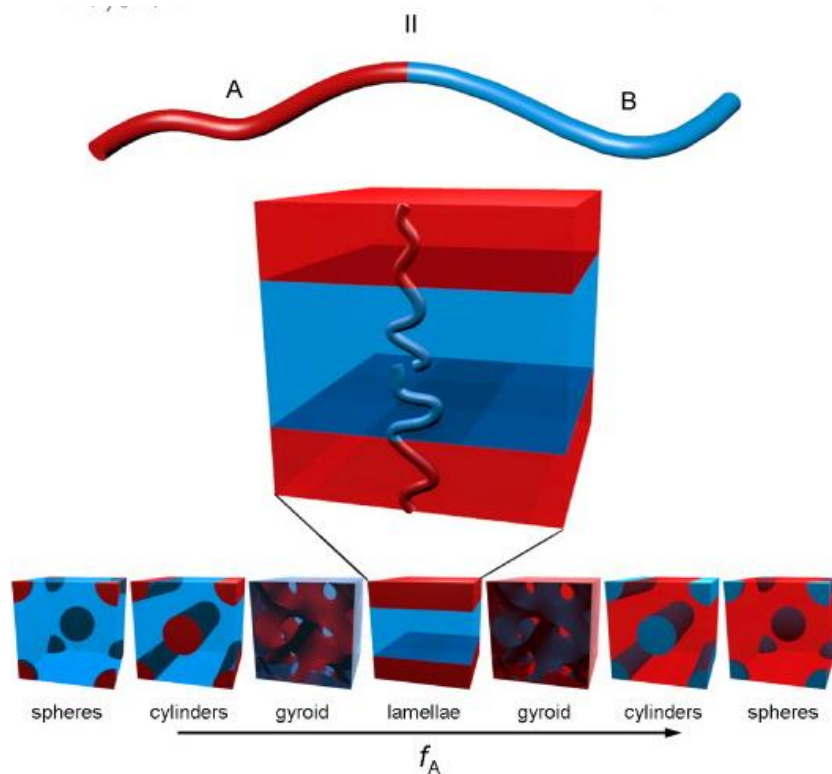


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 2.



Микрофазное расслоение и мицеллы.

Контрольные вопросы к зачету.

Что такое радиус Дебая? Чему он может быть равен в полимерной системе.

Что такое длина Бьеррума? Чему она равна в воде.

Что такое конденсация противоионов. Какой критерий?

Что такое константа диссоциации. От чего она зависит.

Что такое осмотическое набухание. Как им управлять.

Контрольные вопросы по прошлой лекции:

1. Что такое энтропия смешения? Какие у нее свойства?
2. Как записывается свободная энергия в теории Флори-Хаггинса?
3. Что такое параметр Флори-Хаггинса? Его формула и типичные значения?
4. Что такие бинодаль и спинодаль? Как их найти?
5. Что такое критическая точка? Как выглядят фазовые диаграммы?
6. Чему равны критические состав и взаимодействие для простого раствора? Раствора полимера?
Для смеси двух полимеров?

Теория Флори-Хаггинса

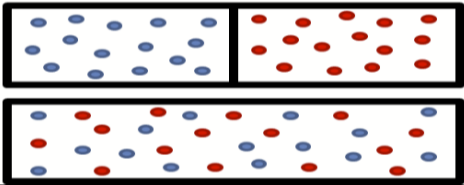
$$\Delta F_{mix} = \Delta E_{mix} - T\Delta S_{mix} = kT \left(\underbrace{\frac{\varphi}{N_A} \ln \varphi + \frac{1-\varphi}{N_B} \ln(1-\varphi)}_{\text{Энтропия смешения}} + \underbrace{\chi \varphi(1-\varphi)}_{\text{Энергия}} \right)$$

Параметр Флори-Хаггинса

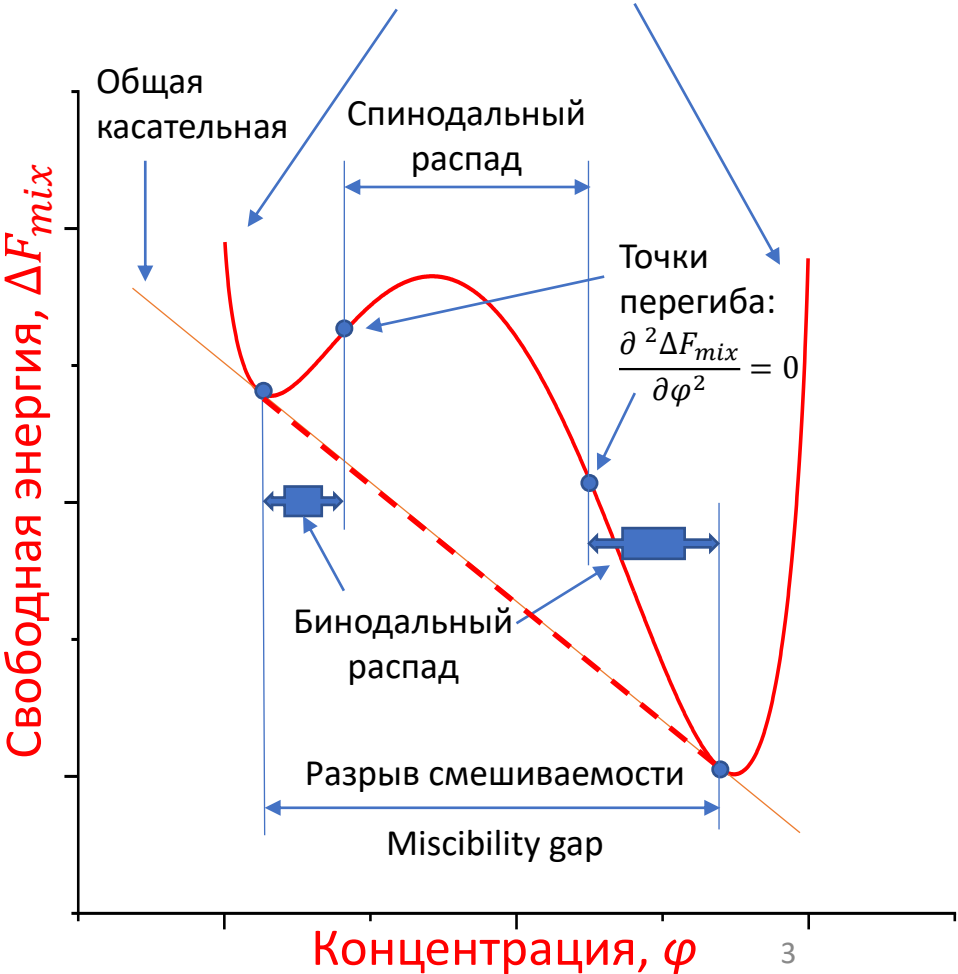
$$\chi = \frac{1}{2} (2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB})$$

