

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. Ломоносова
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Тарасенко Сергей Александрович

МАКРО- И МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В
РАСТВОРАХ ПОЛИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2006

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Ерухимович Игорь Яковлевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Криксин Юрий Анатольевич

доктор физико-математических наук
Кудрявцев Ярослав Викторович

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова РАН

Защита состоится 20 декабря 2006 г. в ___ на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Воробьевы горы, МГУ, физический факультет, ауд ____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан ___ ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.002.01
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

Общая характеристика работы.

Актуальность темы работы.

Одним из наиболее интересных явлений физики полимеров, которое привлекает ученых уже около 30 лет, является микрофазное расслоение, т.е. образование термодинамически устойчивых фаз, в которых плотность распределения термодинамически несовместимых звеньев имеет симметрию той или иной кристаллической решетки. Это явление наблюдается во многих полимерных (и прежде всего в блок-сополимерных) системах. Блоки, из которых состоят макромолекулы, несовместимы и стремятся к расслоению, но макроскопическая сегрегация невозможна из-за наличия ковалентной связи между блоками. Результатом указанных противоположных тенденций является микрофазное расслоение, при котором образуются микроструктуры с периодически чередующимися доменами, состоящими из различных блоков. Блок-сополимеры с хорошо изученной морфологией используются в мембранах, в проводниках и как материалы для электрооптических устройств. Способность растворов блок-сополимеров управлять морфологией системы позволяет использовать их при производстве “умных” (smart) полимерных материалов способных изменять структуру и, как следствие, свойства при изменении внешних условий.

Для улучшения свойств материалов в качестве низкомолекулярного пластификатора к блок-сополимерам добавляют растворитель. Качество растворителя и концентрация полимера в значительной степени влияют на морфологию возникающих структур. Поэтому использование растворителя позволяет управлять морфологией системы и улучшать качество блок-сополимерных материалов. Первые теоретические и экспериментальные работы в этой области были посвящены изучению ламелярной (lam), гексагональной (hex) и объемно-центрированной кубической (bcc) кристаллических структур, которые в физике блок-сополимеров принято называть традиционными. В последнее время огромный интерес вызывают системы, в которых возможно появление нетрадиционных морфологий, а также системы с так называемым двух-масштабным микрофазным расслоением, при котором образуются суперструктуры с двумя характерными масштабами, один из которых может

быть достаточно большим. Такие суперструктуры могут проявлять свойства фотонных кристаллов.

В отличие от *расплавов* блок-сополимеров, в *растворах* последних может происходить не только микрофазное расслоение, но и характерное для гомополимерных растворов расслоение полимера и растворителя на две макроскопические фазы. Какая тенденция (к микро- или к макрофазному расслоению) окажется доминирующей, зависит от конкретных значений структурных и энергетических параметров растворов блок-сополимеров, а количественный ответ на этот вопрос дается фазовой диаграммой, описывающей, при каких условиях термодинамически выгодно микро-, а при каких макрофазное расслоение, т.е. сосуществование двух или более пространственно однородных фаз с разными значениями концентраций полимера, и каковы концентрации и морфологии сосуществующих фаз.

Таким образом, представляется весьма актуальной следующая **цель работы:**

- теоретическое исследование влияния структурных и энергетических параметров на характер фазового расслоения растворов регулярных линейных АВ блок-сополимеров.
- построение фазовых диаграмм растворов полиблок-сополимеров в режиме слабой сегрегации, рассмотрев при этом не только классические, но и нетрадиционные симметрии.

Научная новизна результатов.

В представленной работе впервые получены и выносятся на защиту следующие результаты:

- в рамках приближения случайных фаз систематически исследовано влияние параметров системы на условия и характер фазового расслоения.
- получены условия, при которых микрофазное расслоение в растворах блок-сополимеров может происходить путем роста флуктуаций с двумя существенно различными длинами волн.
- построены фазовые диаграммы в режиме слабой сегрегации. Показано, что в таких системах возможно существование нетрадиционных кубических симметрий.

Практическая ценность.

Механические свойства блок-сополимерных систем во многом определяются заранее выбранной архитектурой, относительной длиной блоков, а также температурой. При синтезе новых полимеров и поиске их эффективных приложений в промышленности, а также в развитии новых материалов большое значение имеет понимание пространственной организации макромолекул исследуемого полимера в тех или иных условиях. В растворах блок-сополимеров возможно управлять фазовым расслоением, изменяя качество растворителя. Это позволяет простым способом контролировать изменение морфологии наноструктур, что может быть применено в промышленности. Еще одним положительным качеством упорядоченных фаз, возникающих в полуразбавленных растворах блок-сополимеров (т.е. таких растворах, где объемная доля полимера мала, но макромолекулы уже сильно перекрываются), является более быстрая (по сравнению с расплавами) релаксация таких фаз.

Полученные результаты призваны стимулировать развитие эксперимента в данной области.

Структура работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитированной литературы из 80 наименований. Она содержит 115 страниц и 48 рисунков.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях студентов и аспирантов по физике и химии полимеров и тонких органически пленок (Пушино, 2001; Дубна, 2002; Солнечногорск, 2004); на совещании Discussion meeting on multi-level ordering “Molecular organization for nanosystems” (Кластер Банц, Германия, 2003); на третьей всероссийской каргинской конференции “Полимеры-2004” (Москва, 2004); на международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2005”; на международной конференции “European Polymer Congress” (Москва, 2005); на

малом полимерном конгрессе по физике и химии полимеров и тонких органических пленок (Москва, 2005).

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы работы, представлены ее цели и структура.

Первая глава содержит обзор литературы по теме диссертации. В ней описаны основные теоретические подходы к рассмотрению фазового расслоения и светорассеяния в расплавах, а также растворах блок-сополимеров. Приведен ряд экспериментальных результатов, имеющих отношение к подобным системам. Более подробно рассмотрено исследование микрофазного расслоения в приближении случайных фаз в пределе слабой сегрегации, когда нет четко выраженной границы между доменами разных фаз. Рассматривается вопрос о том, как для трехкомпонентных систем в рамках приближения слабой сегрегации самосогласованным образом учесть вклад высших гармоник. Благодаря учету этого вклада нетрадиционные морфологии стали термодинамически устойчивы в таких системах. Подробно рассмотрены традиционные и нетрадиционные морфологии. Рассмотрены режимы концентрированного и разбавленного раствора.

Во второй главе построены диаграммы состояний растворов диблок- A_nB_m и триблок-сополимеров $A_nB_mA_n$, т.е. разбиения пространства параметров системы на области, характеризующиеся определенным характером расслоения. Проанализирована температура спинодали τ_S , а также величина Q^* , которая характеризует размер доменов. Исследуемые растворы состоят из гибкоцепных монодисперсных линейных полиблок-сополимеров, которые характеризуются следующими параметрами: объемные доли φ_S и φ_P растворителя и полимера соответственно; степени полимеризации m блоков В и n блоков А полиблок-сополимера. Для простоты принимаются следующие допущения: а) раствор несжимаем, так что $\varphi_P = 1 - \varphi_S$; б) исключенные объемы и длины статистических сегментов одинаковы для всех мономерных звеньев и

равны υ и l соответственно, а исключенный объем молекулы растворителя также равен υ .

Для простоты, объемные взаимодействия полимерных звеньев и молекул растворителя описывается в рамках классической решеточной модели, используя для параметров взаимодействия Флори-Хаггинса приближение Гильдебранда. Выбор данного приближения объясняется тем его преимуществом, что в нем есть всего два независимых параметра: χ_{AB} , который, как обычно, описывает степень несовместимости блоков А и В в расплаве, и

$$x = \frac{2\delta_S - (\delta_A + \delta_B)}{\delta_A - \delta_B}.$$

Параметр x характеризует степень селективности растворителя по отношению к блокам А и В. Например, в важном случае $x = 0$ неселективный растворитель в равной степени несовместим с мономерными единицами обоих сортов А и В. Для водных растворов, в которых могут появляться кластеры частиц, связанных водородными связями, приближение Гильдебранда заведомо неприменимо.

