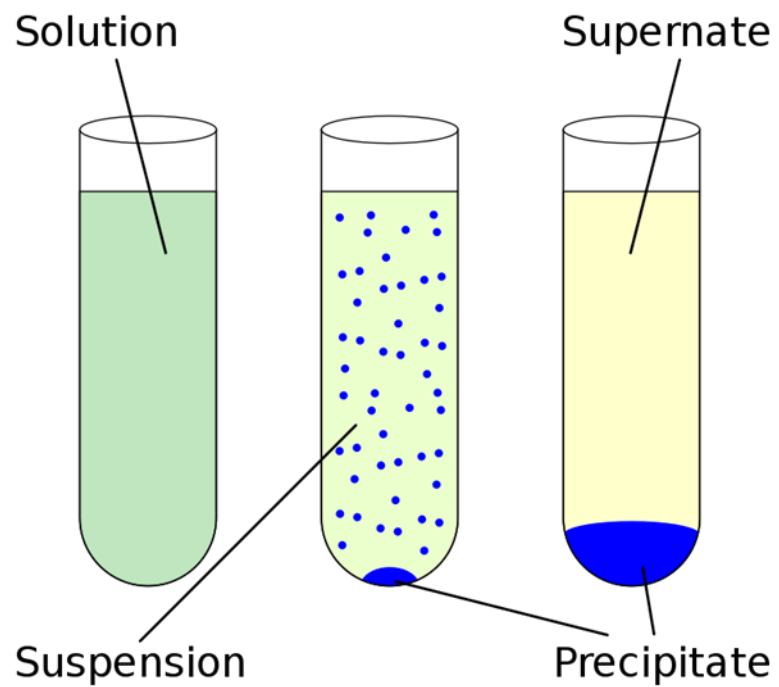


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров.



Фазовое расслоение

Энтропия бинарного смешения

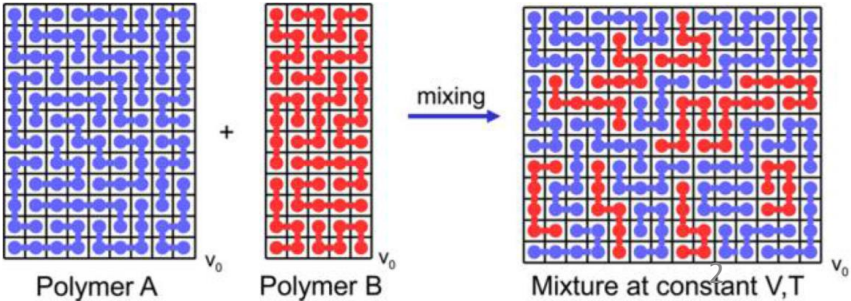
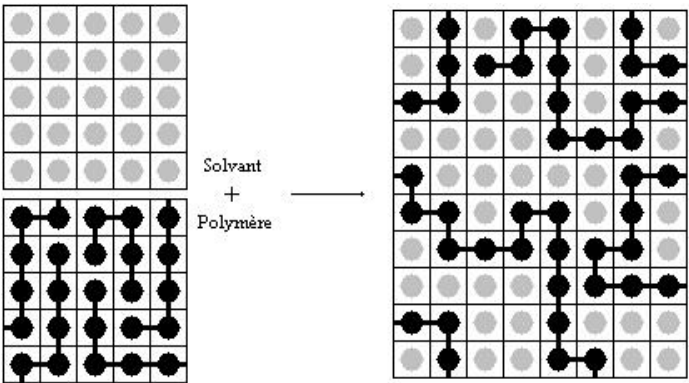
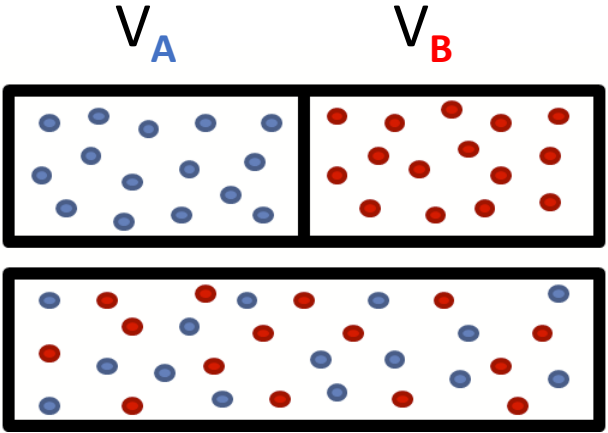
Смешаем объем V_A , содержащий n_A молекул **A** и V_B , содержащий n_B молекул **B** в общем объеме V_A+V_B .
 φ_A и φ_B – доля молекул A и B в общей смеси.

Рассмотрим систему на решетке из N ячеек с координационным числом Z и объемом одной ячейки V_0 .

Молекулы не взаимодействуют.

Молекулы A и B могут быть как полимерными цепями, так и частицами растворителя. Объем молекул: $v_A=N_A v_0$, $v_B=N_B v_0$.

	N_A	N_B
Растворы низкомолекулярных веществ	1	1
Раствор полимера	N	1
Смесь двух полимеров	N_A	N_B



Энтропия бинарного смешения

$$S = k \ln \Omega$$

Количество способов расположить молекулы в пространстве, или на решетке

Для одиночной молекулы A:

$$\Delta S_A = k \ln \Omega_{AB} - k \ln \Omega_A = k \ln(\Omega_{AB} / \Omega_A) = k \ln(1/\varphi_A) = -k \ln \varphi_A$$

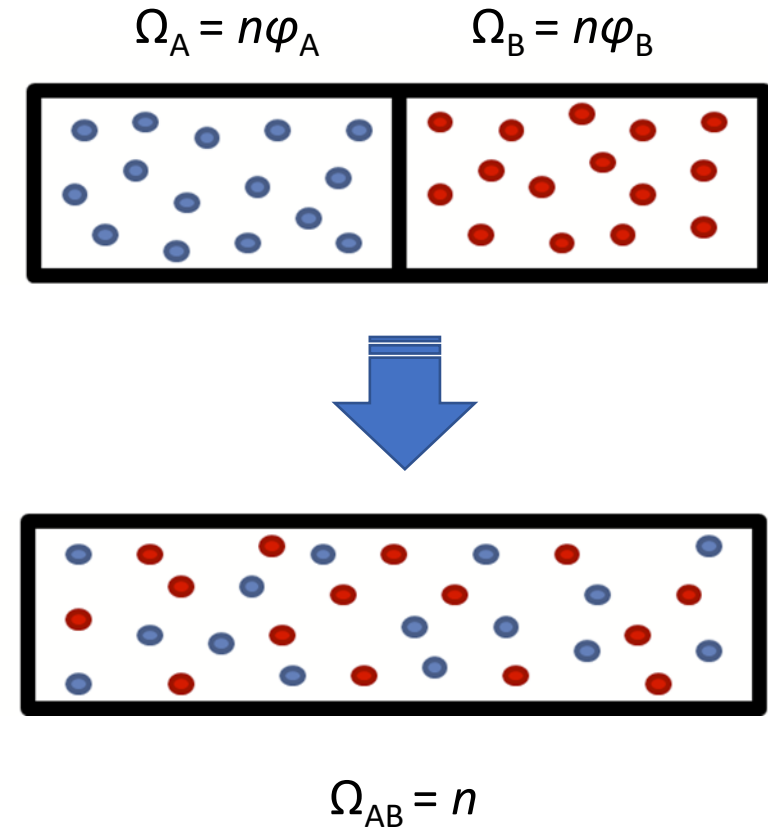
Поскольку $\varphi_A < 1$, при смешении $\Delta S_A > 0$

Для всей системы:

$$\Delta S_{\text{mix}} = n_A \Delta S_A + n_B \Delta S_B = -k (n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B)$$

Для единицы объема (в расчете на ячейку): $n_A = \frac{n\varphi_A}{N_A}$ и принимая $\varphi_A = \varphi$, $\varphi_B = (1 - \varphi_A) = (1 - \varphi)$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k (\varphi/N_A \ln \varphi + (1-\varphi)/N_B \ln(1-\varphi))$$

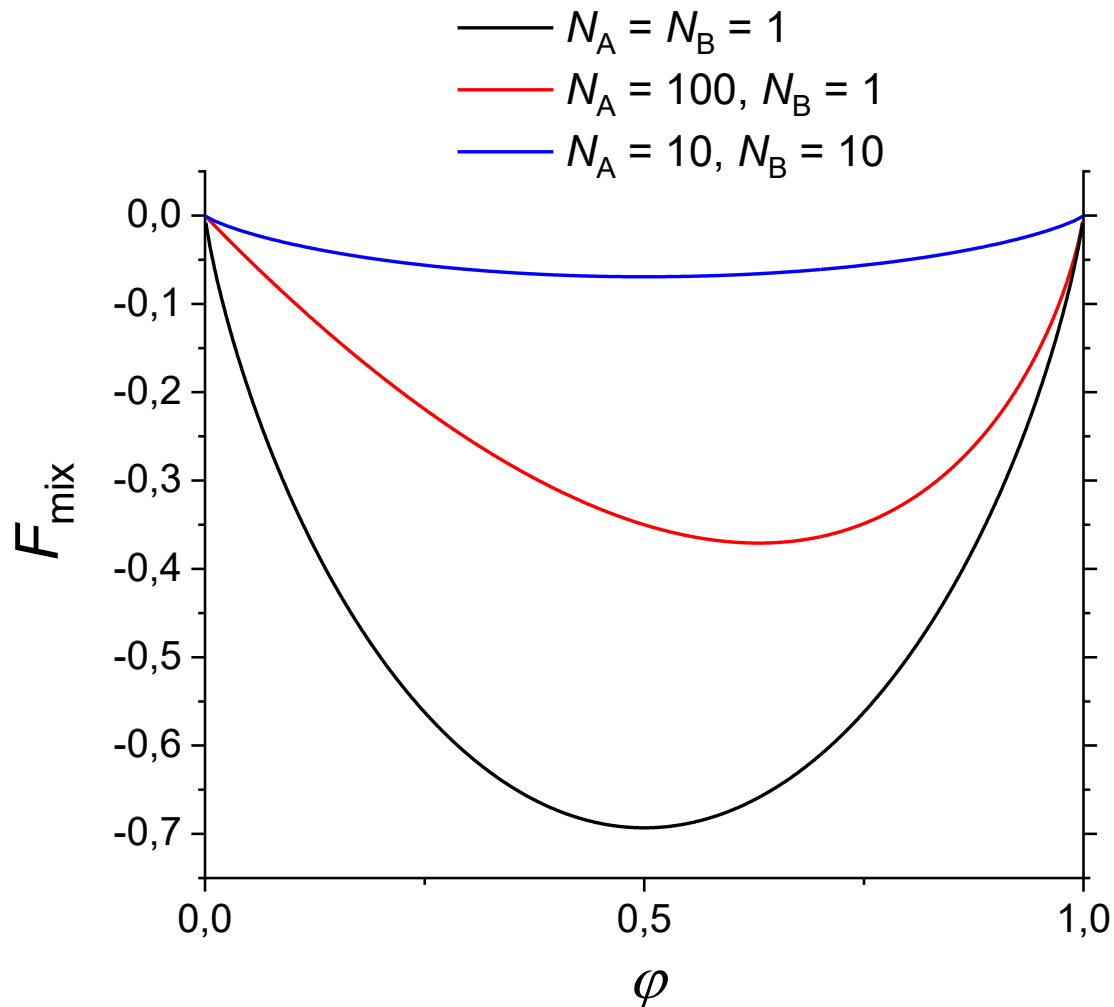


NB: решетка из n ячеек с координационным числом z и объемом одной ячейки v_0 , все ячейки заняты.

Энтропия бинарного смешения

Свободная энергия

$$\Delta F_{mix} = -T\Delta S_{mix} = kT \left(\frac{\varphi}{N_A} \ln \varphi + \frac{1-\varphi}{N_B} \ln(1-\varphi) \right)$$



Учитывается только трансляционная энтропия, предполагая что конформация не меняется!

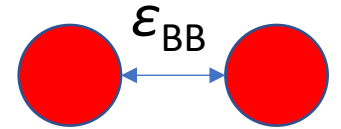
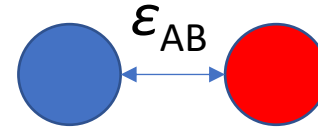
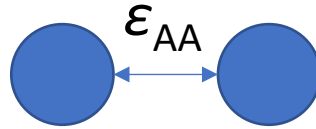
- Смешение всегда энтропийно выгодно.
- Полимеризация уменьшает выигрыш в энтропии.
- Полимер + растворитель = несимметричная зависимость.

Энергия бинарного смешения

Добавим взаимодействия

Энергия парного контакта на решетке:

$$\epsilon_{AB}, \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$$



Все в «приближении среднего поля»:

молекулы и их звенья равномерно распределены в объеме.

Вероятность частицы A (мономера A) быть в контакте с другой частицей A: φ_A , а вероятность быть в контакте с частицей B: φ_B

Средняя энергия одной частицы A: $E_A = \epsilon_{AA} \varphi_A + \epsilon_{AB} \varphi_B$, для частицы B: $E_B = \epsilon_{BB} \varphi_B + \epsilon_{AB} \varphi_A$

Полная энергия в смеси A+B: $E_{A+B} = n/2(E_A \varphi_A + E_B \varphi_B)$

Чтобы не учитывать все контакты дважды

Полная энергия до смешения:

$$E_{A+B} = \frac{n}{2} (\epsilon_{AA} \varphi^2 + 2\epsilon_{AB} \varphi(1 - \varphi) + \epsilon_{BB} (1 - \varphi)^2)$$

$$E_0 = \frac{n}{2} (\epsilon_{AA} \varphi^2 + \epsilon_{BB} (1 - \varphi)^2)$$

Энергия смешения в расчете на 1 ячейку: $\Delta E_{mix} = \frac{E_{A+B} - E_0}{n} = \frac{1}{2} \varphi(1 - \varphi)(2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) = \chi \varphi(1 - \varphi)kT$

Теория Флори-Хаггинса (1941)

P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* 9, 660 (1941);
M. L. Huggins, *J. Chem Phys.* 9, 440 (1941);

$$\Delta F_{mix} = \Delta E_{mix} - T\Delta S_{mix} = kT \left(\frac{\varphi}{N_A} \ln \varphi + \frac{1-\varphi}{N_B} \ln(1-\varphi) + \chi\varphi(1-\varphi) \right)$$

Справедливо для:

- Обычных растворов ($N_A = N_B = 1$, Regular Solution Theory Гильдербранта)
- Раствора полимера в растворителе ($N_A = N$, $N_B = 1$, как «хорошем», так и «плохом»)
- Смеси двух полимеров ($N_A \neq N_B \neq 1$)
- + Может быть расширена на более сложные случаи (трех полимеров, химических реакций и т.д.)

Параметр Флори-Хаггинса:

$$\chi = \frac{1}{2} (2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB})$$

Показывает насколько взаимодействие между «своими» более выгодное, чем с «чужими».

Может быть как положительным, так и отрицательным. На практике часто зависит от температуры.

