

Министерство образования и науки Российской Федерации
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра физики полимеров и кристаллов

«УТВЕРЖДАЮ»
Заведующий кафедрой

профессор А.Р. Хохлов

“23” декабря 2010 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА
на тему:

“Поверхностные мицеллы, полученные путем адсорбции
АВ и АС диблок-сополимеров”

Автор дипломной работы:

Рудов Андрей Андреевич
Ф.И.О. (полностью), подпись

Группа 617 Специальность 010704 Физика конденсированного состояния вещества

Направление 010700 Физика

Научный руководитель:

Потемкин Игорь Иванович, проф., д. ф.-м. н.
Ф.И.О., ученая степень и звание

Оглавление

Введение.....	3
Список сокращений.....	5
Глава 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	6
1.1 Синтез линейных блок-сополимеров.....	6
1.1.1 Основные синтетические методы.	6
1.1.2 Синтез блок-сополимеров методом анионной полимеризации (АП).	8
1.1.3 Синтез блок-сополимеров методом катионной полимеризации.....	10
1.1.4 Синтез блок-сополимеров методом контролируемой радикальной полимеризации. ..	11
1.2 Тонкие и сверхтонкие блок-сополимерные пленки	16
1.2.1 Методы получения тонких и сверхтонких пленок.....	16
1.2.2 Морфология тонких пленок диблок-сополимеров.....	20
1.2.3 Сверхтонкие диблок-сополимерные пленки.....	22
1.2.4 Сложная система. Смесь АВ и АС ДБС.....	25
Глава 2 АНАЛИЗ СИСТЕМЫ АВ И АС ДИБЛОК СОПОЛИМЕРОВ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗЛИЧНЫЕ МИЦЕЛЛЫ.....	26
2.1 Модель.....	26
2.1.1 Смешанные мицеллы.....	27
2.1.2 Янусовы мицеллы.....	30
2.1.3 Глазуньи	33
2.1.4 Чистые мицеллы	36
2.2 Результаты и обсуждение.....	36
2.3 Выводы.....	40
Заключение.....	40
Приложение.....	41
Список литературы.....	44

Сегодня мы наблюдаем стремительное развитие науки о полимерах. Благодаря разработке новых методов синтеза, а также методов модификации полимеров [1] стало возможным получение уникальных макромолекул заданного химического строения и архитектуры (дендримеры, сверхразветвленные полимеры, блок-сополимеры и др.). Огромный интерес к таким полимерам, в первую очередь, обусловлен тем, что на их основе можно создавать неповторимые, высокотехнологичные материалы [2].

Одними из наиболее интересных объектов физики полимеров являются блок-сополимеры (БС) – макромолекулы, полученные химическим сшиванием двух и более цепей (блоков) разного химического строения. Исходя из своей структуры, блок-сополимеры делятся на линейные [А-В, А-В-А и А-В-С, А-В-С-Д, (А-В)_n и др.] и не линейные [многолучевые звезды, привитые (гребнеобразные) сополимеры, плотные молекулярные щетки и др.].

Отличительной особенностью БС является их способность к самоорганизации (в расплаве, в растворе и на поверхности). Благодаря тому, что блоки в БС имеют различное химическое строение, между ними возникает взаимоотталкивание, при этом однородные блоки стремятся объединиться в отдельные домены. В системе происходит микрофазное расслоение на масштабах, порядка длины блоков¹, т.к. блоки связаны друг с другом. При этом тип возникающих нано структур и их симметрия определяется количеством блоков, химическим строением, а так же параметрами взаимодействия.

Изучение тонких (толщина которых порядка нескольких периодов объемной структуры) и сверхтонких (толщина которых меньше периода объемной структуры) БС пленок является относительно новой и сложной задачей. Такие пленки в основном получают путем адсорбции БС на подложку из раствора. В результате самоорганизации на поверхности образуются довольно устойчивые структуры. Морфология пленок сильно отличается от морфологии в объеме. Ключевую роль здесь играют поверхностные явления. В простейшем случае, сверхтонкой пленки, состоящей из диблок-сополимеров (БС, состоящие из двух блоков) были получены и впоследствии теоретически обоснованы новые структуры [3],[4]. На сегодняшний день существует множество применений таких тонких пленок для создания мембран, массивов нано проводов, фотонных кристаллов, устройств со сверхплотной записью информации, литографии и др. [5, 6, 7, 8]

Перспективным и наименее изученным направлением сегодня является изучение тонких пленок, состоящих из смеси БС. Экспериментальные данные свидетельствуют о

¹ Период микрофазного расслоения блок – сополимеров обычно варьируется в пределах 10 – 100 нм.

том, что в таких системах могут реализовываться разнообразные типы наноструктур [СТАТЬЯ]. Однако однозначного строгого математического объяснения возникновения тех или иных морфологий пока нет.

Целью данной работы является теоретическое исследование тонкой пленки, состоящей из смеси диблок-сополимеров сорта **AB** и **AC** (ϕ_{AB} , ϕ_{AC} доли **BC** в смеси). В задаче предполагается, что блок **A** (состоит из N_A звеньев) - одинаков для двух типов ДБС и полностью адсорбируется на поверхности. Блоки **B** и **C** (состоят из $N_B = N_C = N$ звеньев) не смачивают поверхность. А так же N не сильно отличается от N_A . Такие условия могут обеспечивать стабильность следующих видов мицелл: а) смешанные мицеллы, б) янусовы мицеллы, в) глазуньи, г) чистые мицеллы.

АП	анионная полимеризация
БС	блок-сополимер
ДАК	динитрил азоизомасляной кислоты
ДБС	диблок-сополимер
КП	катионная полимеризация
КРП	контролируемая радикальная полимеризация
ММ	молекулярная масса
ММР	молекулярно-массовое распределение
РП	радикальная полимеризация
СТП	сверхтонкие пленки
ТП	тонкие пленки
АТРР	полимеризация с переносом атома
ВРО	пероксид бензола
СМС	критическая концентрация мицеллообразования
СМТ	критическая температура мицеллообразования
RAFT	полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения – фрагментации
TBDMS	(трет-бутил)(диметил)силил
TEMPO	2,2',6,6'-(тетра-метил)(пиперидин)оксил-1
PS-b-PB	полистирол-б-полибутадиен
PS-b-PVP	полистирол-б-поливинил(пиридин)
PPO-b-PEO	полипропиленоксид-б-полиэтиленоксид

Глава 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Обзор литературы состоит из четырех частей. В первом разделе описаны основные методы синтеза блок-сополимеров. Во втором разделе кратко обсуждаются основные экспериментальные подходы к изучению микроструктур. Третья часть посвящена методам компьютерного моделирования. И, наконец, в четвертой части рассматриваются основные теоретические модели, и обсуждается область их применения.

1.1 Синтез линейных блок-сополимеров.

1.1.1 Основные синтетические методы.

Блок-сополимеры – это совокупность как линейных, так и нелинейных полимерных цепей (блоков), сшитых друг с другом ковалентными связями в единую макромолекулу. Они имеют строго определенную архитектуру, поэтому требуются особые методы синтеза, в которых получаются макромолекулы с заданным комплексом свойств. Такие методы должны обладать хорошей воспроизводимостью, обеспечивать возможность получения материалов с низкой полидисперсностью и контролируемой молекулярной массой (ММ). Этими методами являются “живая” ионная или “псевдоживая”, контролируемая радикальная полимеризация. Так же существует три основных пути синтеза цепей линейных БС [1]:

1. последовательное присоединение мономеров (основной для А-В),
2. соединение блоков посредством реакции между концевыми группами,
3. использование бифункционального инициатора и нескольких стадий присоединения мономеров (данный метод подходит только для синтеза симметричных блок-сополимеров);

Для получения определенных БС с очень узким, почти идеальным, молекулярно-массовым распределением тщательно подбирается метод и путь синтеза, при этом должны соблюдаться различные условия (например, отсутствие примесей, которые могут приводить к реакции обрыва и передачи цепи) [9].²

Термин “живая” полимеризация впервые предложил М.Szwarc [10] в середине XX века при изучении особенностей анионной полимеризации стирола. Он установил, что растущие карбанионы продолжают свое существование в течение времени,

² Сегодня возможен синтез БС с $M_w/M_n < 1.1$, где M_w – среднemasсовая ММ, M_n – среднечисловая ММ.

превышающего время полного превращения мономера, за счет того что в системе практически отсутствовали реакции обрыва и передачи цепи.

До недавнего времени говоря о режиме “живых” цепей подразумевалась ионная полимеризация, основными признаками которой являются:

1. линейный рост ММ полимера с конверсией;
2. узкое ММР и параметр полидисперсности, близкий к единице;
3. «консервация» живых цепей по исчерпанию мономера и продолжение их роста при добавлении новой порции мономера.

К сожалению, не смотря на то, что методы ионной полимеризации обеспечивают возможность получения полимеров с низкой полидисперсностью и контролируемой ММ, они не пригодны для гомо - и сополимеризации достаточно большого числа типов мономеров [1], в том числе некоторых виниловых мономеров. Это ограничение обусловлено несовместимостью концевой группы растущей полимерной цепи (анион или катион) с большим числом функциональных групп. Так же, ионные процессы очень “капризны” и требуют тщательной очистки реагентов от кислорода, углекислого газа, воды и других полярных примесей, что делает их малопригодными с практической точки зрения. Кроме того, почти для каждого мономера в “живой” ионной полимеризации существует свои специфические условия реакции, например, низкая температура для полимеризации акрилонитрила и эфиров акриловой кислоты. Все это ограничивает возможности “живой” ионной полимеризации и особенно сополимеризации как способов осуществления макромолекулярного дизайна.

Наиболее широко используемым типом полимеризации является радикальная полимеризация. Ее преимущество перед другими типами полимеризации заключается в простом технологическом решении, широком круге полимеризуемых мономеров, хорошей воспроизводимости и др. Однако традиционная радикальная полимеризация не может быть использована в качестве метода получения макромолекул с заданным комплексом свойств из-за ряда недостатков, связанных с растущей радикальной концевой группой. Она обладает высокой реакционной способностью и склонна вступать в различные реакции обрыва цепи. В частности, в отличие от ионной полимеризации, радикальные центры практически не защищены от реакций бимолекулярного обрыва, так как реакции рекомбинации и диспропорционирования радикалов протекают очень быстро и характеризуются энергией активации близкой к нулю:

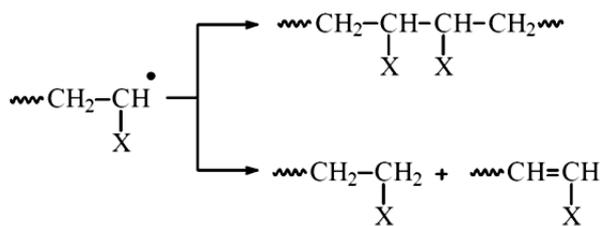


Схема 1

Поэтому в процессе синтеза макромолекул полимерные цепи растут в различных условиях: меняется концентрация мономера и инициатора, а так же вязкость реакционной среды. Вследствие чего, при достаточно высоких конверсиях, полимеры имеют различную длину и характеризуются широким ММР ($M_w/M_n \sim 3$, а иногда даже больше 5).

Не так давно удалось совместить преимущества “живой” и радикальной полимеризации благодаря появлению методов контролируемой (“псевдоживой”) радикальной полимеризации. В этих методах используют активные добавки – регуляторы роста. В зависимости от сорта добавок можно условно выделить следующие направления процессов, осуществляемых в режиме “живых” цепей [11, 12, 13]:

1. с участием нитроксильных радикалов, в первую очередь 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксила - **TEMPO** и его аналогов (**Nitroxide Mediated Radical Polymerization - NMRP**);
2. полимеризация в присутствии **инифертеров** (алкилтиокарбаматы, фенилазотрифенилметан и др.);
3. полимеризация с переносом атома, протекающая в присутствии металлоорганических соединений, главным образом, галогенидов переходных элементов (**Atom Transfer Radical Polymerization - ATRP**);
4. полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения - фрагментации (**Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer - RAFT**).

1.1.2 Синтез блок-сополимеров методом анионной полимеризации (АП).

Анионная полимеризация происходит с помощью активных металлоорганических сайтов: карбанионов и металлических контрионов. Основным видом инициаторов используемых в АП являются органо-металлические соединения из-за того, что они обеспечивают высокую скорость реакции с мономером на начальной стадии инициации полимеризации, по сравнению со скоростью роста полимера. Благодаря этому все активные сайты начинают полимеризоваться в одинаковое время, что приводит созданию полимеров с узким молекулярно массовым распределением.

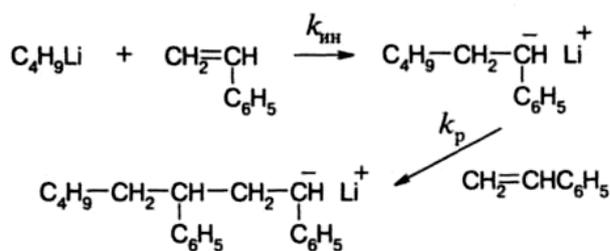


Схема 2

РРО-b-PEO и др.

Основным путем создания линейных **АВ** diblock-сополимеров⁴ является последовательное присоединение мономеров. Наиболее важными условиями для получения строго определенных ДБС являются:

1. **А** - карбанион должен быть способен к иницированию полимеризации мономеров сорта **В**.
2. Скорость иницирования полимеризации мономеров сорта **В** должна быть выше, чем скорость роста блоков **В**.
3. Отсутствие примесей при добавлении мономеров сорта **В**, т.к. их наличие приводит к частичному завершению “живых” **А** – карбанионов, что приводит к образованию гомополимеров в окончательном продукте и уменьшению концентрации активных центров. При этом будет происходить потеря молекулярной массы и контроля состава конца второго блока.

После того как все момеры будут присоединены добавляют молекулы уничтожающие активный центр “живых” цепей.

К примеру, синтез ДБС полистирола и полиизопрена начинается со стирола и лишь, потом добавляют изопрен, а не наоборот. Связано это с тем, что именно PSLi активный центр может иницировать полимеризацию изопрена в углеводородном растворителе.

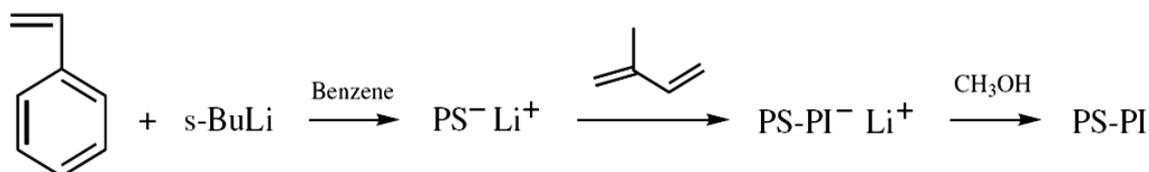


Схема 3

Из-за возникновения побочных реакций между инициатором и концом живой цепи очень сложно полимеризовать момеры, имеющие следующие функциональные группы:

³ Неофициально впервые живую анионную полимеризацию наблюдали Абкин и Медведев в 1930-х

⁴ Простейшие блок сополимеры, состоящие из двух блоков различной химической структуры, имеющие одну общую точку сопряжения.

гидроксильную, сульфгидридную (меркапто), amino, карбонильную и др. Однако эту сложность возможно обойти, используя подходящие защитные группы, например, TBDMS.

Основными ограничениями в синтезе ДБС путем “живой” АП являются неприменимость метода ко многим числу мономеров и строгий учет относительной реакционной способности мономеров при последовательном добавлении.

1.13 Синтез блок-сополимеров методом катионной полимеризации.

В середине 80^х годов удалось реализовать “псевдоживую” катионную полимеризацию виниловых эфиров. С тех пор, контролируемым образом, была продемонстрирована полимеризация почти всех мономеров винилового и алкенового ряда.

В катионной полимеризации рост цепи осуществляется по средствам карбокатиона, который образован катионным инициатором и виниловым мономером. Карбокатион, обычно, нестабилен и обладает высокой реакционной способностью, поэтому он может принимать участие в различных побочных реакциях: обрыва, передачи цепи, а так же карбокатионной реконструкции. Основной побочной реакцией является передача цепи на мономер. Среди методов борьбы с этой трудностью выделяют стабилизацию карбокатиона либо 1. подходящим контрионом, либо 2 тщательно подобранным основанием Льюиса.

В 1 случае подходящим примером является комбинация HI/I₂, ZnI₂/I₂. Ион I является весьма нуклеофильным и, вследствие этого, склонен образовывать с карбокатионами ковалентную связь. В этом состоянии активная группа на конце цепи проявляет минимальную активность в реакциях передачи и обрыва цепи. Присоединяющийся мономер способствует растягиванию и поляризации ковалентной связи активной группы, что приводит к внедрению его по этой связи:

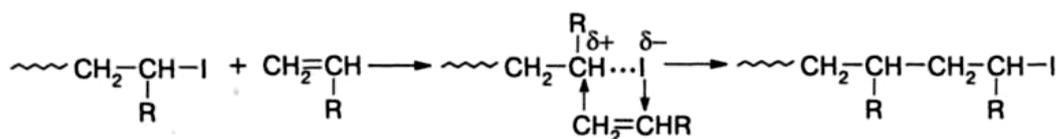


Схема 4

Во 2 случае растяжению ковалентной связи конечной активной группы

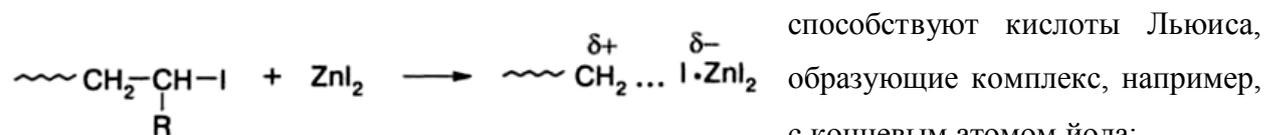


Схема 5

Поэтому кислоты Льюиса часто

являются компонентами иницирующей системы “псевдоживой” катионной

полимеризации особенно в том случае, когда электроноакцепторные свойства заместителя R при двойной связи мономера недостаточны.