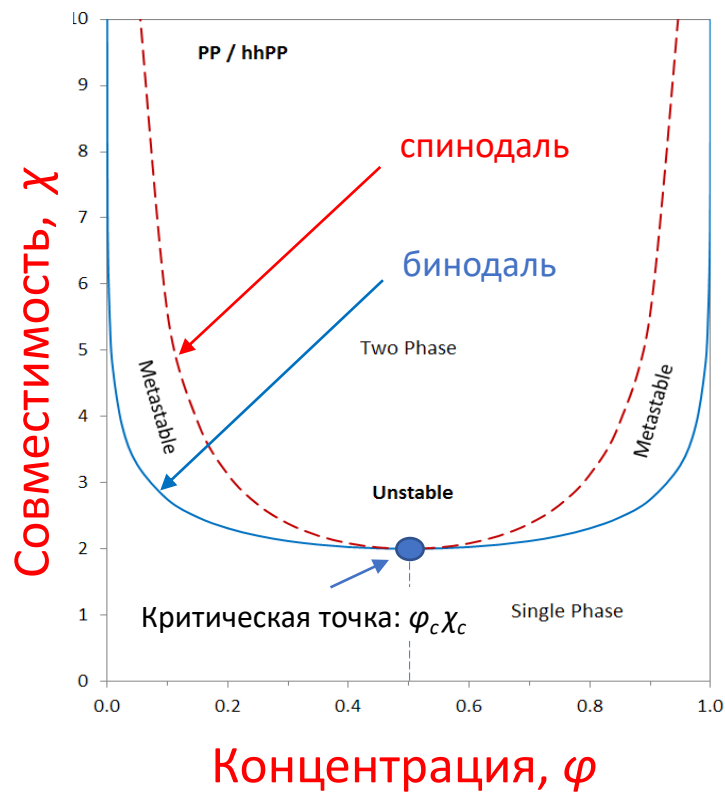
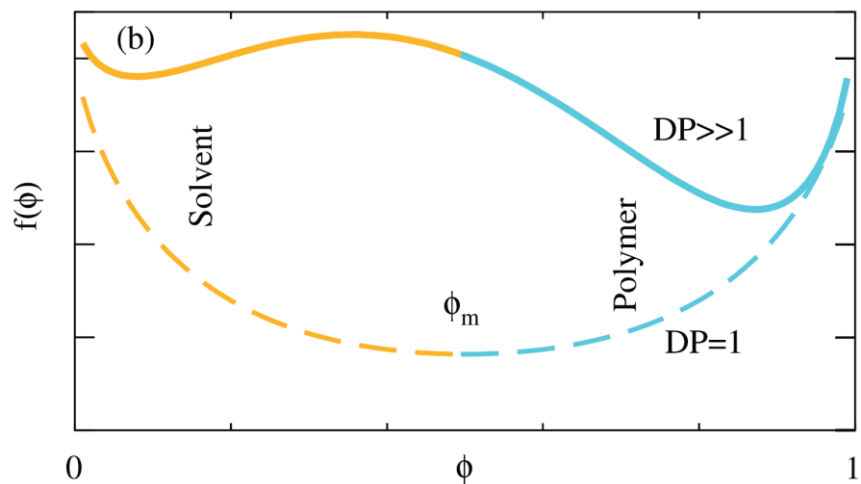
↑ ↑ ↑
Энергии парных контактов

	N _A	N _B
Растворы низкомолекулярных веществ	1	1
Раствор полимера	N	1
Смесь двух полимеров	N _A	N _B



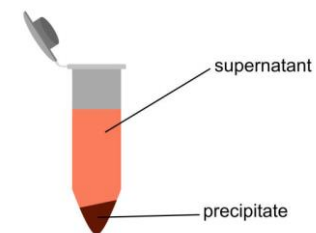
На концах всегда выгнута вниз:
небольшие концентрации всегда совместимы



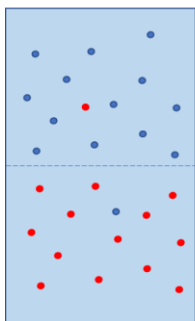


$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2$$

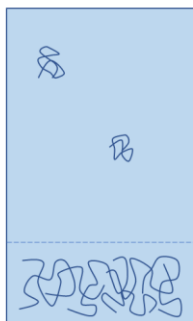
$$\varphi_c = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}$$



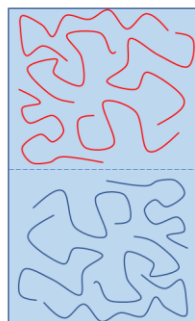
$N_A=N_B=1$



$N_A=N, N_B=1$



$N_A=N_B=N$



	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	$\frac{2}{N}$

Задача на зачет.

Дано: раствор полимера в растворителе, конкретные вещества в таблице. Степень полимеризации N=номер буквы алфавита на которую начинается фамилия (в kDa). Взаимодействия*: B=1, A = количество букв в имени/100.

Требуется: нарисовать структуру, определить тип (размер, жесткость, заряженность), посчитать координаты критической точки (концентрацию и температуру), построить свободную энергию в критической точке, посчитать значения радиуса Дебая и долю свободных противоионов в этой точке.

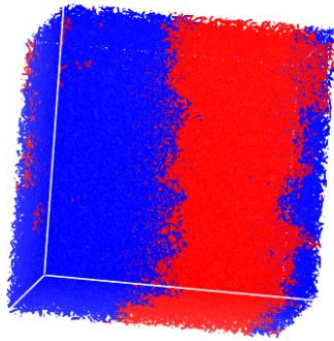
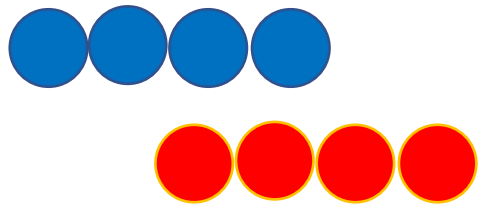
Принести на флешке (включая *.org файл), или показать на своем ноутбуке.

