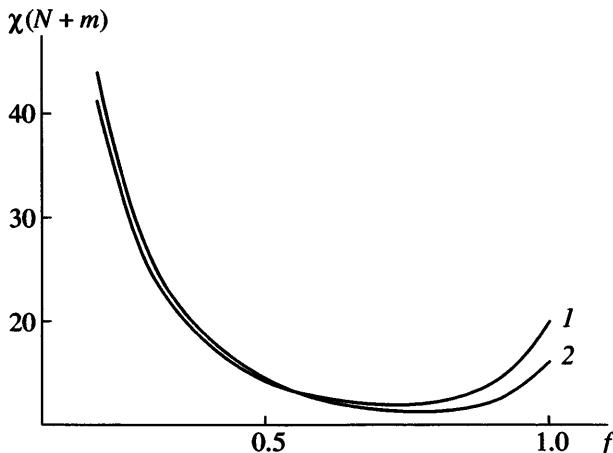


Рис. 10. Спинодаль в переменных $\chi(N + m)$ - f . $n = 5$ (1) и 20 (2). $m = 50$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi$, $\chi_{BC} = 0$.

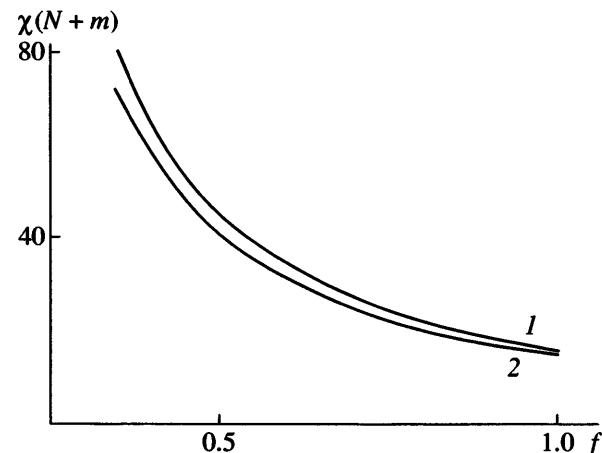


Рис. 11. Спинодаль в переменных $\chi(N + m)$ - f . $n = 20$ (1) и 5 (2). $m = 400$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi$, $\chi_{BC} = 0$.

лых m происходит разделение блоков А и В, поэтому рассматриваемая зависимость очень похожа на зависимость от состава в дублок-сополимерах АВ и в звездообразных сополимерах A_nB_n . При больших m зависимость параметра Флори–Хаггинса на спинодали с увеличением n меняется подобно соответствующей зависимости в регулярных мультиблок-сополимерах и гребнеобразных сополимерах с большой долей звеньев основной цепи [7, 10]. 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 усиливается также с увеличением n .

5. $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi$, $\chi_{BC} = 0$. Такому набору параметров отвечает двойной гребнеобразный полимер, у которого звенья одного из боковых блоков того же типа, что и звенья основной цепи. Значения параметра Флори–Хаггинса на спинодали в зависимости от f_{bb} меняются линейно до некоторых значений f_{bb} , а затем начинают резко возрастать в области $f > 0.5$, как на рис. 5.

Уменьшение доли звеньев типа А приводит к увеличению параметра Флори–Хаггинса в точке перехода, поскольку только при наличии звеньев

типа А происходит расслоение (рис. 10, 11). Как и в предыдущих случаях, поведение системы при изменении числа повторяющихся элементов представлено двумя характерными типами поведения – при больших и малых значениях m . Кривые спинодали в зависимости от параметра f в этих случаях различны (рис. 10, 11). При больших m с ростом f параметр Флори–Хаггинса меняется монотонно, а с ростом n увеличивается (рис. 11). При малых m зависимость немонотонная (рис. 10). При больших f с ростом n параметр $\chi(N + m)$ уменьшается, а при малых – увеличивается. Последнее можно объяснить тем, что при уменьшении f мы переходим в режим преобладания звеньев основной цепи, и, следовательно, поведение системы похоже на поведение в случае больших m .