Основным путем создания линейных **AB** диблок-сополимеров является последовательное присоединение мономеров. Например, подобрав соответствующие условия (в качестве кислоты Льюиса TiCl_4 , при температуре -80°C) можно сополимеризовать мономеры стирола и изобутилена. В данных условиях они оба имеют

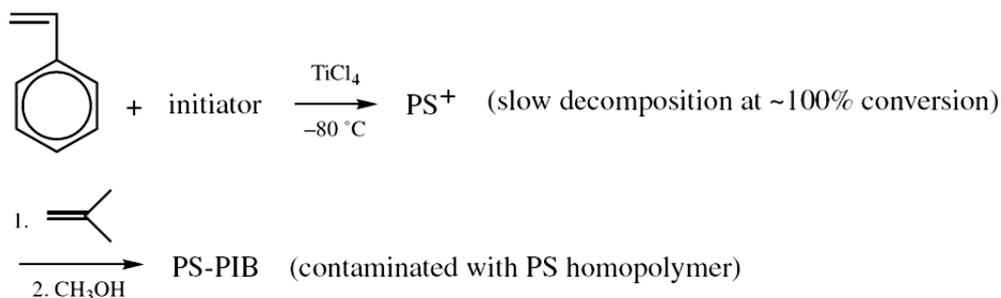


Схема 7

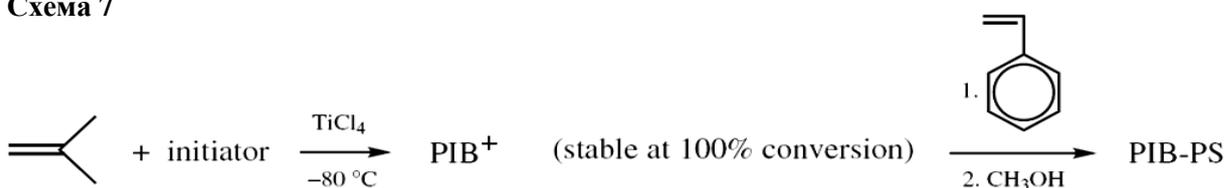


Схема 6

примерно одинаковую реакционную способность, поэтому практически, неважно какой из блоков полимеризовать первым.

Наиболее распространенными катионно-полимеризуемыми мономерами являются изобутилен, эфиры винила, стирол и его производные с электронно-донорными группами.

1.14 Синтез блок-сополимеров методом контролируемой радикальной полимеризации.

В случае радикальной полимеризации (РП) активным центром является карбонрадикал, атом углерода, имеющий один неспаренный электрон, благодаря чему он имеет высокую реакционную способность, из-за тенденции неспаренного электрона к образованию пары со вторым электроном. Именно поэтому РП подвержены мономеры, содержащие двойные $\text{C}=\text{C}$ связи, т.к.

электроны π -связи связаны гораздо более слабо по сравнению с σ -связью.

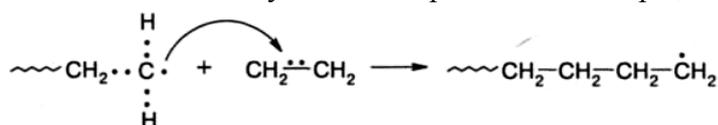


Схема 8

В настоящее время существует несколько вариантов проведения контролируемой (“живой”) радикальной полимеризации, однако все они имеют общий механизм. Суть его заключается в замене необратимого бимолекулярного обрыва цепи (Схема 1) обратимой

стабильный нитроксильный радикал (как правило, **ТЕМРО** или его аналог); **М** - мономер, чаще всего стирол.

Основным недостатком псевдоживой полимеризации с участием инифертеров, является то, что радикалы **X·** тоже могут инициировать полимеризацию, смещая равновесие в сторону активных цепей, как результат увеличивается концентрация макрорадикалов и происходит бимолекулярный обрыв цепи, приводящий к увеличению коэффициента полидисперсности. Поэтому в основном в качестве **X·** используют нитроксильные радикалы, которые практически не инициируют полимеризацию.

В конце XX века были предложены варианты контролируемой полимеризации, лишенные недостатков, присущих полимеризации в присутствии инифертеров. Наибольшее распространение получили два метода: SFRP и ATRP.

1.1.4.2. SFRP или полимеризация с “обратимым ингибированием”⁶ комплексами переходных металлов и стабильными радикалами.

Широко используемыми в этой области являются стабильные нитроксильные радикалы, первым из которых был ТЕМРО (Т). Важной отличительной особенностью нитроксильных радикалов является то, что при температурах 110-150°C взаимодействие ряда растущих полимерных радикалов с нитроксилами становится обратимым. Они могут быть использованы в трех вариантах:

1. непосредственно при термической полимеризации стирола;
2. в сочетании с инициаторами радикальной полимеризации;
3. в виде алкоксиаминов (иниферторы).

Наиболее изученным, является 3 вариант, основанный на захвате растущих радикалов нитроксилами с образованием термически лабильных алкоксиаминов (Схема 10).

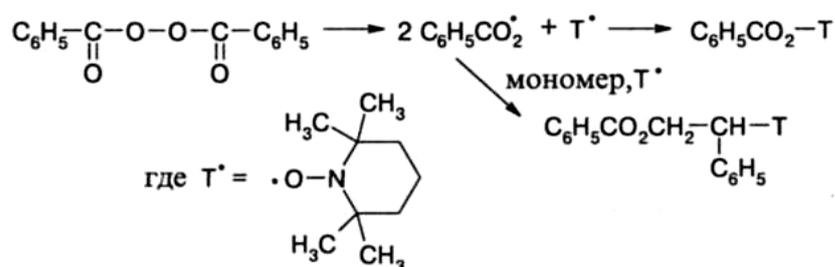


Схема 10

Связь $\text{C} \cdots \text{ON} <$ в “спящем” (неактивном) алкоксиамине термически нестабильна и при определенной температуре может подвергаться распаду, высвобождая стабильный

⁶ “Stable Free Radical Polymerization (SFRP)”.

нитроксильный и растущий радикалы. Таким образом, рост цепи происходит в результате повторяющихся циклов обрыва – реинициирования («сна» и «жизни» полимерной цепи).

Методом SFRP ДБС можно получить тремя способами:

1. *Последовательным присоединением мономеров.* В отличие от ионной полимеризации чистота мономеров и учет их относительной реакционной способности при последовательном добавлении, не так важны из-за того, что промежуточные продукты реакции фактически полностью могут быть изолированы и в дальнейшем очищены (очистка заключается в устранении следов первого мономера (сорта А)). Полимеризация второго мономера (сорта В) инициируется уже сформированным макромолекулярным инициатором. Этот способ может быть использован для создания диблок сополимеров стирола и его производных. (Схема 14).

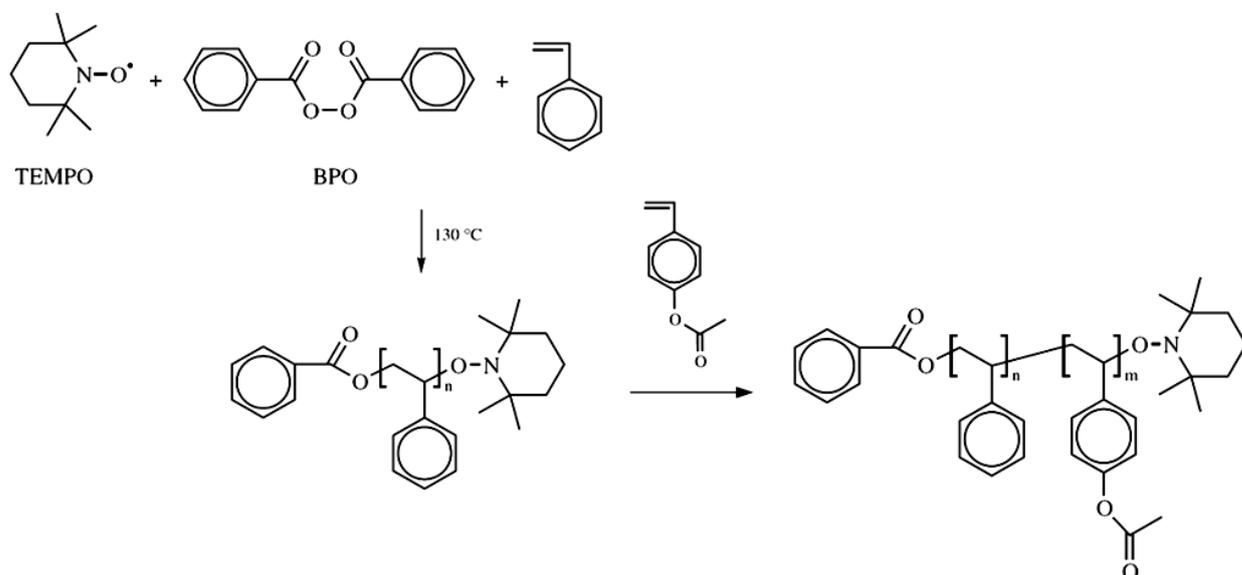


Схема 11 синтез поли[(4-ацетооксистирол)-b-(стирол)] сополимера, в качестве инициатора выступает пероксид бензола (BPO), а в качестве стабилизатора TEMPO. Затем TEMPO в метаноле можно осадить и убрать

2. Используя *комбинированный подход*, заключающийся в получении различными химическими методами полимеров, содержащих концевую лабильную нитроксильную группу. Такие соединения затем применяют как макроинициаторы живой полимеризации других мономеров. Так, алкоксиамины могут быть использованы как агенты ограничения цепи для прекращения полимеризации первого мономера в условиях “живой” ионной полимеризации. Макромолекулы, содержащие на конце алкоксиаминовый фрагмент, могут быть далее применимы как макроинициаторы для получения блок-сополимеров.
3. Используя *бифункциональные инициаторы*, молекулы, содержащие и алкоксиаминовый фрагмент, и группу, инициирующую радикальную или ионную полимеризацию. Применение таких инициаторов позволяет получать блок-сополимеры

стирола с любыми виниловыми мономерами, полимеризующимися по радикальному и ионному механизму.

1.1.4.3. Полимеризация с переносом атома галогена⁷

Как многокомпонентная система, ATRP включает в себя мономер, инициатор – **R-X**, и катализатор - галогенид переходных металлов общей формулы **Meⁿ-Y_m-L_x**. Он состоит из переходного металла (валентность n), **Y** – анионов хлора или брома и **L** - органических лигандов (чаще всего основания Льюиса). Катализатор выступает в качестве регулятора роста полимерной цепи. Взаимодействие его с арил - (алкил) галогенидами **RX** протекает при температуре выше 100° С, при этом образуются арильные (алкильные) радикалы **R•**, способные инициировать полимеризацию. Одновременно в системе имеет место обратимое окисление переходного металла:

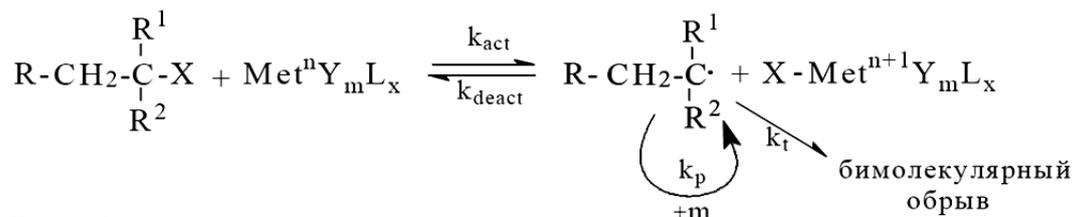


Схема 12

Полимеризация по механизму ATRP осуществлена для широкого круга виниловых мономеров. Это стирол и его производные, акриловые и (мет) акриловые мономеры, (мет) акриламиды и многие другие.

Главная роль инициатора в процессах такого типа – задать первоначальное количество растущих полимерных цепей. Чтобы получить полимеры с узким **ММР**, галоген **X** должен быстро, избирательно и обратимо перемещаться между растущей цепью и комплексом переходного металла.

Для создания строго определенных ДБС необходимо выполнение двух условий:

1. каждая цепь первого блока А должна инициировать полимеризацию второго – В.
2. скорость инициирования полимеризации мономеров сорта В должна быть выше, чем скорость роста блоков В. Из экспериментов видно, что скорость инициации сильно зависит от типа связи алкилгалогенидов **R-X**: первичная < вторичная < третичная [16].

Существенными недостатками **ATRP** –являются гетерогенность системы и тот факт, что использование катализаторов обычно приводит к образованию окрашенных полимеров, что несколько снижает практическую значимость указанных работ.

⁷ В иностранной литературе “Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)”.

1.1.4.4. Полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения – фрагментации. RAFT⁸.

Сравнительно новая область контролируемого синтеза полимеров. Механизм роста цепей при такой полимеризации до конца не изучен. Предполагается, что основной реакцией, обуславливающей “живую” полимеризацию, в данном случае является многократная передача цепи, например, с участием арилдисульфидов. Полимеры, полученные этим способом, имеют необыкновенно узкое молекулярно-массовое распределение (ММР) (коэффициент полидисперсности составляет 1.04-1.24). Тем не менее, существенный недостаток этого метода – низкая степень полимеризации (менее 500).

Самоорганизация БС предлагает богатое разнообразие периодических структур на наномасштабах. Они могут быть использованы для модификации поверхности и создания периодических наноструктур.

1.2 Тонкие и сверхтонкие блок-сополимерные пленки

1.2.1 Методы получения тонких и сверхтонких пленок.

Тонкими БС пленками (ТП) - называются пленки, толщина которых имеет порядок нескольких периодов объемной структуры. Основными и широко используемыми техниками получения тонких БС пленок являются: спин-коатинг, метод Ленгмюра-Блоджет (ЛБ), а так же обмакивание подложки в растворе. Последние два метода позволяют получать сверхтонкие БС пленки (СТП) - двумерный объект, представляющий собой практически мономолекулярный слой БС на поверхности.

а) Спин-коатинг.

Техника спин-коатинга заключается в размазывании полимерного раствора на вращающейся подложке за счет центробежной силы. При этом происходит формирование тонкой пленки, а так же испарение растворителя. Толщину пленки можно контролировать, изменяя скорость вращения подложки, концентрацию раствора БС.

⁸ “ Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT)”

б) Метод Ленгмюра-Блоджет.

Метод ЛБ заключается в формировании сплошного упорядоченного молекулярного слоя (пленки) амфифильных макромолекул на поверхности жидкости. При последовательном изотермическом сжатии пленки происходит изменение ее структуры. Она проходит через ряд двумерных состояний. Эти процессы описываются изотермой сжатия $\pi - A$, отражающей соотношение между величиной поверхностного давления барьера π и удельной молекулярной площадью. После формирования необходимой структуры, пленка, путем адсорбции, может быть перенесена на погруженную в жидкость подложку. Процесс переноса можно повторять многократно, получая, таким образом, различные мультимолекулярные слои.

В серии работ [17,18] было продемонстрировано создание двумерных поверхностных мицелл на границе раздела вода/воздух с использованием PS-b-P4VP ДБС. Растворенные ДБС $(PS)_{260}$ -b-(4-decyl-4-PVP^{+I⁻})₂₄₀ в смеси хлороформа/изопропанола поместили на поверхность воды. Исследования ЛВ пленок производились на основании изотермы сжатия, совместно с ПЭМ и АСМ. Было показано, что $(PS)_{260}$ -b-(4-decyl-4-PVP^{+I⁻})₂₄₀ спонтанно самоорганизуются на границе раздела вода/воздух, образуя высоко регулярные структуры. Они представляют собой мицеллы, состоящие из ядра, образованного PS блоками и короны из вытянутых блоков dec-4-PVP^{+I⁻}. При малом π среднее расстояние между ядрами порядка длины двух вытянутых цепей PVP. По мере роста π ионизированные цепи P4VP сначала плотно лежат на поверхности воды вокруг PS (состояние «морской звезды»), а при высоком давлении окунаются в воду (состояние «медузы»). Такие поверхностные мицеллы стабильны и могут быть перенесены на гидрофильную или относительно гидрофобную поверхность.

в) Метод обмакивания.

Также пленки можно получать путем простого обмакивания подложки в раствор, состоящий из БС и селективного или нейтрального растворителя. В результате адсорбции БС на поверхность происходит образование ТП или СТП. Адсорбция диблок сополимеров из раствора на поверхность происходит тогда, когда один из блоков имеет высокое сродство с поверхностью (блок «якорь»), в то время как другой блок (блок «буй») остается в растворе [19]. Таким образом, адсорбированный полимерный слой состоит из более или менее непрерывно сколапсированных якорь-блоков и растворенных буй-блоков, конформация которых зависит от степени покрытия поверхности, качества растворителя и взаимодействия между блоками.