В приближении случайных фаз для поверхности спинодали можно получить следующее выражение, конкретный вид которого зависит от структуры сополимера

$$\tau_s = \tau_s(x, \varphi_S, f_A) = \max_Q [\tilde{\tau}(Q, x, \varphi_S, f_A)],$$

где $\tau_s = T_s / \Theta_{AB}$ - приведенная температура спинодали.

При $\tau > \tau_s$ система остается в термодинамически устойчивом однородном состоянии, а при $\tau < \tau_s$ однородное состояние становится неустойчивым, и система претерпевает либо расслоение на две макроскопические фазы (если максимум функции $\tilde{\tau}$ достигается при $Q = 0$), либо микрофазное расслоение (если максимум функции $\tilde{\tau}$ достигается при некотором конечном значении $Q = Q^* > 0$). В последнем случае период D образующейся структуры связан с Q^* соотношениями

$$D = 2\pi/q^*, \quad q^* = (6Q^*/N^{di}l^2)^{1/2}.$$

На рис. 1 представлена диаграмма состояний раствора триблок-сополимера в переменных селективность x , состав сополимера f_A при фиксированном значении объемной доли растворителя φ_S . На диаграмме раствора триблок-сополимера есть области, соответствующие микро- (область 1) и макрофазному (область 2) расслоению.

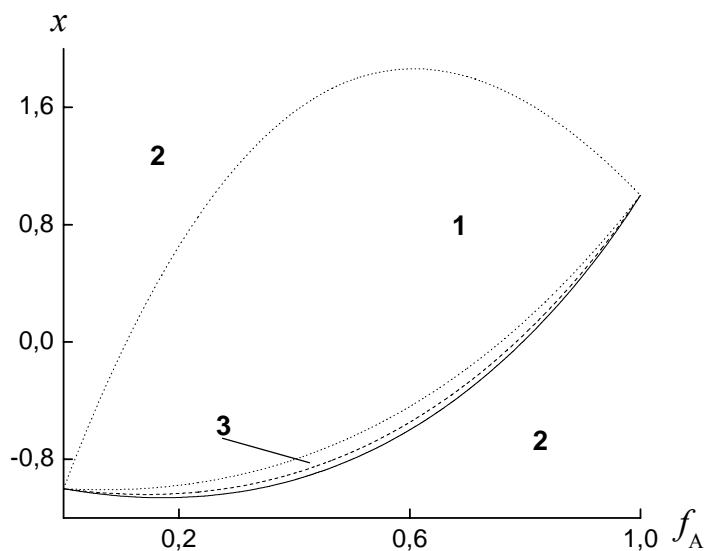


Рис. 1. Диаграмма состояний для раствора триблок-сополимера $A_nB_mA_n$ ($N^{tot} = 100$) в переменных состав-селективность при объемной доле растворителя $\varphi_S = 0.98$

В отличие от раствора диблок-сополимера здесь появляется область 3, в которой функция $\tilde{\tau}(Q, x, \varphi_S, f_A)$ обладает двумя максимумами, причем один из максимумов всегда находится в точке $Q^* = 0$, что отвечает макрофазному расслоению. Таким образом, можно ожидать, что раствор триблок-сополимера со значениями параметров из области 3 расслоится на две макроскопические фазы, причем обогащенная полимером фаза будет обладать доменной структурой. В области 3 пунктиром проведена линия равных максимумов, над ней глобальный максимум находится в точке $Q^* \neq 0$, а под ней в точке $Q^* = 0$.

Пунктирная линия, разделяющая области 1 и 2, называется линией Лифшица. На этой линии значение волнового числа Q^* обращается в нуль. В точке $Q = Q^*$ функция $\tilde{\tau}(Q, x, \varphi_S, f_A)$ достигает своего максимума, поэтому линии Лифшица определяются из условия

$$\left. \frac{d\tilde{\tau}}{dQ} \right|_{Q=0} = 0.$$

Далее в тексте используются номера областей, введенные на рис. 1. Так, в области 1 система расслоится микрофазно с образованием доменной структуры, а в области 2 - макрофазно с образованием двух макроскопических фаз, одна из которых обогащена полимером. В области 3 возможно образование суперструктур – структур с двумя масштабами. Из рис. 1 видно, что практически при любом фиксированном составе сополимера f_A можно подобрать такую селективность x (т.е. растворитель), чтобы система лежала в области 3.

На рис 2 показаны зависимости Q^* и температуры спинодали τ_s от состава f_A для раствора триблок-сополимера $A_n B_m A_n$ при фиксированных значениях селективности x и объемной доле растворителя $\varphi_s = 0.98$. Значение Q^* заметно изменяется в ограниченном интервале составов, при этом, чем меньше период образующейся доменной структуры (или чем больше значение Q^*), тем меньше температура спинодали. Вне этого интервала всюду $Q^* = 0$, т.е. система расслаивается макрофазно.

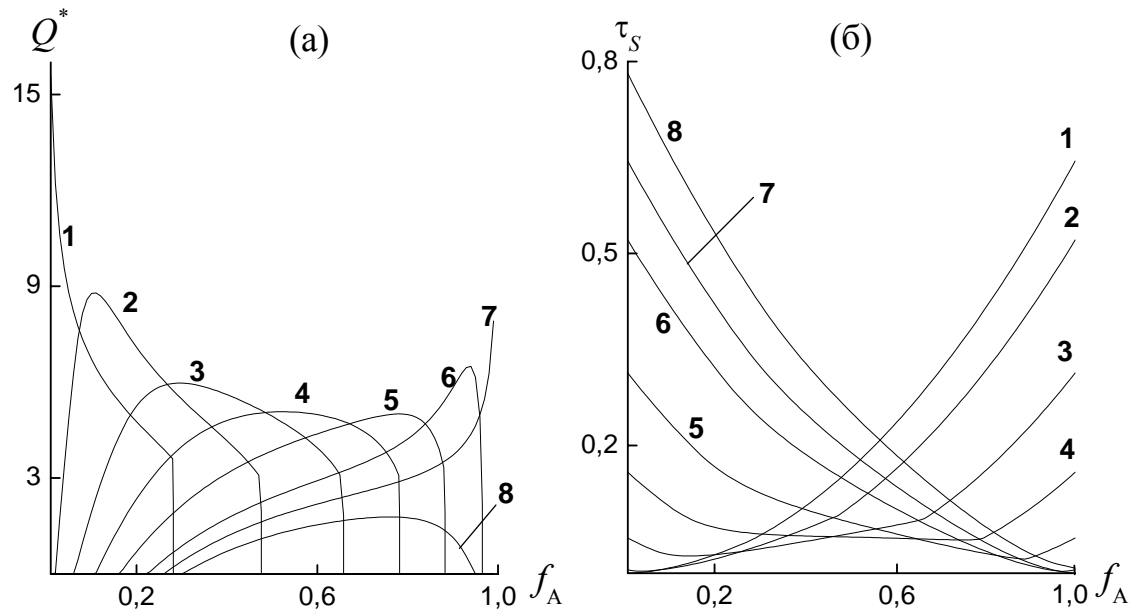


Рис. 2. Зависимости $Q^*(f_A)$ (а) и $\tau_s(f_A)$ (б) для раствора триблок-сополимера $A_n B_m A_n$ при $N^{tot} = 100$, $\varphi_s = 0.98$, $x = -1.0$ (1), -0.8 (2), -0.4 (3), 0.0 (4), 0.4 (5), 0.8 (6), 1.0 (7) и 1.2 (8).