Теперь рассмотрим пример поведения системы при значениях параметров Флори–Хаггинса, отличных друг от друга и от нуля. Для удобства сравнения наших результатов с данными работы [19] выберем следующий набор параметров: $f = 1/3$, $N = m$ и рассмотрим большие n . Такой выбор задает долю звеньев типов А, В и С следующим образом: $f_A = 1/6$, $f_B = 1/3$, $f_C = 1/2$.

Фазовая диаграмма, полученная при варьировании значений χ_{ij} , имеет такой же вид, как и диаграммы из работы [26] для триблок-сополимеров ABC и гребнеобразных полимеров ABC со случайным распределением боковых цепей типов A и B (рис. 12). Стоит, однако, отметить, что область однородного состояния в рассматриваемом нами случае значительно больше (значение $\chi_{AB}(N + m)$ при $\chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$ в точке перехода возрастает с 20 до 47, а значение $\chi_{AC}(N + m)$ при $\chi_{AC} = \chi_{BC} = 0$ – с 34 до 44). Такое изменение обусловлено двумя факторами. Во-первых, пришивка боковых цепей к одной точке основной цепи в двойном гребнеобразном полимере ABC затрудняет процесс их разделения и приводит к увеличению $\chi_{AB}(N + m)$ в точке перехода; во-вторых, при переходе от случайного к равномерному распределению точек пришивки (по аналогии с расплавами гребнеобразных сополимеров AB [8]) возрастает значение параметра Флори–Хаггинса χ_{AC} , характеризующего степень несовместимости боковых и основной цепей.

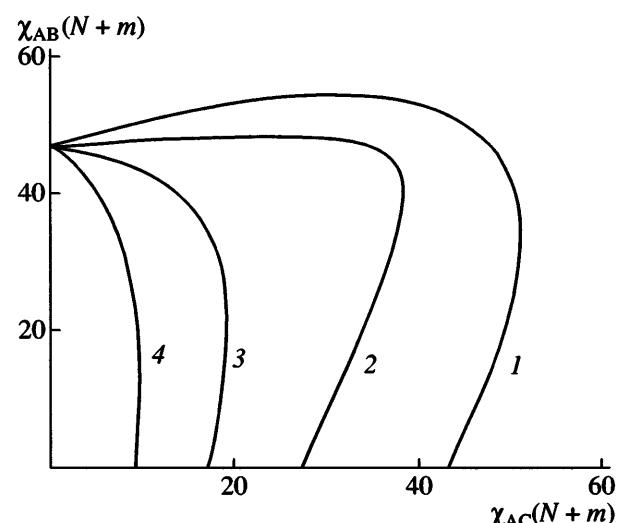


Рис. 12. Спинодаль микрофазного расслоения в переменных $\chi_{AB}(N + m)$ и $\chi_{AC}(N + m)$ при различных значениях отношения $x = \chi_{BC}/\chi_{AC}$: $x = 0$ (1), 0.5 (2), 1 (3) и 2 (4). Область устойчивости пространственно однородного состояния лежит левее каждой из границ. $n = 50$, $f = 1/3$, $N = m = 300$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что рассмотренные нами случаи охватывают лишь малую часть возможных значений параметров задачи, их изучение позволяет сделать некоторые выводы о физических свойствах системы. В зависимости от расстояния между точками пришивки выделяются два основных типа поведения. При малых m с ростом числа повторяющихся элементов n значения параметра Флори–Хаггинса на спинодали уменьшаются, что характерно для звездообразных [5] и обычных гребнеобразных сополимеров AB при малой доле звеньев основной цепи [7, 8, 10]. При больших m с увеличением n значения параметра Флори–Хаггинса, наоборот, растут, что характерно для регулярных мультиблок-сополимеров (AB) _{n} и гребнеобразных сополимеров AB с большой долей звеньев основной цепи f_{bb} [7, 10]. Таким образом, поведение двойных гребнеобразных полимеров при изменении доли звеньев основной цепи и количества повторяющихся элементов в большинстве случаев аналогично поведению гребнеобразных сополимеров AB, но наблюдаются и отклонения (рис. 8). Они, скорее всего, объясняются гораздо более богатым фазовым поведением двойных гребнеобразных сополимеров ABC и наличием взаимодействий между боковыми цепями. При росте числа повторяющихся элементов зависимости стремятся к некоторым предельным зна-