В случае, когда блок сополимерные цепи растворены при определенной температуре и в селективном для одного из блоков растворителе происходит процесс ассоциации цепей в мицеллы. Концентрация блок сополимеров, при которой образуется первая мицелла, называется критической концентрацией мицеллообразования⁹. По мере дальнейшего увеличения концентрации образуется все больше мицелл, однако, концентрация неассоциировавших цепей в растворе остается постоянной, равной СМС (в идеале, в условии термодинамического равновесия). Так же образование мицелл может происходить при определенной концентрации, изменяя при этом температуру. Температура, при которой образуется первая мицелла, называется критической температурой мицеллообразования¹⁰. Как СМС, так и СМТ являются фундаментальными параметрами характеризующими поведение блок сополимеров в растворе.

Кинетика блок сополимерной адсорбции в случае отсутствия мицелл (ниже СМС) в растворе происходит в две стадии. На начальном этапе, при малых временах, транспорт цепей к поверхности протекает за счет диффузии. Когда цепь вплотную приближается к поверхности, происходит мгновенная адсорбция якорь - блока на свободную поверхность. Количество адсорбированных цепей как функция времени - $A(t)$:

$$A(t) = \int_{0,t} j_s dt = (2/\pi^{1/2})c_0(Dt)^{1/2} \quad \begin{array}{l} j_s - \text{поток вещества к поверхности;} \\ D - \text{коэффициент диффузии;} \\ c_0 - \text{концентрация БС в растворе.} \end{array} \quad (1)$$

На небольших временах $A(t) \sim t^{1/2}$. Цепи пока находятся достаточно далеко друг от друга и конформация буй-блоки не меняется.

По мере заполнения поверхности адсорбированными цепями настанет такой момент, когда среднее расстояние, σ , между якорь-блоками станет меньше размера буй-блоков, цепи начнут частично перекрываться.

$$\pi(\sigma/2)^2 = M/AN_A \quad \begin{array}{l} M - \text{молекулярная масса БС;} \\ N_A - \text{число Авогадро.} \end{array} \quad (2)$$

На данной стадии адсорбция затруднена тем, что новым цепям потребуется проникнуть через барьер уже адсорбированных цепей. Вследствие чего скорость адсорбции падает. В этом режиме наблюдается отклонение от линейного поведения $A(t)$ от $t^{1/2}$.

Адсорбция новых цепей протекает до тех пор, пока энергии растяжения буй-блоков компенсируется за счет адсорбции якорь-блоков. После чего произойдет насыщение адсорбированных цепей на поверхности $A(\infty)$. $A(t)$ в этом режиме спадает по экспоненциальному закону:

$$A(t) = A(\infty)(1 - e^{-kt}) + A_{exp} \quad \begin{array}{l} k - \text{скорость адсорбции,} \\ A_{exp} - \text{отклонение от экспоненциального закона.} \end{array} \quad (3)$$

⁹ "Critical Micelle Concentration (СМС)"

¹⁰ "Critical Micelle Temperature (СМТ)"

На обеих стадиях процесс адсорбции зависит от ММ, состава БС, существующего адсорбированного слоя и взаимодействия между полимерными молекулами, молекулами растворителя и поверхностью.

В том случае, когда концентрация блок сополимеров в растворе выше СМС кинетика адсорбции становится не столь очевидной, т.к. в растворе образуются мицеллы. Существует две альтернативы: либо на поверхность адсорбируются целые мицеллы, либо, как и в предыдущем случае, отдельные цепи, образуя на поверхности молекулярную щетку.

В работе [20] исследовалась адсорбция PS-b-P2VP мицелл на слюду из раствора толуола. Мицеллы состоят из ядра субцепей P2VP, окруженного растянутыми блоками PS короны. С помощью АСМ было показано, что в результате адсорбции на поверхности образуется 4 нм тонкая пленка, состоящая из гексагонально упорядоченных мицелл. Формирование мицелл происходит в две стадии. На первом этапе на поверхности слюды в растворе адсорбируется якорь-блок P2VP, в то время как цепи PS плавают в растворе, образуется однородная БС щетка. После удаления подложки из раствора щетка коллапсирует, образуются мицеллы. Размер мицелл на поверхности совпадал с размером мицелл в растворе. Однако такая система является метастабильной. В результате отжига пленка может быть переведена из одного метастабильного состояния в другое.

Spatz и его группа продемонстрировали иной способ приготовления СТП, состоящих из мицелл, заключающемся в адсорбции отдельных полимерных цепей PS-b-P2VP из ультразвукованного раствора хлороформа (неселективный растворитель, подавляющий мицеллообразование) на кремниевую поверхность [21]. После этого для получения термодинамически равновесной структуры пленку отжигали. В результате самоорганизации ДБС на подложке образовали высокоупорядоченные структуры. Методом АСМ было показано, что корона мицелл состоит из P2VP, которые

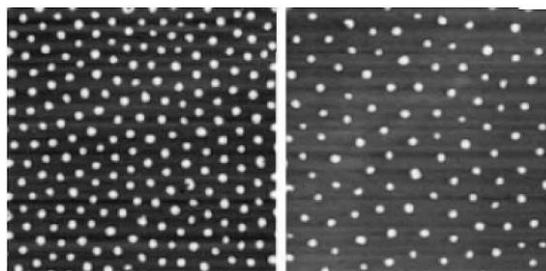


Рисунок 1 АСМ PS-b-P2VP на поверхности кремния $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$. Слева $(PS)_{550}\text{-}b\text{-}(P2VP)_{650}$. Справа $(PS)_{550}\text{-}b\text{-}(P2VP)_{1400}$

полностью адсорбируются на слюде, образуя молекулярный монослой толщиной порядка 1 нм, в отличие от PS блока, который объединяется в отдельные кластеры на поверхности адсорбированного P2VP слоя – ядро мицелл. На рисунке 1 показано как влияет степень полимеризации на размер и периодичность мицелл.

1.2.2 Морфология тонких пленок диблок-сополимеров.

Блок сополимеры в результате самоорганизации в расплаве, концентрированном растворе или на поверхности могут образовывать нано структуры, размер и расположение доменов в которых зависит от молекулярной массы, степени полимеризации блоков и силы взаимодействия между ними, описываемой в рамках модели Флори-Хаггинса параметром χ . Это явление называется микрофазным расслоением. Принципы микрофазного расслоения в

расплавах симметричных ДБС хорошо изучены. В зависимости от

соотношений между составом сополимера ϕ и степенью несовместимости блоков χN в такой системе существует 4 равновесных типа морфологий: сферическая, цилиндрическая, ламеллярная и гироидная. Структура микродоменов (при фиксированном составе сополимера) определяется равновесием между силами поверхностного натяжения и конформационной энтропией блоков.

Кроме равновесных морфологий довольно часто встречаются различные метастабильные структуры [22]. Это, например, модулированная и перфторированная ламеллярные структуры, так же встречаются “неклассические” фазы, подобные наблюдаемым в системах низкомолекулярных ПАВ (Рисунок 3, в, г).

В зависимости от силы взаимодействия блоков выделяют режимы: слабой и сильной сегрегации. Ниже критической точки $\chi N < 10$ энтропийные эффекты преобладают над объемными взаимодействиями, БС образуют изотропный расплав. Вблизи критической точки, режим слабой сегрегации¹¹, при $\chi N \geq 10$ стремление молекул к микрофазному расслоению невелико, однако в системе уже наблюдается упорядоченность. Здесь взаимодействия блоков достаточно слабы, так что отдельные макромолекулы составляющие домены можно считать невозмущенными, имеющими

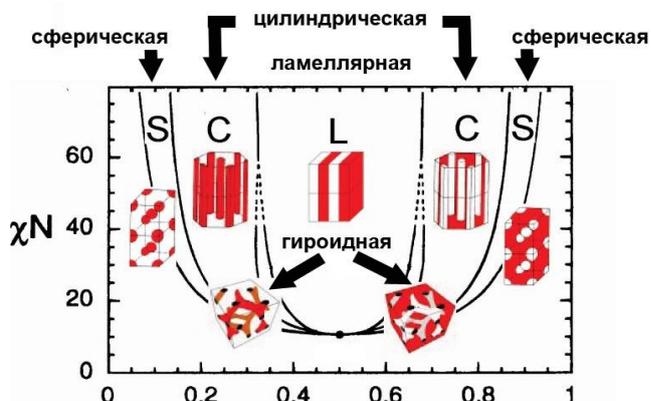


Рисунок 2 Фазовая диаграмма расплавов ДБС в координатах состав сополимера ϕ - степень несовместимости χN

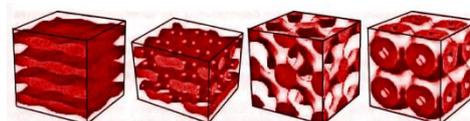


Рисунок 3 Неравновесные и “неклассические” наноструктуры ДБС а) модулированная ламеллярная, б) перфорированная ламеллярная, биконтинуальные структуры; в) F-типа и г) P-типа.

¹¹ Теория слабой сегрегации разработана Лейблером [23] и, независимо от него, Ерухимовичем [24]

конформацию гауссова статистического. В этом случае период микроструктуры пропорционален $N^{1/2}$, а профиль упорядоченной фазы имеет приблизительно синусоидальный характер. Режиму сильной сегрегации¹² соответствуют значения $\chi N \gg 10$. В этом случае домены микроструктур состоят практически либо из блоков **A**, либо только из блоков **B**, при этом межфазные границы доменов очень узкие. Аналитическое описание этого режима было дано Семеновым, период микроструктуры пропорционален $N^{2/3}$.

Такие морфологии характерны и для тонких пленок, однако в этом случае мы имеем две дополнительные границы раздела сополимер/газ и сополимер/поверхность, которые влияют на структуру и периодичность микродоменов.

Fredrickson впервые получил теоретическое описание БС системы вблизи поверхности [26]. Он рассматривал симметричные БС вблизи температуры $T_{\text{критич}}$, при которой происходит микрофазное расслоение. Было обнаружено, что даже при $T > T_{\text{критич}}$, когда в объеме должен был быть изотропный расплав БС, присутствие поверхности, имеющей положительный потенциал, вызывало экспоненциальное затухание колебаний профиля концентрации в направлении перпендикулярном поверхности. Эти осцилляции возникают в связи с тем, что одни блоки БС предпочтительнее других смачивают поверхность. В случае $T < T_{\text{критич}}$, когда в объеме происходит упорядочивание БС, вблизи поверхности возникали аналогичны колебания, период которых и характерный размер области влияния поверхности совпадали с предыдущим случаем.

С уменьшение толщины пленки поверхностные явления оказывают все большее влияние на морфологию пленки, препятствуя образованию упорядоченных структур с желаемой ориентацией наноскопических доменов. В пленке возникают различные дефекты. Однако существует ряд методов направленных на устранение таких нарушений:

Во-первых, чтобы восстановить упорядоченность пленки (дабы обеспечить высокую плотность доменов и равное расстояние между ними) широко используют отжиг (анилинг) при $T > T_{\text{стеклования}}$. Такая процедура приводит к образованию термодинамически стабильных или метастабильных структур с улучшенной латеральной упорядоченностью. При этом в зависимости от времени аннилинга в ТП может происходить последовательное изменение морфологии (Рисунок 4).

¹² Теория сильной сегрегации разработана Гельфандом [25]

Так же существует альтернативный метод стимулирующий самоорганизацию на нано масштабах. Он заключается в том, что ТП БС помещают в пары растворителя, при этом происходит ее набухание [27].

Качество растворителя и коэффициент набухания

БС влияют на морфологию пленки, в частности на ориентацию

наноскопических доменов. Kramer исследовали подход топографического ограничения (кремниевая подложка с литографическим рисунком) который вызывает единообразные упорядоченные структуры в ТП [28].

Во-вторых, чтобы добиться желаемой ориентации доменов (например, ориентировать цилиндрические домены перпендикулярно поверхности подложки) был предложен способ аннилинга ТП во внешнем электрическом поле высокой напряженности

[29]. Изменяя направление электрического поля, были получены цилиндрические (ламелярные) домены MMA в тонкой пленке PS-b-PMMA, направленные либо перпендикулярно, либо параллельно поверхности.

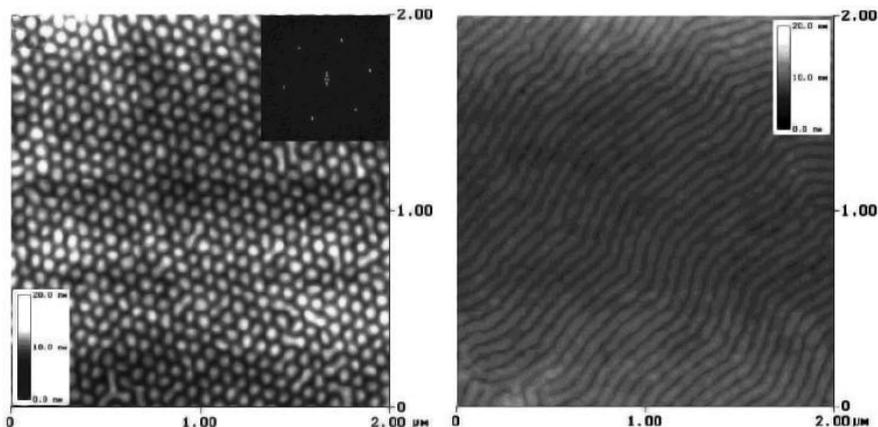


Рисунок 4 Тонкая пленка симметричного PS-b-PMMA ДБС, приготовленная на поверхности слюды покрытой углеродным слоем а) после 6,5 часов аннилинга в парах толуола, б) спустя 12 часов после аннилинга в парах толуола. Изображение получено методом АСМ.

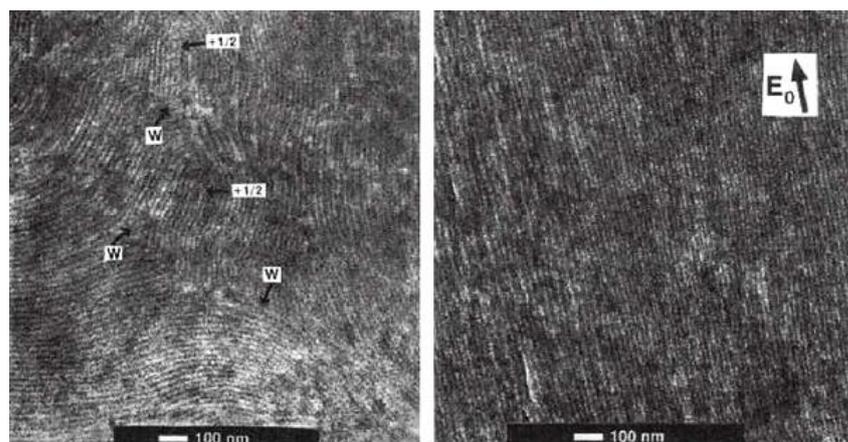


Рисунок 5 Ламеллии, образованные симметричными ДБС PS-b-PMMA на поверхности слюды, до и после приложения электрического поля E_0 . Изображение получено методом ПЕМ.

1.2.3 Сверхтонкие диблок-сополимерные пленки.

Уменьшая ТП до тех пор, пока ее толщина не станет меньше периода объемной структуры, мы получим сверхтонкую пленку (СТП). Роль твердой поверхности в данном случае очень сильна, т.к. морфология СТП практически полностью определяется силой взаимодействия между блоками ДБС и подложки. В системе происходит поверхностно-

индуцированная самоорганизация БС, в результате которой образуются микродомены. Структура микродоменов зависит от химической природы поверхности, а именно от наличия функциональных групп, плотности распределения заряда, поверхностной энергии, морфологии (шершавость, степень упорядоченности), а так же степени загрязнения.

Теоретическое описание структур СТП в случаях, когда один блок ДБС сильно адсорбировался на подложку, а другой либо неадсорбировался вовсе (Рисунок 6 а), б)), либо частично адсорбировался (Рисунок 6 в), г), д)) было получено в работах [3,4]. Были изучены причины, вызывающие образование тех или иных структур.

В первом случае было показано, что морфология пленки будет зависеть от значения двух параметров: $\delta = \frac{\gamma_3 - \gamma_2}{\gamma_1}$ и $t = \frac{\gamma_1 a^2 N_A^4}{kT N_B^2}$, где

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ коэффициенты поверхностного натяжения границ раздела воздух/полимер В, воздух/полимер А, полимер А /полимер В соответственно, a – размер звена БС, N_A, N_B – число звеньев в блоках А и В. Были построены фазовые диаграммы пленки:

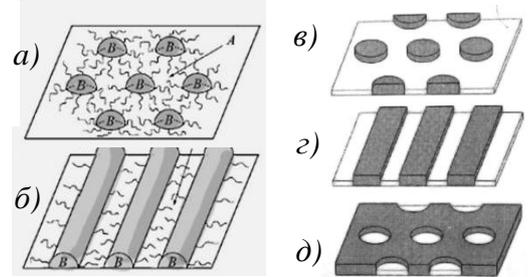


Рисунок 6 Схематический рисунок структур СТП. а) сферические мицеллы, б) цилиндрические мицеллы, в) диски, г) полосы, д) дыры. Серым цветом помечены блоки В, белым - А

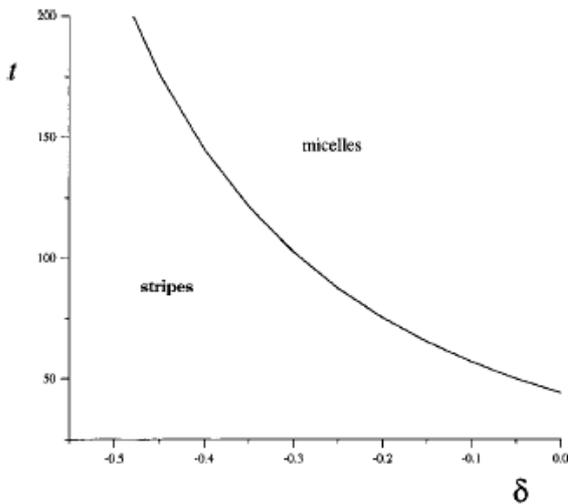


Рисунок 7 Фазовая диаграмма пленки в координатах t, δ . Жирная линия разделяет области стабильности пленок состоящих из мицелл и полос.