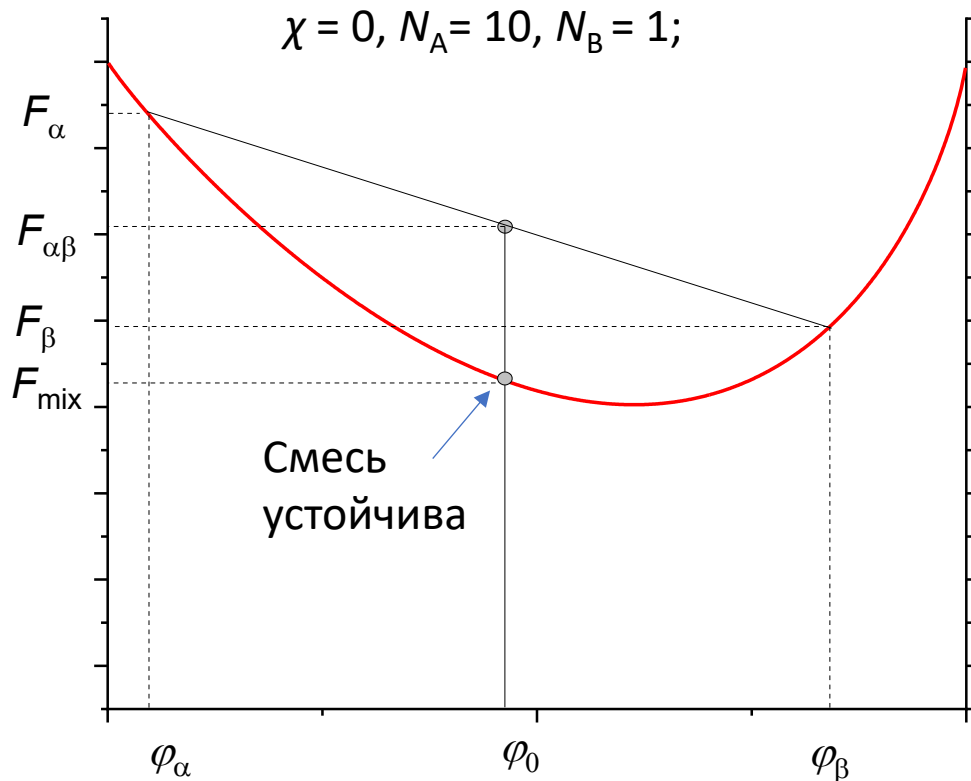
Polymer blend	A	B (K)	T range (C)
PS/PMMA	0.0129	1.96	100-200
PS/PPO	0.059	-32	180-330
PEO/PMMA	-0.0021	-	80-160

$$\chi(T) \cong A + \frac{B}{T}$$

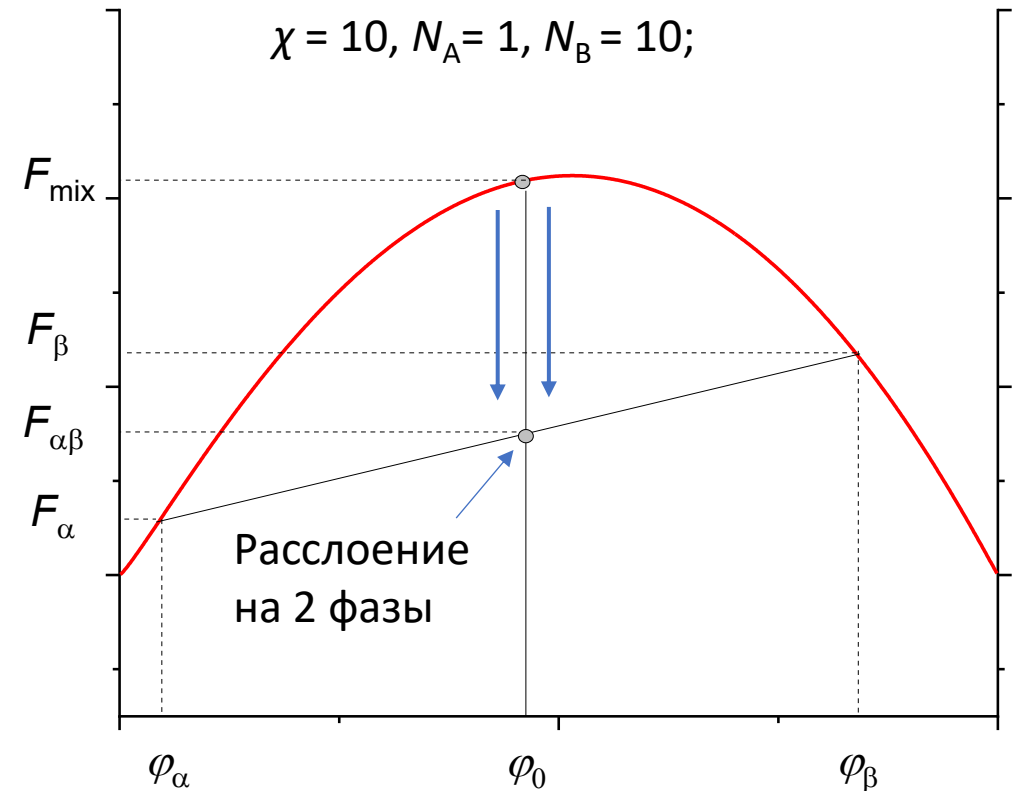
Устойчивость и расслоение смесей

Для проверки устойчивости смеси состава φ_0 нужно сравнить свободную энергию расслоенного $F_{\alpha\beta}$ и смешанного F_{mix} состояний.

$$F_{\alpha\beta}(\varphi_0) = f_{\alpha}F_{\alpha} + f_{\beta}F_{\beta} = \frac{(\varphi_{\beta} - \varphi_0)F_{\alpha} + (\varphi_0 - \varphi_{\alpha})F_{\beta}}{\varphi_{\beta} - \varphi_{\alpha}}$$

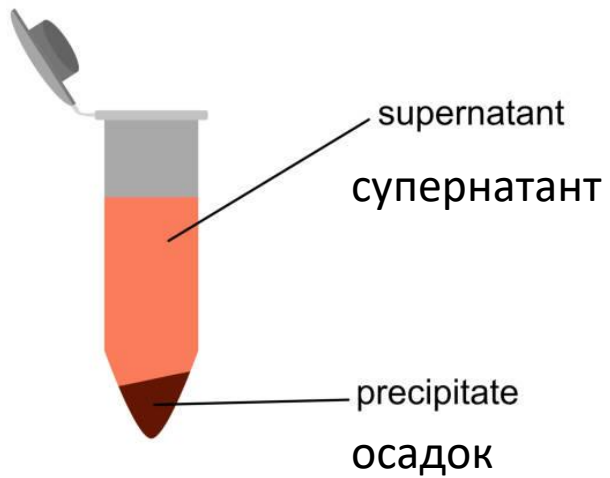


Локально вогнутая зависимость – нет расслоения

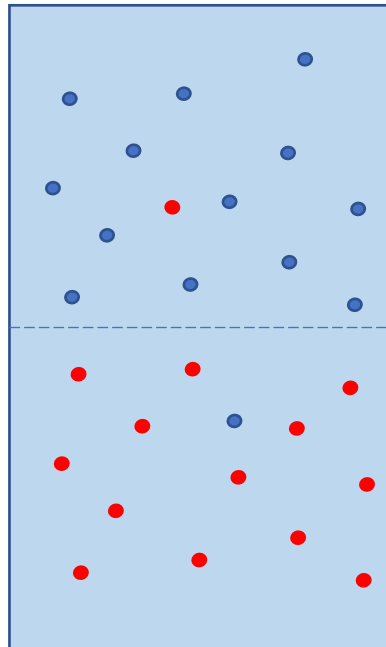


Локально выпуклая зависимость – две фазы

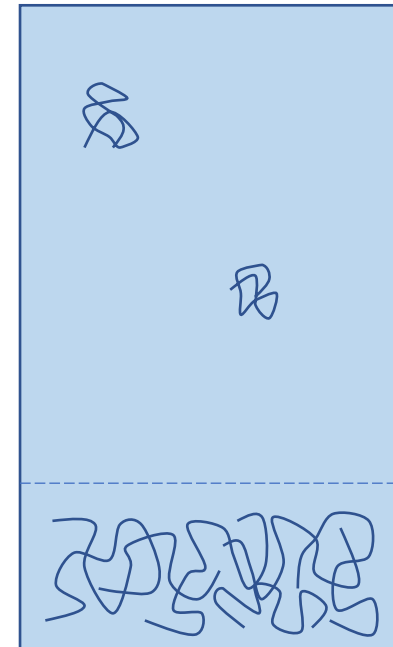
На какие фазы расслаиваются изначально гомогенные системы?



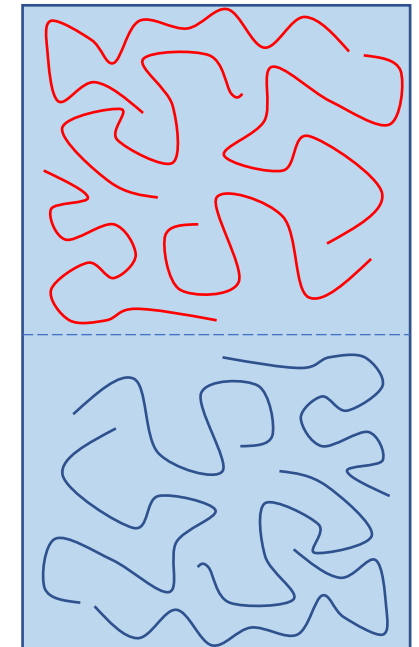
$$N_A = N_B = 1$$



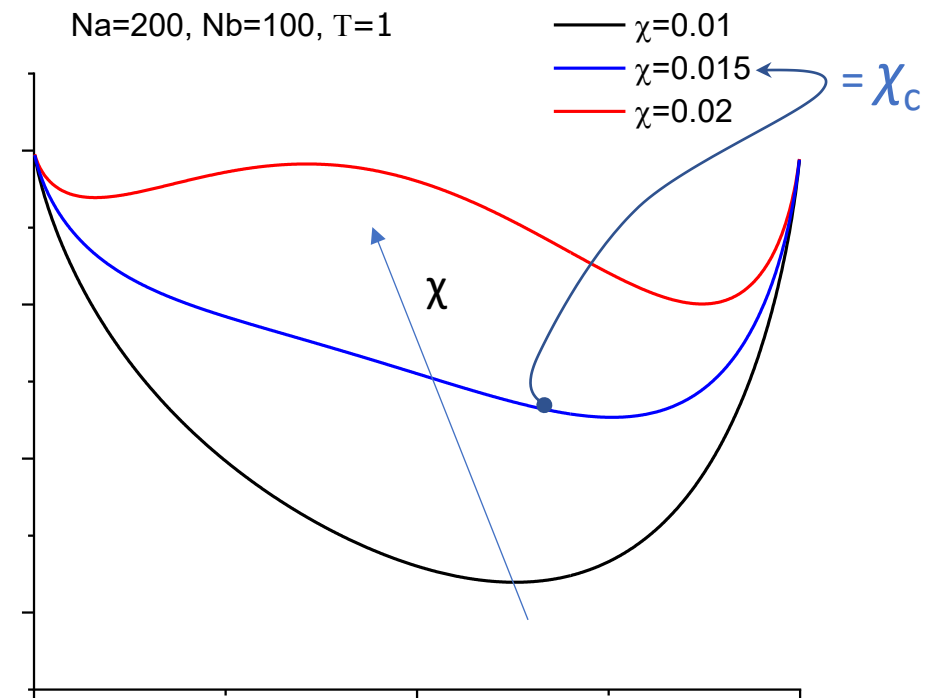
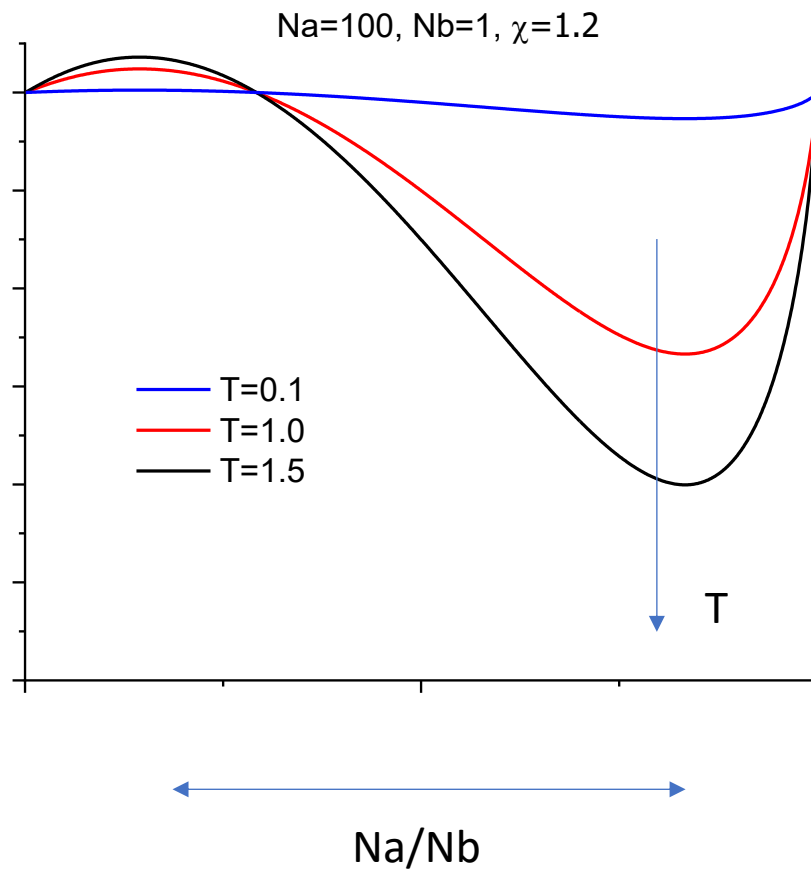
$$N_A = N, N_B = 1$$



$$N_A = N_B = N$$



СВОЙСТВА $\Delta F_{mix} = kT \left(\frac{\varphi}{N_A} \ln \varphi + \frac{1-\varphi}{N_B} \ln(1-\varphi) + \chi \varphi(1-\varphi) \right)$

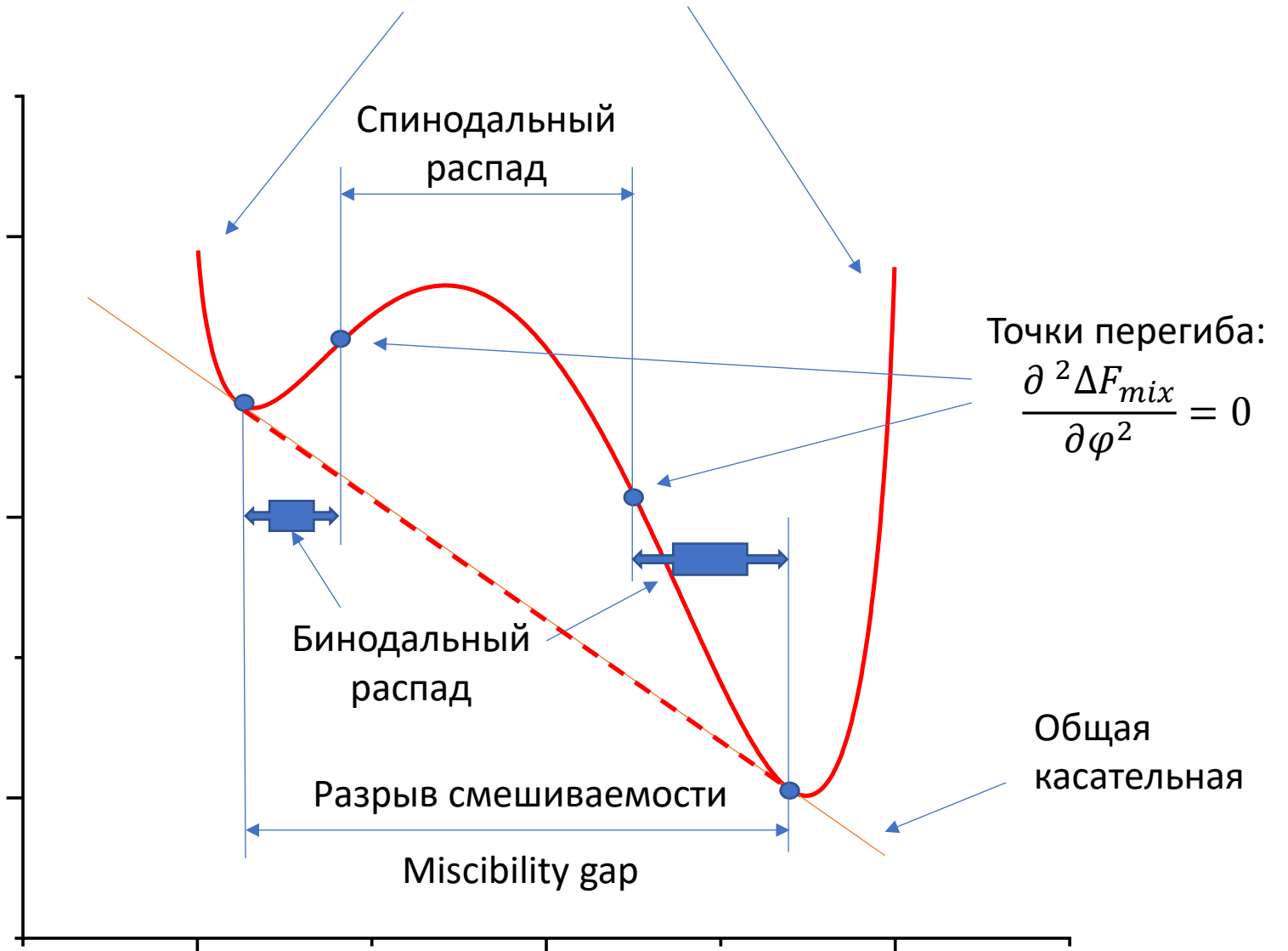


Свойства ΔF_{mix}

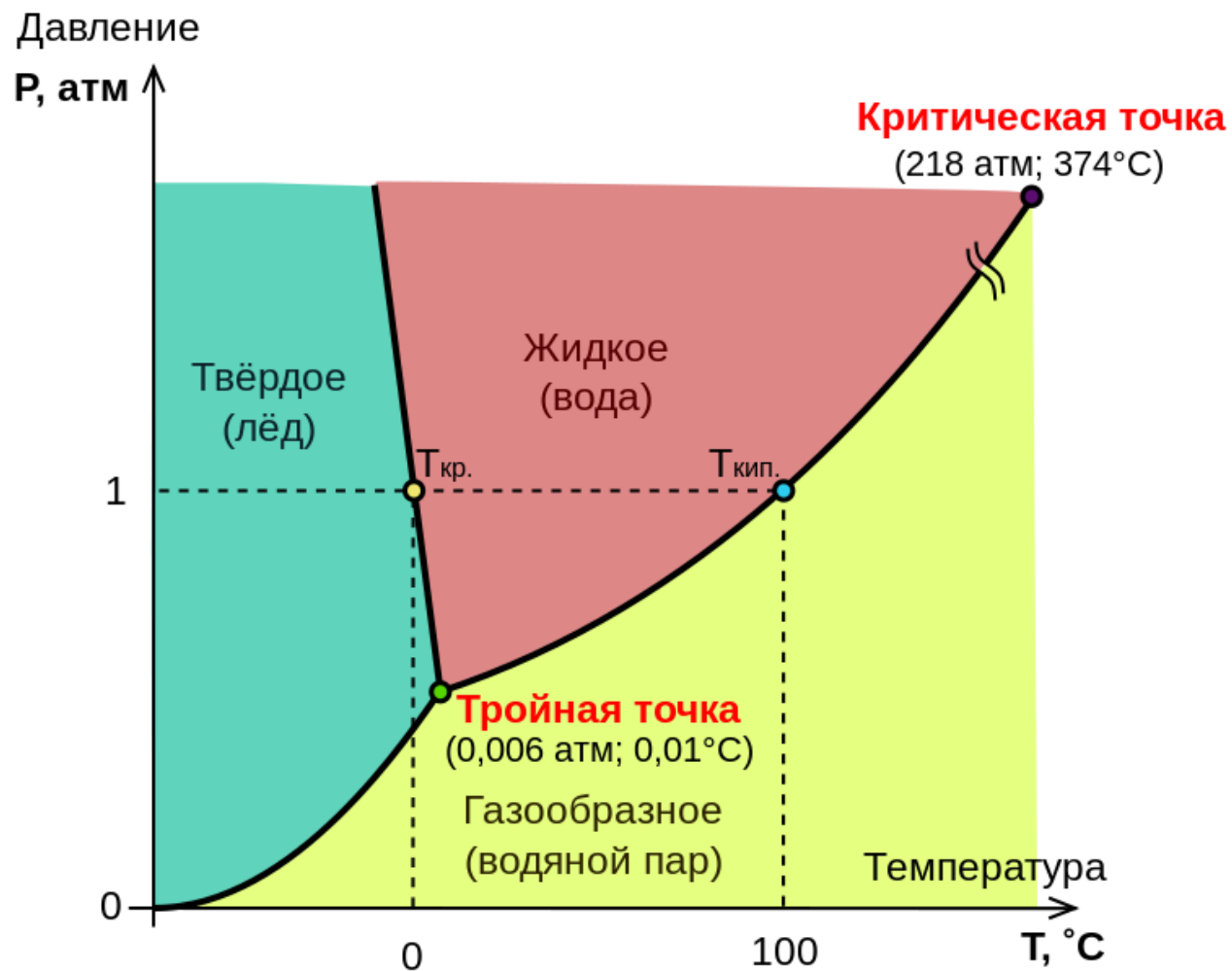
Спинодальный распад – смесь термодинамически нестабильна, расслоение идет по всему объему, лимитируется только диффузией.