Рассмотрим этот рисунок вместе с диаграммой состояний, изображенной на рис. 1, тогда кривые на рис. 2 будут соответствовать горизонтальным сечениям диаграммы. Будем двигаться вдоль оси абсцисс от коротких блоков А к длинным блокам. Видно, что значение Q^* плавно растет при переходе из области 2 в область 1, при дальнейшем увеличении длины блоков А мы попадаем в область 3. Здесь на кривой равных максимумов значение Q^* скачкообразно переходит в нуль. Если рассмотреть кривую 8, которая не пересекает область 3, то график $Q^*(f_A)$ плавно обращается в нуль. Все кривые за исключением 1 и 7 обращаются в нуль на концах отрезка. Из определения селективности следует, что в случае $x=1$ растворитель “любит” блоки А ($\delta_A = \delta_S \Rightarrow \chi_{AS} = 0$), а если $x=-1$, то растворитель “любит” блоки В. В первом случае увеличение длины блоков А приведет только к уменьшению невыгодных контактов. И в пределе $f_A \rightarrow 1$ системе будет невыгодно (из-за энтропийных потерь) расслаиваться макрофазно. Аналогичная ситуация будет в случае $x=-1$ в пределе $f_A \rightarrow 0$.

В третьей главе построены диаграммы состояний и критические поверхности растворов АВ полиблок-сополимеров, что позволяет судить о том насколько оправдано применение используемого приближения случайных фаз для изучения микро- и макрофазного расслоения в полуразбавленных растворах.

Прежде всего, рассмотрим диаграммы состояний растворов полиблок-сополимеров, т.е. разбиения пространства параметров системы на области, характеризующиеся определенным характером расслоения. На рис. 3 представлены диаграммы состояния на плоскости (состав сополимера f_A – селективность x) для растворов блок-сополимеров $(A_n B_m)_5$ со степенью полимеризации одного блока $N^{di} = n + m = 60$ при разных значениях объемной доли растворителя φ_S .

Новой по сравнению со случаем растворов триблок-сополимеров является область 4, где кривая $\tilde{\tau}(Q)$ имеет два максимума при $Q = Q_1^* \neq 0$, $Q = Q_2^* \neq 0$. Эти максимумы сравниваются на некоторой линии a , лежащей внутри области 4

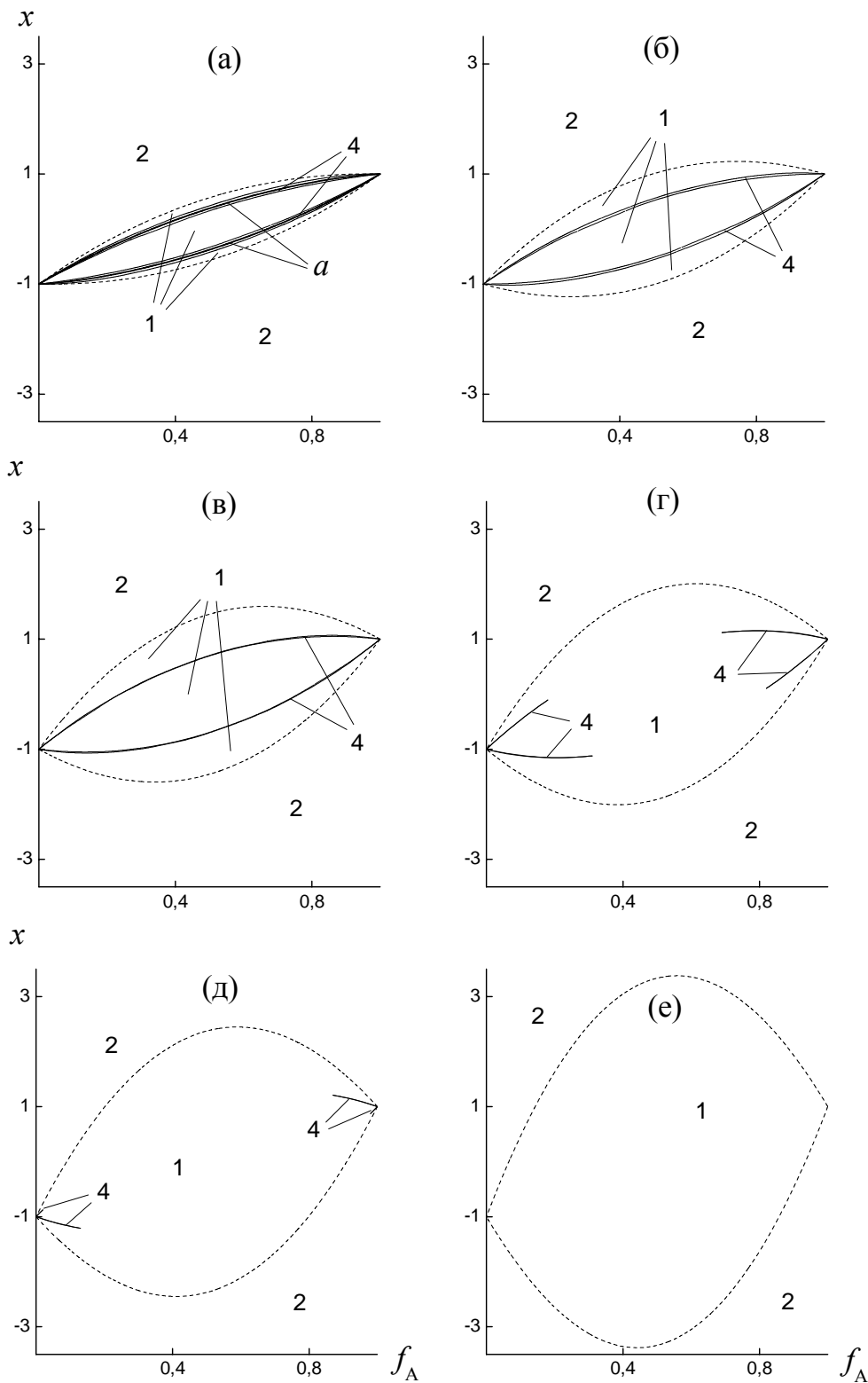


Рис. 3. Диаграммы состояний раствора блок-сополимера $(A_n B_m)_5$ ($N^{\text{tot}} = 300$) в переменных состав-селективность с объемной долей растворителя $\phi_S = 0.99$ (а), 0.98 (б), 0.97 (в), 0.96 (г), 0.95 (д), 0.93 (е).

и определяемой уравнением

$$\tau(Q_2^*) = \tau(Q_1^*).$$

Поэтому при охлаждении системы ниже температуры спинодали $\tau < \tau_s$ на этой линии однородное состояние становится одновременно неустойчивым относительно экспоненциального роста флуктуаций, соответствующих двум разным волновым числам Q_1^* и Q_2^* (и, соответственно, разным длинам волн), причем оба эти волновые числа отличны от нуля. Таким образом, на линии a и в некоторой ее окрестности, лежащей внутри области 4, можно ожидать образования суперструктур, характеризуемых двумя периодами.

Из рис. 3 видно, что при высокой объемной доле растворителя ($\varphi_s = 0.99$) область микрофазного расслоения лежит в интервале значений параметра селективности $|x| < 1$ ($|2\delta_s - \delta_A - \delta_B| < |\delta_A - \delta_B|$). С уменьшением φ_s , т.е. с увеличением концентрации блок-сополимера, область микрофазного расслоения существенно увеличивается. Что же касается области 4 существования суперструктур с двумя периодами, то она с увеличением концентрации блок-сополимера сужается относительно как параметра селективности x , так и состава сополимера. Ширина области 4 на рис. 3в-3д настолько мала, что ее границы становятся неразличимы в масштабе рисунка. Как показано на рис. 3г-3д, при не слишком малых концентрациях полимера образование суперструктур оказывается возможным только в областях $0 < 1 + x \ll 1$ ($|\delta_B - \delta_s| \ll |\delta_B - \delta_A|$), $f_A \ll 1$ и $0 < 1 - x \ll 1$ ($|\delta_A - \delta_s| \ll |\delta_B - \delta_A|$), $f_B \ll 1$, что соответствует сильно асимметричной макромолекуле блок-сополимера в растворителе, несовместимом с короткими блоками. С дальнейшим увеличением концентрации блок-сополимера (см. рис. 3е), образование суперструктур становится невозможным.