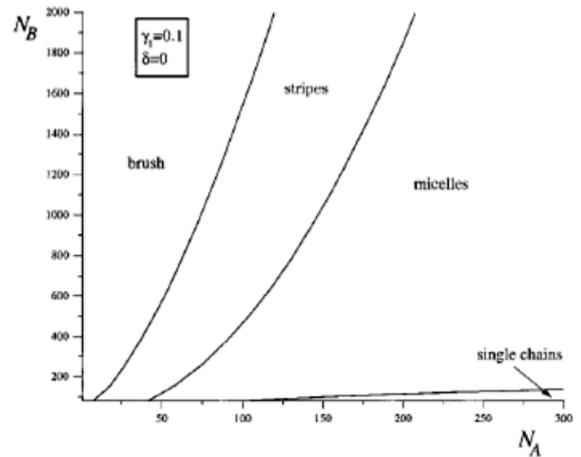


Рисунок 8 Фазовая диаграмма пленки в координатах N_A и N_B , при $\delta = 0$ ($\gamma_2 = \gamma_3$) и $\gamma_1 = 0.1 \cdot \left(\frac{k_B T}{a^2}\right)$

Основные выводы, сделанные авторами, состоят в следующем. Во-первых, оказалось, что блоки В в агрегатах оказываются практически недеформированными, $H, R \sim N_B^{1/2}$, в отличие от мицелл в объеме, для которых $R \sim N_B^{2/3}$. Это объясняется тем,

что в рассматриваемом случае блоки В обладают большим числом степеней свободы и могут организоваться таким образом, что энергия растяжения В блоков примет минимальное значение. Блоки типа А, напротив, оказываются вытянутыми сильнее $D \sim N_A^{1/2} N_B^{1/4}$ ($N_A \gg N_B$, что соответствует случаю сферических мицелл), по сравнению с объемным случаем $D \sim N_A^{1/3} N_B^{1/3}$ ($N_A \gg N_B$). Здесь D - характерный размер области, которую занимают блоки А одной мицеллы на плоскости. За счет этого увеличивается площадь контакта воздух/полимер А. Чтобы его уменьшить, уменьшается число цепей Q составляющих мицеллу. Поэтому размер мицелл на поверхности оказывается меньше размера мицелл в объеме. В рассматриваемом случае оказалось, что $Q \sim N_B^{1/2}$.

Во-вторых, была найдена граница мицеллообразования, границы существования сферических и цилиндрических мицелл (Рисунок 7, 8). Если блоки В очень короткие, то выигрыш от уменьшения площади контакта с воздухом при агрегации цепей мал, по сравнению с упругой энергией А блоков, и цепи не агрегируют. При росте длины блока В становится выгодным образовывать сферические мицеллы. При дальнейшем увеличении N_B радиус мицеллы также растет. Когда он становится сопоставимым с расстоянием между мицеллами, выгодной становится структура с цилиндрическими мицеллами. При очень длинных В блоках поверхностные мицеллы сливаются, образуя при этом щетку.

Во втором случае (Рисунок 6 в), г), д)) фазовая диаграмма выглядит так, как показано

на Рисунке 9. Здесь $f = \frac{N_B}{N_A + N_B}$ - доля звеньев сорта В, а $S_B = \frac{a^2}{kT}(\gamma_0 - \gamma_{Ba} - \gamma_{Bs})$ - коэффициент растекания полимера А по подложке (γ_0 - коэффициент поверхностного натяжения контакта воздух/подложка, γ_{Ba} - полимерВ/воздух, γ_{Bs} - полимерВ/подложка).

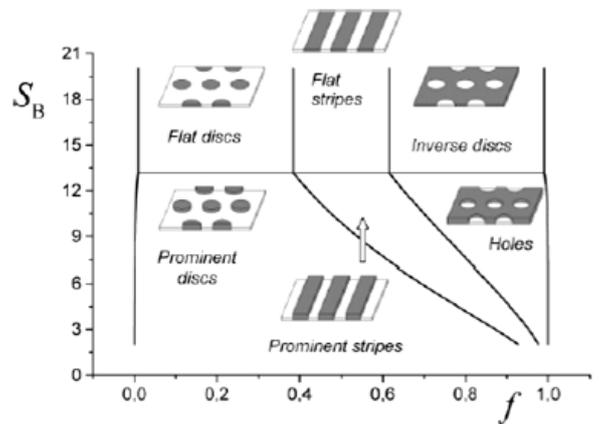


Рисунок 9 Фазовая диаграмма пленки в переменных $S_B = a^2/k_B T(\gamma_0 - \gamma_{Ba} - \gamma_{Bs})$ и $f = N_B/(N_A + N_B)$

При $S_B \geq 4\pi^2/3$ взаимодействие между блоками В и подложкой достаточно сильное, и звенья типа В не покидают поверхности. Происходит растекание блоков В по подложке, образуя при этом сверхтонкий слой. В этом случае, фазовая диаграмма имеет симметричный характер. В области $f = \frac{1}{2}$ устойчивой оказывается структура полос, для БС с сильно отличающейся длиной блоков реализуется структура дисков.

При $S_B \leq 4\pi^2/3$ звенья типа В могут уходить с поверхности в пространство над плоскостью, образуя петли. В этом случае диаграмма сильно ассиметрична. Этому можно дать следующее объяснение: чем меньше значение S_B , тем большее число звеньев типа В в среднем находятся не на подложке, в результате блоки В эффективно укорачиваются, следовательно, область устойчивости дисков увеличивается, а полос и дырок, напротив, уменьшается.

Также авторами было показано, что размер ядра мицеллы $R \sim N_B^{2/3}$, что совпадает с объемным случаем. А степень агрегации Q оказывается убывающей функцией S_B для всех типов структур.

1.2.4 Сложная система. Смесь АВ и АС ДБС.

В последнее время появились работы направленные на изучение структур мицелл в разбавленном растворе, состоящих из двух сортов ДБС [30], [31]. Так в работе [30] авторы предсказали термодинамическую стабильность смешанных мицелл различных морфологий: сферических, цилиндрических и ламеллярных. Они рассматривали ДБС с нерастворимыми блоками А, образующими ядро мицелл и растворимыми блоками В и С, образующих корону. Фазовая диаграмма представлена на Рисунке 10 (τ – параметр характеризующий несовместимость блоков В и С, $f = \frac{N_B}{N_A+N_B}$). Было получено, что с увеличением поверхностного натяжения $\bar{\gamma}$ между ядром и короной, приводит к сужению областей стабильности смешанных мицелл и смещению границ цилиндрической фазы в сторону больших фракций растворимых блоков. А увеличение общей длины ДБС N способствует сужению области стабильности мицелл в целом.

Что же касается теоретического изучения структуры типа мицелл, в сверхтонких пленках, состоящих из смеси двух сортов ДБС, то строгого описания таких систем пока нет. Данная работа и посвящена тому, что бы найти и охарактеризовать некоторые из возможных стабильных структур на поверхности.

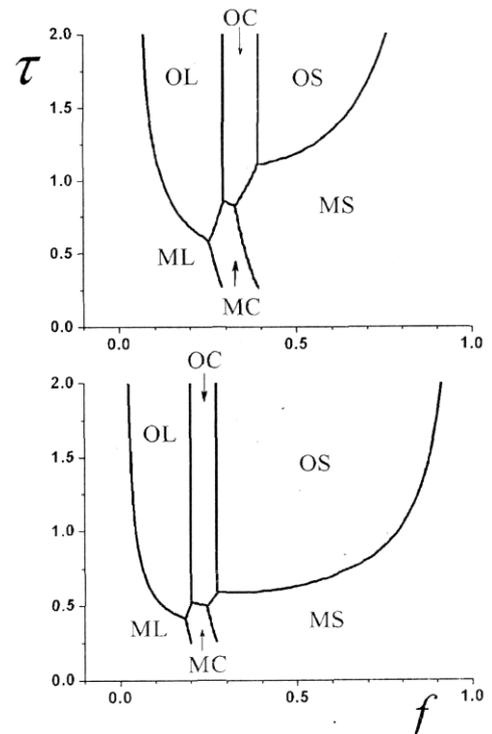


Рисунок 10 $\tau - f$ фазовая диаграмма при двух различных длинах блоков $N=200$ и 400 . $\phi = \frac{1}{2}$; $\bar{\gamma} = \gamma_{AB}a^2 = \gamma_{AC}a^2 = 0,5$; $\tau_0=0,2$. O-означает чистые, M-смешанные; S-сферы, C-цилиндры, L-ламилли.

Глава 2
АНАЛИЗ СИСТЕМЫ АВ и АС ДИБЛОК
СОПОЛИМЕРОВ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ НА
ПОВЕРХНОСТИ РАЗЛИЧНЫЕ МИЦЕЛЛЫ

2.1 Модель

Рассмотрим тонкую пленку **A-B** и **A-C** диблок-сополимеров, образовавшуюся в результате адсорбции на плоскую поверхность блоков **A**. Пусть блок **A**, одинаковый для двух типов ДБС, состоит из N_A звеньев, а блоки **B** и **C** из $N_B = N_C = N$ звеньев. Будем считать, что все блоки гибкие и имеют одинаковую длину статистического сегмента – a . Предполагаем, что блоки **A** полностью адсорбируются на поверхности (толщина слоя порядка размера мономерного звена). Считаем, что плотность мономерных звеньев **A** на поверхности соответствует случаю двумерного расплава, обеспечивающему минимум невыгодных контактов мономеров с воздухом. Так же очень невыгодны контакты блоков **B** и **C** со звеньями **A** и с поверхностью. Благодаря этому блоки **B** и **C** образуют трехмерные клубки на поверхности. Конкуренция между межфазными взаимодействиями и энтропийной упругостью блоков может приводить к фазовому разделению и образованию различных микроструктур на поверхности. Типы таких структур зависят от относительной длины блоков, доли ДБС и от параметров взаимодействия. В данной задаче мы ограничимся исследованием стабильности следующих типов структур:

а) смешанные мицеллы, б) янусовы мицеллы, в) глазуни, г) чистые мицеллы (Рисунок 11).

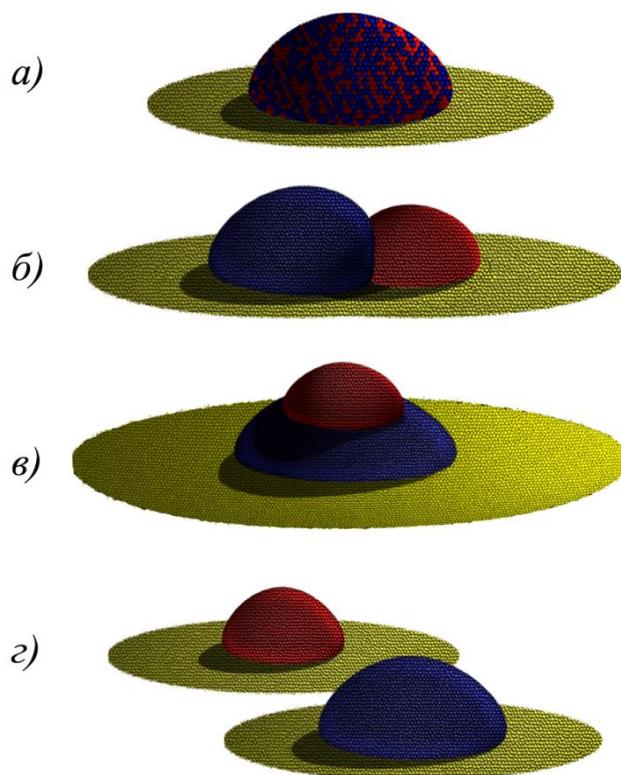


Рисунок 11. Схематическое представление микроструктур образованных **A-B** и **A-C** ДБС с полностью адсорбированными блоками **A** (желтые): а) смешанные мицеллы, б) янусовы мицеллы, в) глазуни, г) чистые мицеллы.

Для определения параметров мицелл (их размер, агрегационные числа) и условий их стабильности мы будем рассчитывать свободную энергию системы, приходящуюся на одну цепь, в пределе сильной сегрегации.

Пусть n_{AB} и n_{AC} количество цепей **AB** и **AC**, адсорбированных на поверхности (n_{AB} и n_{AC} фиксированы в данной задаче). Тогда доля цепей **AB**: $\varphi = \frac{n_{AB}}{n_{AB}+n_{AC}}$, а **AC**: $1 - \varphi$.

В случаях а) – в) из этих цепей образуется Π одинаковых мицелл. Тогда каждая из них состоит из $Q_1 = \frac{n_{AB}}{\Pi} = \varphi Q$ цепей **AB** и $Q_2 = \frac{n_{AC}}{\Pi} = (1 - \varphi)Q$ цепей **AC**, где $Q = Q_1 + Q_2 = \frac{n_{AB}+n_{AC}}{\Pi}$ - полное число цепей образующих мицеллу. Свободная энергия всей системы: $F_{системы} = \Pi F_{миц} = \frac{n_{AB}+n_{AC}}{Q} F_{миц} \Rightarrow$ свободная энергия приходящаяся на одну цепь: $F_{цепи} = \frac{F_{системы}}{n_{AB}+n_{AC}} = \frac{F_{миц}}{Q} = \frac{F_{миц}}{Q_1+Q_2}$

В случае г) из этих цепей образуется Π_1 чистых мицелл сорта **AB** и Π_2 чистых мицелл сорта **AC**, каждая из которых состоит из $Q_1 = \frac{n_{AB}}{\Pi_1}$ и $Q_2 = \frac{n_{AC}}{\Pi_2}$ цепей соответственно. Свободная энергия всей системы:

$$F_{системы} = \Pi_1 F_{миц AB} + \Pi_2 F_{миц AC} = \frac{n_{AB}}{Q_1} F_{миц AB} + \frac{n_{AC}}{Q_2} F_{миц AC} \Rightarrow \text{свободная энергия}$$

$$\text{приходящаяся на одну цепь: } F_{цепи} = \frac{F_{системы}}{n_{AB}+n_{AC}} = \varphi \frac{F_{миц AB}}{Q_1} + (1 - \varphi) \frac{F_{миц AC}}{Q_2}$$

Далее мы подробно остановимся на описании каждого из типов микроструктур.

2.1.1 Смешанные мицеллы

Смешанную мицеллу можно представить в виде плотного сфероподобного ядра, состоящего из смеси блоков В и С и короны, состоящей из блоков А (Рисунок 11 (а), 12).

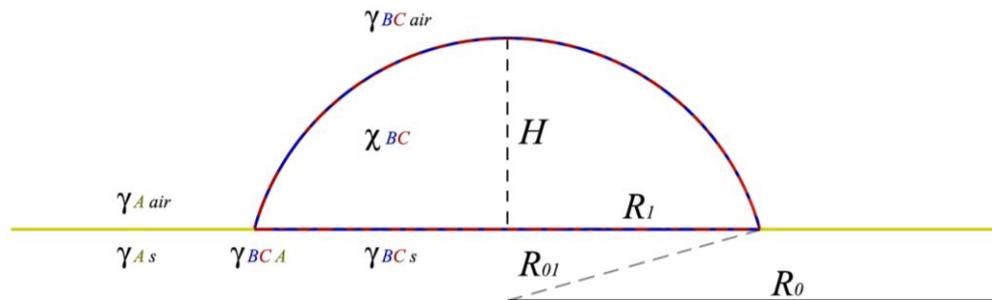


Рисунок 12 Схематическое представление смешанной мицеллы образованной **AB** и **AC** ДБС. Ядро мицеллы состоит из смеси блоков **B**(синий) и **C**(красный) и описывается сегментом сферы радиуса R_{01} . H и R_1 высота и радиус ядра. Корона мицеллы состоит из сильно адсорбированных блоков **A** (желтый). Толщина короны - a . R_0 - размер всей мицеллы включая ядро и корону.

Свободная энергия мицеллы записывается в виде суммы трех слагаемых:

$$F_{\text{миц}} = F_{\text{пов}} + F_{\text{раст}} + F_{\text{смеси}} \quad (4)$$

Первое из них описывает энергию поверхностного натяжения. Смысл его заключается в уменьшении числа невыгодных контактов блоков как друг с другом, так и с окружающей средой:

$$F_{\text{пов}} = \gamma_{A s} S_{\text{короны}} + \gamma_{A \text{air}} S_{\text{короны}} + \gamma_{BC \text{air}} S_{BC \text{air}} + \gamma_{BC s} S_{BC s} + \gamma_{BC A} S_{BC A} + \gamma_0 (\sigma_0 - S_{\text{mic}}) \quad (5)$$

Здесь γ_i - коэффициенты поверхностного натяжения, S_i - площади поверхностей, $S_{\text{mic}} = S_{\text{короны}} + S_{BCs}$, а σ_0 - площадь поверхности подложки, приходящейся на одну мицеллу.