Бинодальный распад – смесь в метастабильном состоянии, расслоение идет по механизму зародышеобразования, контролируется флуктуациями.

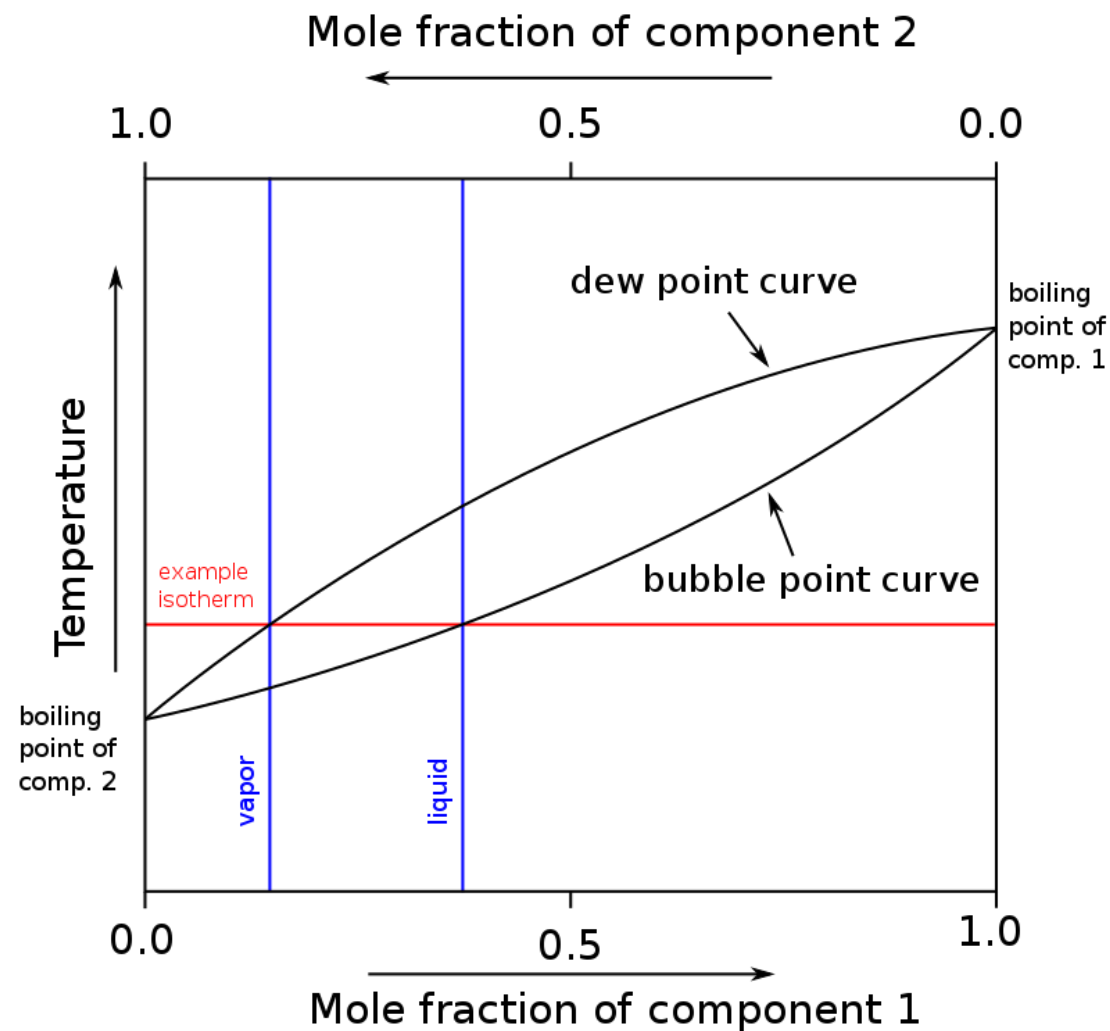
На концах всегда выгнута вверх:
небольшие концентрации всегда совместимы



Какие бывают фазовые диаграммы?



Boiling-point diagram



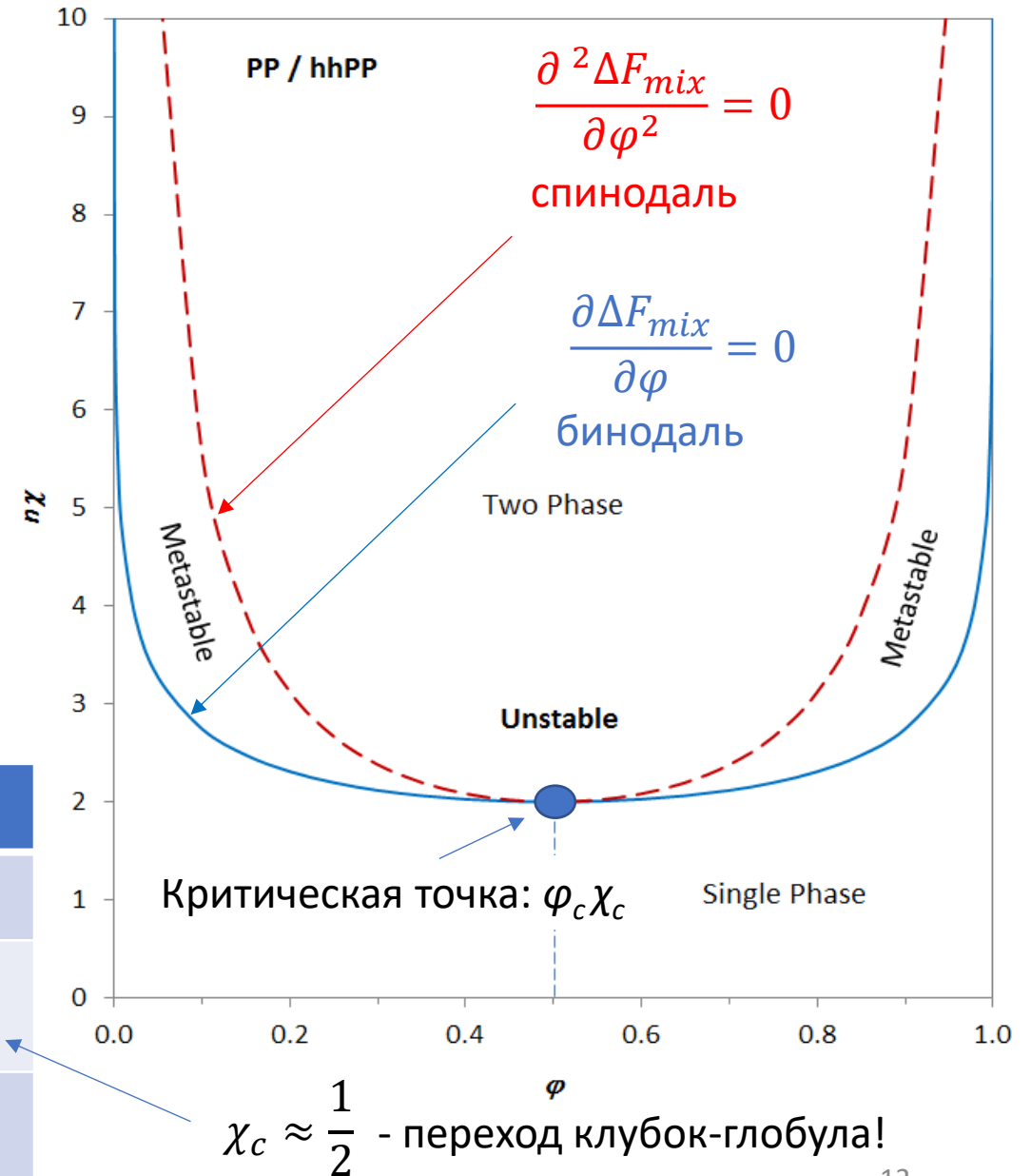
Фазовая диаграмма

Фазовая диаграмма - обобщенное представление фазового поведения системы, линии спинодали и бинодали разделяют метастабильную и двухфазную области. Обычно строится в координатах φ - χ или T - φ .

Нижняя точка спинодали и спинодали – критическая точка. В ней происходит фазовый переход второго рода, все остальные переходы – первого рода.

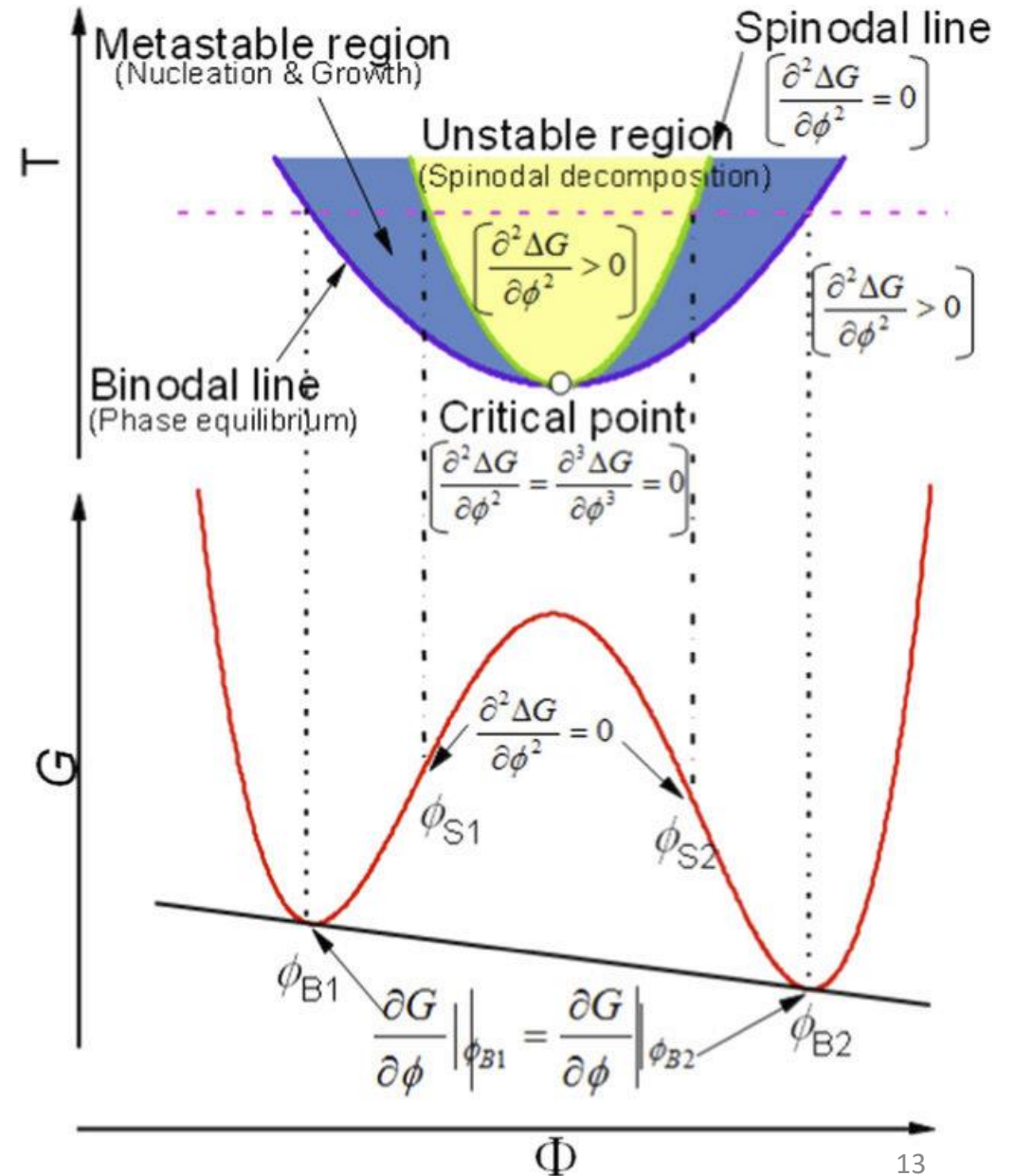
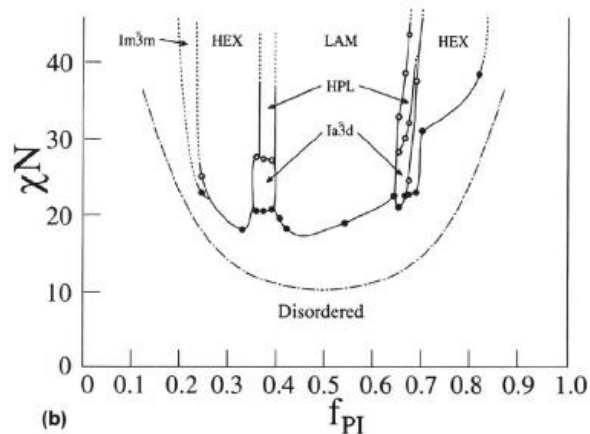
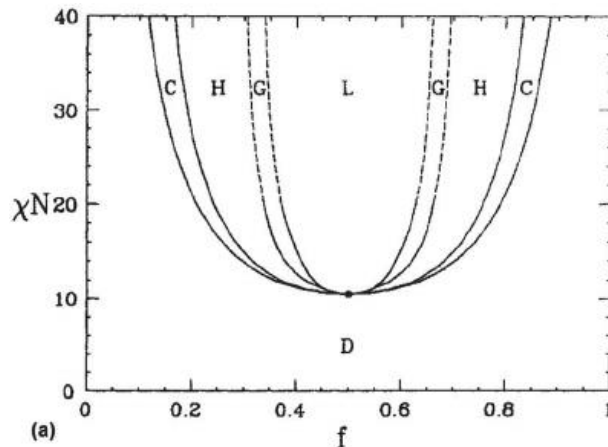
$$\varphi_c = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}} \quad \chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2$$

	φ_c	χ_c
Простой раствор ($N_A=N_B=1$)	0.5	2
Раствор полимера ($N_A=N, N_B=1$)	$\frac{1}{\sqrt{N}}$	$\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}}$
Симметричная смесь двух полимеров ($N_A=N_B=N$)	0.5	$\frac{2}{N}$

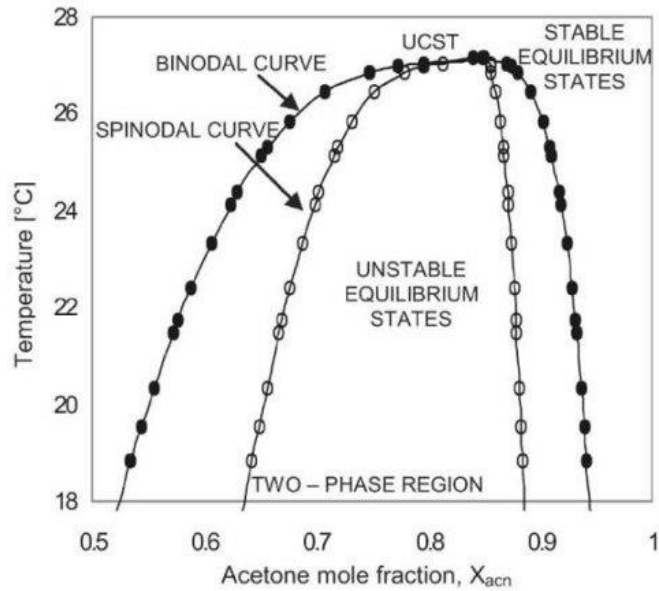


Как работают теоретики?