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

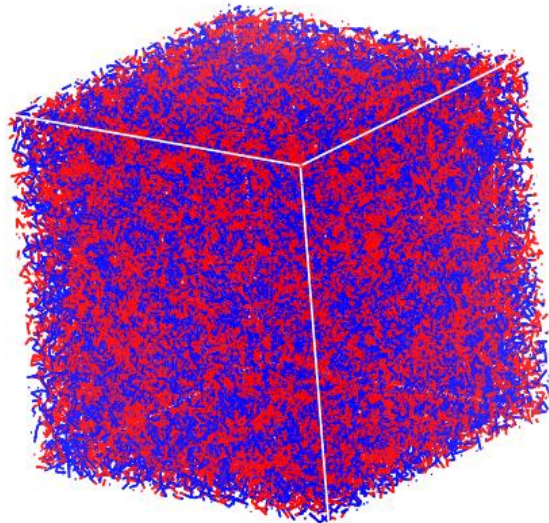
ФИО	Полимер	Растворитель
Жванская Елена Сергеевна	Хитозан	Вода
Кудряшова София Сергеевна	Полиэтиленэмин (PEI)	Тетрогидрофуран
Нестеров Никита Борисович	Поливинилпирролидон (PVP)	Хлороформ
Прокопив Илья Валерьевич	ДНК	Спирт этиловый
Рязанов Сергей Владимирович	Полиакриловая кислота (PAA)	Ацетон
Тимченко Иван Сергеевич	Полистиролсульфонат (PSS)	Циклогексан
Трухачева Мария Павловна	Полидиаллилдиметиламмоний хлорид (PolyDADMAC)	Метанол
Фатихова Амина Владимировна	Поливинилсульфонат (PVS)	Бензол
Цыганков Дмитрий Ильич	Полиэтиленоксид (PEO)	Толуол
Шишкан Георгий Валентинович	Полиакриламид (PAM)	Гептан

Микрофазное расслоение

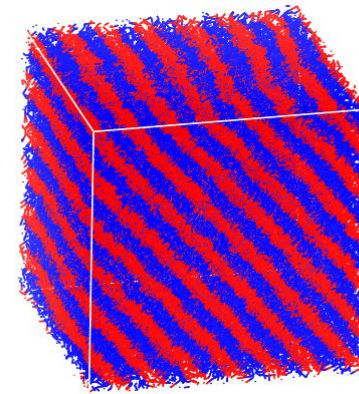
Гомополимеры макрофазно расслаиваются. **Сополимеры и блоксополимеры** из-за наличия ковалентной связи между блоками разного сорта такой возможности лишены. Однако, при сильных несовместимостях энергетически выгодно образование областей, обогащенных звеньями одного типа. Такое расслоение называется **микрофазным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



Макрофазное расслоение



Совместимая система



Микрофазное расслоение

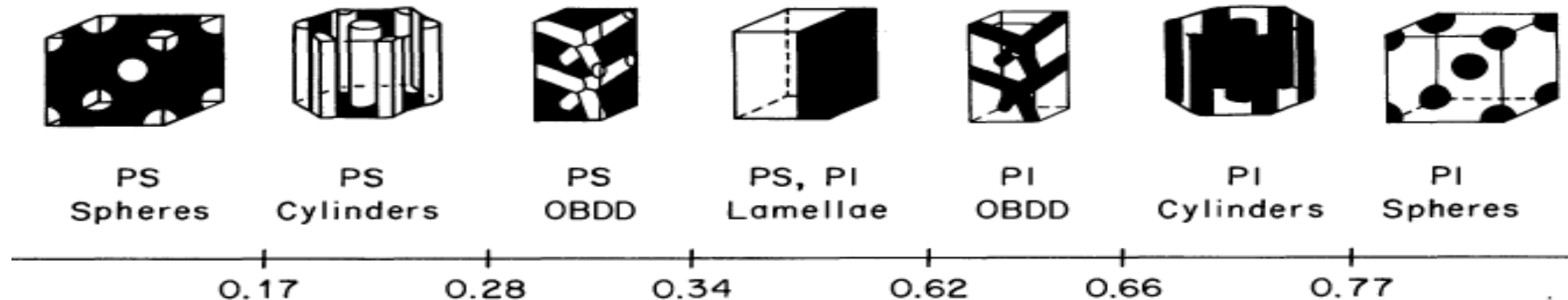
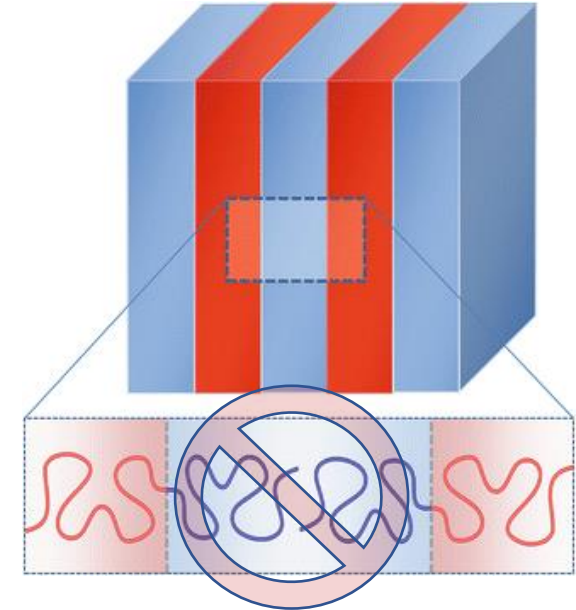
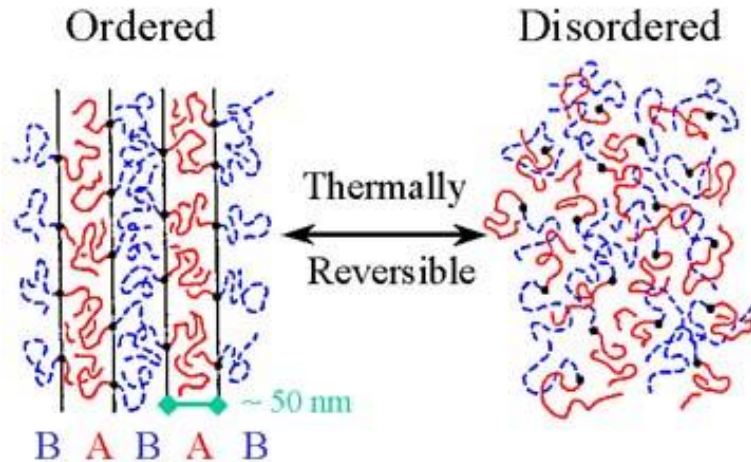
Рассмотрим расплав. Что происходит?

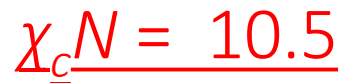
Свободная энергия $F = F_{\text{surface}} + F_A + F_B$

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

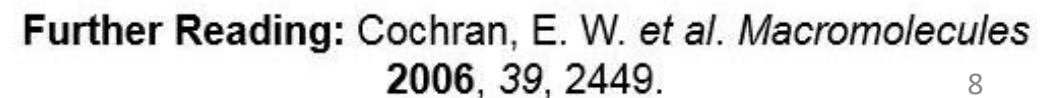
Описывают потери энтропии
от вытяжки блоков A и B.