Расчет коэффициентов поверхностного натяжения смеси двух полимеров с воздухом $\gamma_{BC \text{air}}$, подложкой $\gamma_{BC s}$ и другим полимером $\gamma_{BC A}$ является отдельной сложной математической задачей, однако для описания общей картины, в первом приближении будем считать что $\gamma_{BC i} = \varphi \gamma_{B i} + (1 - \varphi) \gamma_{C i}$ ($i = \text{air}, s, A$)

В (5) первые два члена описывают энергию взаимодействия блоков **A** с подложкой и воздухом, члены с третьего по пятый описывают энергию взаимодействия смеси звеньев **B** и **C** с воздухом, подложкой и звеньями **A** соответственно. Последний член отвечает за взаимодействие подложки с воздухом. Условия плотной упаковки звеньев в ядре и короне мицеллы выглядят следующим образом:

$$V_{BC} = Q_1 N_B a^3 + Q_2 N_C a^3 = Q N a^3 \quad (6)$$

$$S_{\text{короны}} \cdot a = Q_1 N_A a^3 + Q_2 N_A a^3 = Q N_A a^3 \Rightarrow S_{\text{короны}} = Q N_A a^2 \quad (7)$$

Используя (6) и (7) энергия поверхностного натяжения на одну цепь принимает вид:

$$\bar{F}_{\text{нов}} = \frac{F_{\text{нов}}}{QkT} = \frac{Na}{V_{BC}} (-\hat{S}_{BC} S_{BC s} + \hat{\gamma}_{BC \text{air}} (S_{BC \text{air}} - S_{BC s}) + \hat{\gamma}_{BC A} S_{BC A}) + \text{const} \quad (8)$$

$\hat{\gamma}_i = \frac{a^2 \gamma_i}{kT}$ - безразмерные коэффициенты поверхностного натяжения.

$\hat{S}_A = \frac{a^2}{kT} (\gamma_0 - \gamma_{A s} - \gamma_{A \text{air}})$ - коэффициент растекания блока **A** по подложке. В случае, когда $\hat{S}_A > 0$, блоки стремятся растечься по подложке для того чтобы уменьшить число контактов между ней и воздухом. Если же $\hat{S}_A < 0$, то контакт блоков с подложкой становится не выгодным и блоки стремятся. В этом пункте и далее мы предполагаем, что корона образует ультратонкий слой, поэтому \hat{S}_A должен быть положительным и иметь достаточно большое значение. Зафиксируем его.

$\hat{S}_{BC} = \varphi \hat{S}_B + (1 - \varphi) \hat{S}_C = \frac{a^2}{kT} (\gamma_0 - \gamma_{BC s} - \gamma_{BC \text{air}})$ - коэффициент растекания смеси полимеров **B** и **C** по подложке. В работе исследуется область значений $\hat{S}_B < 0, \hat{S}_C < 0$

Последнее слагаемое в (8) константа равная $-N_A \hat{S}_A + \frac{\hat{\gamma}_0 \sigma_0}{Qa^2}$ ($\frac{\hat{\gamma}_0 \sigma_0}{Qa^2} = const$, так как $\frac{\sigma_0}{Q}$ - площадь поверхности подложки, приходящаяся на одну цепь, при этом число цепей на подложке и ее площадь постоянны).

Второй член в (4) – сумма энергий растяжения блоков **A**, **B** и **C**: $F_{\text{раст}} = F_{\text{раст}}^A + F_{\text{раст}}^B + F_{\text{раст}}^C$. Будем полагать, что контуры блоков **B** и **C** являются прямыми линиями, перпендикулярными подложке, а контуры блоков **A** располагаются радиально симметрично. Так в работе [3] было получено, что

$$\frac{\mathcal{F}_{el}^B}{\mathcal{F}_{el}^A} = \frac{\mathcal{F}_{el}^C}{\mathcal{F}_{el}^A} \sim \begin{cases} \frac{a}{H}, & x \sim 1 \\ \frac{a}{Hx^2}, & x \gg 1 \end{cases} \quad (9)$$

, где $x = \frac{R_1}{H}$. Таким образом, при условии, $\frac{a}{H} \ll 1$ вкладом членов $F_{\text{раст}}^B, F_{\text{раст}}^C$ можно пренебречь.

Свободная энергия растяжения блоков **A** на одну цепь может быть записана следующим образом:

$$\bar{F}_{\text{раст}}^A = \frac{F_{\text{раст}}^A}{QkT} = \int_{R_1}^{R_0} \frac{E(r)}{a^2} dr \quad (10)$$

В этом выражении $E(r) = \frac{dr}{dn}$ – локальное растяжение блока. Зависимость $E(r)$ можно получить из условия плотной упаковки мономерных звеньев **A**. Тонкое кольцо шириной dr содержит $Q dn$ звеньев **A**, т.о. $2\pi r dr = Q dn a^2$

$$\bar{F}_{\text{раст}}^A = \int_{R_1}^{R_0} \frac{dn/dr}{a^2} dr = \int_{R_1}^{R_0} \frac{Q}{2\pi r} dr = \frac{Q}{4\pi} \ln \left(\left(\frac{R_0}{R_1} \right)^2 \right) \quad (11)$$

Последнее слагаемое в (4) представляет собой свободную энергию смеси двух полимеров **B** и **C**. Оно было получено Флори – Хаггинсом в рамках решеточной модели в приближении самосогласованного поля. Вклад в свободную энергию вносят энергетический и энтропийный члены.

$$\bar{F}_{\text{смеси}} = \frac{F_{\text{смеси}}}{QkT} = N \frac{F_{\text{узел}}}{kT} = N \frac{E-TS}{kT} = N \left[\chi_{BC} \varphi(1-\varphi) + \left(\varphi \ln \left(\frac{\varphi}{N} \right) + (1-\varphi) \ln \left(\frac{1-\varphi}{N} \right) \right) \right] \quad (12)$$

Энтропийная часть описывает трансляционное движение полимеров **B** и **C** относительно друг друга. Она способствует смешению полимеров. Энергетическая часть описывает объемные взаимодействия звеньев полимеров **B** и **C**. χ_{BC} – параметр Флори-Хаггинса, характеризующий взаимодействие звеньев друг с другом.

$$\chi_{BC} = \frac{1}{kT} (\epsilon_{BC} - \frac{1}{2} (\epsilon_{BB} + \epsilon_{CC})) \quad (13)$$

Здесь $\varepsilon_{BB}, \varepsilon_{CC}, \varepsilon_{BC}$ - энергии контактов соответственно звеньев В/В, С/С и В/С. Положительные значения параметра Флори-Хаггинса соответствуют отталкиванию между звеньями, а отрицательные, наоборот, притяжению. Если между мономерными звеньями нет каких-либо сильных специфических взаимодействий (например, водородных связей), то обычно параметр Флори-Хаггинса положителен и сравним с единицей. Кроме того, в большинстве случаев он убывает с температурой.

Таким образом, полная свободная энергия смешанной мицеллы, приходящаяся на одну цепь, выглядит так:

$$\bar{F}_{\text{смешанной}} = \frac{Na}{V_{BC}} \left(-\hat{S}_{BC} S_{BCs} + \hat{V}_{BC \text{ air}} (S_{BC \text{ air}} - S_{BCs}) + \hat{V}_{BC A} S_{BC A} \right) + \frac{1}{4\pi} \frac{Na^3}{V_{BC}} \ln \left(\left(\frac{R_0}{R_1} \right)^2 \right) + N \left[\chi_{BC} \varphi (1 - \varphi) + \left(\varphi \ln \left(\frac{\varphi}{N} \right) + (1 - \varphi) \ln \left(\frac{1 - \varphi}{N} \right) \right) \right] + const \quad (14)$$

$\left(\frac{R_0}{R_1} \right)^2$ выражается из условий (6) и (7).

Дабы не перегружать изложение дополнительными формулами, вычисление всех площадей и объемов вынесено в приложение. Отметим здесь, что $\bar{F}_{\text{смешанной}}$ является функцией двух переменных $f(r = \frac{R_1}{a}, h = \frac{H}{R_1})$. Размер мицеллы и агрегационные числа определяются параметрами $\hat{S}_{BC}, \hat{V}_{BC \text{ air}}, \hat{V}_{BC A}, \chi_{BC}$, композицией φ , а так же соотношением $\frac{N}{N_A}$

2.1.2 Янусовы мицеллы

Янусову мицеллу можно представить в виде плотного ядра, напоминающего срез матрешки, одна часть которой (состоит только из блоков **В**) граничит с другой (состоит только из блоков **С**) и короны, состоящей из блоков **А** (Рисунок 11 (б), 13).

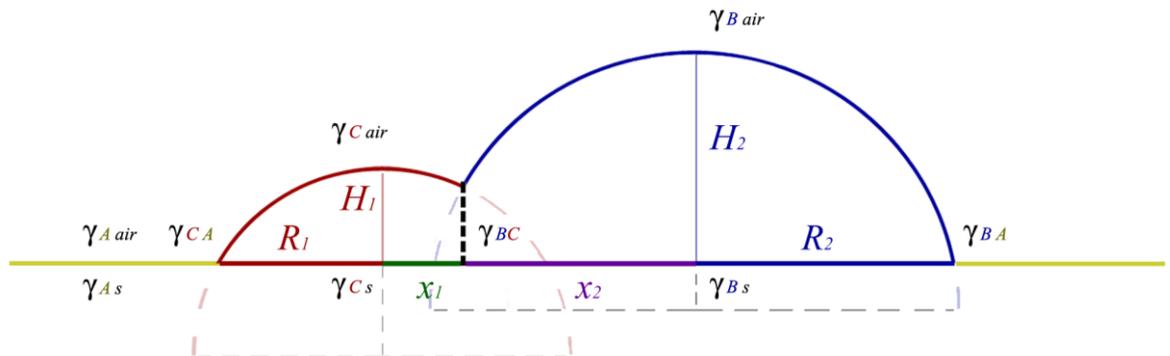


Рисунок 13 Схематическое представление янусовой мицеллы образованной АВ и АС ДБС. Ядро мицеллы состоит из двух сегментов сфер (один из которых состоит только из блоков В (синий), а другой только из блоков С (красный)), имеющих общую границу. Радиусы сфер R_{01} и R_{02} . H_1 и R_1 , H_2 и R_2 высота и радиус одной и другой частей ядра. x_1 , x_2 - расстояния от центров сегмента до границы В/С. Корона мицеллы состоит из сильно адсорбированных блоков А (желтый). Толщина короны - a .

Такой тип структуры возможен исходя из следующих соображений. Если мы станем увеличивать взаимодействие звеньев В и С в смешанной мицелле, в такой системе

возникнет фазовое расслоение. Если взаимодействие звеньев В и С с воздухом не столь велико, то вместо смешанных мицелл должны образовываться чистые мицеллы. Однако, если контакт звеньев с воздухом очень не выгоден, то чистые мицеллы стремятся уменьшить поверхность взаимодействия с воздухом за счет образования более выгодной границы раздела В/С. В этом случае и возможно образование янусовых мицелл.

Свободная энергия мицеллы записывается в виде суммы двух слагаемых:

$$F_{миц} = F_{нов} + F_{раст} \quad (15)$$

Аналогично п.2.1.1 первое из них описывает энергию поверхностного натяжения.

$$F_{нов} = \gamma_A S_{короны} + \gamma_{A\ air} S_{короны} + \gamma_{B\ air} S_{B\ air} + \gamma_{B\ s} S_{B\ s} + \gamma_{B\ A} S_{B\ A} + \gamma_{C\ air} S_{C\ air} + \gamma_{C\ s} S_{C\ s} + \gamma_{C\ A} S_{C\ A} + \gamma_{BC} S_{B\ C} + \gamma_0 (\sigma_0 - S_{mic}) \quad (16)$$

Здесь γ_i - коэффициенты поверхностного натяжения, S_i - площади поверхностей, $S_{mic} = S_{короны\ ядра\ B} + S_{короны\ ядра\ C} + S_{Bs} + S_{Cs}$, а σ_0 - площадь поверхности подложки, приходящейся на одну мицеллу. В данном выражении появляется $\gamma_{B\ C}$ - коэффициент поверхностного натяжения между двумя несмешивающимися полимерами В и С. Структуру межфазной границы в системе, состоящей из двух несмешивающихся гомополимеров, впервые изучили Helfand и Tagami [32, 33]. В приближении самосогласованного поля в случае ∞ молекулярной массы полимеров они получили выражение для коэффициента поверхностного натяжения:

$$\gamma_{BC} = \frac{kT a}{v} \sqrt{\frac{\chi_{BC}}{6}} \quad (17)$$

Где Т - температура, k - постоянная Больцмана, a - длина статистического сегмента, v - объем мономерного звена, χ_{BC} - параметр Флори-Хаггинса. Учет конечности молекулярной массы дает поправки к $\gamma_{B\ C}$ порядка $\frac{1}{N}$ [34, 35]. В нашей работе мы ими пренебрегаем.

Условия плотной упаковки звеньев в ядре и короне мицеллы выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} V_B &= Q_1 N_B a^3 = Q_1 N a^3 \\ S_{короны\ ядра\ B} &= Q_1 N_A a^2 \\ V_C &= Q_2 N_C a^3 = Q_2 N a^3 \\ S_{короны\ ядра\ C} &= Q_1 N_A a^2 \end{aligned} \quad (18)$$

Используя (18) энергия поверхностного натяжения на одну цепь принимает вид:

$$\begin{aligned} \bar{F}_{пов} = \frac{F_{пов}}{QkT} &= \varphi \frac{Na}{V_B} (-\hat{S}_B S_{B\ s} + \hat{\gamma}_{B\ air} (S_{B\ air} - S_{B\ s}) + \hat{\gamma}_{B\ A} S_{B\ A}) + (1 - \varphi) \frac{Na}{V_C} (-\hat{S}_C S_{C\ s} + \\ &\hat{\gamma}_{C\ air} (S_{C\ air} - S_{C\ s}) + \hat{\gamma}_{C\ A} S_{C\ A}) + \varphi \frac{Na}{V_B} (\hat{\gamma}_{BC} S_{B\ C}) + const \end{aligned} \quad (19)$$

$\hat{\gamma}_i = \frac{a^2 \gamma_i}{kT}$ - безразмерные коэффициенты поверхностного натяжения.

$$\hat{S}_A = \frac{a^2}{kT} (\gamma_0 - \gamma_{A s} - \gamma_{A air}), \quad \hat{S}_B = \frac{a^2}{kT} (\gamma_0 - \gamma_{B s} - \gamma_{B air}), \quad \hat{S}_C = \frac{a^2}{kT} (\gamma_0 - \gamma_{C s} - \gamma_{C air}) -$$

коэффициенты растекания блоков А, В и С по подложке. $const$ – соответствует п.2.1.1

Второй член в (15) – сумма энергий растяжения блоков А, В и С:

$$F_{\text{раст}} = F_{\text{раст}}^A + F_{\text{раст}}^B + F_{\text{раст}}^C. \text{ Исходя из тех же}$$

соображений что и в п.2.1.1 при условии,

$\frac{a}{H} \ll 1$ блоки В и С в ядре имеют практически

не возмущенную конформацию, поэтому

вкладами $F_{\text{раст}}^B, F_{\text{раст}}^C$ можно пренебречь. Тогда

свободная энергия растяжения определяется

вытяжкой блоков А на подложке. $\bar{F}_{\text{раст}}^A =$

$$\frac{F_{\text{раст}1}^A + F_{\text{раст}2}^A}{QkT} = \int_{R_1}^{R_{K1}} \frac{E_1(r)}{a^2} dr + \int_{R_2}^{R_{K2}} \frac{E_2(r)}{a^2} dr, \quad \text{где}$$

первое слагаемое относится к части короны

мицеллы состоящей только из блоков А относящихся к АС ДБС, а второе - относится к

части короны мицеллы состоящей только из блоков А относящихся к АВ ДБС. $E_1(r), E_2(r)$

– локальные растяжения блоков А в одной и другой частях короны. Рассмотрим фрагмент

янусовой мицеллы, образованной АС ДБС (Рисунок 14). Будем считать, что конформация

и вытяжка блоков А в короне фрагмента мицеллы такая же, как и в том случае если бы

корона была закончена. Мысленно достроим корону, и запишем условие плотной

упаковки мономерных звеньев А. Если тонкое кольцо шириной dr содержит $Q_1 dn_1$ звеньев

А, то площадь, которую они занимают, выражается: $2(\pi - \varphi)rdr = Q_1 dn_1 a^2$, т.о.

$$\bar{F}_{\text{раст}1}^A = \int_{R_1}^{R_{K1}} \frac{dn_1/dr}{a^2} dr = \int_{R_1}^{R_{K1}} \frac{Q_1}{2(\pi-\varphi)r} dr = \frac{Q_1}{4(\pi-\varphi)} \ln \left(\left(\frac{R_{K1}}{R_1} \right)^2 \right) \quad (20)$$

Ясно, что при таком расчете, мы не учитываем то, что блоки в области $\varphi_1 - \varphi$ вытянуты

иначе, нежели во всей области (Рисунок 14). Однако в связи с ее малостью, мы полагаем,