чениям, что характерно для всех подобных систем [5, 7, 8, 10, 26]. Наличие скачков величины волнового вектора при изменении параметров системы указывает на двухмасштабную неустойчивость, которой не наблюдается в гребнеобразных сополимерах АВ.

ПРИЛОЖЕНИЕ

При расчете парных корреляционных функций плотности был использован метод функционального интегрирования, который эквивалентен приближению случайных фаз [38]. Предполагается, что на границе области устойчивости пространственно однородного состояния системы цепи почти идеальны и подчиняются гауссовой статистике. Тогда вероятность того, что траектория частицы, двигающейся вдоль линейной цепи, состоящей из N звеньев, лежит между кривыми $\mathbf{r}(s)$ и $\mathbf{r}(s) + \delta\mathbf{r}(s)$, выглядит следующим образом:

$$P(\mathbf{r}(s))\delta\mathbf{r}(s) = C \exp\left(-\frac{3}{2a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \mathbf{r}(s)}{\partial s}\right)^2 ds\right) \delta\mathbf{r}(s)$$

(C – нормировочная константа). Для расчета статистической суммы разветвленной макромолекулы необходимо учесть условия связи, которые задаются путем введения δ -функций.

Общее выражение для статистической суммы (функционала плотности) расплава двойного гребнеобразного сополимера (без учета объемных взаимодействий) имеет вид

$$\begin{aligned} Z(\{\rho_i(\mathbf{x})\}) &= \int D\mathbf{x}_1^a \dots D\mathbf{x}_n^a D\mathbf{x}_1^b \dots D\mathbf{x}_n^b D\mathbf{z} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{3}{2a^2} \left(\int_0^{N_f} \left(\frac{\partial \mathbf{x}_1^a(s)}{\partial s}\right)^2 ds + \dots + \int_{N_f}^N \left(\frac{\partial \mathbf{x}_n^b(s)}{\partial s}\right)^2 ds \right) + \right. \\ &+ \left. \int_0^{m(n-1)} \left(\frac{\partial \mathbf{z}(s)}{\partial s}\right)^2 ds \right) \delta\left(\rho_A(\mathbf{x}) - \sum_{\substack{j=1, n \\ i=0, fN}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^{Ai})\right) \times \\ &\times \delta\left(\rho_B(\mathbf{x}) - \sum_{\substack{j=1, n \\ i=fN, N}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^{Bi})\right) \times \\ &\times \delta\left(\rho_C(\mathbf{x}) - \sum_{k=0, (n-1)m} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{z}_k)\right) \delta(\mathbf{z}(0) - \mathbf{x}_1^A(fN)) \times \\ &\times \delta(\mathbf{z}(m) - \mathbf{x}_2^A(fN)) \dots \delta(\mathbf{z}(m(n-1)) - \mathbf{x}_n^A(fN)) \times \\ &\times \delta(\mathbf{z}(0) - \mathbf{x}_1^B(fN)) \dots \delta(\mathbf{z}(m(n-1)) - \mathbf{x}_n^B(fN)) \end{aligned}$$