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





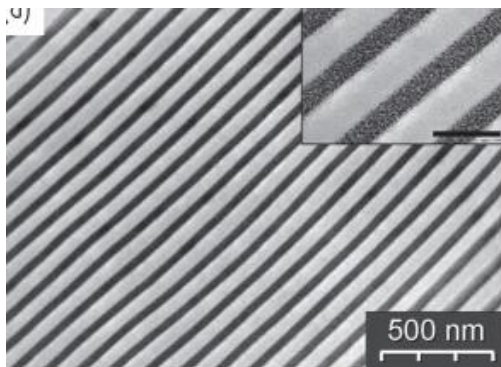
N = number of segments
 χ = interaction parameter
 f = polymer volume fraction

Red Polymer *MINORITY PHASE*

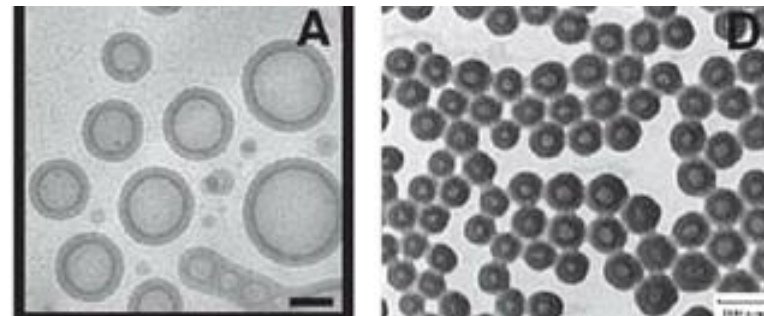
Самоорганизация блок-сополимеров



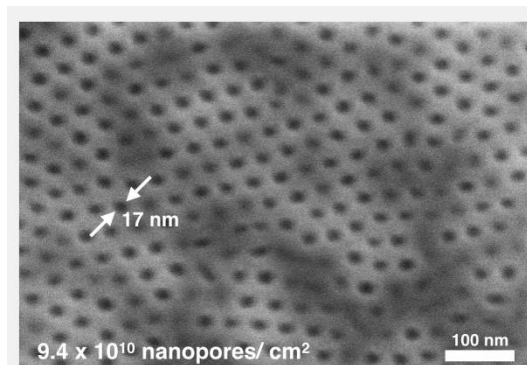
в массе (in bulk)



в растворе

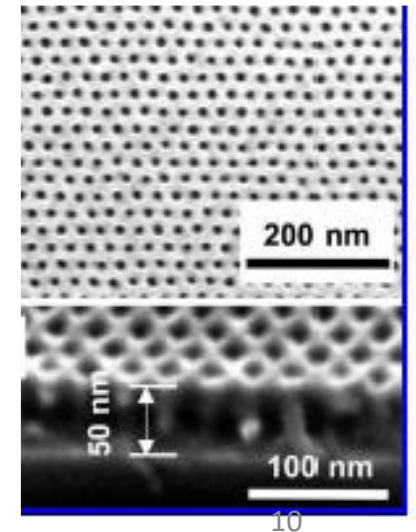
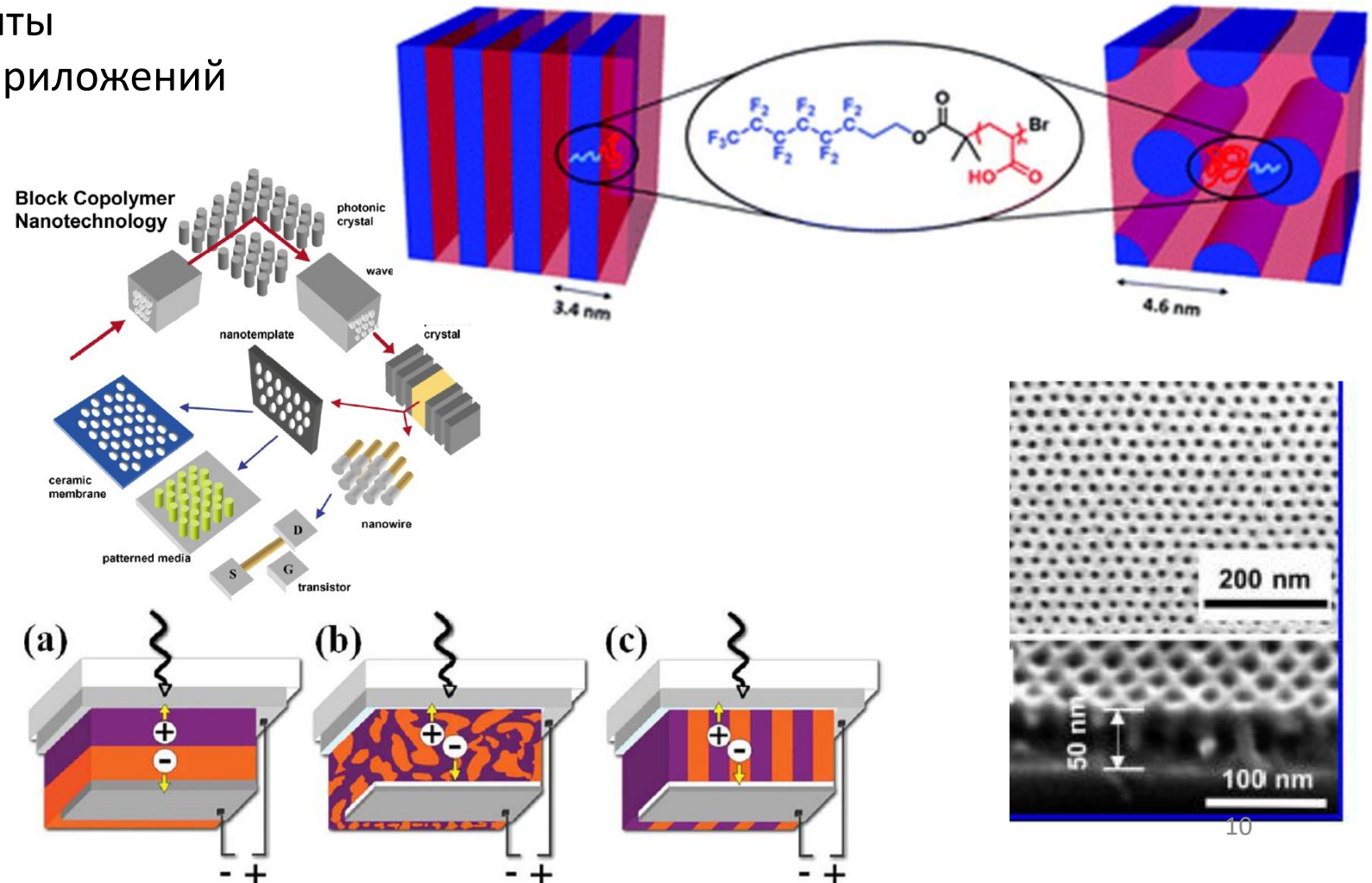
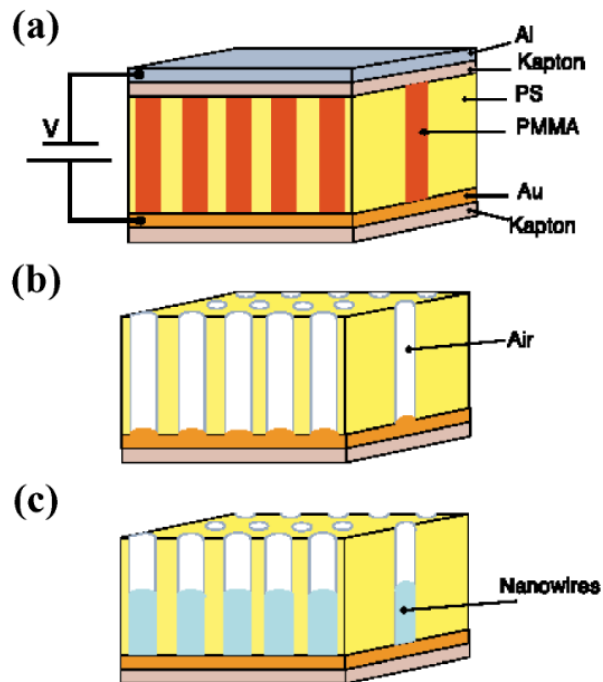