что ошибка будет незначительной. Совершенно аналогично можно получить выражение

для $F_{\text{раст}2}^A$. Т.о.

$$\bar{F}_{\text{раст}}^A = \frac{Q_1}{4(\pi-\varphi)} \ln \left(\left(\frac{R_{K1}}{R_1} \right)^2 \right) + \frac{Q_2}{4(\pi-\varphi')} \ln \left(\left(\frac{R_{K2}}{R_2} \right)^2 \right) \quad (21)$$

Полная свободная энергия янусовой мицеллы, приходящаяся на одну цепь,

выглядит так:

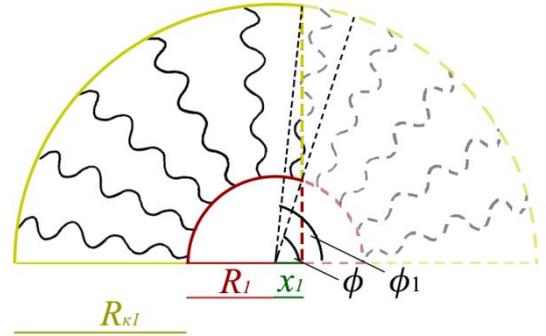


Рисунок 14 Фрагмент янусовой мицеллы, образованной АС ДБС, вид сверху. R_1 – радиус части ядра мицеллы типа С R_{K1} – радиус короны образованной блоками А, входящими в состав АС ДБС. x_1 – расстояния от центра сегмента типа С до границы В/С.

$$\begin{aligned} \bar{F}_{\text{янусова}} = & \varphi \frac{Na}{V_B} (-\hat{S}_B S_{B s} + \hat{\gamma}_{B \text{ air}} (S_{B \text{ air}} - S_{B s}) + \hat{\gamma}_{B A} S_{B A}) + (1 - \varphi) \frac{Na}{V_C} (-\hat{S}_C S_{C s} + \\ & \hat{\gamma}_{C \text{ air}} (S_{C \text{ air}} - S_{C s}) + \hat{\gamma}_{C A} S_{C A}) + \varphi \frac{Na}{V_B} (\hat{\gamma}_{BC} S_{B C}) + \varphi \frac{Na}{V_B} \frac{1}{4(\pi - \varphi)} \ln \left(\left(\frac{R_{K1}}{R_1} \right)^2 \right) + (1 - \\ & \varphi) \frac{Na}{V_B} \frac{1}{4(\pi - \varphi')} \ln \left(\left(\frac{R_{K2}}{R_2} \right)^2 \right) + const \end{aligned} \quad (22)$$

$\bar{F}_{\text{янусова}}$ представляет собой функцию восьми переменных $f(r_1 = \frac{R_{01}}{a}, h_1 = \frac{H_1}{R_{01}}, r_2 = \frac{R_{02}}{R_{01}}, h_2 = \frac{H_2}{R_{02}}, \xi_1 = \frac{x_1}{R_{01}}, \xi_2 = \frac{x_2}{R_{02}}, t_1 = \frac{R_{K1}}{R_1}, t_2 = \frac{R_{K2}}{R_2})$, пять из которых являются независимыми. Из условия равенства $S_{\text{вс ядра в}} = S_{\text{вс ядра с}}$ выражается ξ_2 , а условия (18) дают два трансцендентных уравнения относительно $\left(\frac{R_{K1}}{R_1}\right)$ и $\left(\frac{R_{K2}}{R_2}\right)$

$$\frac{V_B}{Na} = \frac{S_{\text{короны ядра В}}}{N_A}; \frac{V_C}{Na} = \frac{S_{\text{короны ядра С}}}{N_A};$$

Все параметры мицеллы определяются значениями $\hat{S}_B, \hat{S}_C, \hat{\gamma}_{B \text{ air}}, \hat{\gamma}_{B A}, \hat{\gamma}_{C \text{ air}}, \hat{\gamma}_{C A}, \hat{\gamma}_{BC}$, композицией φ , а так же соотношением $\frac{N}{N_A}$.

2.1.3 Глазуньи

Рассуждая аналогично п.2.1.2 можно предположить, что на поверхности вместо янусовых мицелл будут образовываться глазуньи. Действительно площадь границы раздела В/С у глазуний больше, чем у янусовых мицелл, а, следовательно, число невыгодных контактов с воздухом станет меньше.

Эти мицеллы мы назвали глазуньями из-за того, что их ядро напоминает яичницу глазунью, если представить, например, что блоки В - белок, а С – желток. Корона таких мицелл так же состоит из блоков А (Рисунок 11 (в), 15).

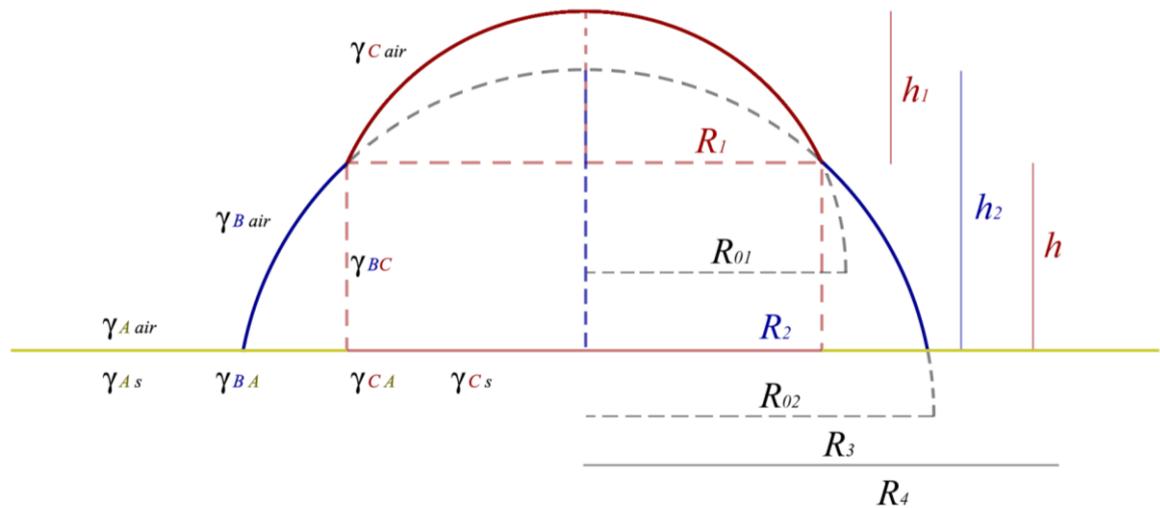


Рисунок 15 Схематическое представление глазуньи образованной АВ и АС ДБС. Ядро мицеллы состоит из блоков С (красный), окруженных блоками В (синий). Радиусы сфер R_{01} и R_{02} . h_1 и R_1 , h_2 и R_2 высота и радиус сегментов сфер. h и R_1 высота и радиус цилиндра. Корона мицеллы состоит из сильно адсорбированных блоков А (желтый). Толщина короны - a .

Свободная энергия мицеллы записывается в виде суммы двух слагаемых:

$$F_{\text{миц}} = F_{\text{пов}} + F_{\text{раст}} \quad (23)$$

Аналогично п.2.1.1 первое из них описывает энергию поверхностного натяжения.

$$F_{\text{пов}} = \gamma_{A s} S_{\text{короны } s} + \gamma_{A \text{air}} S_{\text{короны air}} + \gamma_{B \text{air}} S_{B \text{air}} + \gamma_{B A} S_{B A} + \gamma_{C \text{air}} S_{C \text{air}} + \gamma_{C s} S_{C s} + \gamma_{C A} S_{C A} + \gamma_{B C} S_{B C} + \gamma_0 (\sigma_0 - S_{\text{mic}}) \quad (24)$$

Здесь γ_i - коэффициенты поверхностного натяжения, S_i - площади поверхностей, $S_{\text{mic}} = S_{\text{короны } s} + S_{C \text{air}}$, а σ_0 - площадь поверхности подложки, приходящейся на одну мицеллу.

Как и в п. 2.1.2 $\gamma_{BC} = \frac{kT a}{v} \sqrt{\frac{\chi_{BC}}{6}}$, где T - температура, k - постоянная Больцмана, a - длина статистического сегмента, v - объем мономерного звена, χ_{BC} - параметр Флори-Хаггинса.

Условия плотной упаковки звеньев в ядре выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} V_B &= Q_2 N_B a^3 = Q_2 N a^3 \\ V_C &= Q_1 N_C a^3 = Q_1 N a^3 \end{aligned} \quad (25)$$

У глазуньи точки соединения блоков **A** с **C** находятся на окружности радиуса R_1 , а точки соединения блоков **A** с **B** находятся на окружности радиуса R_2 . Поэтому корону можно разбить на три области (Рисунок 16): 1. В области $(R_2 - R_1)$ располагаются звенья **A** только **AC** ДБС. Среднее число звеньев в этой области $Q_1 n_1$ 2. в области $(R_3 - R_2)$ располагаются звенья **A** как **AC**, так и **AB** ДБС. Среднее число звеньев здесь $Q_1 n_2 + Q_2 n_3$ 3. в области $(R_4 - R_3)$ располагаются звенья **A** только **AB** ДБС и среднее число звеньев равно $Q_2 n_4$. Следовательно, условия плотной упаковки звеньев в короне записываются так:

$$\begin{aligned} \pi(R_2^2 - R_1^2) &= Q_1 n_1 a^2 \\ \pi(R_3^2 - R_2^2) &= (Q_1 n_2 + Q_2 n_3) a^2 \\ \pi(R_4^2 - R_3^2) &= Q_2 n_4 a^2 \end{aligned} \quad (26)$$

Где $n_1 + n_2 = n_3 + n_4 = N_A$. Суммируя все три равенства в (26) получим:

$$\pi(R_4^2 - R_1^2) = Q N_A a^2.$$

Используя (25) и (26) энергия поверхностного натяжения, приходящаяся на одну цепь, принимает вид:

$$\bar{F}_{\text{пов}} = \frac{F_{\text{пов}}}{Q k T} = \varphi \frac{N a}{V_B} \left(-\hat{S}_C S_{C s} + \hat{\gamma}_{B \text{air}} S_{B \text{air}} + \hat{\gamma}_{C \text{air}} (S_{C \text{air}} - \pi R_1^2) + \hat{\gamma}_{C A} 2\pi R_1 a + \hat{\gamma}_{B C} S_{B C} \right) - \hat{\gamma}_{A \text{air}} n_1 + \hat{\gamma}_{B A} n_1 + \text{const} \quad (27)$$

Где учтено, что $Q = \frac{Q_1}{\varphi} = \frac{Q_2}{1-\varphi}$, $\hat{\gamma}_i = \frac{a^2 \gamma_i}{k T}$ - безразмерные коэффициенты поверхностного натяжения $\hat{S}_i = \frac{a^2}{k T} (\gamma_0 - \gamma_{i s} - \gamma_{i \text{air}})$ - коэффициенты растекания блоков **A**, **B** и **C** по подложке. *const* - соответствует п.2.1.1

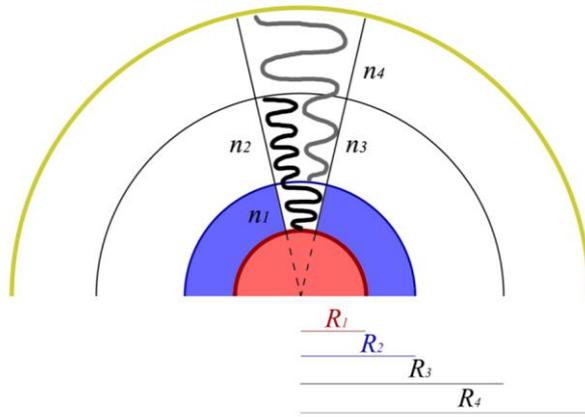


Рисунок 16 Фрагмент глазуньи, вид сверху. R_1 – область ядра мицеллы, состоящая только из блоков **С**. $R_2 - R_1$ – область ядра мицеллы, состоящая только из блоков **В**. n_1 – среднее число звеньев блока **А** **АС** ДБС в области $R_2 - R_1$ короны мицеллы. $n_2 = N_A - n_1$; n_3 – среднее число звеньев блока **А** **АВ** ДБС в области $R_3 - R_2$ короны мицеллы. $n_4 = N_A - n_3$;

Аналогично п.2.1.1 при условии, $\frac{a}{H} \ll 1$ свободная энергия растяжения определяется вытяжкой блоков **А** на подложке. Выше было сказано, что корона условно состоит из трех областей. В каждой из них блоки **А** имеют различную вытяжку. Таким образом

$$\bar{F}_{\text{раст}}^A = \frac{F_{\text{раст } AC}^A + F_{\text{раст } AB}^A}{QkT} \quad (28)$$

$$= \frac{Q_1 \left(\int_{R_1}^{R_2} \frac{E_1(r)}{a^2} dr + \int_{R_2}^{R_3} \frac{E_2(r)}{a^2} dr \right)}{Q} + \frac{Q_2 \left(\int_{R_2}^{R_3} \frac{E_3(r)}{a^2} dr + \int_{R_3}^{R_4} \frac{E_4(r)}{a^2} dr \right)}{Q}$$

Первое слагаемое относится к части короны мицеллы состоящей только из блоков **А**, принадлежащих **АС** ДБС, а второе - относится к части короны мицеллы состоящей только из блоков **А** относящихся к **АВ** ДБС. $E_i(r) = \frac{dr}{dn_i}$, $i = (1..2)$ – локальные растяжения блоков **А** **АС** ДБС, $i = (3..4)$ – локальные растяжения блоков **А** **АВ** ДБС в различных областях короны. Как в $(R_2 - R_1)$, так и в $(R_4 - R_3)$

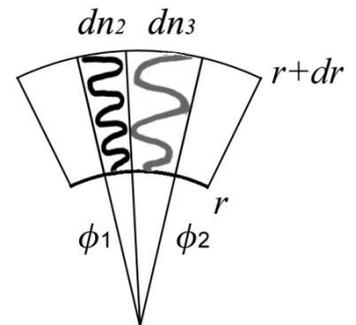


Рисунок 17 Область $R_3 - R_2$

$E_1(r) = \frac{Q_1 a^2}{2\pi r}$ $E_4(r) = \frac{Q_2 a^2}{2\pi r}$. Для того чтобы рассчитать $E_2(r)$ и

$E_3(r)$ рассмотрим Рисунок 17. Считая, что блок **А** относящийся к **АС** ДБС занимает пространство в пределах угла ϕ_1 , а блок **А** относящийся к **АВ** ДБС занимает пространство в пределах угла ϕ_2 . Условие плотной упаковки в области $dr r(\phi_1 + \phi_2)$ дает:

$$dr r \phi_1 = a^2 dn_2 \Rightarrow E_2(r) = \frac{a^2}{\phi_1 r}$$

$$dr r \phi_2 = a^2 dn_3 \Rightarrow E_3(r) = \frac{a^2}{\phi_2 r} \quad (29)$$

Проинтегрировав (29) получим

$$\frac{(R_3^2 - R_2^2)}{2} \phi_1 = a^2 n_2; \quad \frac{(R_3^2 - R_2^2)}{2} \phi_2 = a^2 n_3 \Rightarrow \phi_1 = \frac{n_2}{n_3} \phi_2 \quad (30)$$

Очевидно также, что

$$Q_1\varphi_1 + Q_2\varphi_2 = 2\pi \quad (31)$$

Учитывая все это

$$\bar{F}_{\text{Раст}}^A = \frac{Q_1^2 \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) + (n_2 Q_1 + n_3 Q_2) \left(\frac{Q_1 + Q_2}{n_2 + n_3}\right) \ln\left(\frac{R_3}{R_2}\right) + Q_2^2 \ln\left(\frac{R_4}{R_3}\right)}{2\pi Q} \quad (32)$$

Выразив $\frac{R_2}{R_1}, \frac{R_3}{R_2}, \frac{R_4}{R_3}$ из (26) и (25) и вспомнив, что $Q = \frac{Q_1}{\varphi} = \frac{Q_2}{1-\varphi}$, окончательно имеем:

$$\begin{aligned} \bar{F}_{\text{Раст}}^A = & \frac{\varphi Q_1}{4\pi} \ln\left(1 + \frac{Q_1 n_1}{\pi R_1^2}\right) + \frac{(\varphi(N_A - n_1) + (1-\varphi)n_3)}{4\pi} \left(\frac{Q_1}{(N_A - n_1)} + \frac{(1-\varphi)Q_1}{\varphi n_3}\right) \ln\left(\frac{1 + \frac{Q_1 N_A}{\pi R_1^2} + \frac{(1-\varphi)Q_1 n_3}{\varphi \pi R_1^2}}{1 + \frac{Q_1 n_1}{\pi R_1^2}}\right) + \\ & \frac{(1-\varphi)^2 Q_1}{4\pi\varphi} \ln\left(\frac{1 + \frac{Q_1 N_A}{\pi R_1^2}}{1 + \frac{Q_1 N_A}{\pi R_1^2} + \frac{(1-\varphi)Q_1 n_3}{\varphi \pi R_1^2}}\right) \end{aligned} \quad (33)$$

Итак, полная свободная энергия глазуни, приходящаяся на одну цепь, имеет вид:

$$\begin{aligned} \bar{F}_{\text{Глазуни}} = & \varphi \frac{Na}{V_B} \left(-\hat{S}_C S_{C_s} + \hat{Y}_{B \text{ air}} S_{B \text{ air}} + \hat{Y}_{C \text{ air}} (S_{C \text{ air}} - \pi R_1^2) + \hat{Y}_{C A} 2\pi R_1 a + \hat{Y}_{B C} S_{B C}\right) - \\ & \hat{Y}_{A \text{ air}} n_1 + \hat{Y}_{B A} n_1 + \frac{\varphi Q_1}{4\pi} \ln\left(1 + \frac{Q_1 n_1}{\pi R_1^2}\right) + \\ & \frac{(\varphi(N_A - n_1) + (1-\varphi)n_3)}{4\pi} \left(\frac{Q_1}{(N_A - n_1)} + \frac{(1-\varphi)Q_1}{\varphi n_3}\right) \ln\left(\frac{1 + \frac{Q_1 N_A}{\pi R_1^2} + \frac{(1-\varphi)Q_1 n_3}{\varphi \pi R_1^2}}{1 + \frac{Q_1 n_1}{\pi R_1^2}}\right) + \\ & \frac{(1-\varphi)^2 Q_1}{4\pi\varphi} \ln\left(\frac{1 + \frac{Q_1 N_A}{\pi R_1^2}}{1 + \frac{Q_1 N_A}{\pi R_1^2} + \frac{(1-\varphi)Q_1 n_3}{\varphi \pi R_1^2}}\right) + \\ & \text{const} \end{aligned} \quad (34)$$

$\bar{F}_{\text{Глазуни}}$ можно представить в виде $f(r_1 = \frac{R_{01}}{a}, h = \frac{h}{a}, h_1 = \frac{h_1}{a}, n_3)$, остальные переменные выражаются через них: $r_2 = \frac{R_2}{a}, r_3 = \frac{R_3}{a}, r_4 = \frac{R_4}{a}$ из (26), $h_2 = \frac{h_2}{a}$ из того, что $r_1^2 = r_{02}^2 - (r_{02} - (h_2 - h))^2$, а $r_{02} = \frac{r_2^2 + h_2^2}{2h_2}$ (рисунок 15). n_1 выражается из (25) и (26).