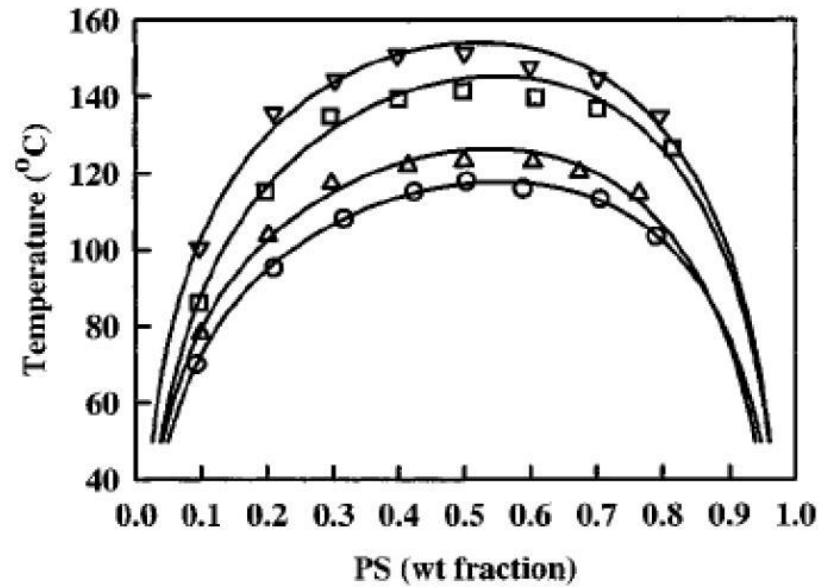
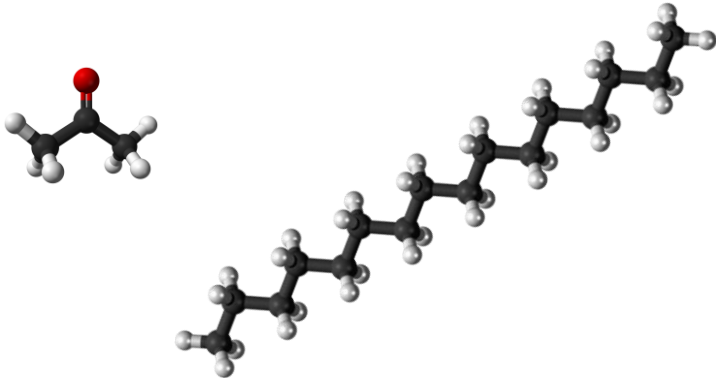
1. Выбирают модель и взаимодействия (Гамильтониан).
2. Выписывают свободную энергию от параметров модели.
3. Рассчитывают экстремумы, первую и вторую производные для определения бинодалей и спинодалей.
4. Строят свободную энергию для различных вариантов (фаз) в области неустойчивости гомогенной фазы.
5. Сравнивают энергии разных состояний и строят фазовую диаграмму.



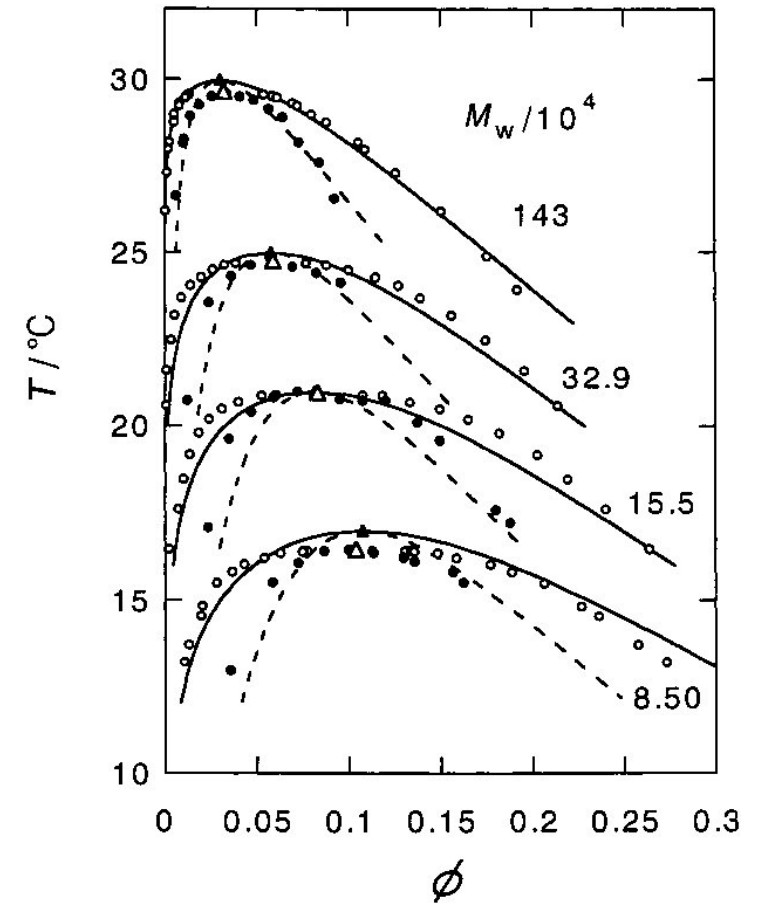
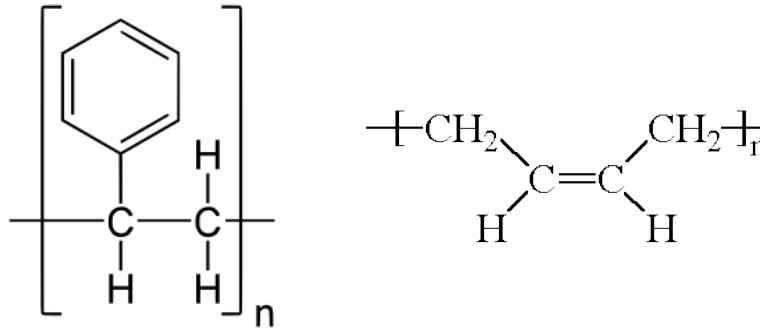
Примеры экспериментальных фазовых диаграмм



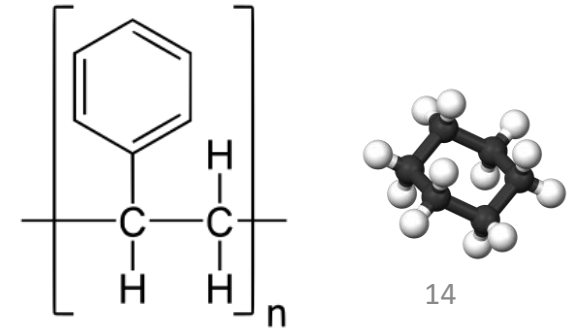
Acetone/Hexadecane mixture



Polystyrene/Polybutadiene blend



Polystyrene/Cyclohexane solution

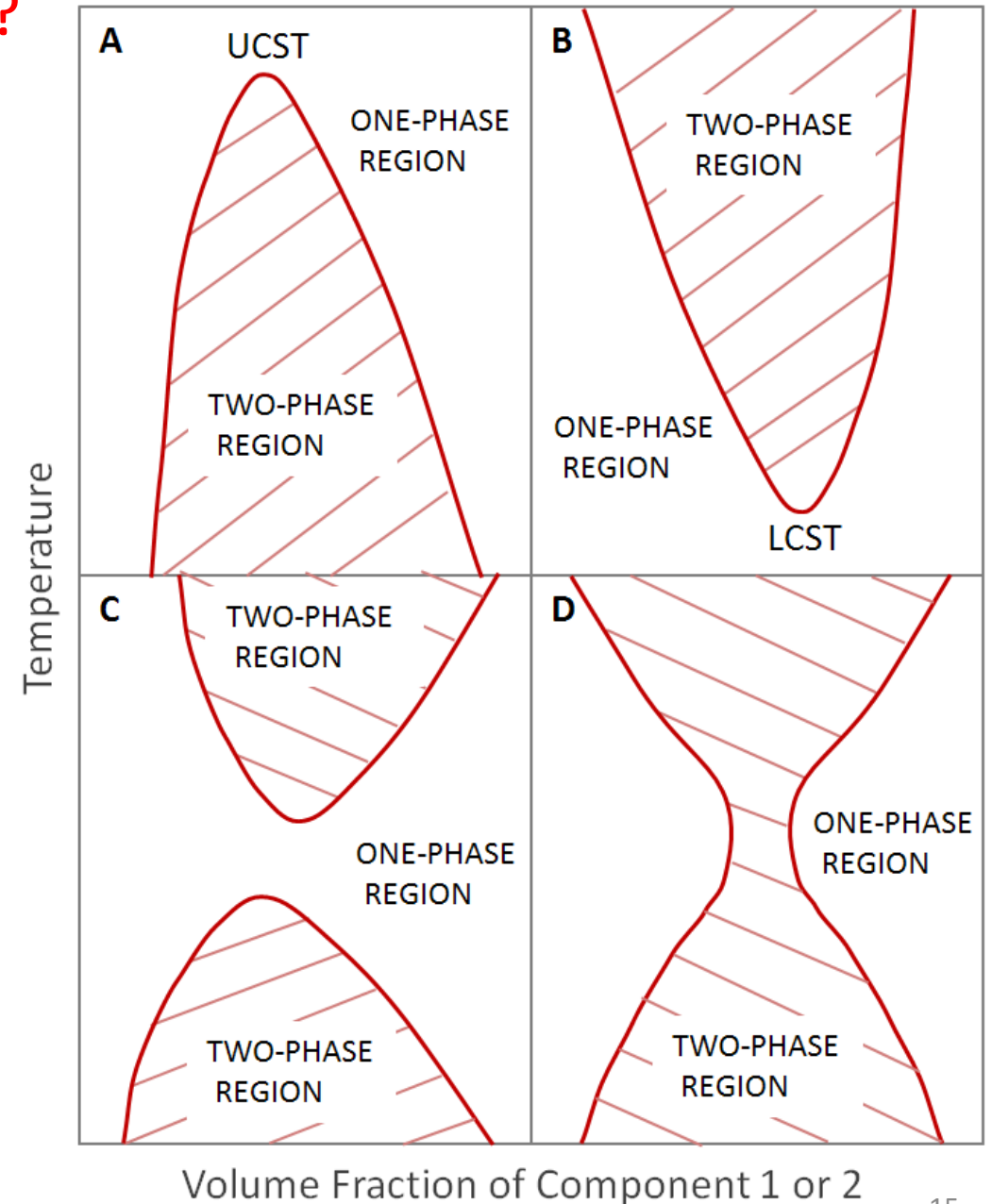


Какие еще бывают фазовые диаграммы?

Все зависит от $\chi(T, V, P)$

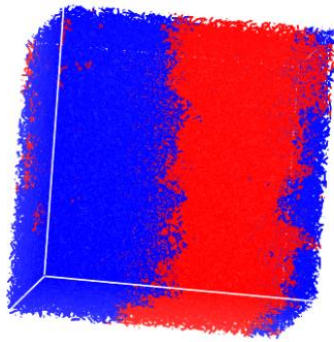
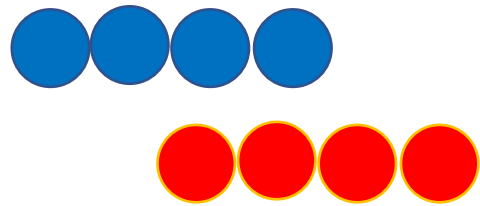
ВКТР – верхняя критическая температура
растворения
= UCST – upper critical solution temperature

НКТР – нижняя критическая температура
растворения
= LCST – lower critical solution temperature

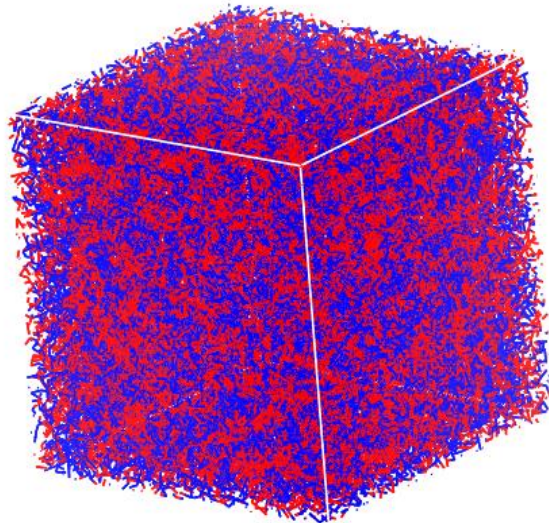


Микрофазное расслоение

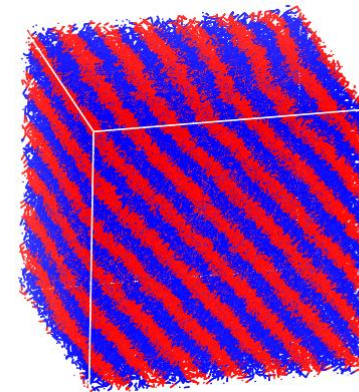
Гомополимеры макрофазно расслаиваются. **Сополимеры и блоксополимеры** из-за наличия ковалентной связи между блоками разного сорта такой возможности лишены. Однако, при сильных несовместимостях энергетически выгодно образование областей, обогащенных звеньями одного типа. Такое расслоение называется **микрофазным расслоением**.



Макрофазное расслоение



Совместимая система



Микрофазное расслоение

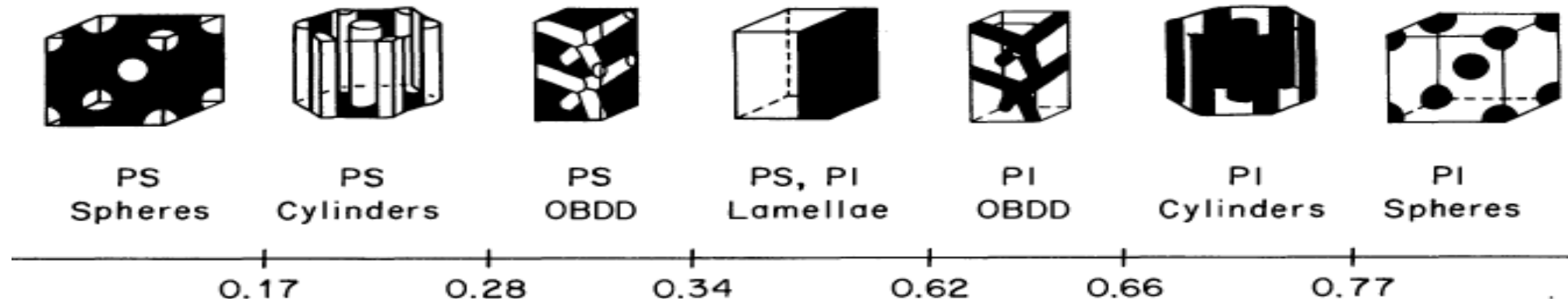
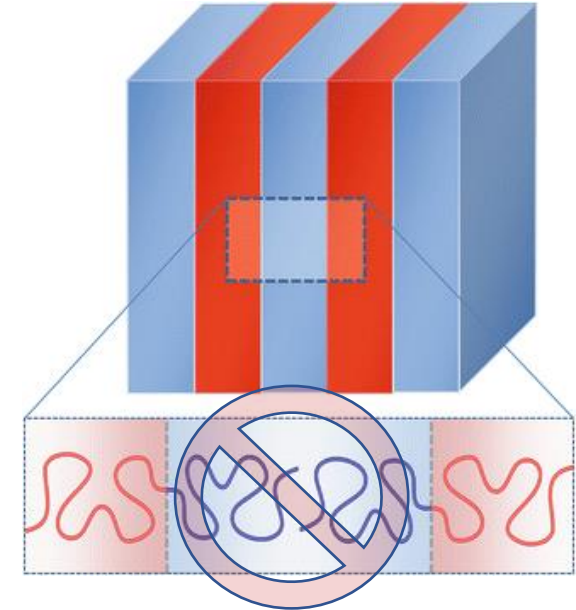
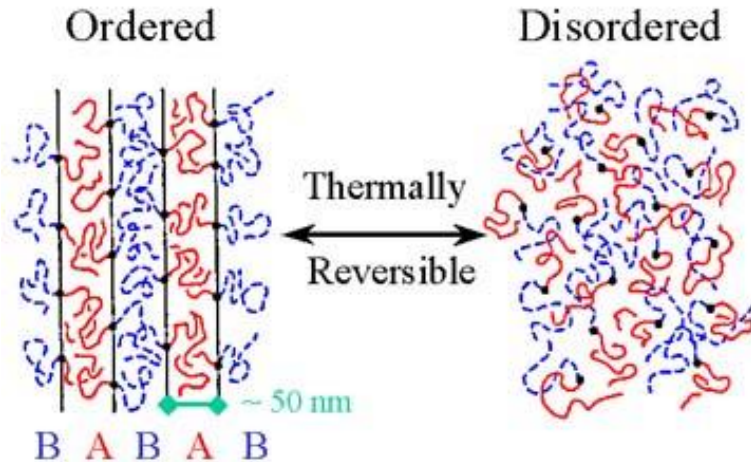
Рассмотрим расплав. Что происходит?

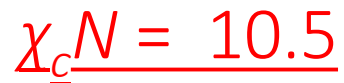
Свободная энергия $F = F_{\text{surface}} + F_A + F_B$

Потеря энтропии точек сшивки +
зависит от χ_{AB} и площади поверхности.