в тонкой пленке



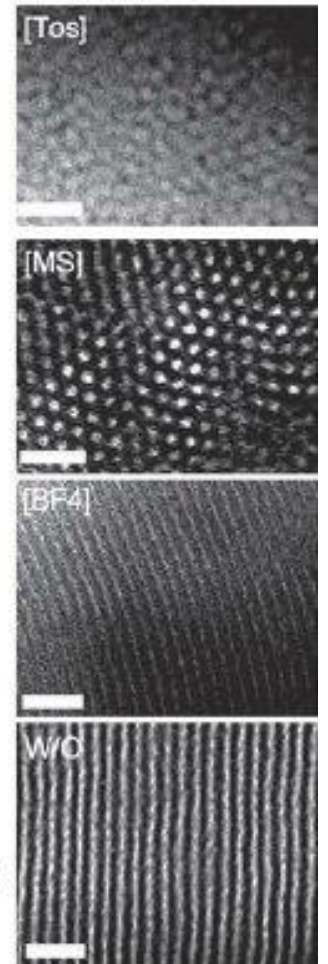
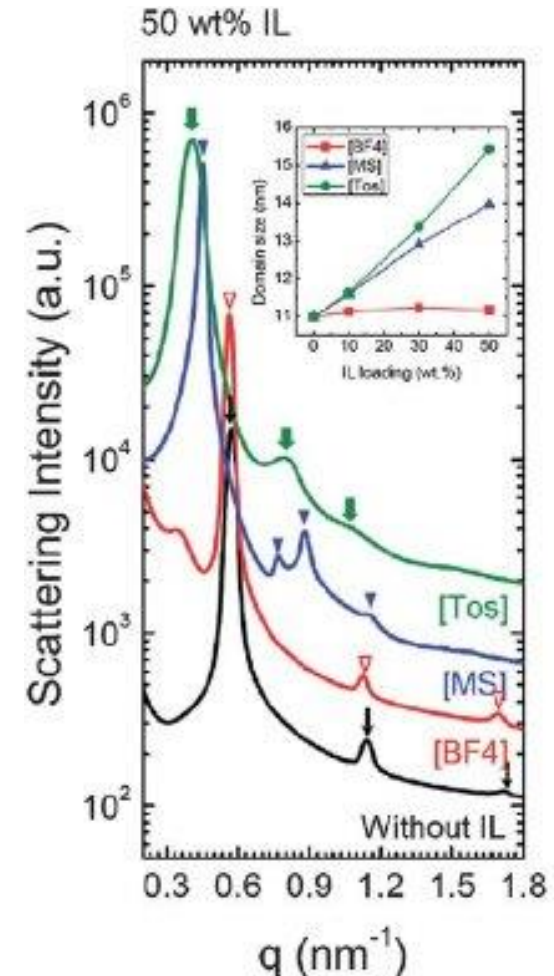
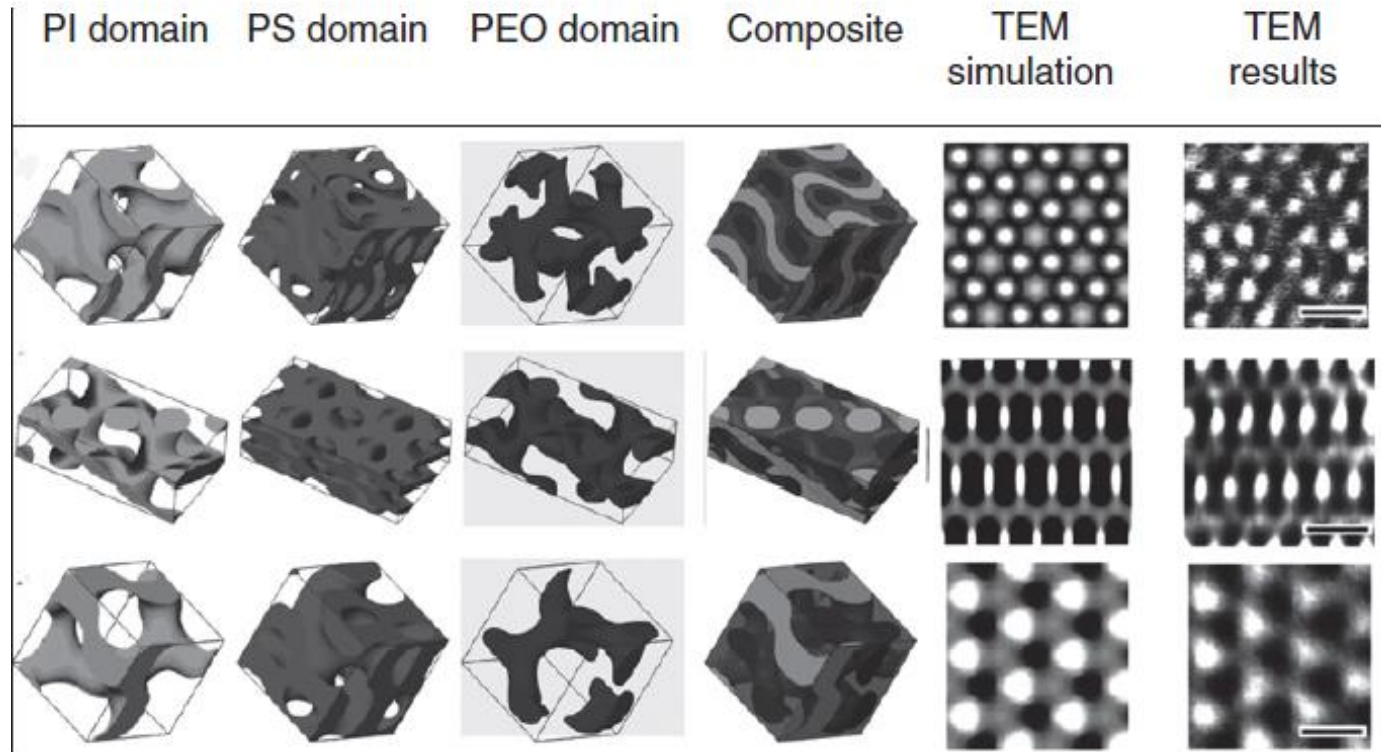
Некоторые приложения микрофазно расслоенных систем