Интерпретировать фазовое поведение растворов блок-сополимеров в области 4 достаточно сложно, ограничимся пока следующими интуитивными рассуждениями. Характерной чертой смесей систем АВ-А-В вблизи их точки Лифшица является образование микроэмульсий. Поэтому естественно ожидать, что в области 4 возникает нечто вроде пространственно модулированной микроэмульсии. Будем называть область 4 областью структурированной микроэмульсии. Проведенный анализ показывает, что поведение

полуразбавленных растворов полиблок-сополимеров оказывается весьма разнообразным.

Прежде чем перейти к критическим поверхностям, обсудим макрофазное расслоение гомополимерных растворов, условием которого, согласно приближению случайных фаз, является достижение спинодали Флори-Хаггинса. Формально уравнение спинодали применимо для произвольных концентраций полимера, включая и концентрации $\rho \ll \rho^*$, где $\rho^* \sim (a^3 \sqrt{N^{\text{tot}}})^{-1}$ – концентрация перекрывания клубков. Однако спинопальные значения χ для таких малых концентраций намного превышают значения χ , достаточные для перехода клубок - глобула в одиночных цепях при таких малых концентрациях. Поэтому приближение случайных фаз применимо только при $\rho \geq \rho^*$, т.е. при концентрациях не ниже концентрации критической точки гомополимерных растворов.

Таким образом, следует ожидать, что и полученные выше результаты для полиблок-сополимерных растворов будут верны при концентрациях не ниже концентрации критических точек последних, но могут потребовать пересмотра вдали от критических точек.

Определить критические поверхности проще всего для макрофазного расслоения. Критическая концентрация полимера определяется нулем производной спинодали, что дает

$$\varphi_{\text{crit}}^{\text{macro}} = \left(\sqrt{N^{\text{tot}}} + 1 \right)^{-1},$$

а уравнение критической поверхности

$$2\chi_{\text{AB}}(f_A - (1+x)/2)^2 = \left(1 + 1/\sqrt{N^{\text{tot}}} \right)^2.$$

Процедура определения критических поверхностей микрофазного расслоения в многокомпонентных система намного сложнее.

На рис. 4 представлены сечения диаграмм состояний и критических поверхностей плоскостями $\varphi_s = \text{const}$ для растворов четных блок-сополимеров $(A_n B_m)_5$ со степенью полимеризации одного блока $N^{\text{di}} = n + m = 60$ и $N^{\text{di}} = 20$.

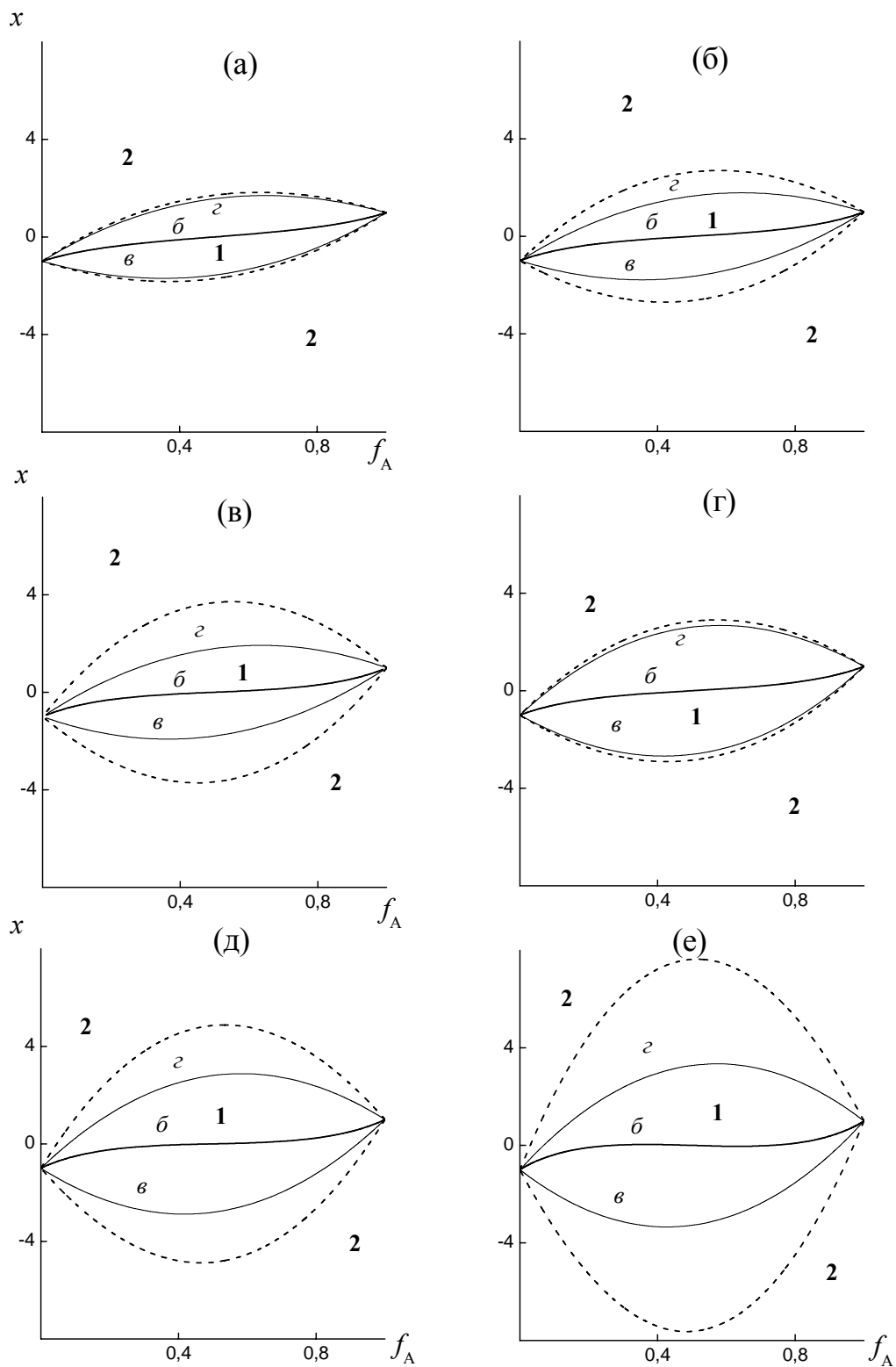


Рис. 4. Диаграммы состояний раствора блок-сополимера $(A_n B_m)_5$ $N^{\text{tot}} = 100$ с $\varphi_s = 0.9$ (а), 0.85 (б), 0.8 (в) и $N^{\text{tot}} = 300$ с $\varphi_s = 0.94$ (г), 0.9 (д), 0.85 (е) в переменных состав-селективность. 1-2 – номера областей как на рис. 1.

На диаграмме всегда присутствуют критические линии b , которые пересекают всю область микрофазного расслоения так, что для каждого состава найдется хотя бы одно значение селективности, соответствующее критической точке, и проходят через точку $x = 0$, $f_A = 0.5$ (в силу симметрии). Хотя критические линии и линии равных максимумов a (рис. 3), вообще говоря, не имеют общих точек, при увеличении асимметрии расстояние между этими кривыми убывает и в пределе ($|2f_A - 1| \rightarrow 1$) стремится к нулю. Таким образом, для сильно асимметричных молекул сополимера можно подобрать такое значение селективности (т.е. растворителя), что разрушение однородного состояния будет происходить путем слабой сегрегации (поскольку система находится вблизи критической точки), в которой доминируют флуктуации с существенно различными волновыми числами Q_1^* и Q_2^* (поскольку система находится вблизи линии равных максимумов).