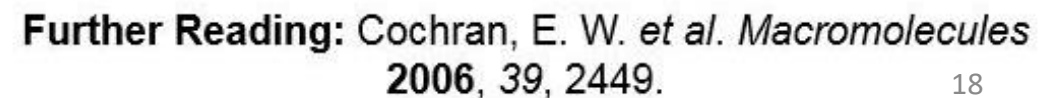
Описывают потери энтропии
от вытяжки блоков A и B.

К основным параметрам χ и N
добавляется f – доля мономеров
типа A и B в полимере (вместо ϕ).





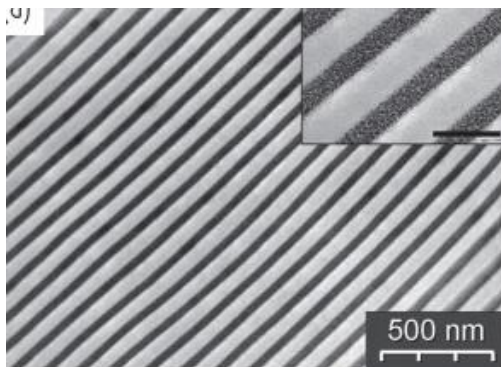
N = number of segments
 χ = interaction parameter
 f = polymer volume fraction

Red Polymer *MINORITY PHASE*

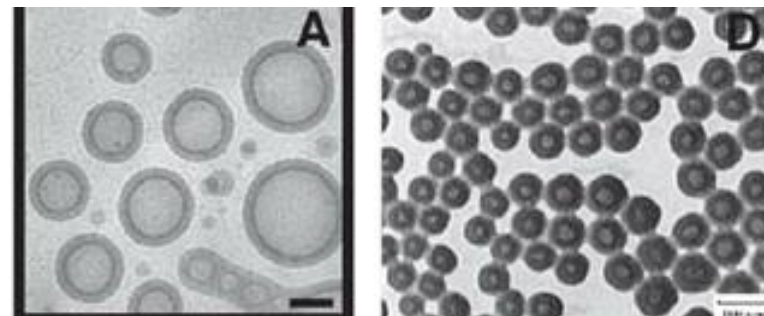
Самоорганизация блок-сополимеров



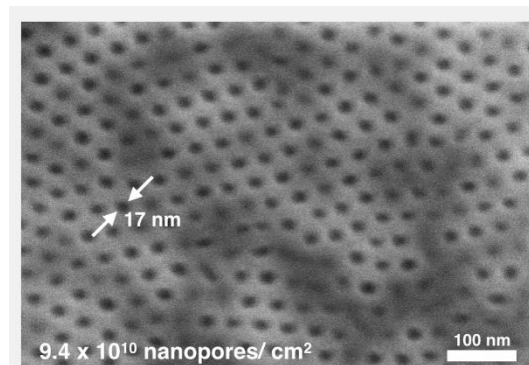
в массе (in bulk)



в растворе

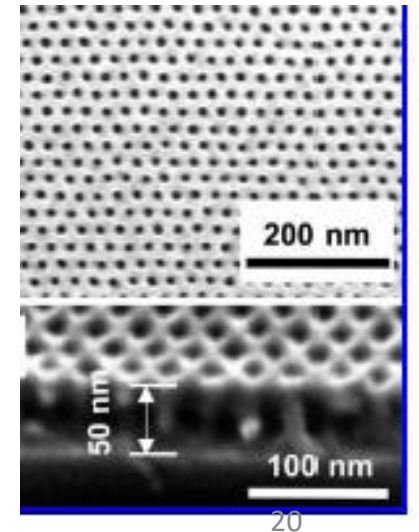
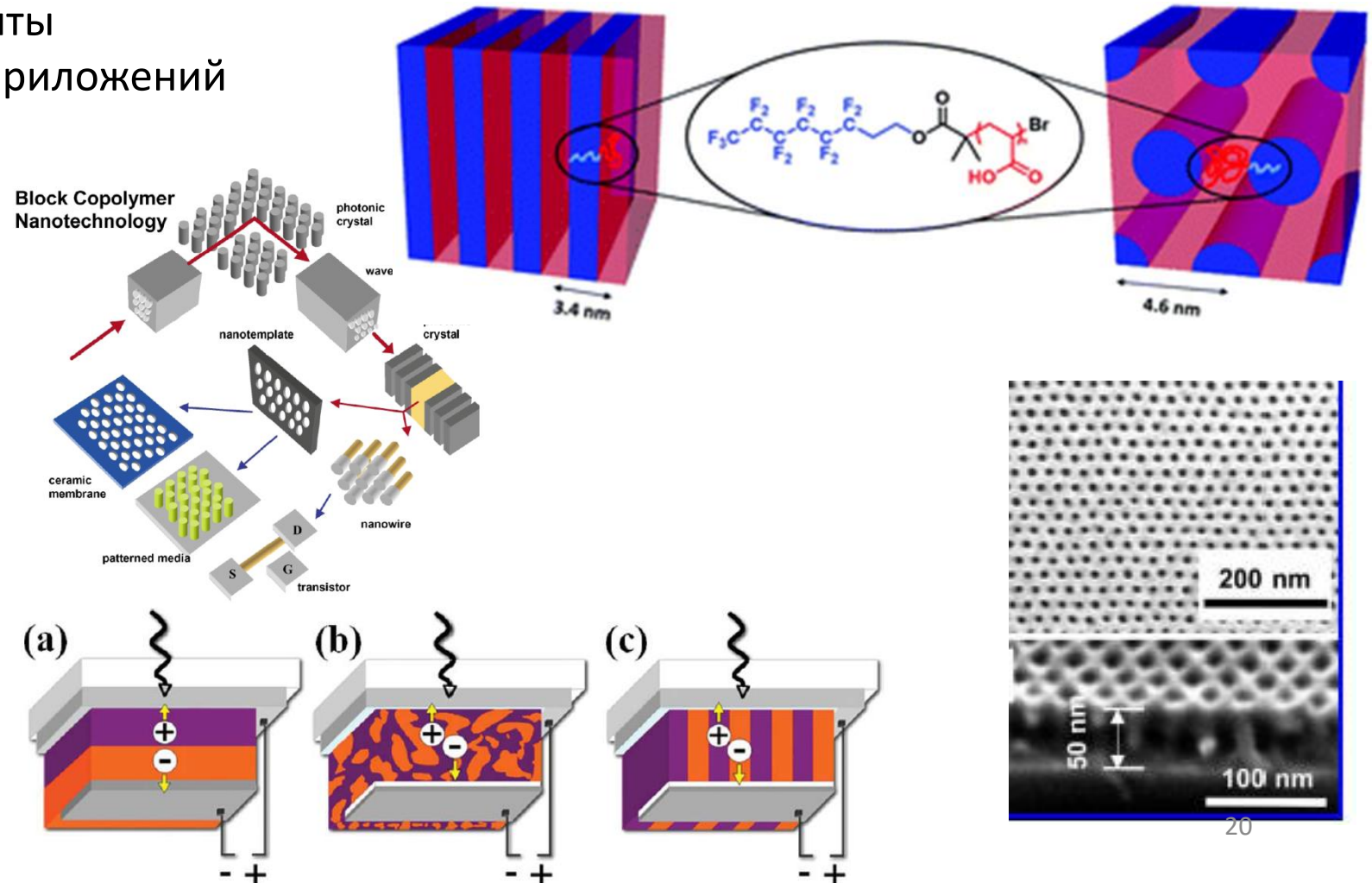
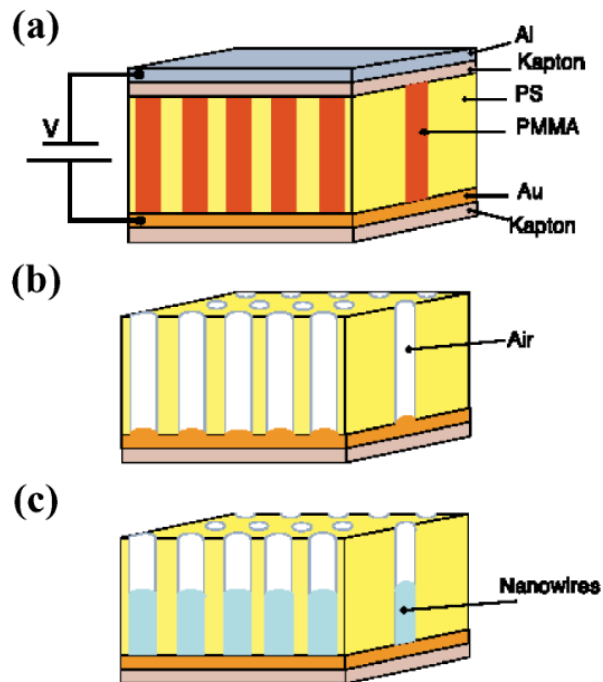


в тонкой пленке



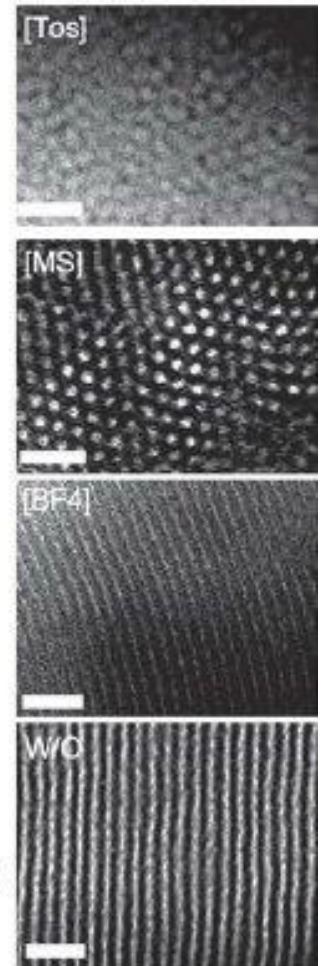
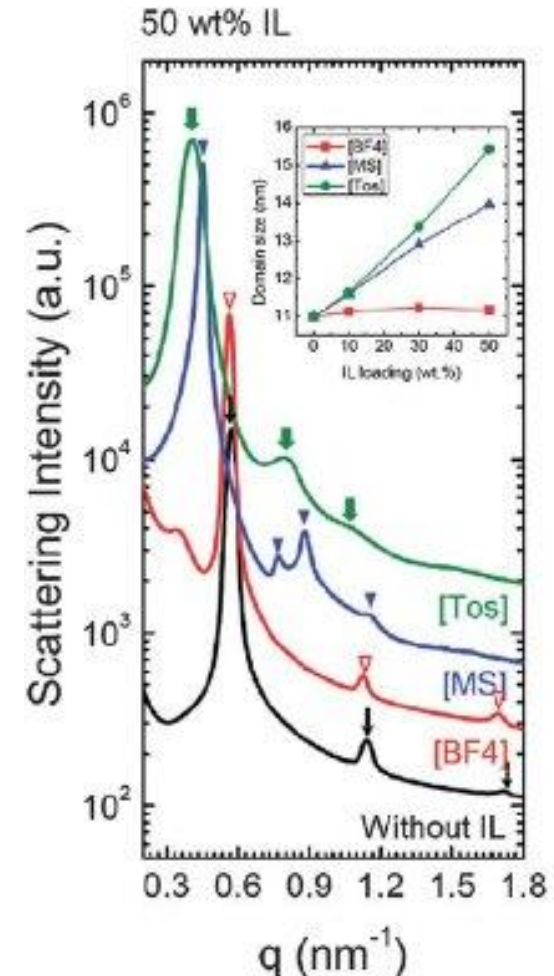
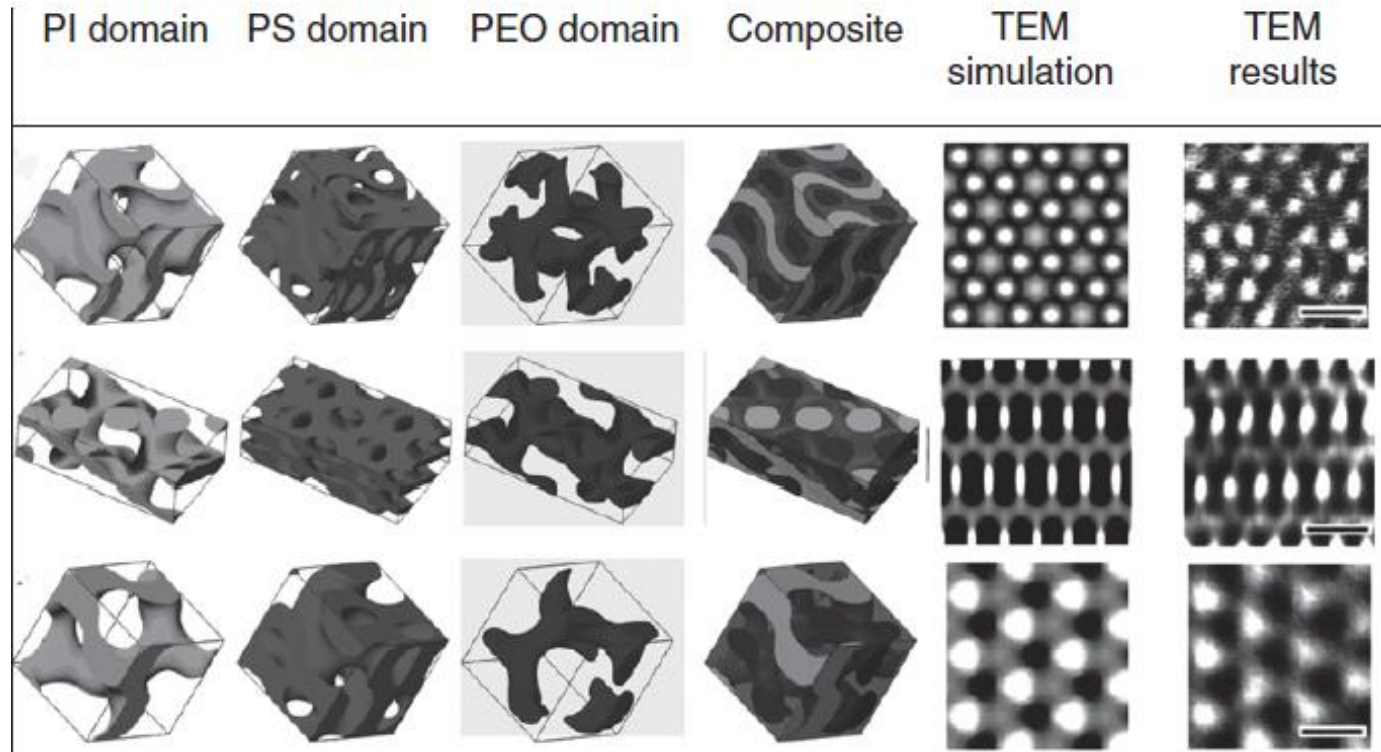
Некоторые приложения микрофазно расслоенных систем

1. Наноструктурированные мембраны (например, для фильтрации или в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов)
2. Композитные материалы
3. Органические солнечные элементы
4. Шаблоны для литографических приложений
5. Фотонные кристаллы и т.д.