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.

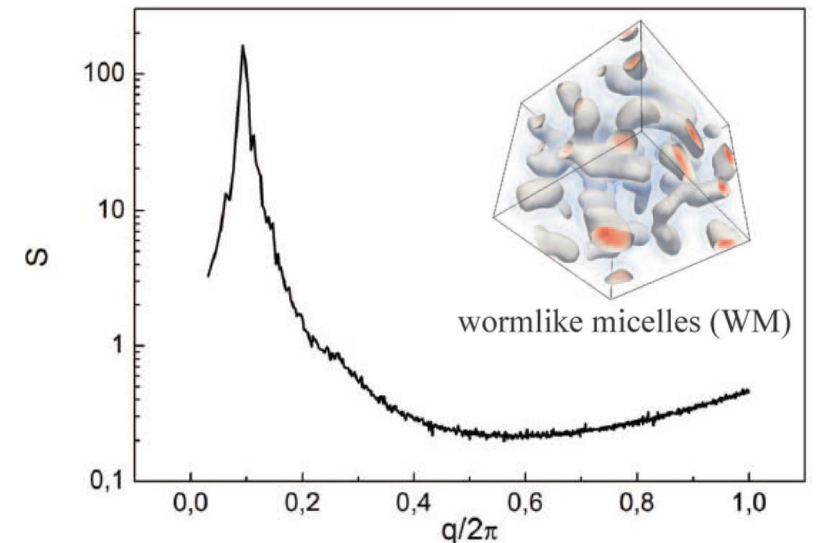
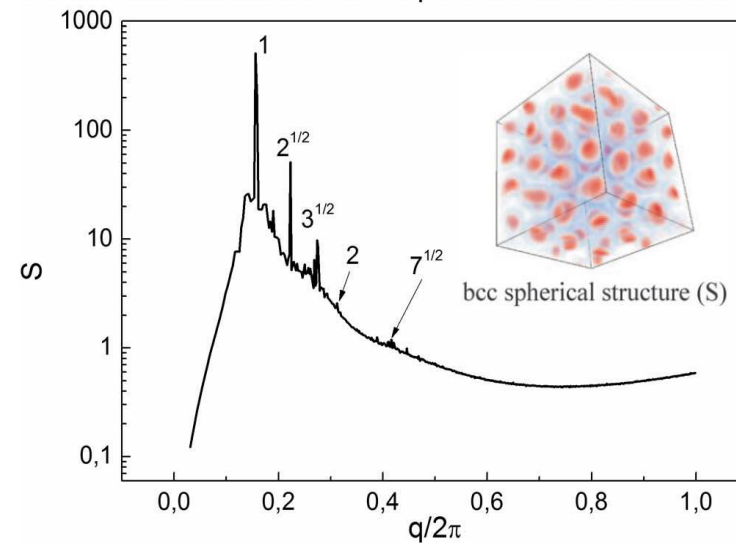
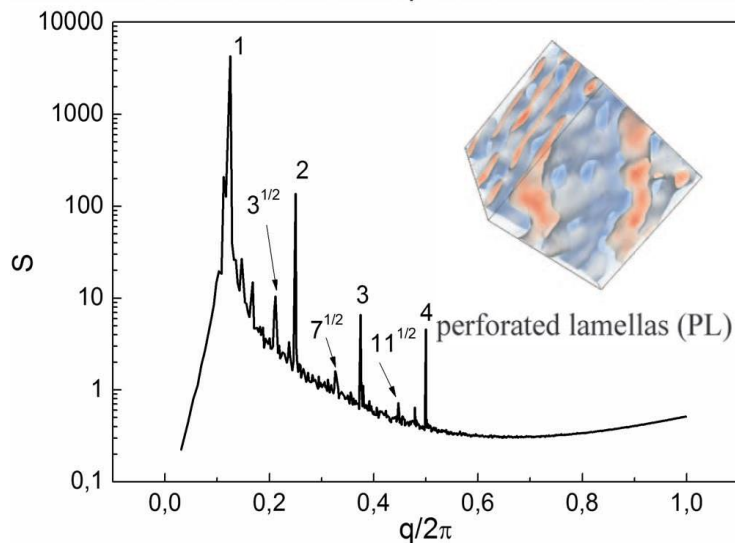
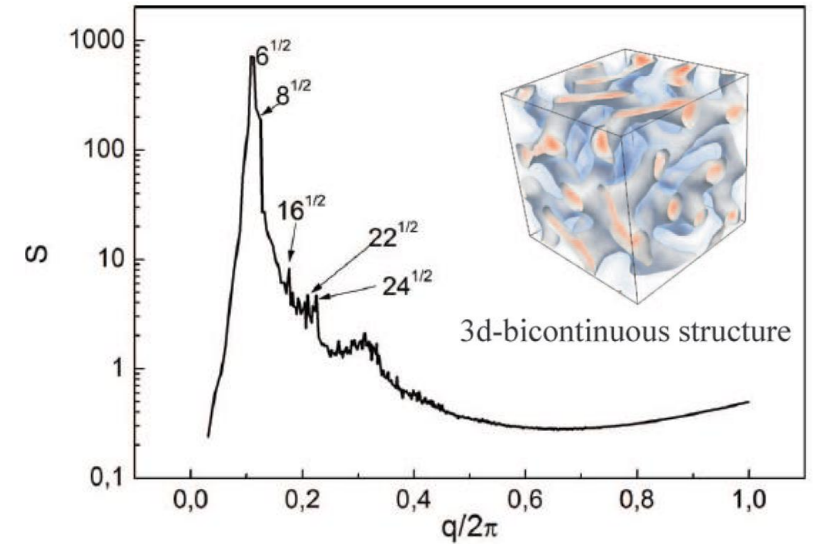
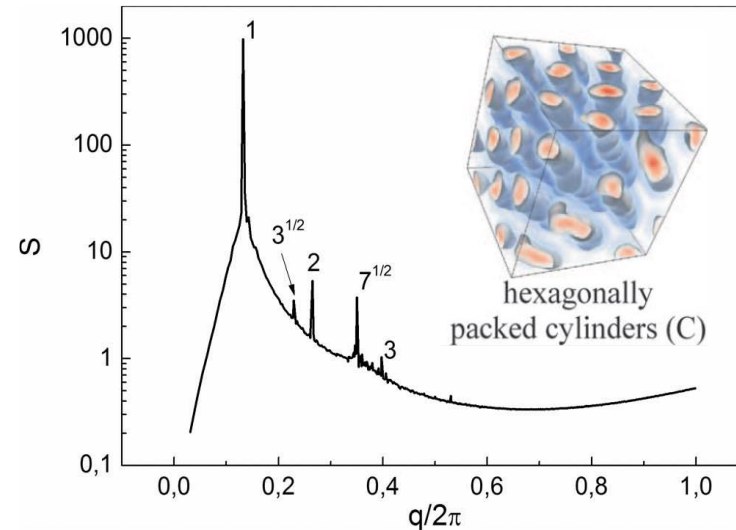
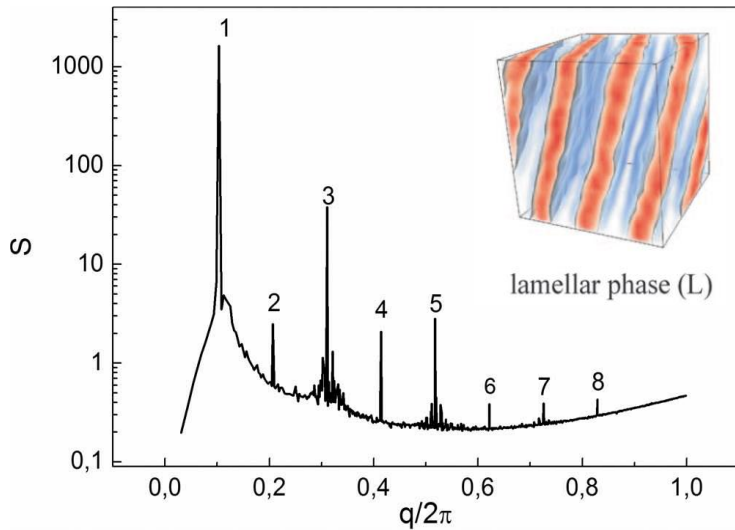