При увеличении концентрации полимера на диаграмме состояний появляются две боковые критические линии β и γ , которые описывают поведение сравнительно симметричных макромолекул полиблок-сополимера в сравнительно селективном растворителе. Замечательной особенностью этих новых критических линий является то, что они отщепляются от линий Лифшица при $\varphi_p > \varphi_{crit}^{macro}$, и потому характерные длины волн критических флуктуаций вдоль этих линий могут быть намного больше не только размера блока, но и размера всей цепи как целого. Это утверждение наглядно подтверждает зависимость $Q^*(f_A)$ представленная на рис. 5. Кривые 1-4 на рис. 5а и рис. 5б показывают, что величина Q^* вдоль боковых критических линий возрастает с увеличением концентрации блок-сополимера, начиная с нулевого значения при $\varphi_p = \varphi_{crit}^{macro}$. Однако это значение всегда остается малым по сравнению со значением Q^* на центральной критической линии, которое практически не зависит от φ_s (кривая 5 на рис. 5а). При фиксированном значении полимеризации блока N^{di} область микрофазного расслоения увеличивается с увеличением объемной доли полимера, при этом критические линии отдаляются от линии Лифшица, поэтому достаточно малые значения Q^* можно получить,

изменяя как объемную долю растворителя, так и полимеризацию одного блока

N^{di} при условии, что $\varphi_s \leq 1 - \varphi_{\text{crit}}^{\text{macro}}$.

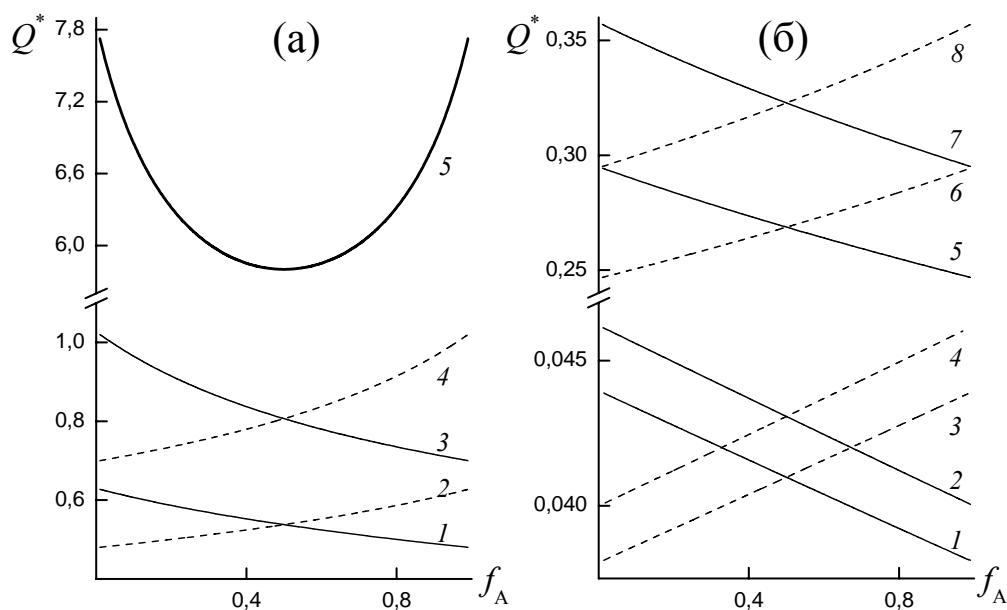


Рис. 5. Зависимость $Q^*(f_A)$ для раствора блок-сополимера $(A_n B_m)_5$ вдоль критических линий (а) для $N^{\text{tot}} = 100$, $\varphi_s = 0.8$ (1, 2, 5) и для $N^{\text{tot}} = 300$, $\varphi_s = 0.85$ (3, 4); (б) для $N^{\text{tot}} = 100$, $\varphi_s = 0.9$ (2, 4), 0.85 (5, 6) и для $N^{\text{tot}} = 300$, $\varphi_s = 0.94$ (1, 3), 0.9 (7, 8). Зависимости, построенные вдоль критических линий б, в и з, показаны жирными, сплошными и пунктирными линиями соответственно.

В четвертой главе в рамках теории слабой сегрегации построены фазовые диаграммы растворов АВ полиблок-сополимеров, описывающие при каких температурах термодинамически выгодно расслоение с образованием той или иной кристаллической решетки. Период такой решетки определяется как геометрией блоков сополимера, так и характером их взаимодействия с растворителем.

На рис. 6 изображены диаграммы состояний полиблок-сополимера $(A_n B_m)_5$ с полной степенью полимеризации $N^{\text{tot}} = 100$ и с разными значениями объемной доли растворителя φ_s . На диаграммах помимо пунктирных линий Лифшица и критических линий, о которых речь шла в предыдущей главе, представлена область 5, где четвертая вершина положительна. На критической линии положительная определенность четвертой вершины является

необходимым условием того, чтобы фазовый переход был переходом второго рода.

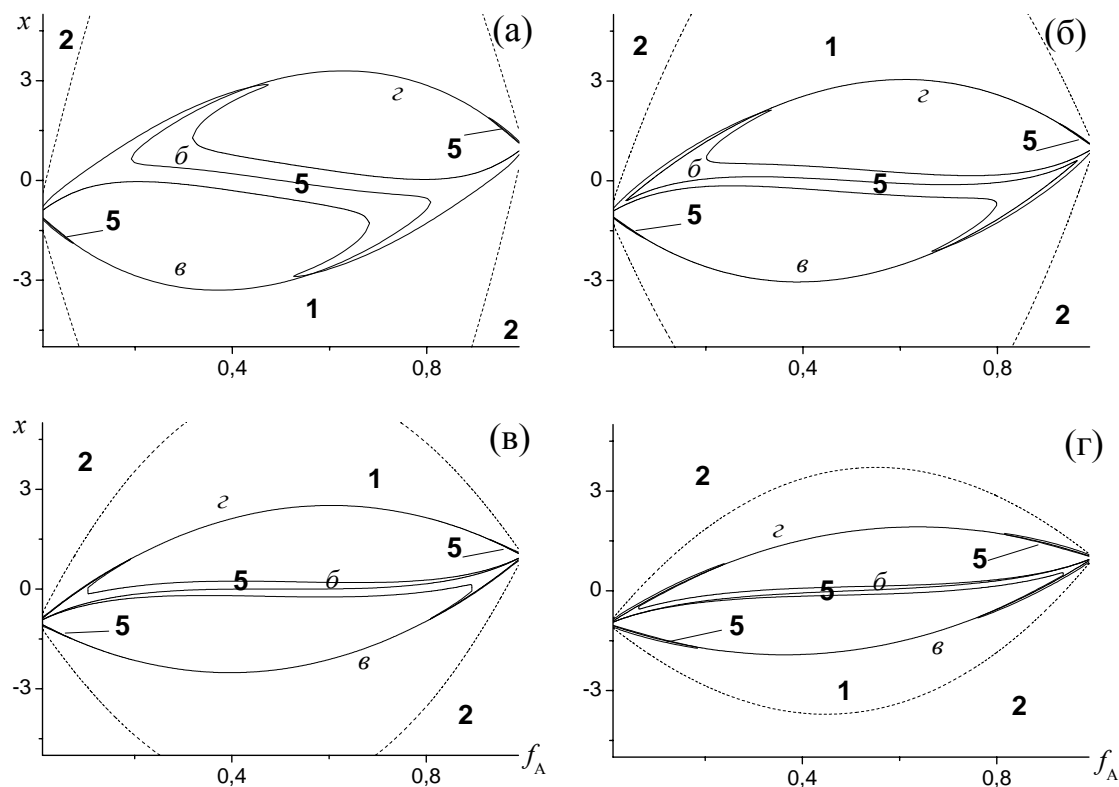


Рис. 6. Диаграммы состояний и критические линии раствора блок-сополимера $(A_nB_m)_5$ ($N^{\text{tot}} = 100$), $\phi_S = 0.5$ (а), 0.6 (б), 0.7 (в), 0.8 (г).