Переходя в Фурье-пространство и преобразуя δ -функции вида $\delta\left(\rho_A(\mathbf{x}) - \sum_{\substack{j=1, n \\ i=0, fN}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^{Ai})\right)$ как

$$\begin{aligned} &\delta\left(\rho_A(\mathbf{x}) - \sum_{\substack{j=1, n \\ i=0, fN}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^{Ai})\right) = \\ &= \int D\phi_A(\mathbf{x}) \exp\left(i \int \left(\rho_A(\mathbf{x}) - \sum_{\substack{j=1, n \\ i=0, fN}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^{Ai})\right) \phi_A(\mathbf{x}) d\mathbf{x}\right) \end{aligned}$$

($\phi_A(\mathbf{x})$ – сопряженное поле), можно разложить экспоненту в ряд по степеням малых параметров порядка ψ_i , ограничиваясь квадратичными слагаемыми, и проинтегрировать по микроскопическим переменным (координатам звеньев). Результат таких действий представим в виде

$$\begin{aligned} Z(\{\rho_i(\mathbf{x})\}) &= \\ &= Z_0 \left(1 - \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sum_{i,j} (T^{-1}(q))_{ij} \psi_i(\mathbf{q}) \psi_j(-\mathbf{q}) + \dots \right), \end{aligned}$$

где Z_0 – статистическая сумма системы в пространственно однородной фазе, $i, j = A, B, C$, $(T^{-1}(q))_{ij}$ – коэффициенты матрицы, обратной к $(T(q))_{ij}$. Коэффициенты матрицы $(T(q))_{ij}$ выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} (T(q))_{AA} &= \frac{n}{M} (fN)^2 g(fNy) + \\ &+ \frac{2}{M} (fN)^2 h^2 (fNy) \left(\frac{n-1}{e^{my}-1} - \frac{1-e^{-(n-1)my}}{(e^{my}-1)^2} \right) \\ (T(q))_{BB} &= \frac{n}{M} ((1-f)N)^2 g((1-f)Ny) + \\ &+ \frac{2}{M} ((1-f)N)^2 h^2 ((1-f)Ny) \times \\ &\times \left(\frac{n-1}{e^{my}-1} - \frac{1-e^{-(n-1)my}}{(e^{my}-1)^2} \right) \\ (T(q))_{CC} &= \frac{(n-1)^2 m^2}{M} g((n-1)my) \end{aligned}$$

$$(T(q))_{AB} = \frac{f(1-f)N^2}{M} h(fNy) h((1-f)Ny) \times$$

$$\times \left(n + 2 \left(\frac{n-1}{e^{my}-1} - \frac{1-e^{-(n-1)my}}{(e^{my}-1)^2} \right) \right)$$

$$(T(q))_{AC} = \frac{2fN}{M} h(fNy) \left(n - \frac{1-e^{-nmy}}{1-e^{my}} \right)$$

$$(T(q))_{BC} = \frac{2(1-f)N}{M} h((1-f)Ny) \left(n - \frac{1-e^{-nmy}}{1-e^{my}} \right)$$

Здесь $M = Nn + m(n-1)$ – полное число сегментов гребнеобразной макромолекулы, $g(x) = \frac{2}{x^2}(1-x+x^2+e^{-x})$, $h(x) = \frac{1-e^{-x}}{x}$, $y = \frac{a^2 q^2}{6}$. После учета объемных взаимодействий и условия несжимаемости (1) получим