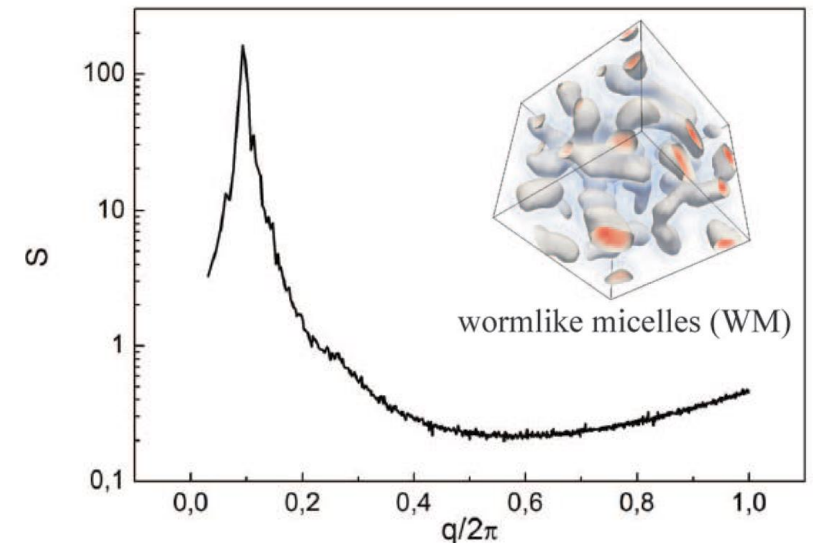
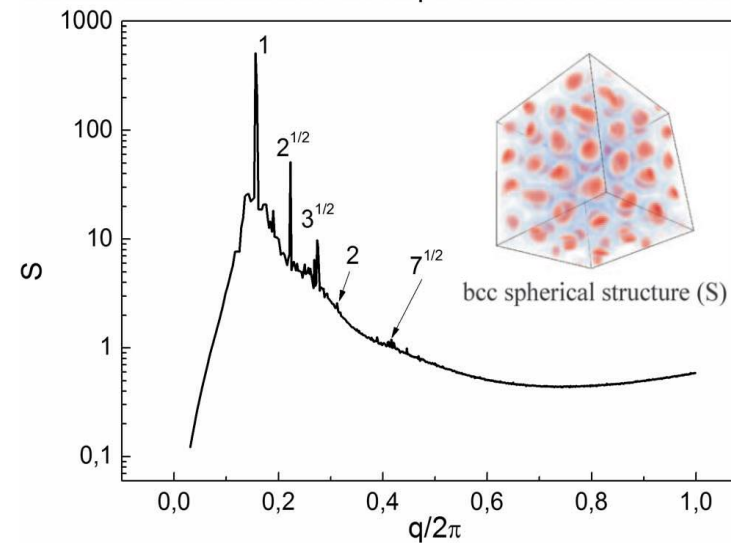
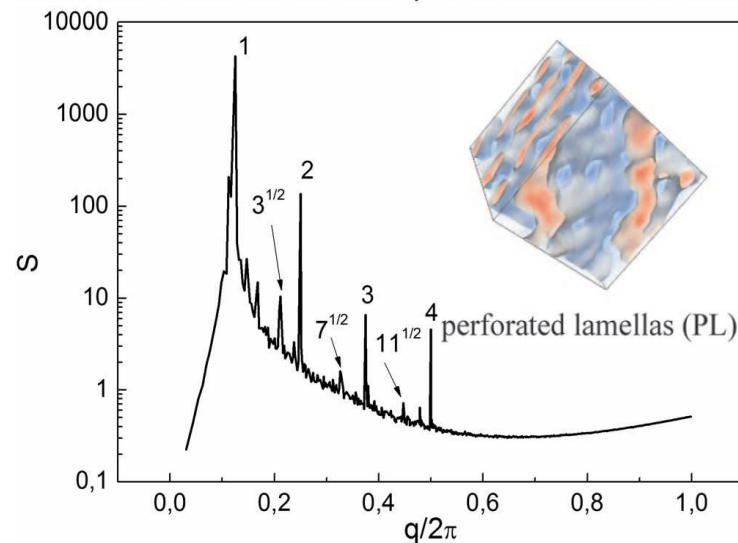
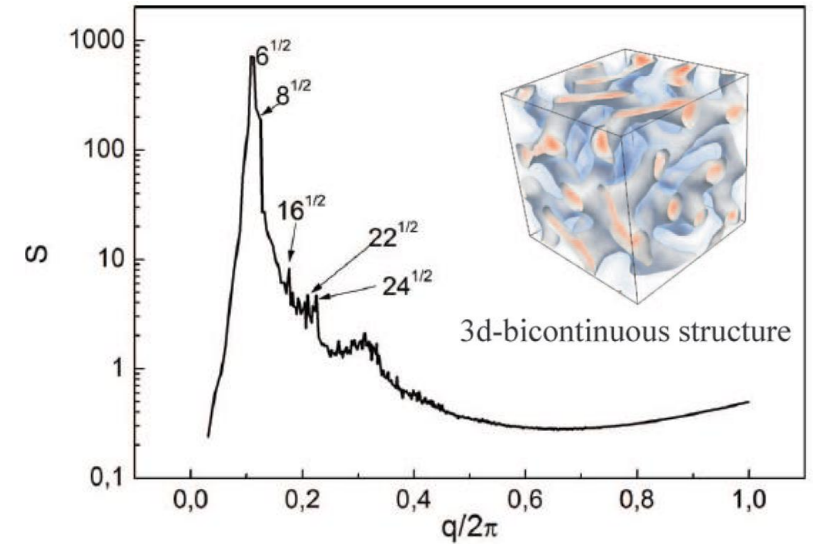
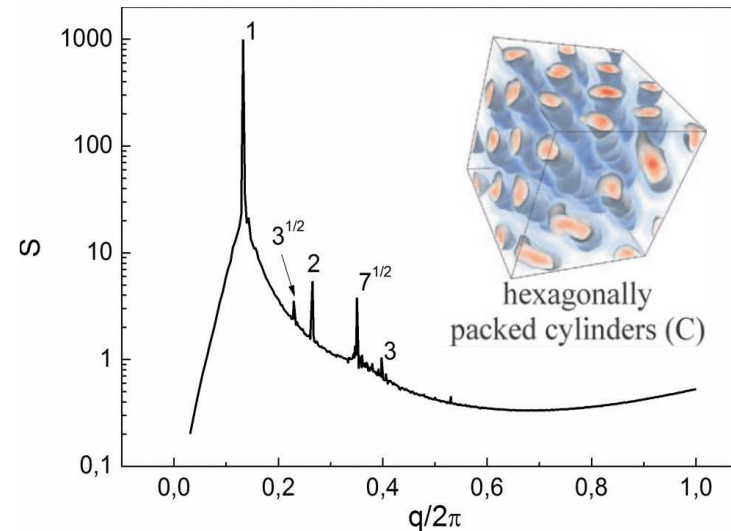
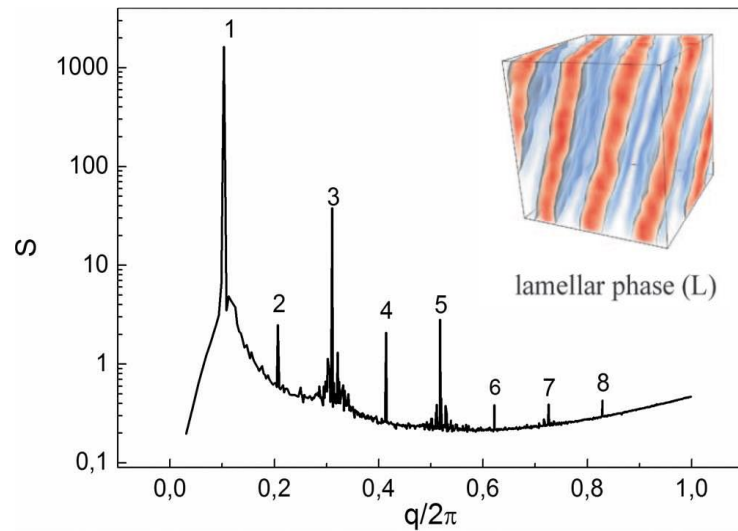


Способы исследования микрофазного расслоения

1. Микроскопия (TEM, SEM).
2. Рассеяние (SAXS, SANS).

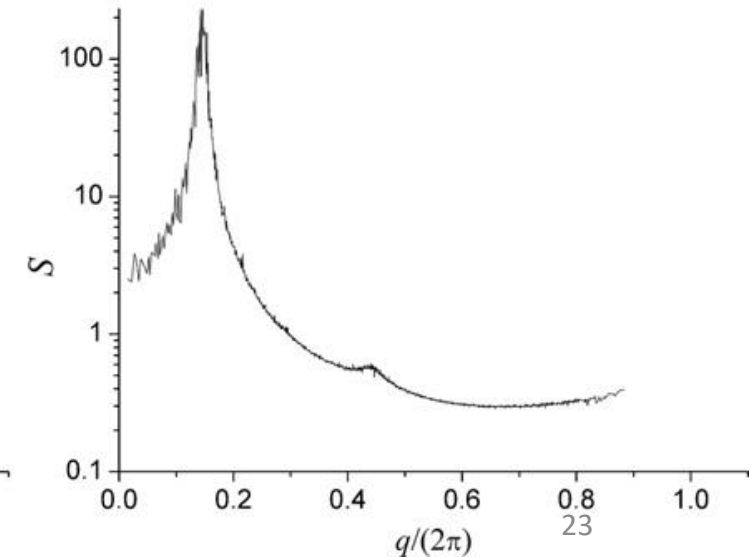
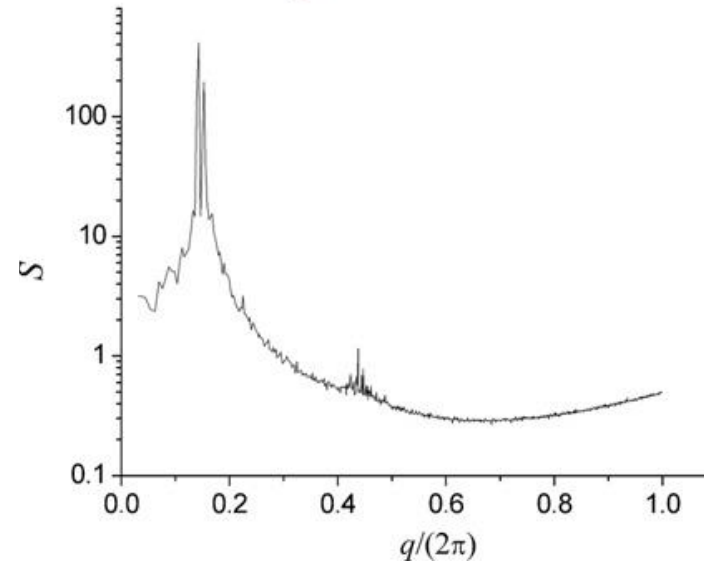
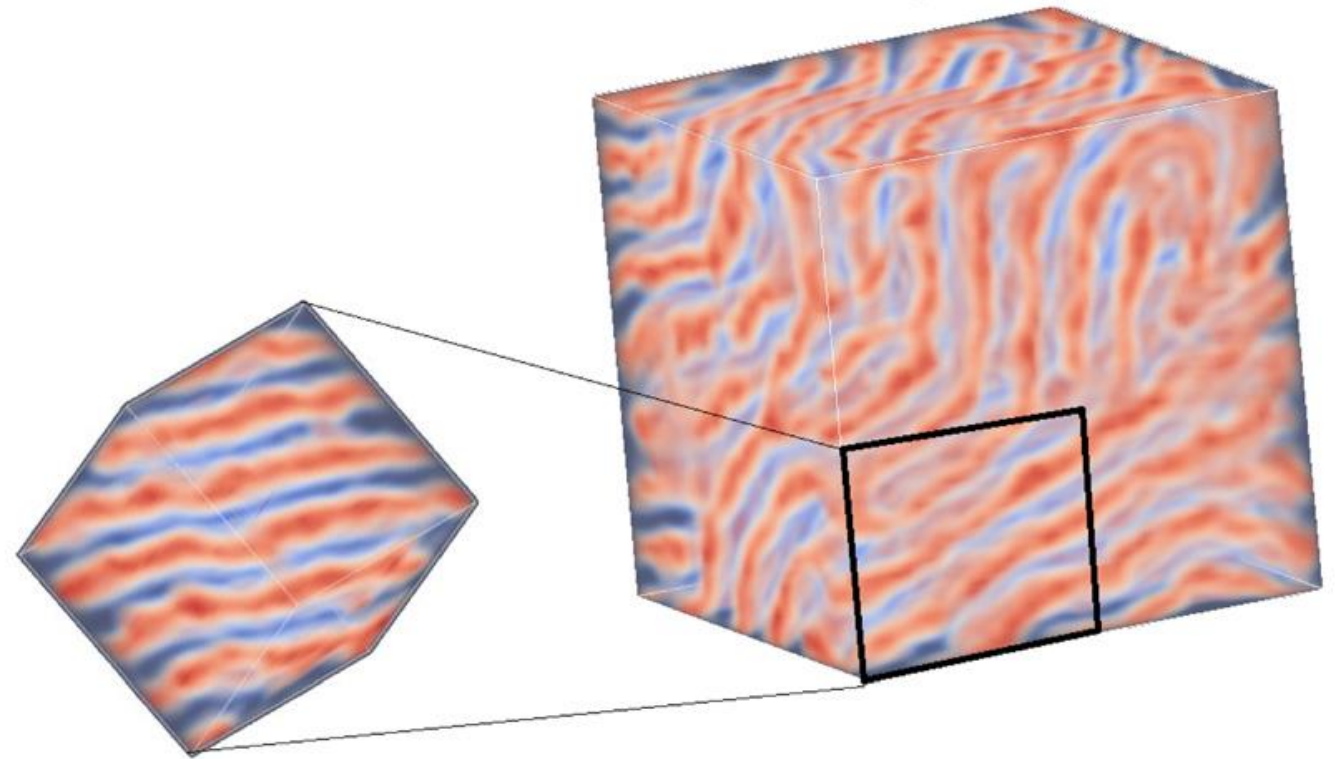
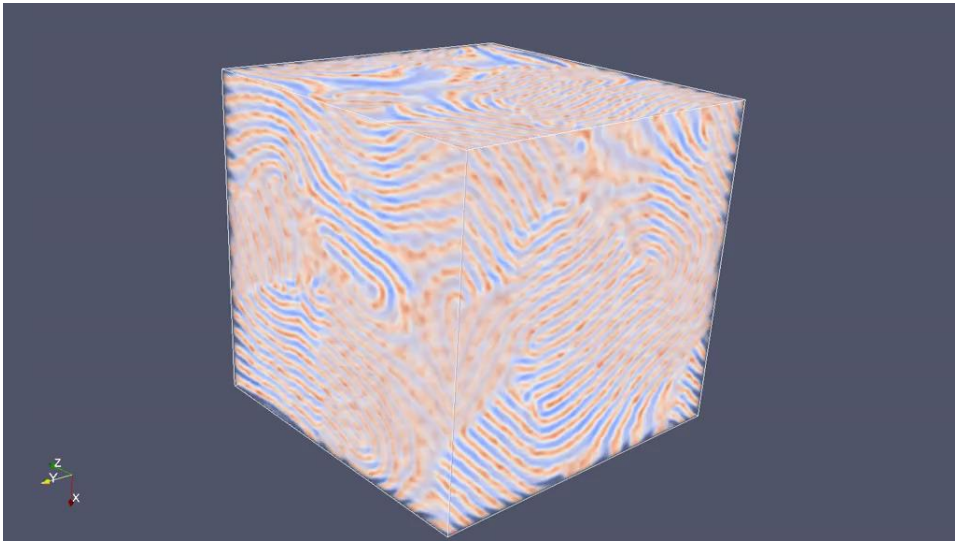


SAXS = малоугловое рассеяние, статический структурный фактор



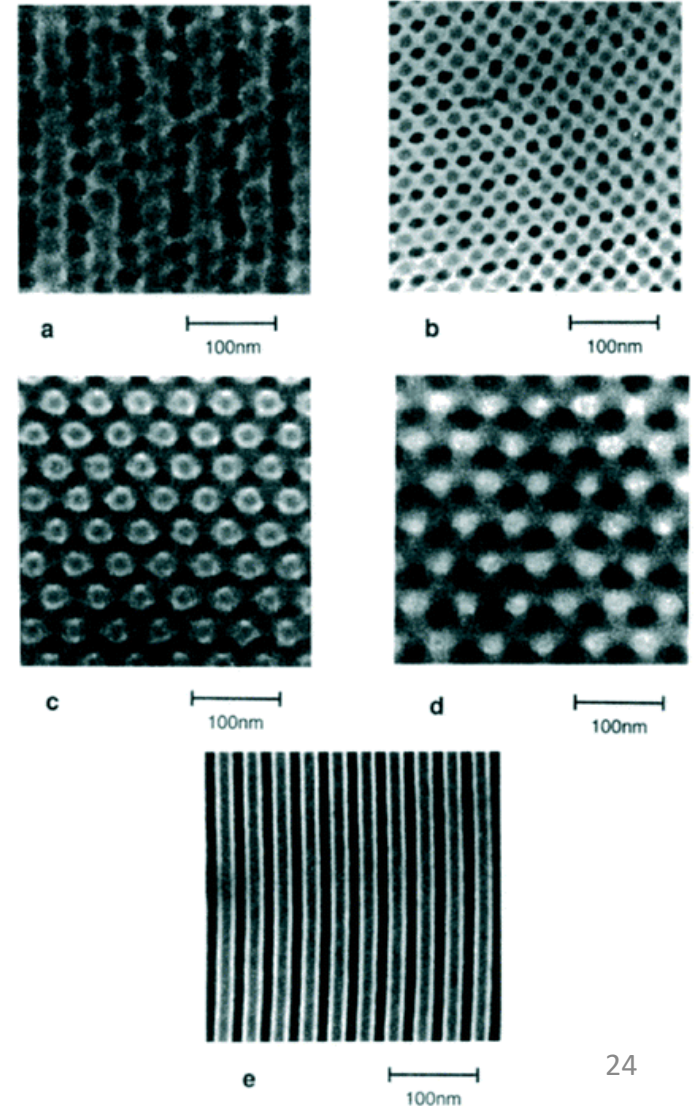
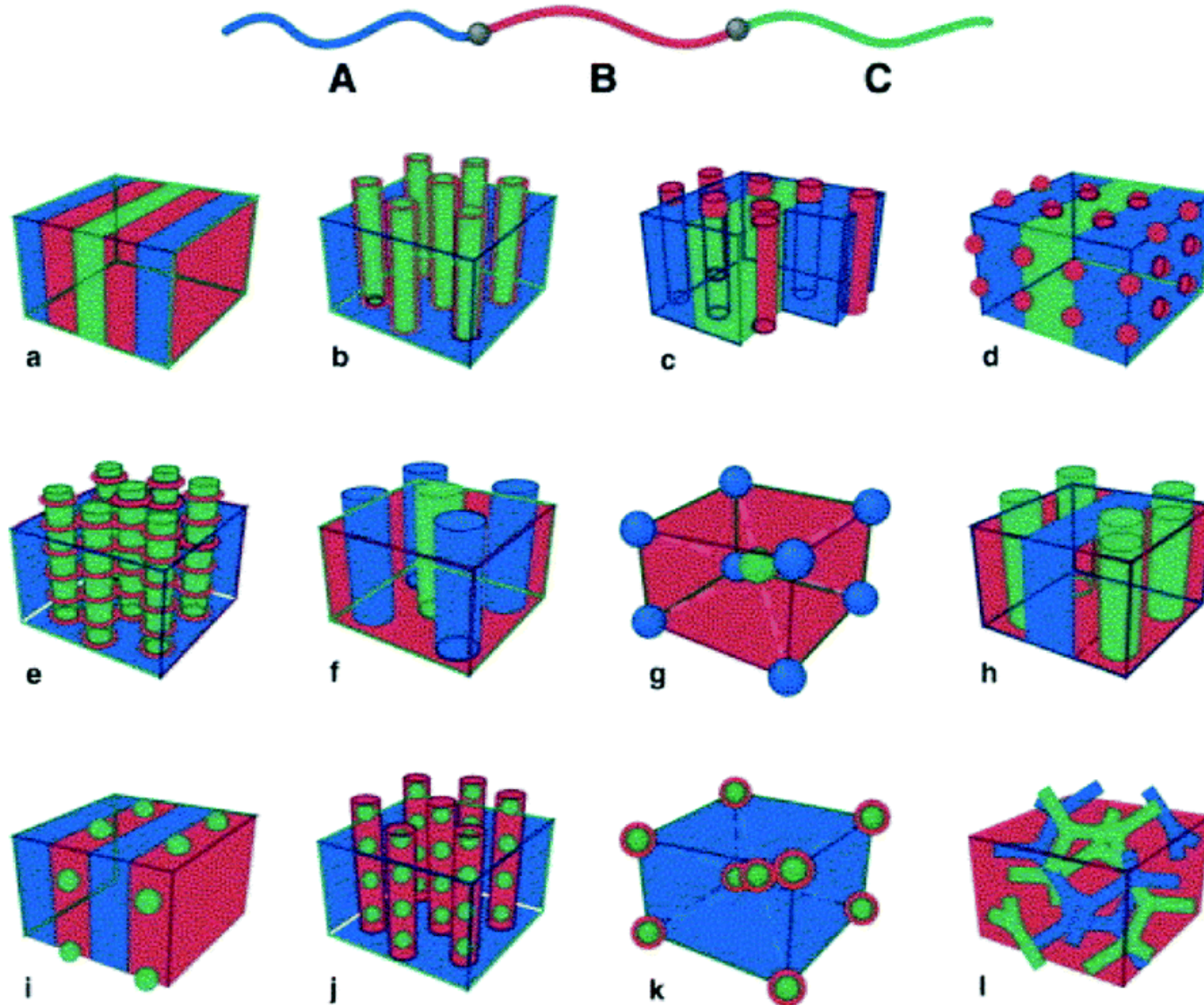
Дополнительные осложнения.