На рис. 7 и 8 представлены фазовые диаграммы вдоль критических линий ν и z раствора полиблок-сополимера $(A_nB_m)_5$ с полной степенью полимеризации $N^{\text{tot}} = 100$ и значениями объемной доли растворителя ϕ_S как на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что рис. 7 соответствует ситуации, когда растворителю энергетически выгодно взаимодействовать с длинными блоками В, так как критическая линия ν находится в области отрицательных значений селективностей. И, напротив, на рис. 8 растворителю выгодно взаимодействовать с короткими блоками А.

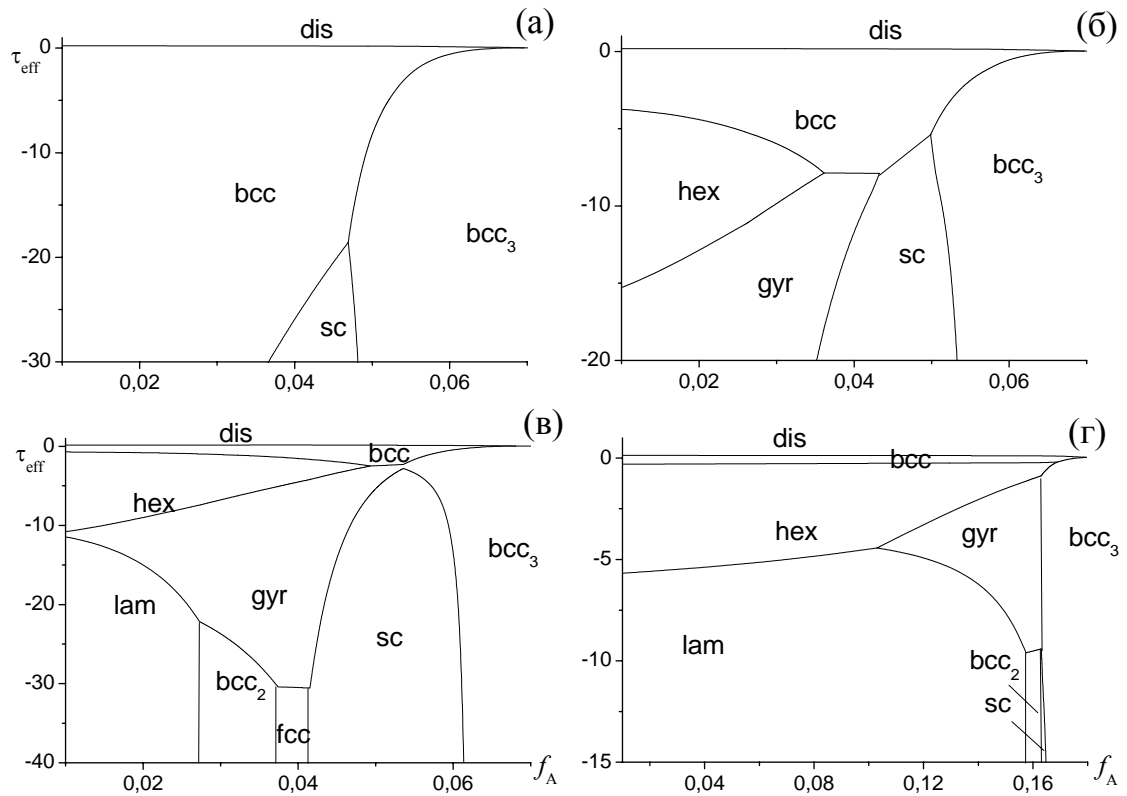


Рис. 7. Фазовые диаграммы для раствора блок-сополимера $(A_n B_m)_1$ ($N^{\text{tot}} = 20$) вдоль критической линии ϵ $\varphi_s = 0.5$ (а), 0.6 (б), 0.7 (в), 0.8 (г).

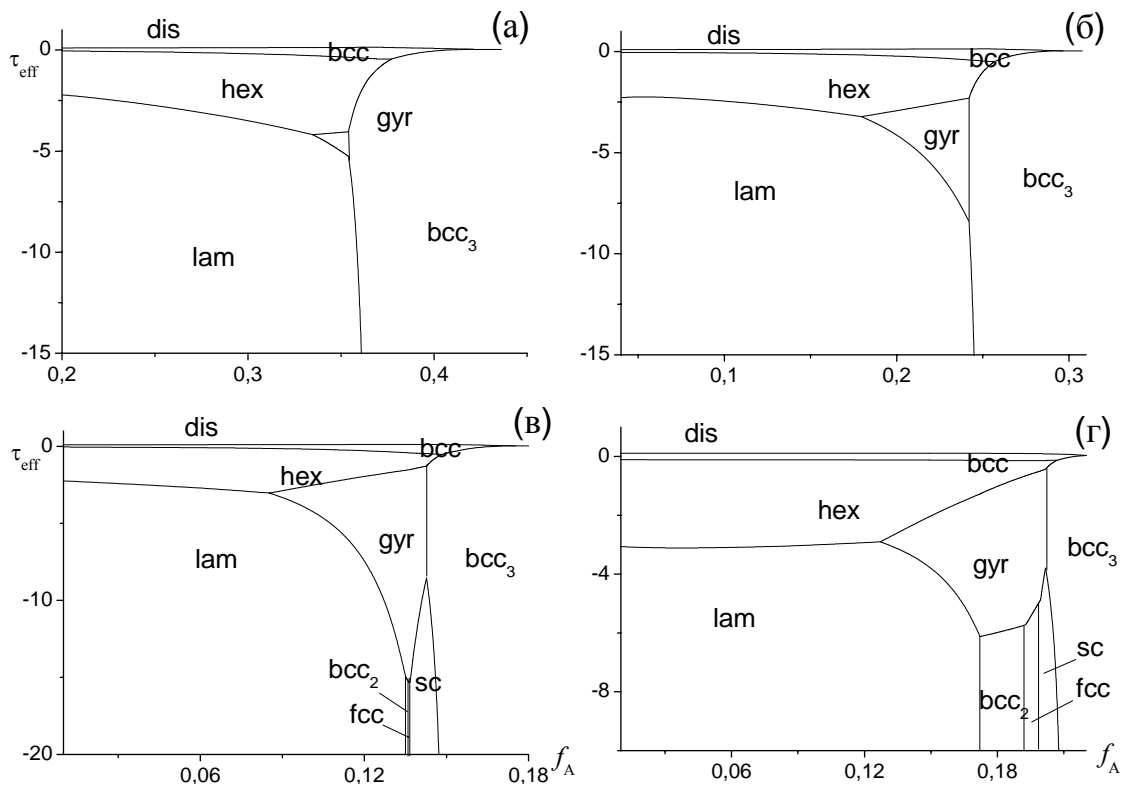


Рис. 8. Фазовые диаграммы для раствора блок-сополимера $(A_n B_m)_1$ ($N^{\text{tot}} = 20$) вдоль критической линии z $\varphi_s = 0.5$ (а), 0.6 (б), 0.7 (в), 0.8 (г).

На рис. 9 представлены фазовые диаграммы вдоль мелкомасштабной критической линии $\bar{\phi}$ раствора полиблок-сополимера $(A_n B_m)_5$ с полной степенью полимеризации $N^{\text{tot}} = 100$ и значениями объемной доли растворителя ϕ_s как на рис. 6. Здесь помимо классических фаз есть также фаза bcc3, которой не было у растворов диблок- и триблок-сополимеров. Значит можно сделать вывод, что на характер микрофазного расслоения в окрестности мелкомасштабной критической линии в значительной степени влияет число блоков в макромолекуле.