2.1.4 Чистые мицеллы

Чистые мицеллы - это мицеллы состоящие только из ДБС **AB** или **AC** (Рисунок 11 (г)). Свободная энергия чистых мицелл, приходящаяся на одну цепь, записывается в виде:

$$F_{\text{чист}} = \varphi F_{\text{смешанной}}(\varphi = 1) + (1 - \varphi) F_{\text{смешанной}}(\varphi = 0)$$

В этом выражении $F_{\text{смешанной}}(\varphi = 1)$ и $F_{\text{смешанной}}(\varphi = 0)$ означают, что все вклады в $F_{\text{смешанной}}$, рассчитанной в п.2.1.1, берутся при $\varphi = 1$ и $\varphi = 0$ соответственно.

2.2 Результаты и обсуждение.

Фазовые диаграммы (ФД) сверхтонкой пленки состоящей из смеси **AB** и **AC** ДБС получены путем численного решения уравнений $F_{\text{чист.}} = F_{\text{смеш.}}, F_{\text{чист.}} = F_{\text{глаз.}}, F_{\text{чист.}} = F_{\text{янус.}}$ и т.д. В работе были зафиксированы следующие величины, характеризующие форму и

размер мицелл: $\hat{\gamma}_{i\ air} = \frac{a^2 \gamma_{i\ air}}{kT}$ - безразмерный коэффициент поверхностного натяжения границы раздела полимер i/воздух, $\hat{S}_i = \frac{a^2}{kT} (\gamma_0 - \gamma_{B\ s} - \gamma_{i\ air}) < 0$ - коэффициент растекания полимера i по подложке (i: {B,C}). Чем меньше \hat{S}_i , тем хуже полимер смачивает поверхность. Чем больше $\hat{\gamma}_{i\ air}$, тем сильнее взаимодействие полимер/воздух, а следовательно тем сильнее сплюснута мицелла. Будем считать $\hat{\gamma}_{B\ air} = 1$; $\hat{S}_B = -1$; $\hat{\gamma}_{C\ air} = 1.5$; $\hat{S}_C = -0.8$; Такой выбор значений параметров априори обеспечивает, во-первых, выполнение условий (9), а во-вторых, представляет наиболее общий случай. Так же будем считать $\hat{\gamma}_{A\ B} = \hat{\gamma}_{B\ C} = 0.1$, $\hat{\gamma}_{C\ air} = 1$.

На рисунках 18-20 представлены фазовые диаграммы СТП в переменных χN , $f = \frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{N_A}{N}$ (где $N = N_A + N_B$, а χ - параметр взаимодействия звеньев В и С) при $\phi=0.5$ в трех различных случаях $N=1000$; $N=1500$; $N=1700$. Далее на рисунке 21 изображена ФД СТП в переменных χN , ϕ в случае $f = 0.5$, а на рисунке 22 аналогичная диаграмма в случае $f = 0.6$.

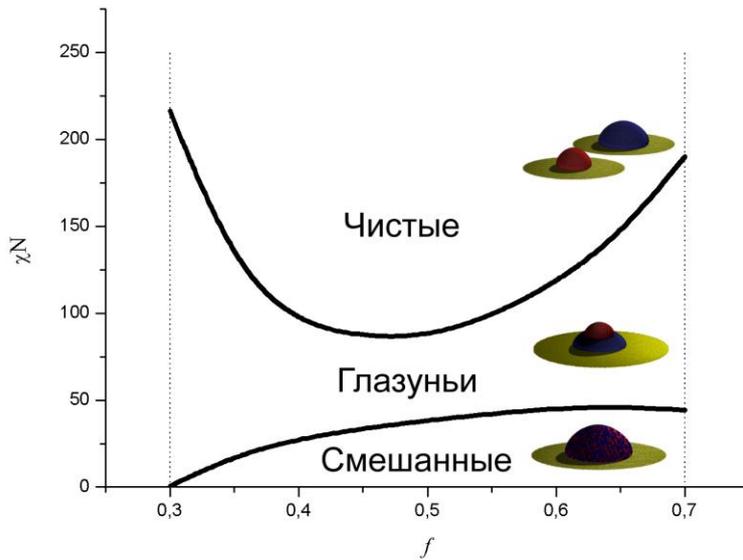


Рисунок 18 χN - f фазовая диаграмма при фиксированных $\phi=0.5$ и $N=1000$;

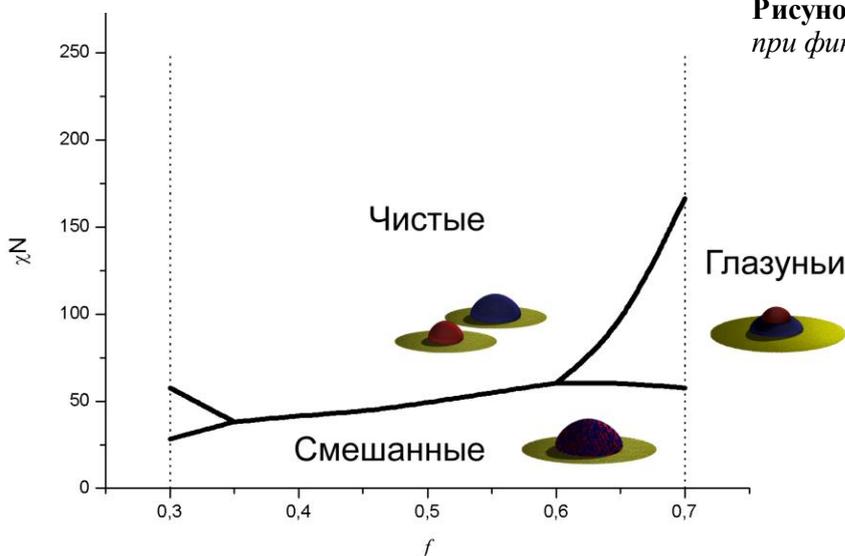
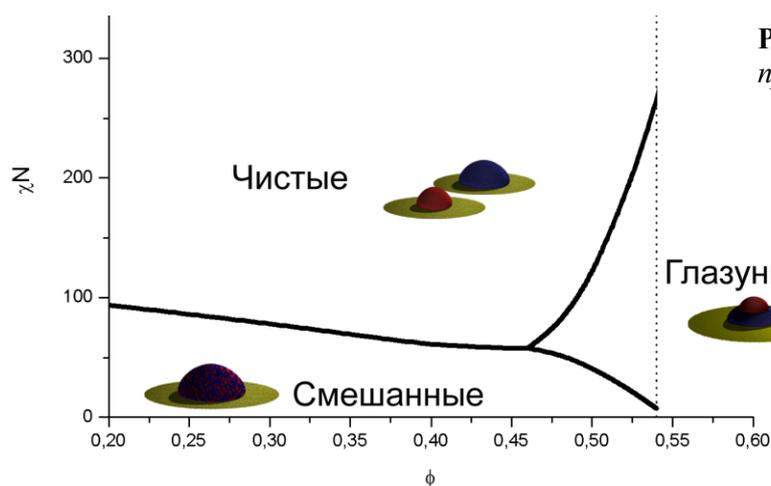
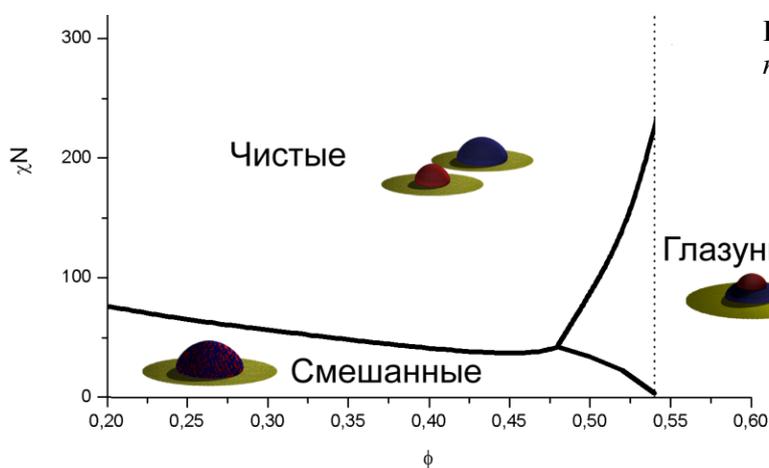
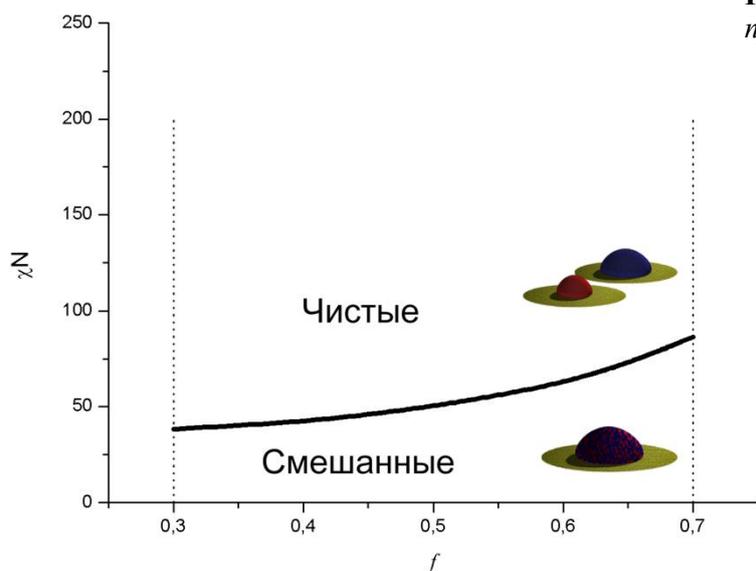


Рисунок 19 χN - f фазовая диаграмма при фиксированных $\phi=0.5$ и $N=1500$;



При небольшом χ , ДБС на поверхности выгодно образовывать смешанные мицеллы, благодаря тому, что в этом случае выигрыш в энергии за счет энтропии смешения будет больше, чем проигрыш в энергии за счет объемных взаимодействий блоков в ядре. Рисунки 18-22 являются хорошей иллюстрацией.

Смешанные мицеллы будут стабильны до тех пор, пока энтропия смешения сможет компенсировать отталкивание блоков. После этого возникает два случая: либо в ядре произойдет фазовое расслоение, либо образуются чистые мицеллы в зависимости от соотношения между взаимодействиями полимер В/полимер С и полимерВ(С)/воздух. Действительно, если контакт звеньев с воздухом сильно не выгоден, то чистые мицеллы стремятся уменьшить число таких контактов путем образования более выгодной границы раздела В/С. В этом случае так же возможны два варианта: либо образуются янусоподобные мицеллы, либо глазуньи.

Рассмотрим случай фазового расслоения. Численное исследование нашей модели при различной композиции смеси и разных параметрах взаимодействия показало, что морфология СТП типа янусовых мицелл не реализуется. Это связано с тем, что площадь границы раздела В/С у янусовых мицелл, меньше, чем у глазуний, вследствие чего число невыгодных контактов с воздухом больше.

Так, на Рисунке 18 мы видим три области, в которых стабильны следующие морфологии пленки: смешанные мицеллы, глазуньи и чистые мицеллы. При увеличении относительной длины блоков **В** и **С** – N , что соответствует уменьшению f , область смешанных мицелл уменьшается. Это связано с тем, что энергия взаимодействия блоков **В** и **С** – $N\chi_{BC}\varphi(1-\varphi)$ растет и поэтому достаточно небольшого χ_{BC} , чтобы произошло образование глазуний. Изменение контурной длины N ДБС (молекулярный вес) приводит к сдвигу линий фазовой диаграммы (Рисунок 19, 20). Область стабильность глазуний с ростом N уменьшается. При $N \sim 1700$ глазуньи – являются не стабильными (Рисунок 20) и на диаграмме присутствуют лишь две стабильные морфологии чистые и смешанные мицеллы.

Рассмотрим теперь ФД СТП в переменных χN , φ при $f = 0.5$ (Рисунок 21). Уменьшение доли ДБС **АВ** – φ , приводит к расширению области смешанных мицелл, т.к. энергия взаимодействия блоков **В** и **С** – $N\chi_{BC}\varphi(1-\varphi)$ уменьшается и, следовательно, растет χ_{BC} , при котором образуются чистые мицеллы. Так же уменьшение φ приводит к увеличению агрегационного числа Q_2 ДБС **АС** и уменьшению Q_1 ДБС **АВ** у глазуний. При этом площадь невыгодных контактов **С/air** глазуний увеличивается, т.о. энергия поверхностного натяжения **С/air** растет. Поэтому уже при относительно небольшом значении χ_{BC} системе становится не выгодно образовывать глазуньи.

При увеличении f происходит уменьшение размеров ядра мицелл и увеличение короны. При этом вклад в свободную энергию, связанный с растяжением блоков **А** на поверхности, растет. На рисунке 22 изображена ФД СТП в переменных χN , φ при $f = 0.6$.

Из нее следует, что область стабильности глазуний увеличивается в сторону меньших значений ϕ

Следует отметить, что на всех рисунках пунктирные линии означают приблизительные границы применимости данной модели. Так, например, сильное отклонение f от 0.5 в сторону меньших значений может привести к образованию ламелей. Для более общего представления о системе необходимо разработать модель других структур и изучить их стабильность.

2.3 Выводы.

Рассмотренные случаи охватывают лишь малую часть возможных значений параметров задачи, но, тем не менее, их изучение позволяет сделать некоторые выводы о физических свойствах системы:

Во-первых, в рамках исследуемой модели было установлено, что морфология янусовых мицелл не стабильна.

Во-вторых, при увеличении контурной длины ДБС N область стабильности глазуний уменьшается, так если $\hat{\gamma}_{B\ air} = 1$, $\hat{S}_B = -1$, $\hat{\gamma}_{C\ air} = 1.5$, $\hat{S}_C = -0.8$, $\hat{\gamma}_{AB} = \hat{\gamma}_{BC} = 0.1$, $\hat{\gamma}_{C\ air} = 1$, получилось что при $N \sim 1700$ у СТП возможны лишь две морфологии: либо чистые, либо смешанные мицеллы.

В-третьих, увеличивая f - относительную длину блоков A , при фиксированной контурной длине ДБС - N , область стабильности глазуний сдвигается в сторону меньших ϕ .

Заключение

В настоящей работе было проведено исследование сверхтонкой пленки, состоящей из смеси диблок-сополимеров сорта **AB** и **AC** в предположении, что блок **A** (состоит из N_A звеньев) - одинаков для двух типов ДБС и полностью адсорбируется на поверхности, а блоки **B** и **C** (состоят из $N_B = N_C = N$ звеньев) не смачивают поверхность. Была изучена стабильность 4 морфологий: а) смешанные мицеллы, б) янусовы мицеллы, в) глазуни, г) чистые мицеллы, при условии, что N близко к N_A . В ходе работы были построены и проанализированы фазовые диаграммы в переменных χN , ϕ и $\chi N, f$.

В данном разделе мы приводим формулы площадей и объемов, используемые в нашей задаче, а так же общие формулы для расчета свободной энергии каждого типа мицелл.