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

где $(G^{-1}(q))_{ij}$ определяется выражениями

$$(G^{-1}(q))_{AA} =$$

$$= (T^{-1}(q))_{AA} + (T^{-1}(q))_{BB} - 2((T^{-1}(q))_{AB} + \chi_{AB})$$

$$(G^{-1}(q))_{CC} =$$

$$= (T^{-1}(q))_{CC} + (T^{-1}(q))_{BB} - 2((T^{-1}(q))_{BC} + \chi_{BC})$$

$$(G^{-1}(q))_{AC} = (T^{-1}(q))_{BB} - (T^{-1}(q))_{AB} - (T^{-1}(q))_{BC} +$$

$$+ \chi_{AC} - \chi_{BC} - \chi_{AB}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park C., Yoon J., Thomas E.L. // Polymer. 2003. V. 44. № 22. P. 6725.
2. Bates F.S., Fredrickson G.H. // Physics Today. 1999. V. 52. № 2. P. 32.
3. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
4. Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
5. De la Cruz M.O., Sanchez I.C. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2501.
6. Marko J.F. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 6. P. 1442.
7. Benoit H., Hadzioannou G. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1449.
8. Shinozaki A., Jasnow D., Balazs A.C. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 9. P. 2496.
9. Mayes A.M., de la Cruz M.O. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 11. P. 7228.
10. Dobrynin A.V., Erushimovich I.Ya. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 2. P. 276.
11. Добрынин А.В., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 743.
12. Добрынин А.В., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 852.
13. Fredrickson J.H., Helfand E. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 1. P. 697.
14. Gutin A.M., Sfatos C.D., Shakhnovich E.I. // J. Phys. A. 1994. V. 27. № 24. P. 7957.
15. Панюков С.В., Потемкин И.И. // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 64. № 3. С. 183.
16. Fredrickson J.H., Milner S.T., Leibler L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 23. P. 6341.
17. Erushimovich I.Ya., Dobrynin A.V. // Macromol. Symp. 1994. V. 81. P. 253.
18. Potemkin I.I., Panyukov S.V. // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. № 6. P. 6902.
19. Shakhnovich E.I., Gutin A.M. // J. Phys. France. 1989. V. 50. P. 1843.
20. Angerman H., Ten Brinke G., Erushimovich I. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 9. P. 3255.
21. Semenov A.N. // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. № 4. P. 041803.
22. Matsen M. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 2. P. 785.
23. Matsen M., Schick M. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. № 16. P. 2660.
24. Erushimovich I.Ya. // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 18. № 4. P. 383.
25. Erushimovich I.Ya., Abetz V., Stadler R. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7435.
26. Werner A., Fredrickson G.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 5. P. 849.
27. Ерухимович И.Я., Смирнова Ю.Г., Abetz V. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1830.

28. Nap R., Erukhimovich I., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 11. P. 4296.
29. Smirnova Y.G., Erukhimovich I.Ya., ten Brinke G. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 5. P. 054907.
30. Nap R., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 3. P. 952.
31. Ruokolainen J., Saariaho M., Ikkala O., ten Brinke G., Thomas E.L., Torkelli M., Serimaa R. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 4. P. 1152.
32. Matyjaszewski K., Xia J. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 9. P. 2921.
33. Velis G., Hadjichristidis N. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. № 7. P. 1136.
34. Xenidou M., Hadjichristidis N. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5690.
35. Zhu Y., Weildisch R., Gido S.P., Velis G., Hadjichristidis N. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 15. P. 5903.
36. Huang C., Lodge T.P. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 11. P. 3556.
37. Helfand E., Tagami Y. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. № 7. P. 3592.
38. Де Жен П. // Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

Microphase Separation in Melts of Double Comb Copolymers

V. V. Palyulin and I. I. Potemkin

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: igor@polly.phys.msu.ru*

Abstract—Within the random-phase approximation, the conditions providing instability of a spatially homogeneous state of melts of double comb copolymers relative to microphase separation have been studied. As compared with the case of unconnected blocks, connectivity between attachment points of linear diblock copolymers and a backbone (densely grafted comb copolymer) is expected to assist the transition from the spatially homogeneous state to the microphase separation; in other words, this factor decreases the incompatibility parameter at the transition point. Two characteristic types of spinodal behavior as a function of repeating units have been found: one type is observed when the fragment of backbone between neighboring attachment points is long; another type of behavior takes place when this distance is small. In one of the cases under study, the period of microstructure abruptly changes with variation of the interaction parameters of the system.