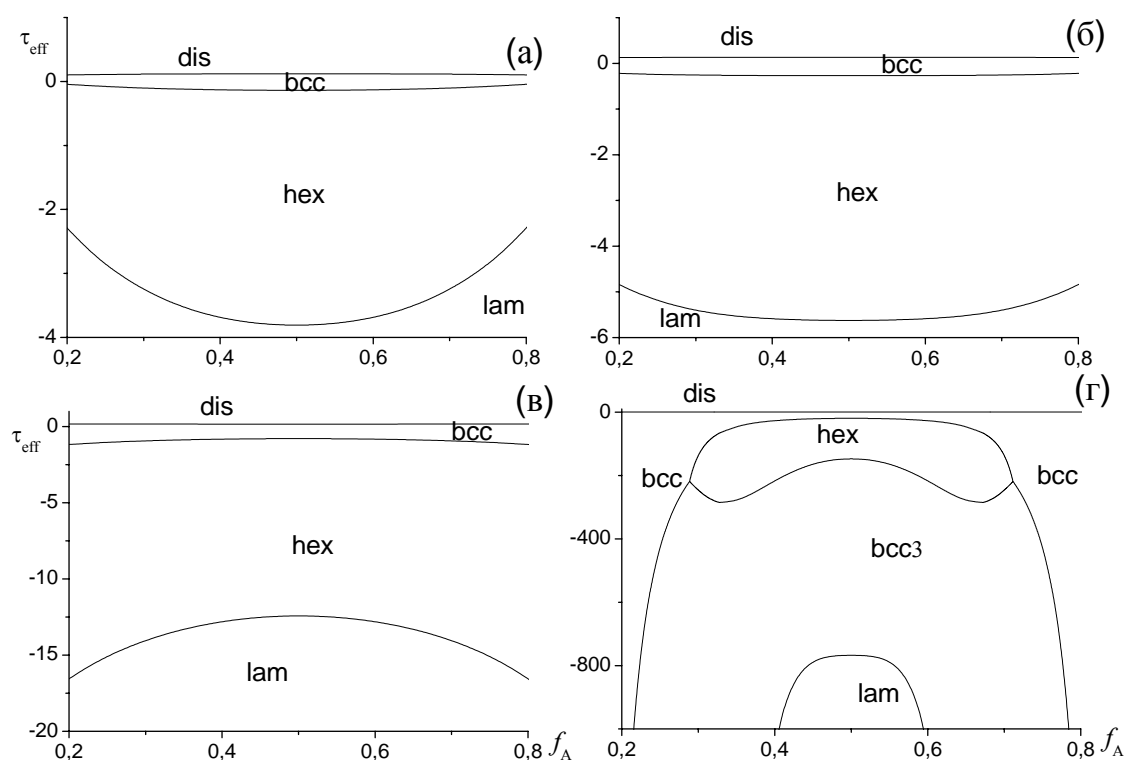


Рис. 9. Фазовые диаграммы для раствора блок-сополимера $(A_n B_m)_5$ ($N^{\text{tot}} = 100$) вдоль критической линии $\bar{\phi}$ $\phi_s = 0.5$ (а), 0.6 (б), 0.7 (в), 0.8 (г).

На рис. 10а представлена фазовая диаграмма раствора диблок-сополимера в неселективном растворителе $x = 0$, т.е. растворителю одинаково невыгодно взаимодействовать с блоками А и блоками В. В области DIS система находится в состоянии однофазного однородного раствора, в областях LAM, HEX и BCC раствор также остается однофазным и макроскопически однородным, однако на микроскопическом уровне в нем образуются

ламелярная, гексагональная и объемно-центрированная кубическая доменные структуры соответственно. Границы между этими областями определяются из равенства свободных энергий $F = F_0 + \Delta F$, которые построены на рис. 10 б, в, г сплошной линией, пунктирная линия показывает свободную энергию однородного состояния F_0 .

Зафиксировав концентрацию полимера (например $\varphi_p = 0.9$), и уменьшая χ (увеличивая температуру), будем двигаться вертикально через области LAM, HEX и BCC, здесь меняются только кристаллические структуры и их периоды, раствор остается однородным. При переходе из области BCC в область DIS однофазный раствор с доменной структурой станет микроскопически однородным, таким образом, граница между этими областями показывает нам температуру плавления доменной структуры.

Если добавлять растворитель в однородный раствор, то он останется однородным (область DIS), пока при некоторой концентрации мы не попадем в область DD, где система расслаивается макроскопически на две фазы – практически чистый растворитель (супернатант) и однородный раствор.

Из рис. 10в ($\chi = 12$) видно, что, разбавляя однофазный раствор с гексагональной микроструктурой при концентрации $\varphi_p = 0.9$, мы попадаем в область HD, где система расслаивается на две фазы – практически чистый растворитель и раствор с гексагональной структурой. В областях BD и LD система тоже расслаивается на две макроскопические фазы – практически чистый растворитель и раствор с объемно-центрированной кубической или ламелярной доменной структурой соответственно. Двухфазные области DD, BD, HD и LD ограничивает бинадаль. В этих областях мы провели пунктирные линии, которые соответствуют фазовой диаграмме, не учитывающей двухфазное расслоение. Они касаются друг друга в критической точке V.

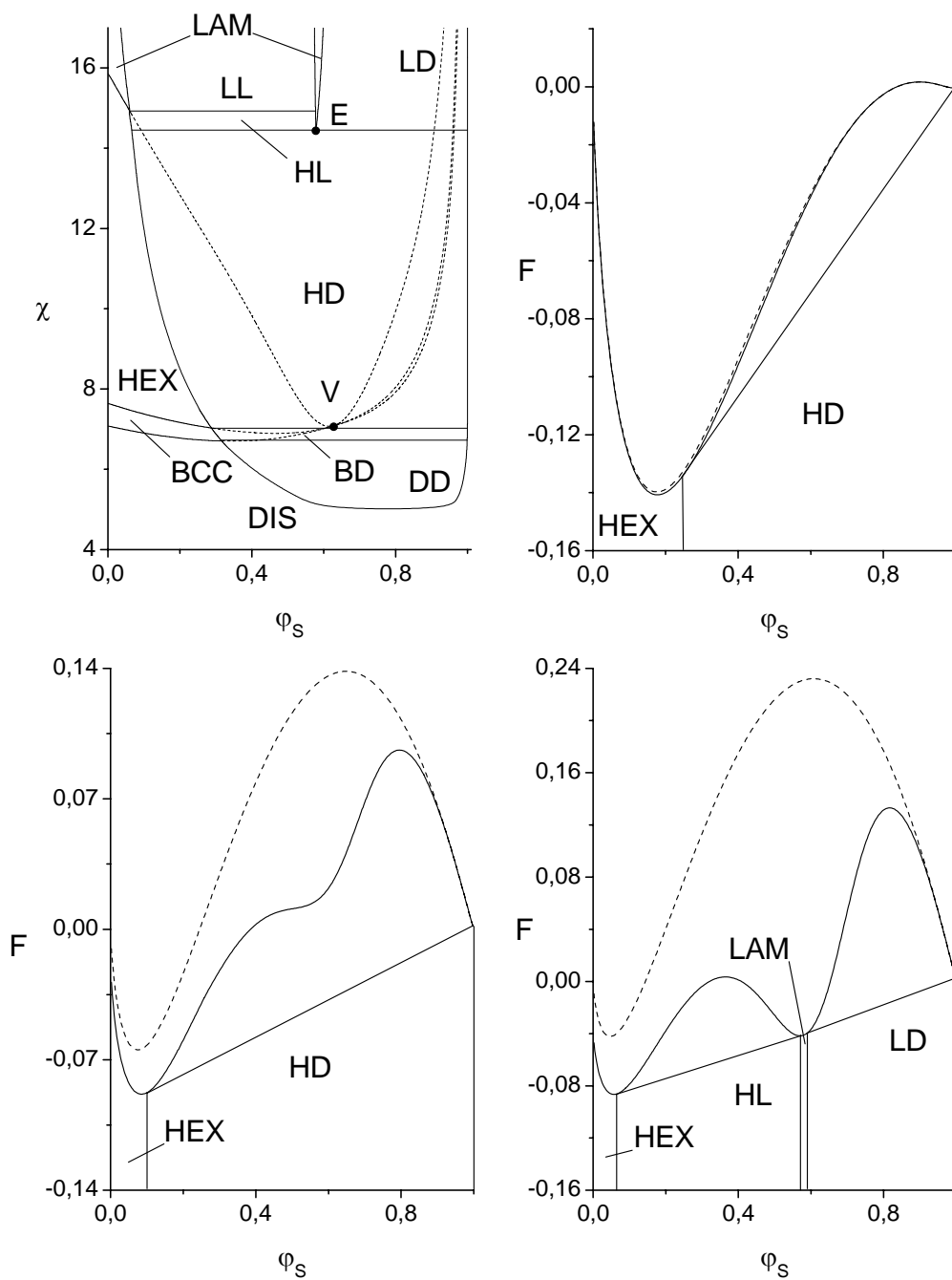


рис 10 фазовая диаграмма в переменных $\varphi_s - \chi$ (а), зависимость свободной энергии F от объемной доли растворителя φ_s $\chi = 7.5$ (б), 12 (в), 14.5 (г) для раствора диблок-сополимера $(A_n B_m)_1$ $N^{\text{tot}} = 20$ с составом $f_A = 0.1$ и селективностью $x = 0$.