- Полидисперсность.
- Кинетически замороженные структуры.
- Многодоменность.
- Низкий контраст.



Что дальше? **ABC**-триблоксополимеры

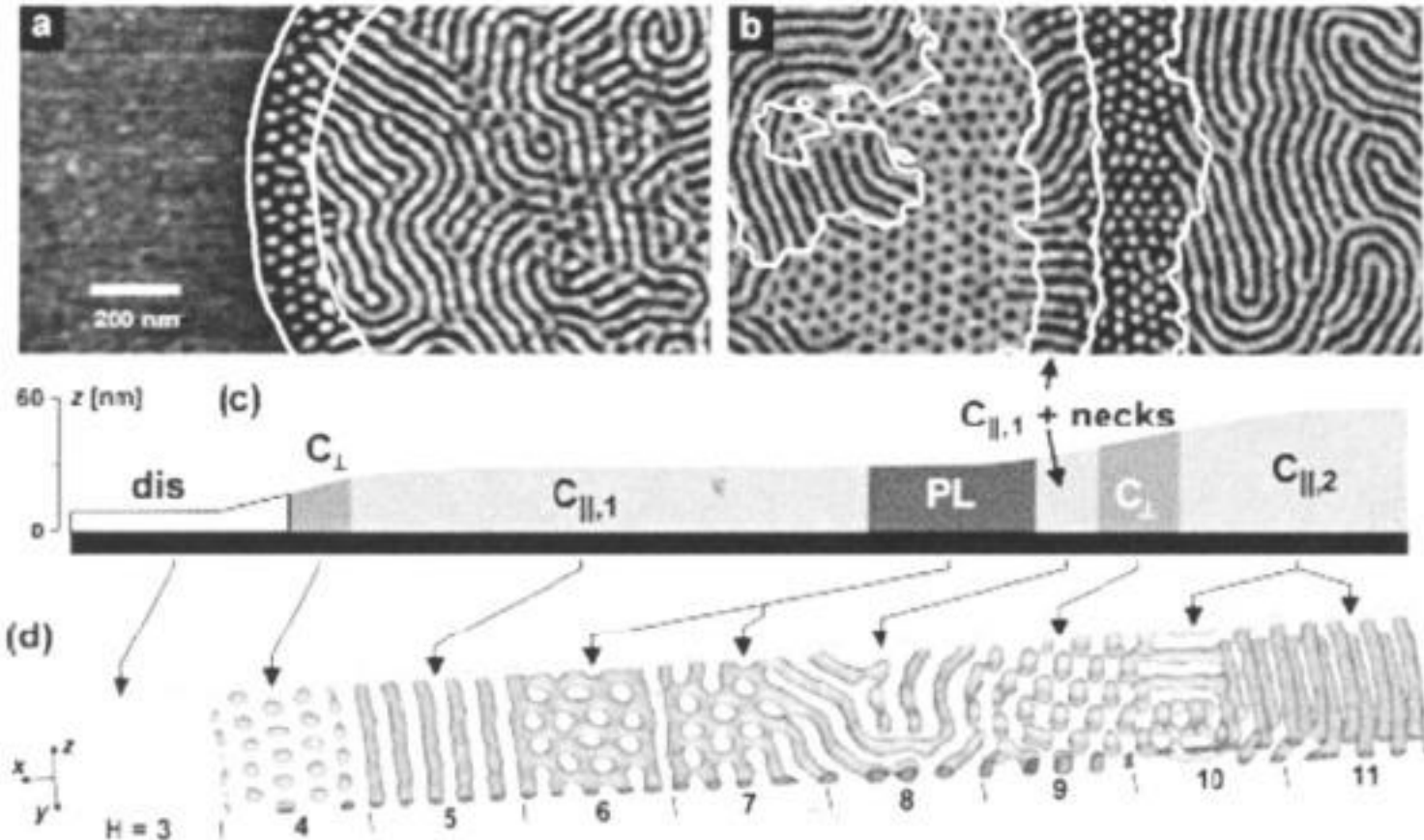
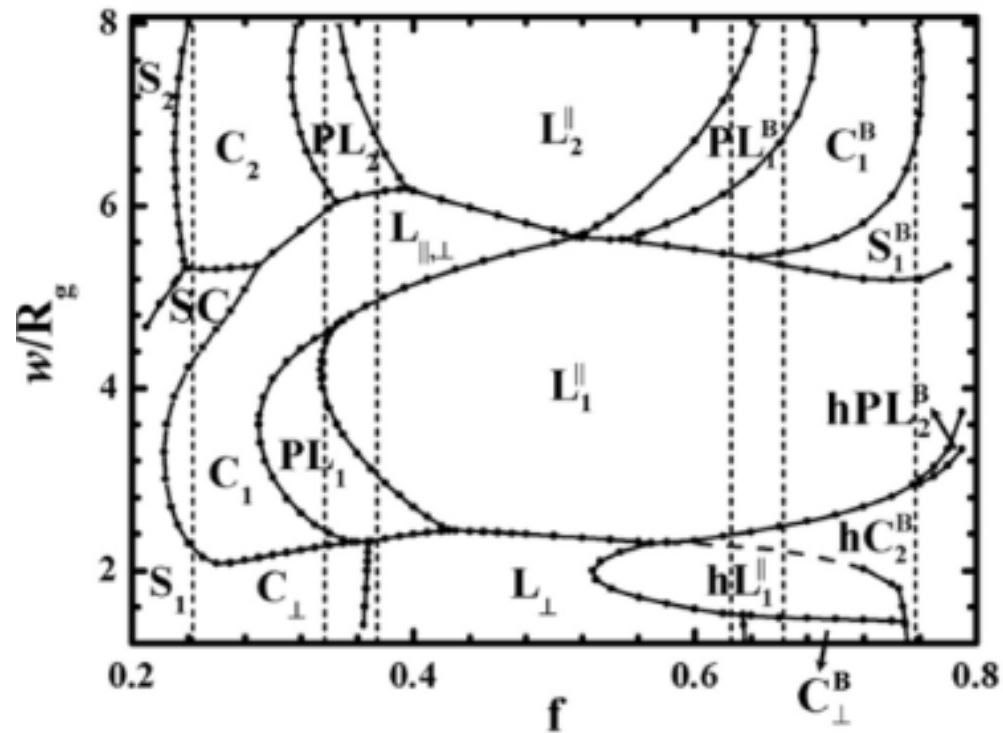
$$\chi_{AB} \neq \chi_{AC} \neq \chi_{BC}$$



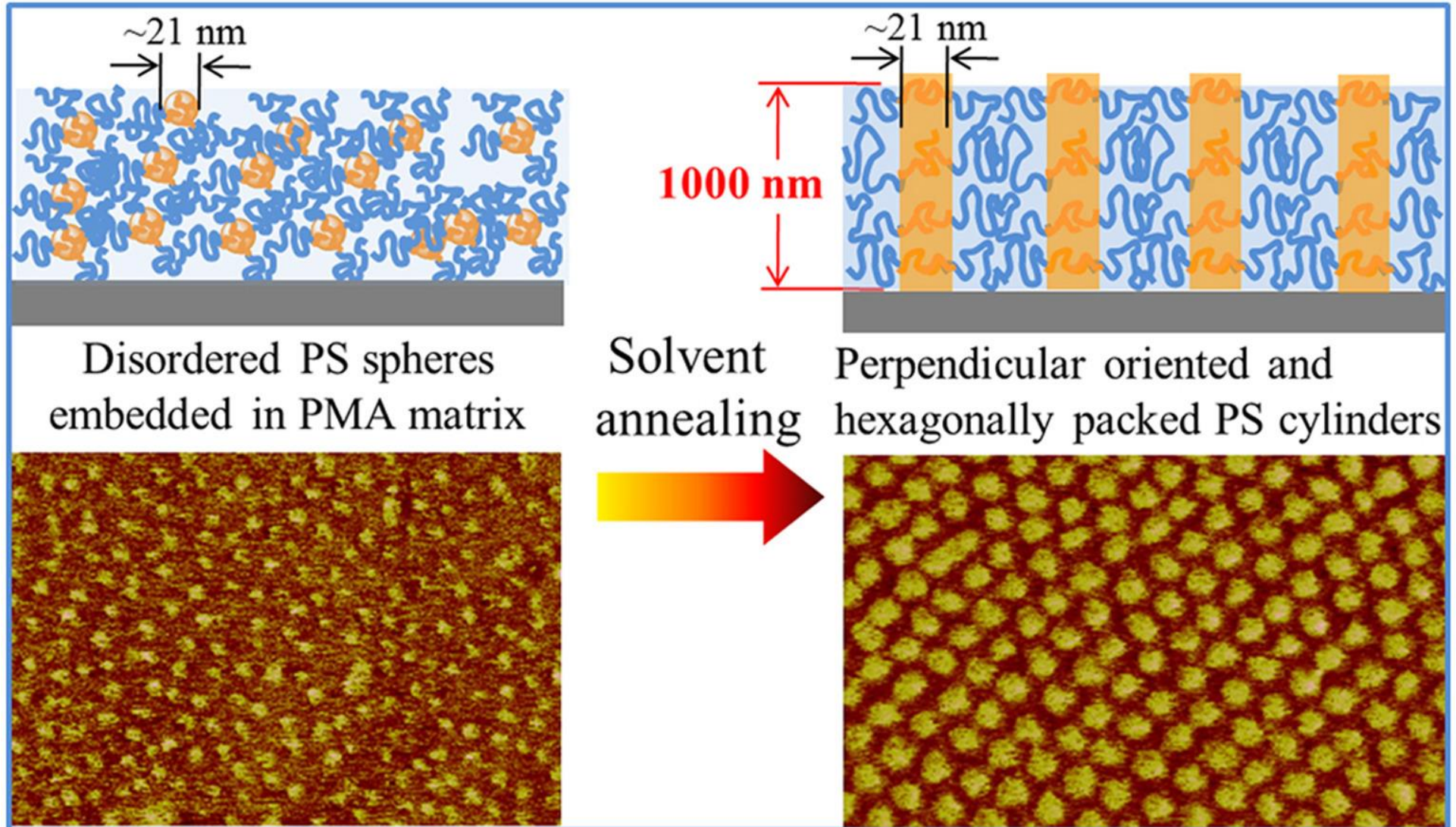
Что дальше? Тонкие пленки

Дополнительные параметры:

- Толщина пленки D ,
- Граничные условия – взаимодействие с подложкой, поверхностное натяжение свободной границы



Что дальше? Добавим «селективного» растворителя



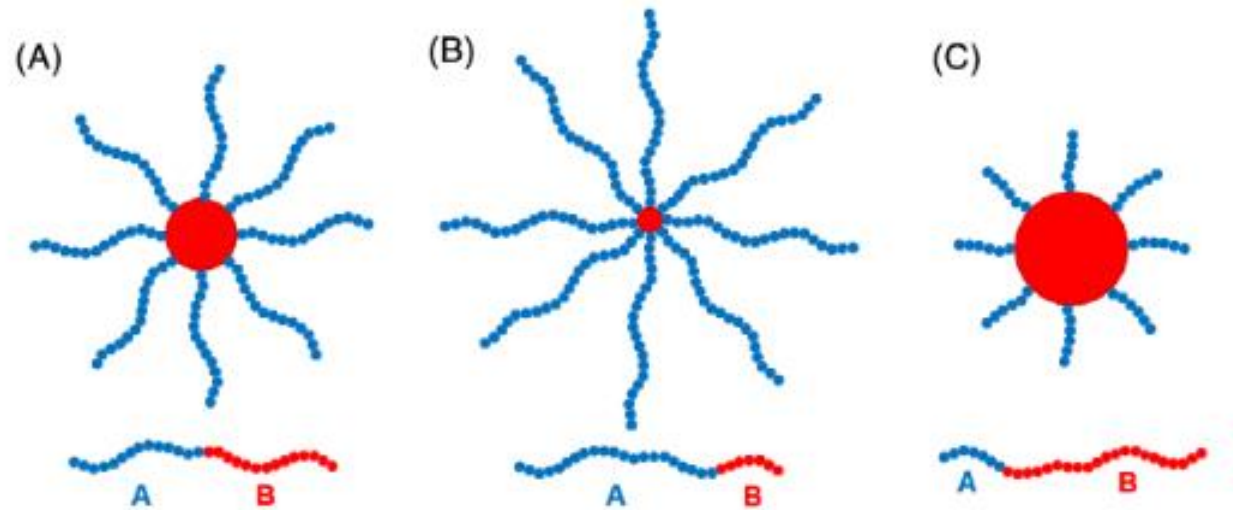
Что будет, если дальше увеличивать количество растворителя?

Мицеллы – самоорганизующиеся в жидкости агрегаты амфифильных молекул, обычно ди- или три-блок сополимеров, один блок из которых сольвеофильный, а другой – сольвеофобный.

ККМ (англ. CMC) – критическая концентрация мицеллообразования. При превышении этой концентрации все добавленные молекулы образуют мицеллы. Сильно зависит от степени полимеризации.

1. Амфифильный блоксополимер – состоит из сольвофильного и сольвофобного фрагментов.
2. Полимер помещен в селективный растворитель – т.е. растворитель, являющийся хорошим ($\chi < 0.5$) для одного типа блоков, и плохим ($\chi > 0.5$) для другого типа блоков.
3. Концентрация полимера выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ, англ. CMC – critical micelle concentration).

Три параметра взаимодействия: χ_{AB} , χ_{AS} , χ_{BS} (s - solvent)



Физика мицеллообразования

$$F = F_{\text{surface}} + F_{\text{core}} + F_{\text{shell}}$$

Потеря конформационной энтропии

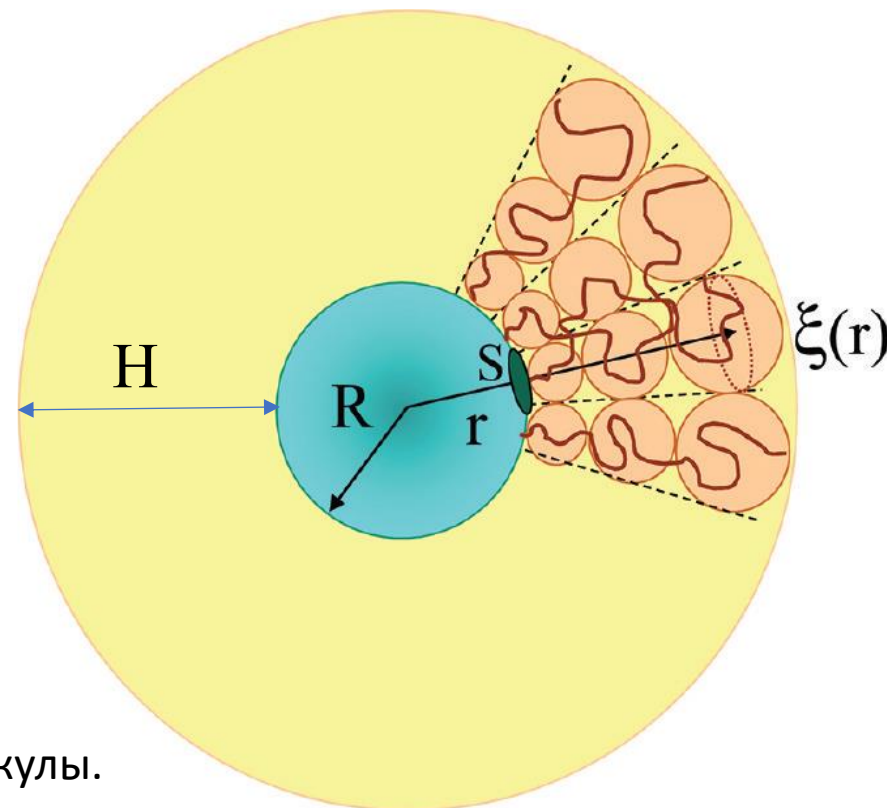
Свободная энергия опушки всегда превалирует
Волосатые мицеллы всегда сферические!