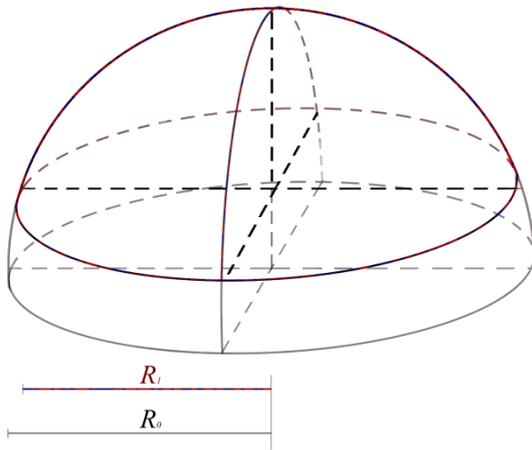


Рисунок 23 Смешанная мицелла. H , R_1 – высота и радиус сегмента сферы, R_0 – радиус сферы.

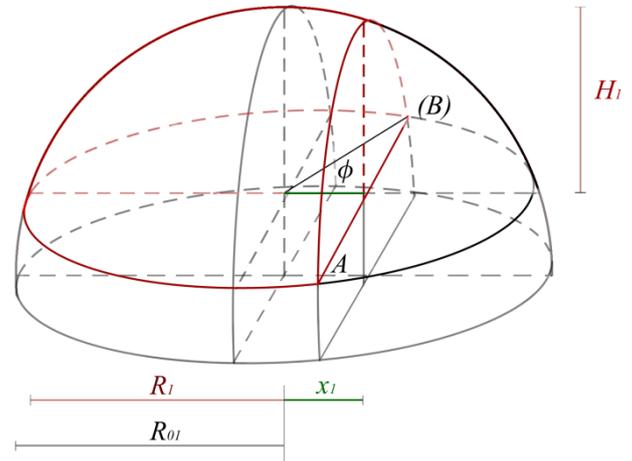


Рисунок 25 Фрагмент янусовой мицеллы, образованной АС ДБС. H_1 , R_1 – высота и радиус сегмента сферы, R_01 – радиус сферы. x_1 – расстояние от центра сегмента до границы В/С.

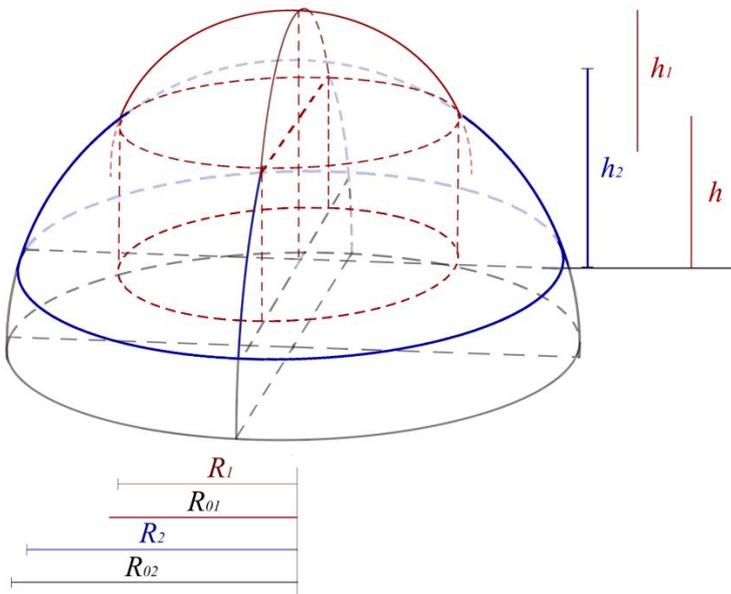


Рисунок 24 Глазунья. Ядро мицеллы состоит из блоков С (красный), окруженных блоками В (синий). Радиусы сфер R_01 и R_02 . h_1 и R_1 , h_2 и R_2 – высота и радиус сегментов сфер. h и R_1 – высота и радиус цилиндра.

1. Смешанная мицелла

$$\frac{S_{BC\ air}}{a^2} = \frac{\pi \cdot (R_1^2 + H^2)}{a^2} = 2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h;$$

R_K – радиус короны мицеллы.

Из условия плотной упаковки (6), (7)

$$\frac{V_{BC}}{a^3} = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{H \cdot (3R_1^2 + H^2)}{a^3} = \frac{\pi}{3} \cdot r^3 \cdot h^2 \cdot (3 - h);$$

следует

$$\frac{V_{BC}}{a \cdot S_{короны}} = \frac{N}{NA};$$

$$\frac{S_{короны}}{a^2} = \frac{\pi \cdot (R_K^2 - R_1^2)}{a^2} = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot (2 - h) \cdot (t^2 - 1);$$

Откуда

$$\frac{S_{BC\ s}}{a^2} = \frac{\pi \cdot R_1^2}{a^2} = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot (2 - h);$$

$$t = \sqrt{1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{r \cdot h \cdot (3 - h)}{(2 - h) \cdot \frac{N}{NA}}}$$

$$\frac{L_{BCA}}{a} = \frac{2 \cdot \pi \cdot R_1}{a} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sqrt{h \cdot (2 - h)};$$

$$t = \frac{R_K}{R_1}; \quad r = \frac{R_{01}}{a}; \quad h = \frac{H}{R_{01}}; \quad R_1 = \sqrt{h(2-h)} R_{01};$$

2. Янусова мицелла

$$\frac{S_{C\ air}}{a^2} = r_1^2 \cdot \left(2 \cdot \pi \cdot h_1 - 2 \cdot \arccos \left(\frac{\xi_1}{\sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1)}} \right) \cdot \left(\sqrt{1 - \xi_1^2} - (1 - h_1) \right) \right);$$

$$\frac{V_C}{a^3} = r_1^3 \cdot \left(\frac{\pi}{3} \cdot h_1^2 \cdot (3 - h_1) - \left(\frac{2}{3} \cdot \arccos \left(\frac{\xi_1}{\sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1)}} \right) \cdot \left((1 - \xi_1^2)^{\frac{3}{2}} - (1 - h_1)^3 \right) - (1 - h_1) \right. \right. \\ \left. \left. \cdot \left(\arccos \left(\frac{\xi_1}{\sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1)}} \right) \cdot (h_1 \cdot (2 - h_1)) - \xi_1 \cdot \sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1) - \xi_1^2} \right) \right) \right);$$

$$\frac{S_{короны\ ядра\ C}}{a^2} = r_1^2 \cdot h_1 \cdot (2 - h_1) \cdot \left(\left(\pi - \arccos \left(\frac{\xi_1}{\sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1)}} \right) \cdot t_1 \right) \cdot t_1^2 - \left(\pi \right. \right. \\ \left. \left. - \arccos \left(\frac{\xi_1}{\sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1)}} \right) \right) + \frac{\xi_1}{\sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1)}} \cdot \left(\sqrt{t_1^2 - \frac{\xi_1^2}{h_1 \cdot (2 - h_1)}} \right. \right. \\ \left. \left. - \sqrt{1 - \frac{\xi_1^2}{h_1 \cdot (2 - h_1)}} \right) \right);$$

$$\frac{S_{BC}}{a^2} = r_1^2 \cdot \left((1 - \xi_1^2) \cdot \arctan \left(\frac{\sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1) - \xi_1^2}}{1 - h_1} \right) - (1 - h_1) \cdot \sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1) - \xi_1^2} \right);$$

$$\frac{S_{Cs}}{a^2} = r_1^2 \cdot \left(h_1 \cdot (2 - h_1) \cdot \pi - h_1 \cdot (2 - h_1) \cdot \arccos \left(\frac{\xi_1}{\sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1)}} \right) + \xi_1 \cdot \sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1) - \xi_1^2} \right);$$

$$\frac{L_{BCA}}{a} = r_1 \cdot 2 \cdot \left(\sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1)} \cdot \pi - \sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1)} \cdot \arccos \left(\frac{\xi_1}{\sqrt{h_1 \cdot (2 - h_1)}} \right) \right);$$

$$t_1 = \frac{R_{K1}}{R_1}; \quad \xi_1 = \frac{x_1}{R_{01}}; \quad r_1 = \frac{R_{01}}{a}; \quad h_1 = \frac{H_1}{R_{01}}; \quad R_1 = \sqrt{h(2-h)} R_{01};$$

R_{K1} – радиус короны части мицеллы, образованной АС ДБС.

Для получения площадей и объема фрагмента ядра состоящего только из блоков В в формулах необходимо все индексы 1 заменить на 2.

Длину отрезка АВ можно выразить как через переменные с индексами 1, так и через переменные с индексами 2, из этого следует:

$$\xi_2 := \sqrt{h_2 \cdot (2 - h_2) - \frac{1}{r^2} \cdot (h_1 \cdot (2 - h_1) - \xi_1^2)};$$

3. Глазунья

$$\frac{S_{C air}}{a^2} := \pi \cdot (r1^2 + h1^2);$$

$$\frac{V_C}{a^3} := \frac{\pi}{6} \cdot h1 \cdot (3 \cdot r1^2 + h1^2) + \pi \cdot r1^2 \cdot h;$$

$$\frac{S_{B air}}{a^2} := \frac{\pi \cdot h}{h2} \cdot (r2^2 + h2^2);$$

$$\frac{V_B}{a^3} := \frac{\pi}{6} \cdot h \cdot (3 \cdot r2^2 - 3 \cdot r1^2 + h^2);$$

$$\frac{S_{BC}}{a^2} := 2 \cdot \pi \cdot r1 \cdot h;$$

$$\frac{S_{BA}}{a^2} := \pi \cdot (r2^2 - r1^2);$$

$$\frac{S_{C_s}}{a^2} := \pi \cdot r1^2;$$

$$\frac{L_{CA}}{a} := 2 \cdot \pi \cdot r1;$$

$$r1 = \frac{R1}{a}; r2 = \frac{R2}{a}; h = \frac{h}{a}; h1 = \frac{h1}{a}; h2 = \frac{h2}{a}$$

1. **Hadjichristidis, N.** Synthesis of Block Copolymers [Текст] / N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou // Adv. in Polym. Sci. – 2005. – P. 1-124.
2. **Hadjichristidis, N.** Designed Block Copolymers for Ordered Polymeric Nanostructures [Текст] / Hadjichristidis N., Pispas S. // Adv. Polym. Sci. – 2006. – V.200. - P. 37-55.
3. **Potemkin, I.I.** Nanopattern of diblock copolymers selectively adsorbed on a plane surface [Текст] / E.Yu. Kramarenko, A.R. Khokhlov, R.G. Winkler, P. Reineker, P. Eibeck, J.P. Spatz, M. Möller // Langmuir. – 1999. – P. 7290-7298.
4. **Potemkin, I.I.** Microphase separation in ultrathin films of diblock copolymers with variable stickiness of one of the blocks to the surface [Текст] / I.I. Potemkin, M. Möller // Macromolecules. – 2005. – V. 38. – P. 2999-3006.
5. **Park, C.** Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns [Текст] / C. Park, J. Yoon, E.L. Thomas // Polymer. – 2003 – V. 44. – P. 6725-6760.
6. **Thurn-Albrecht, T.** Ultrahigh -density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates [Текст] / T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G.A. Kästle, N. Emley, T. Shibaushi, L. Krushin-Elbau, K. Guarani, C.T. Black, M.T. Tuominen, T.P. Russell // Science. – 2000. – V. 290. – P. 2126-2129.
7. **Park, M.** Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of 10^{11} Holes in 1 Square Centimeter [Текст] / M. Park, C. Harrison, P.M. Chalkin, A.R. Register, D.H. Adamson // Science. – 1997. – V. 276. – P. 1401-1404.
8. **Maldovan, M.** Photonic properties of bicontinuous cubic microphases [Текст] / M. Maldovan, A.M. Urbas, N. Yufa, W.C. Carter, E.L. Thomas // Phys. Rev. B. – 2002 – V. 65. – P. 165123.
9. **Bates, F.S.** Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment [Текст] / F.S. Bates, G.H. Fredrickson // Annu.Rev.Phys.Chem. – 1990. – V. 41. – P. 525-557.
10. **Szwarc, M.** Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block copolymers [Текст] / M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich // Am.Chem.Soc. – 1956. – V. 78. – P. 2656-2657.
11. **Гришин, Д.Ф.** Контролируемый синтез макромолекул [Текст]: Учебно-методические материалы / Д.Ф. Гришин – Н.Н.: изд-во Нижегородского государственного ун-та – 2007 – 82с.
12. **Семчиков, Ю.Д.** Высокомолекулярные соединения [Текст] / Ю.Д. Семчиков - 2-е изд., стер. - М.: Издательский центр «Академия» - 2005. - 368 с.

13. **Matyjaszewski, K.** Atom Transfer Radical Polymerization [Текст] / K. Matyjaszewski, J. Xia // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – P. 2921–2990.
14. **Riess, G.** Block copolymers [Текст] / G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur// 2nd ed. Encyclopedia of polymer science and engineering, vol. 2. New York: Wiley. – 1985. – P. 324–434.
15. **Riess, G.** Block copolymer micelles and assemblies [Текст] / G. Riess, Ph. Dumas, G. Hurtrez// MML series 5, London: Citus Books – 2002. – P. – 69-110.
16. **Matyjaszewski, K.** Controlled Free Radical Polymerization [Текст] / K. Matyjaszewski// ACS Symp. Ser. – 1998 – V. 685. – P.258-267.
17. **Zhu, J.** Interfacial Behavior of Block Polyelectrolytes.1. Evidence for Novel Surface Micelle Formation [Текст] / J. Zhu, A. Eisenberg, R.B. Lennox // Am.Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – P. 5583 - 5588.
18. **Zhu, J.** Interfacial Behavior of Block Polyelectrolytes [Текст] / J. Zhu, S. Hanley, A. Eisenberg, R.B. Lennox // Macromol. Chem. – 1992. – V. 53. – P.211-220.
19. **Fleer, G.J.** Polymers at Interfaces [Текст] / G.J. Fleer, M. A. Cohen Stuart, J.M. Scheutjens, T. T. Cosgrove , B. Vincent – Англия, Лондон, Chapman & Hall, 1993. – 520 с.
20. **Meiners, J.C.** Adsorption of Block-Copolymer Micelles from a Selective Solvent [Текст] / J.C. Meiners, A. Quintel-Ritzi, J. Mlynek, H. Elbs, G. Krausch / Macromolecules. – 1997. – V. 30. – P. 4945-4951.
21. **Spatz, J.P.** Substrate Induced Lateral Micro-Phase Separation by Self-ordering of a Diblock Copolymer [Текст] / J.P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller // Advanced Materials. – 1996. – V.18. – P. 513-517
22. **Forster, S.** From Self-Organizing Polymers to Nanohybrid and Biomaterials [Текст] / S. Forster, T. Plantenberg // Angew. Chem. – 2002. – V. 41. – P. 688-714.
23. **Leibler, L.** Theory of Microphase Separation in Block copolymers [Текст] / L. Leibler // Macromolecules. – 1980. – V. 13. – P. 1602-1617.
24. **Ерухимович, И.Я.** Флуктуации и формирование доменной структуры в гетерополимерах [Текст] / И.Я. Ерухимович // Высокомолек. Соед. А. – 1982. – №9 – С. 1942-1949.
25. **Helfand, E.** Block copolymer theory. Narrow interphase approximation [Текст] / E. Helfand, Z. R. Wasserman// Macromolecules. – 1976. – V. 9. – P. 879-888.
26. **Fredrickson, G.H** Surface ordering phenomena in block copolymer melts [Текст] / G.H. Fredrickson // Macromolecules. – 1987. – V. 20. – P. 2535-2542.
27. **Kim, H-C** Ordering in thin films of Asymmetric diblock copolymers [Текст] / H-C. Kim, T.P. Russel// Polym. Sci. – 2001. – V. 39. – P. 663-672

28. **Segalman, R.A.** Ordering and melting of block copolymer spherical domains in 2 and 3 dimensions [Текст] / R.A. Segalman, A. Hexemer, R.C. Hayward, E.J. Kramer // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36. – P. 3272-3296
29. **Morkved, T.L.** Local control of microdomain orientation in diblock copolymer thin films with electric fields [Текст] / T.L. Morkved, M. Lu, A.M. Urbas, E.E. Elrich, H.M. Jaeger, P. Mansky, T.P. Russell // *Science*. – 1996. – V. 273. – P.931-942
30. **Palyulin, V.V** Mixed versus ordinary micelles in dilute solution of AB and BC diblock copolymers [Текст] / V.V.Palyulin, I.I. Potemkin // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – P.4459-4463.
31. **Ying, Zhuang** Self-assembly behavior of AB/AC diblock copolymer mixtures in dilute solution [Текст] /, Jiaping Lin, Liquan Wang, Liangshun Zhang // *Phys. Chem.*, 113, 1906–19133 (2009)
32. **Helfand, E.** Theory of interface between immiscible polymers [Текст] / E. Helfand, Y. Tagami // *J. Polym. Sci.* – 1971. – V. 9. – № 10. – P. 741-746
33. **Helfand, E.** Theory of the interface between immiscible polymers II [Текст] / E. Helfand, Y. Tagami // *J. Chem. Phys.* – 1971. – V.56. – P. 3592-3601
34. **Helfand, E.** Molecular weight dependence of polymer interfacial tension and concentration profile [Текст] / E. Helfand, S.M. Bhattacharjee, G.J. Fredrickson // *Chem.Phys.* – 1989. – V. 91. – P. 7200-7208.
35. **Broseta, D.** Molecular Weight and Polydispersity Effects at Polymer-Polymer Interfaces [Текст] / D. Broseta, G.H. Fredrickson, E. Helfand, L. Leibler // *Macromolecules*. – 1990. – V. 23. – P. 132.