Точки пересечения бинодали и пунктирных линий определяют температуру, при которой три фазы находятся в равновесии: одна фаза - практически чистый растворитель, две другие фазы - растворы со структурами соответствующими этой границе.

Разбавляя раствор при постоянной температуре (рис. 10г $\chi = 14.5$), попадем в область NL из области HEX. Здесь система расслаивается на две фазы. Одна фаза – раствор с гексагональной структурой и концентрацией $\varphi_p = 0.94$, другая фаза раствор с ламелярной структурой и концентрацией $\varphi_p = 0.43$. Если мы продолжим добавлять растворитель, то попадем в область LAM, где система снова станет однофазной, а затем в область LD, где система опять расслаивается на две фазы. Разбавляя раствор при чуть более холодной температуре, мы из однофазной области LAM попадем в область LL, где система расслаивается на две фазы. Одна фаза – раствор с ламелярной структурой и концентрацией φ_{p1} , другая – такой же раствор, но с концентрацией φ_{p2} .

На этой диаграмме есть тройная точка E, где в равновесии находятся три фазы. Одна фаза – супернатант, вторая и третья фазы – растворы с ламелярной и гексагональной структурами с концентрациями $\varphi_p = 0.42$ и $\varphi_p = 0.93$ соответственно. Также точка E определяет температуру, выше которой может существовать только двухфазная система, состоящая из супернатанта и какой-либо другой фазы.

В заключении перечислены все основные результаты диссертации, выносимые на защиту.

Основные результаты и выводы диссертации.

1. Теоретически исследован характер фазового расслоения неводных растворов линейных АВ полиблок-сополимеров. Показано, что:

- в зависимости от состава сополимера f_A , селективности x , объемной доли растворителя φ_S , числа блоков k , четности и степени полимеризации макромолекулы N^{tot} эти растворы могут претерпевать как макро-, так и микрофазное расслоение.
- область макрофазного расслоения сужается с уменьшением объемной доли растворителя φ_S и полностью исчезает для расплава сополимера. Увеличение степени полимеризации блока $N^{\text{di}} = n + m$ и уменьшение числа блоков k также способствует микрофазному расслоению.
- при достаточно малых концентрациях сополимера (при которых, однако, раствор полиблок-сополимера остается полуразбавленным) в растворе триблок-сополимера в результате одновременного роста флуктуаций с существенно различными длинами волн образуются структурированные микроэмульсии.
- существует новый для рассматриваемых растворов тип неустойчивости: в результате одновременного роста флуктуаций с существенно различными длинами волн образуется суперструктура, т.е. упорядоченная структура с двумя характерными масштабами. Один из этих масштабов может иметь величину порядка размера одного блока, т.е. ~ 10 нм, а другой – порядка размера всей цепи и более.

2. Проведен глобальный (т.е. во всем пространстве структурных и энергетических параметров системы) анализ устойчивости пространственно однородного состояния растворов АВ полиблок-сополимеров. Показано что:

- критические линии проходят через всю область состава и селективности, так что для почти любого растворителя можно найти состав сополимера, в растворе которого будет наблюдаться слабо сегрегированная упорядоченная фаза.

- существует критическая объемная доля полимера $\varphi_{\text{crit}}^{\text{macro}}$, вблизи которой длина модуляции возникающей упорядоченной структуры может быть как угодно велика. Эта особенность открывает новый путь получения пространственно модулированных оптических систем с длиной модуляции порядка длины видимого света – фотонных кристаллов. Уникальной особенностью таких систем на основе растворов сополимеров является возможность регулировать их оптические свойства, изменяя структурные или энергетические параметры.
3. Построены фазовые диаграммы растворов полиблок-сополимеров вдоль критических линий, которые показывают, что даже в растворе диблок-сополимера стабильны не только классические, но и следующие нетрадиционные фазы: двойной гироид (gyr), простая кубическая (sc), гранецентрированная кубическая (fcc), одинарный гироид (bcc₂), а также (bcc₃).

Список публикаций по теме диссертации.

1. С.А. Тарасенко. К визуализации микрофазного расслоения в приближении слабой сегрегации. *Конференция студентов и аспирантов по физике и химии полимеров и тонких органических пленок, г. Пущино, 13-14 июня 2001 года* (сборник тезисов докладов, стр. 65).
2. С.А. Тарасенко. Фазовое равновесие и малоугловое рассеяние в растворах блок-сополимеров. *Конференция студентов и аспирантов по физике и химии полимеров и тонких органических пленок, г. Дубна, 1-3 апреля 2002 года* (сборник тезисов докладов, стр. 72).
3. I. Erukhimovich, E. Govorun, Y. Smirnova, S. Tarasenko, Block copolymer superlattices design: theoretical basics. *Discussion meeting on multi-level ordering "Molecular organization for nanosystems", Kloster Banz, Germany, February 15th-20th, 2003* (abstract book, p. 94).
4. И.Я. Ерухимович., С.А. Тарасенко. Макро- и микрофазное расслоение в неводных растворах АВ полиблок-сополимеров. *Третья всероссийская каргинская конференция "Полимеры 2004", Москва, 27 января - 01 февраля, 2004 года*, (сборник тезисов докладов, стр.52).

5. С.А. Тарасенко. Макро- и микрофазное расслоение в неводных растворах АВ полиблок-сополимеров. *Конференция студентов и аспирантов по физике и химии полимеров и тонких органических пленок, г. Солнечногорск, 16-17 сентября 2004 года* (сборник тезисов докладов, стр. 29).
6. Тарасенко С.А., Ерухимович И.Я. “Макро- и микрофазное расслоение в растворах бинарных блок-сополимеров. Неводные растворы диблок- и триблок-сополимеров.” *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47, № 3, С. 490.
7. И.Я. Ерухимович., С.А. Тарасенко. Применимость приближения случайных фаз для описания микрофазного расслоения в неводных растворах АВ полиблок-сополимеров. Критические поверхности. *Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “ Ломоносов-2005”, Москва, 18-28 апреля 2005 года* (сборник тезисов докладов, секция “Физика”, стр.56).
8. S. Tarasenko, I. Erukhimovich. Weak segregation theory of order-disorder transition in nonaqueous solutions of AB polyblock copolymers. *European polymer congress, M.V. Lomonosov Moscow state university, Moscow, Russia, June 26 – July 1, 2005* (abstract book, p. 205).
9. С.А. Тарасенко. Применимость приближения случайных фаз для описания микрофазного расслоения в неводных растворах АВ полиблок-сополимеров. *Малый полимерный конгресс по физике и химии полимеров и тонких органических пленок, г. Москва, 29 ноября – 1 декабря 2005 года* (сборник тезисов докладов, 128).
10. Тарасенко С.А., Ерухимович И.Я. “Макро- и микрофазное расслоение в неводных растворах бинарных полиблок-сополимеров.” *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48, № 2, С. 326.