Свободная энергия опушки сопоставима с
энергией ядра, все определяется балансом:

Сопоставимые длины блоков – сферы.
Внутренний блок намного длиннее внешнего – везикулы.
Промежуточные значения – цилиндры.

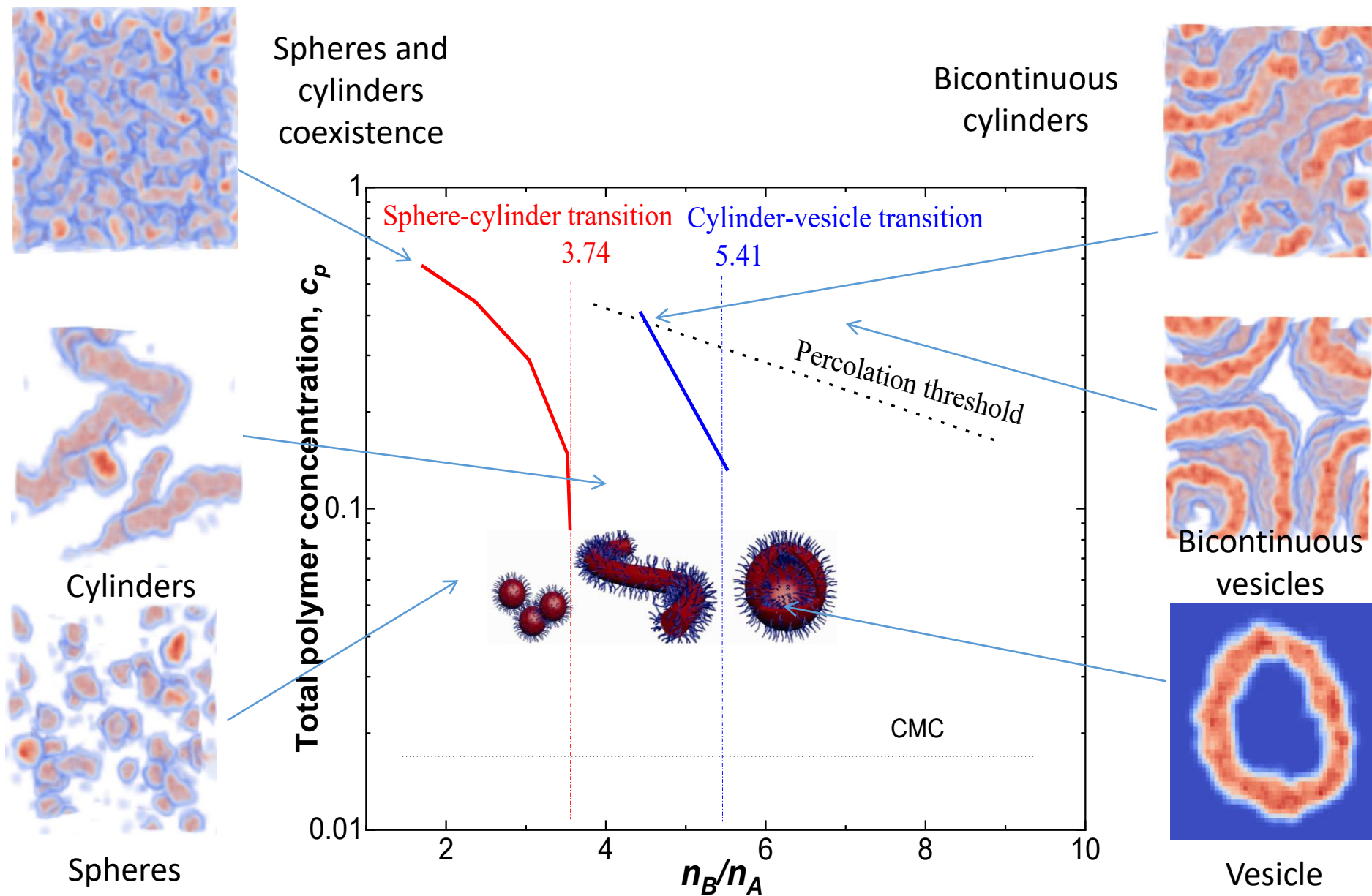
Классификация:

- Волосатые (hairy), $H > R$
- Стриженные (crew-cut), $H < R$



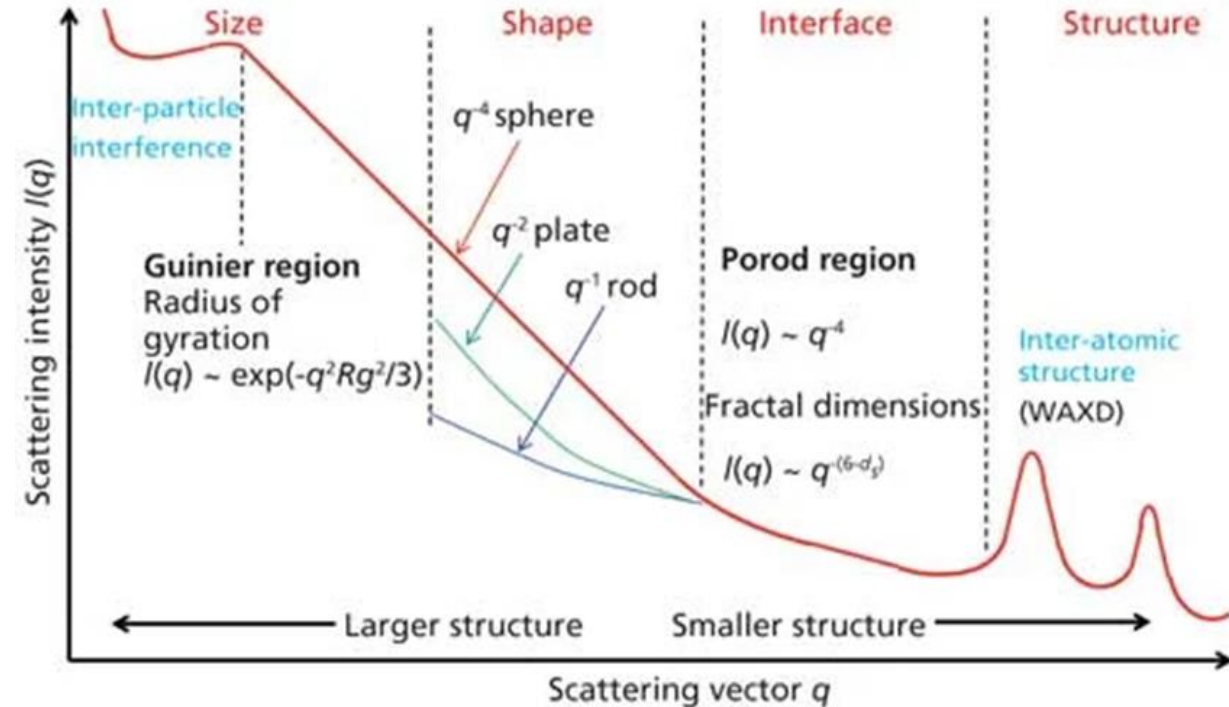
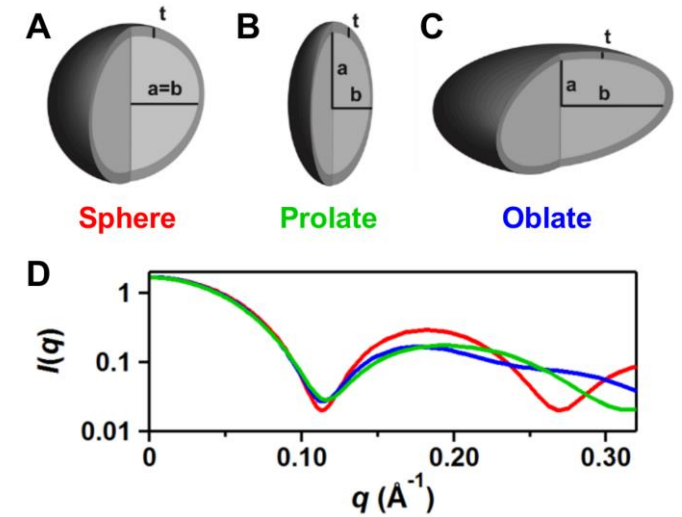
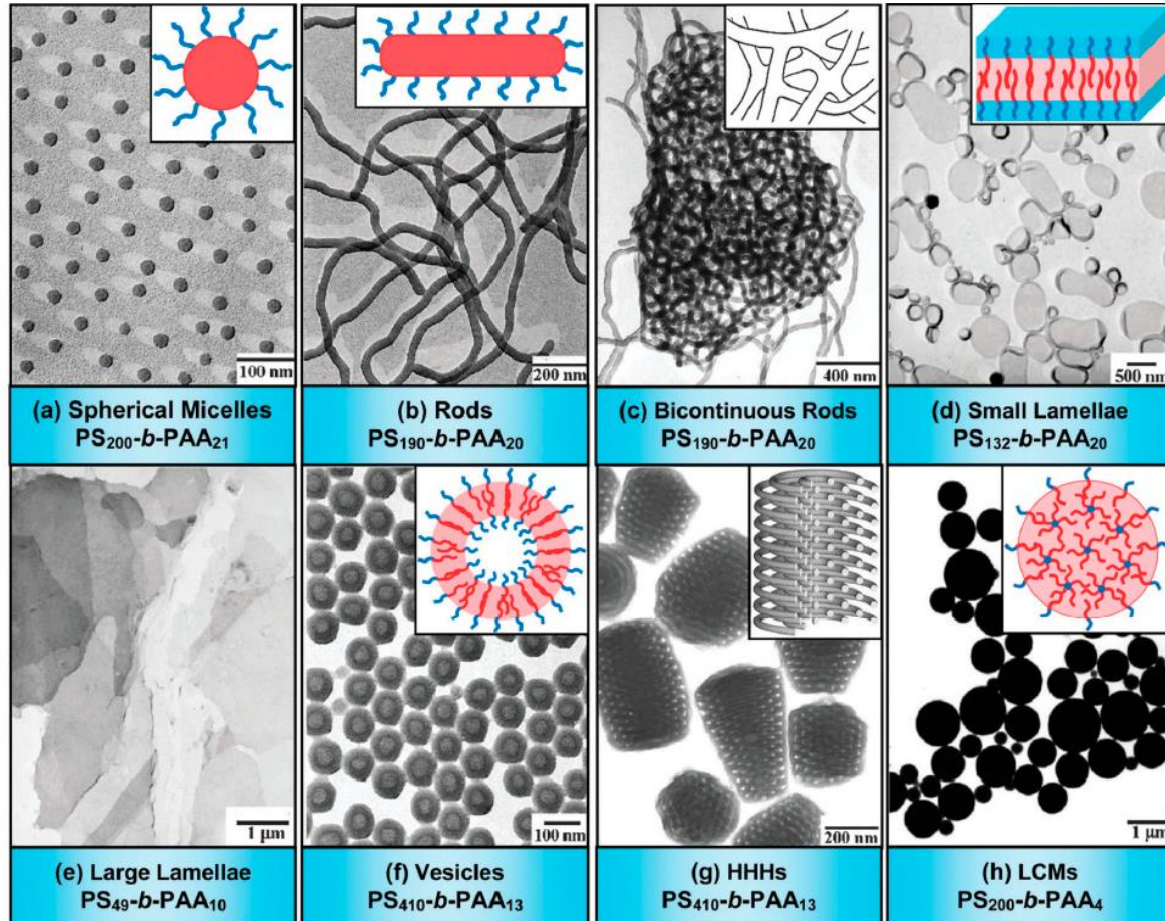
Теория только для одиночных мицелл = бесконечно разбавленных растворов. + масса численных параметров.

Фазовая диаграмма для мицелл

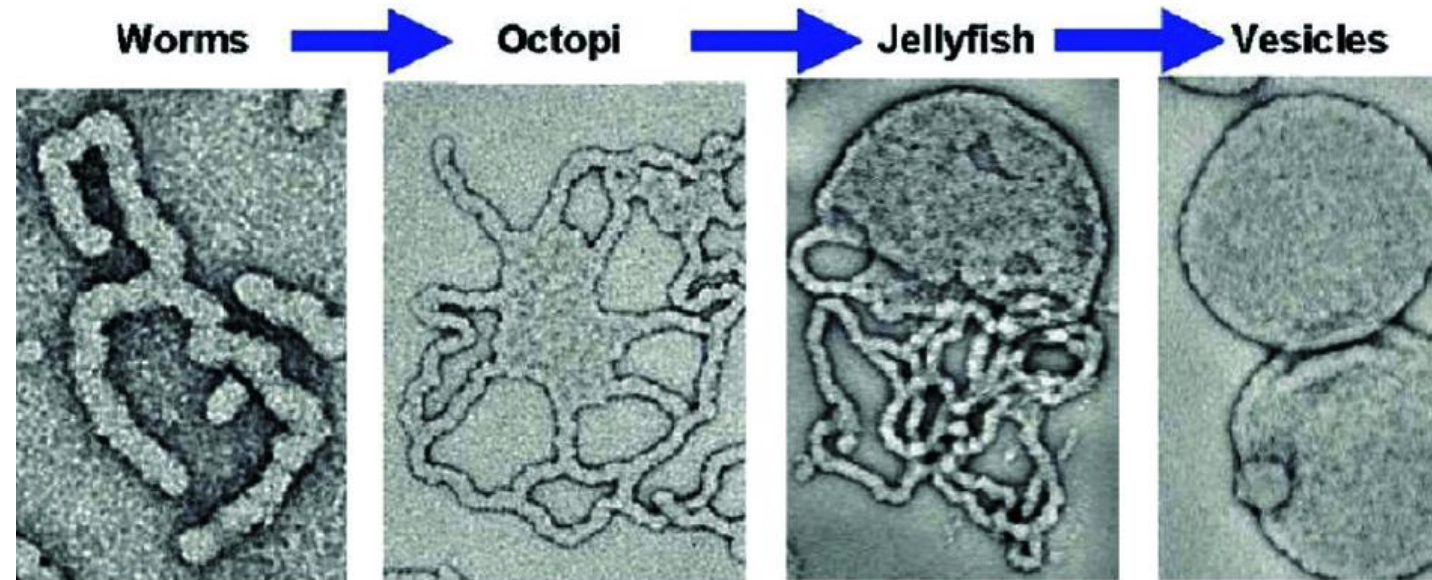
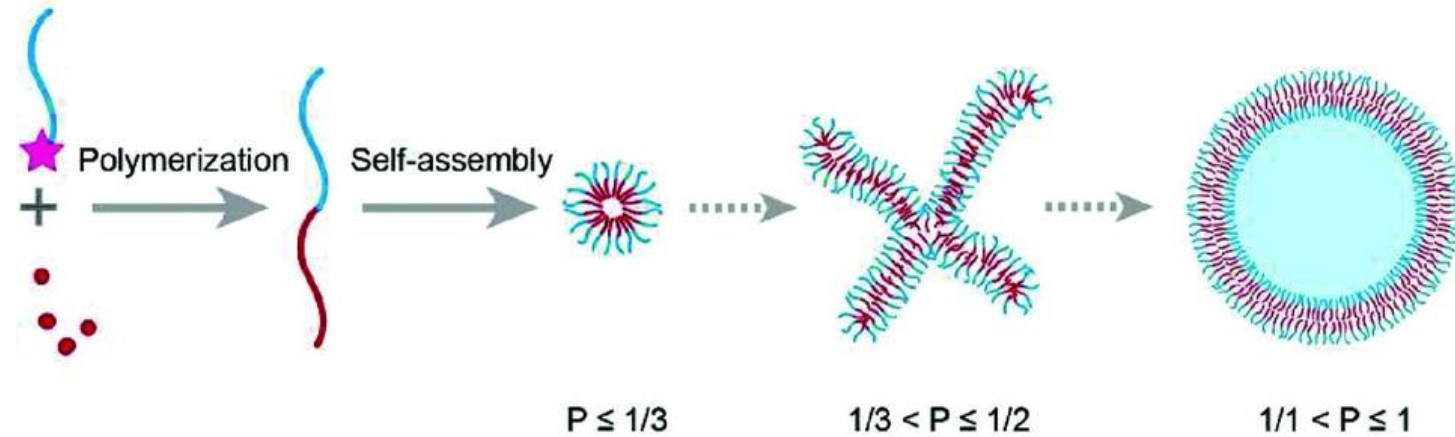


Способы исследования морфологии мицелл

1. Микроскопия (TEM, CryoTEM, SEM).
2. Рассеяние (SAXS, SANS).



Что дальше? Концентрированные растворы мицелл. PISA.



Осложнения: время релаксации, метастабильные состояния.