Способы исследования микрофазного расслоения

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

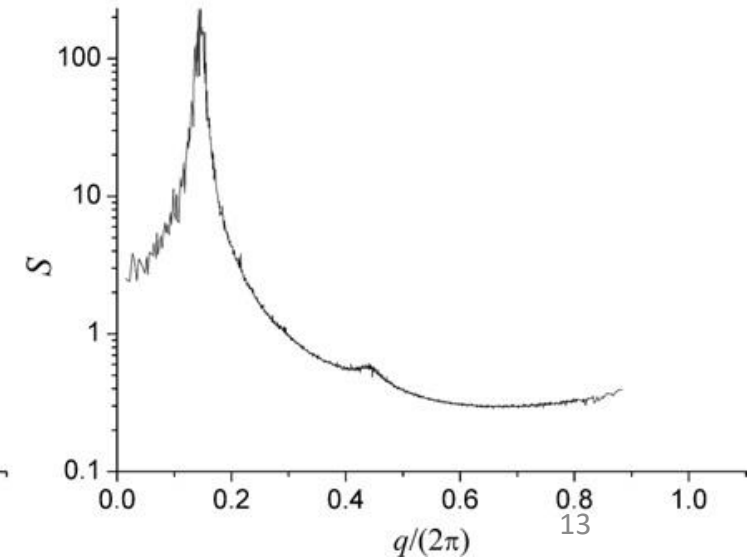
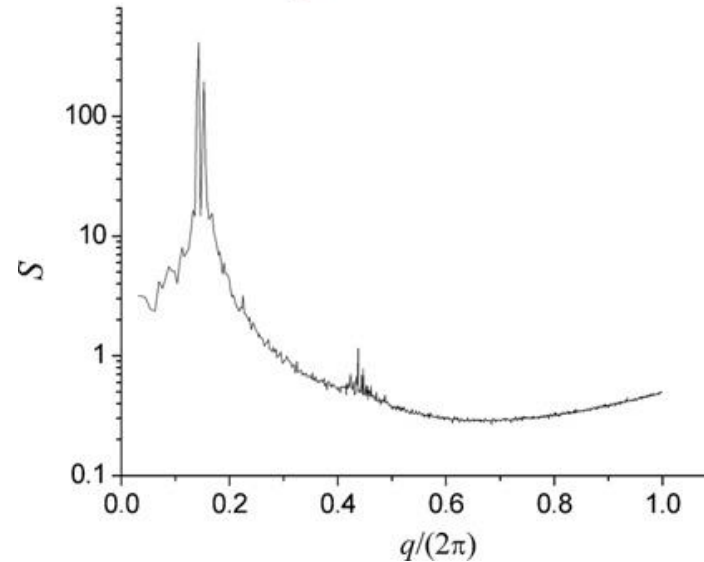
