

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АРХИТЕКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ НА МИКРОФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В РАСПЛАВАХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Гребенюк В. А.¹

Научный руководитель – д-р физ.-мат. наук, Борисов О. В.¹

¹Университет ИТМО
vasya.31.46@gmail.com

Введение

Микрофазное разделение расплавов блок-сополимеров приводит к формированию периодических наноструктур, морфология которых определяет функциональные свойства материалов. Помимо состава и степени несовместимости блоков, существенную роль играет архитектура макромолекулы: разветвление изменяет конформационную энтропию, эффективную жёсткость блоков и характерный доменный масштаб, что способно смещать границы морфологических фаз и усложнять релаксацию к репрезентативным состояниям. Для количественного анализа архитектурных эффектов требуется воспроизводимая методология моделирования и идентификации морфологий в широком диапазоне параметров. В настоящей работе исследовано влияние степени разветвлённости диблок-сополимера на фазовое поведение расплава при фиксированной суммарной длине основной цепи и заданной степени несовместимости.

Основная часть

Численные эксперименты выполнены методом диссипативной динамики частиц (DPD), позволяющим описывать мезоскопическую динамику расплавов с учётом термостатирования и сохранения импульса [1]. Химическая несовместимость блоков задавалась через параметр Флори–Хаггинса χ и реализовывалась параметризацией консервативного взаимодействия разнотипных частиц. Для ускорения релаксации и снижения вероятности метастабильных конфигураций использовались программы изменения несовместимости $\chi(t)$ с выходом на целевое значение, после чего анализ проводился на стационарном участке траектории.

Идентификация морфологий осуществлялась по совокупности спектральных и геометрических признаков. В качестве интегральной метрики стационарности использовался параметр порядка, определяемый как дисперсия локальной плотности выбранного компонента при разбиении объёма на регулярную сетку с усреднением по сдвигам. Морфологическая принадлежность устанавливалась по сферически усреднённому структурному фактору $S(k)$, вычисляемому из дискретизированного поля плотности с выделением положения первого максимума k_1 и отношений последующих максимумов k_i/k_1 . Для минимизации артефактов, связанных с периодическими граничными условиями, выполнялось согласование размера расчётного бокса с доменной периодичностью по оценке k_1 (подбор размера бокса, обеспечивающего целое число периодов в объёме). На границах морфологических фаз и при конкуренции морфологий применялись повторные независимые запуски, а репрезентативное состояние выбиралось по согласованности спектра $S(k)$, геометрии доменов и устойчивости термодинамических метрик на стационарном участке.

Методология предварительно проверена на литературных данных для линейных и разветвлённых диблок-сополимеров, демонстрирующих типичный набор фаз (D, S, C, G, L) и характерные спектры $S(k)$ [2, 3]. Далее она применена к серии систем с фиксированной длиной основной цепи и различной степенью разветвлённости, реализованной за счёт прививок вдоль основной цепи при постоянном суммарном числе мономерных звеньев в боковых цепях. Рассмотрены пять вариантов архитектуры: от линейной (без прививок) до сильно разветвлённой, в которой суммарная масса прививок распределена между большим количеством боковых цепей. Фазовая диаграмма построена в координатах молярной доли A-

блока f_A и параметра архитектуры q при фиксированном целевом значении параметра несовместимости χN . Показано, что при переходе от линейной к разветвлённым архитектурам сохраняется общая последовательность морфологий, однако вблизи границ морфологических фаз наблюдается неопределённость морфологий структур, обусловленная чувствительностью к согласованию доменного периода с размером бокса. Для наиболее разветвлённых архитектур выявлено смещение границы между цилиндрической и гироидной фазами в сторону гироидной. Дополнительно установлено, что с ростом степени разветвлённости увеличивается характерный доменный период, оценённый по положению первого пика структурного фактора, что согласуется с увеличением эффективной объёмности и конформационных ограничений блоков.

Выводы

Реализована воспроизводимая методология DPD-моделирования расплавов диблок-сополимеров, включающая управляемую релаксацию через $\chi(t)$, контроль выхода в равновесное состояние по параметру порядка, идентификацию морфологий по структурному фактору и процедуру согласования размера расчётного бокса с доменной периодичностью. Методология проверена на литературных данных для линейных и разветвлённых диблок-сополимеров. На её основе построена фазовая диаграмма для серии архитектур с различной степенью разветвлённости при фиксированной длине основной цепи и постоянной суммарной массой боковых цепей в каждом из блоков. Показано, что при увеличении разветвлённости общая последовательность морфологий сохраняется, а доменный период увеличивается.

Литература

1. Groot R. D., Warren P. B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Т. 107. – № 11. – С. 4423–4435.
2. Gavrilov A. A., Kudryavtsev Y. V., Chertovich A. V. Phase diagrams of block copolymer melts by dissipative particle dynamics simulations // *The Journal of chemical physics.* – 2013. – Т. 139. – №. 22.
3. Mikhailov I. V. et al. Architectural control over morphologies of bottlebrush block copolymer superstructures // *AIP Advances* – 2023. – Т. 13. – № 12.