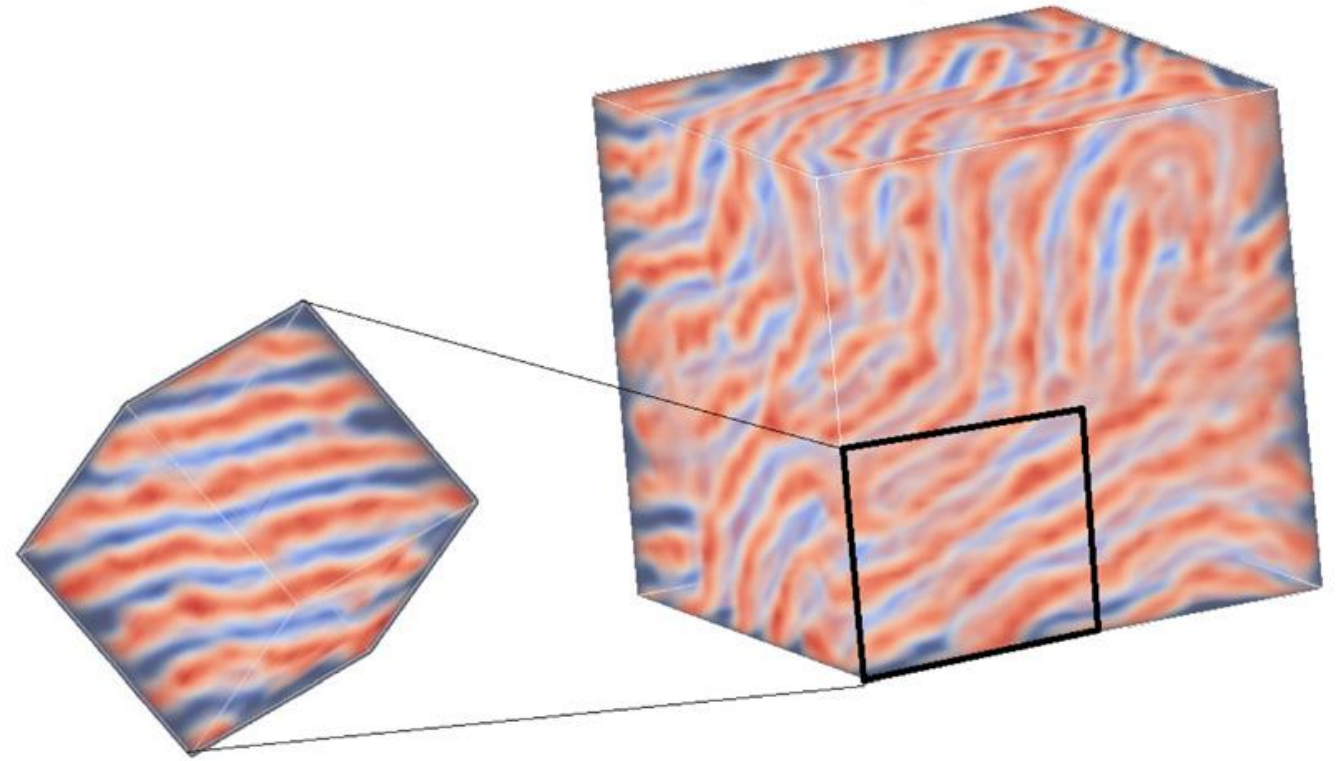
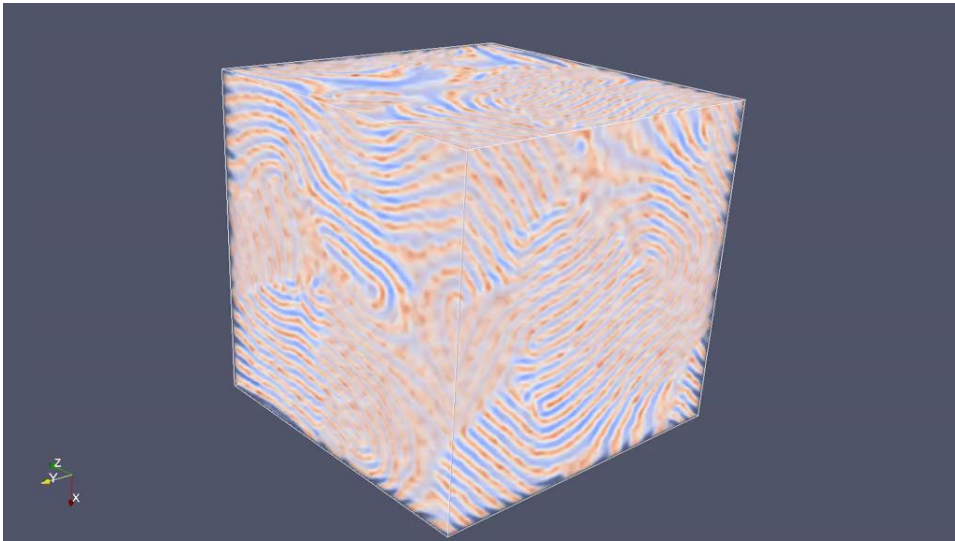


SAXS = малоугловое рассеяние, статический структурный фактор



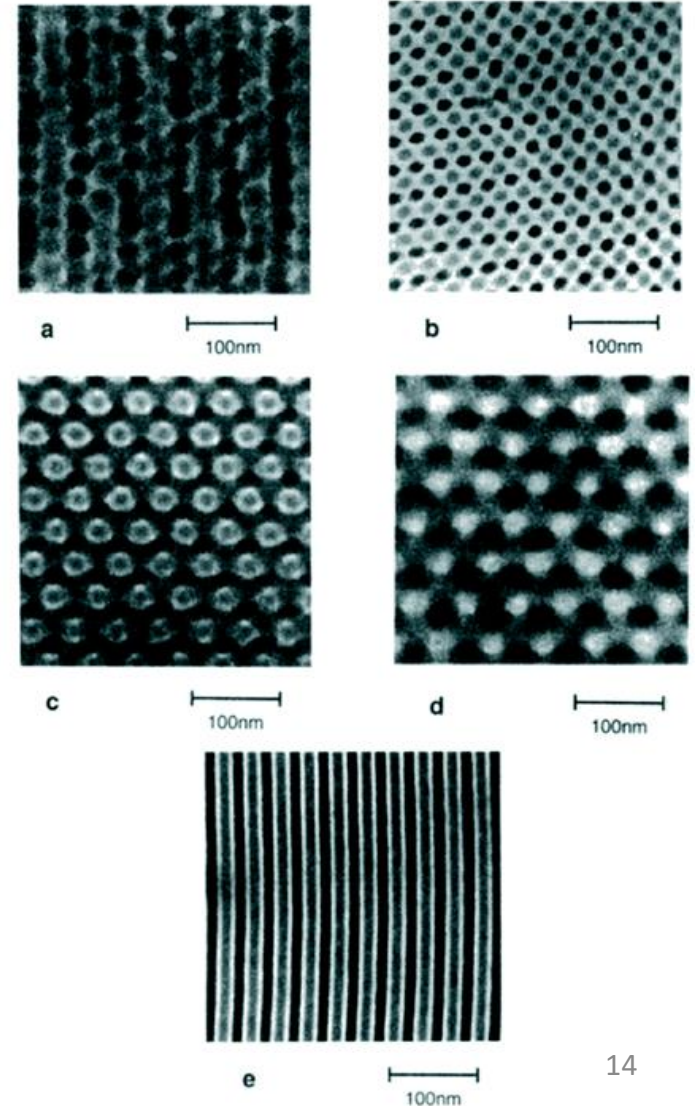
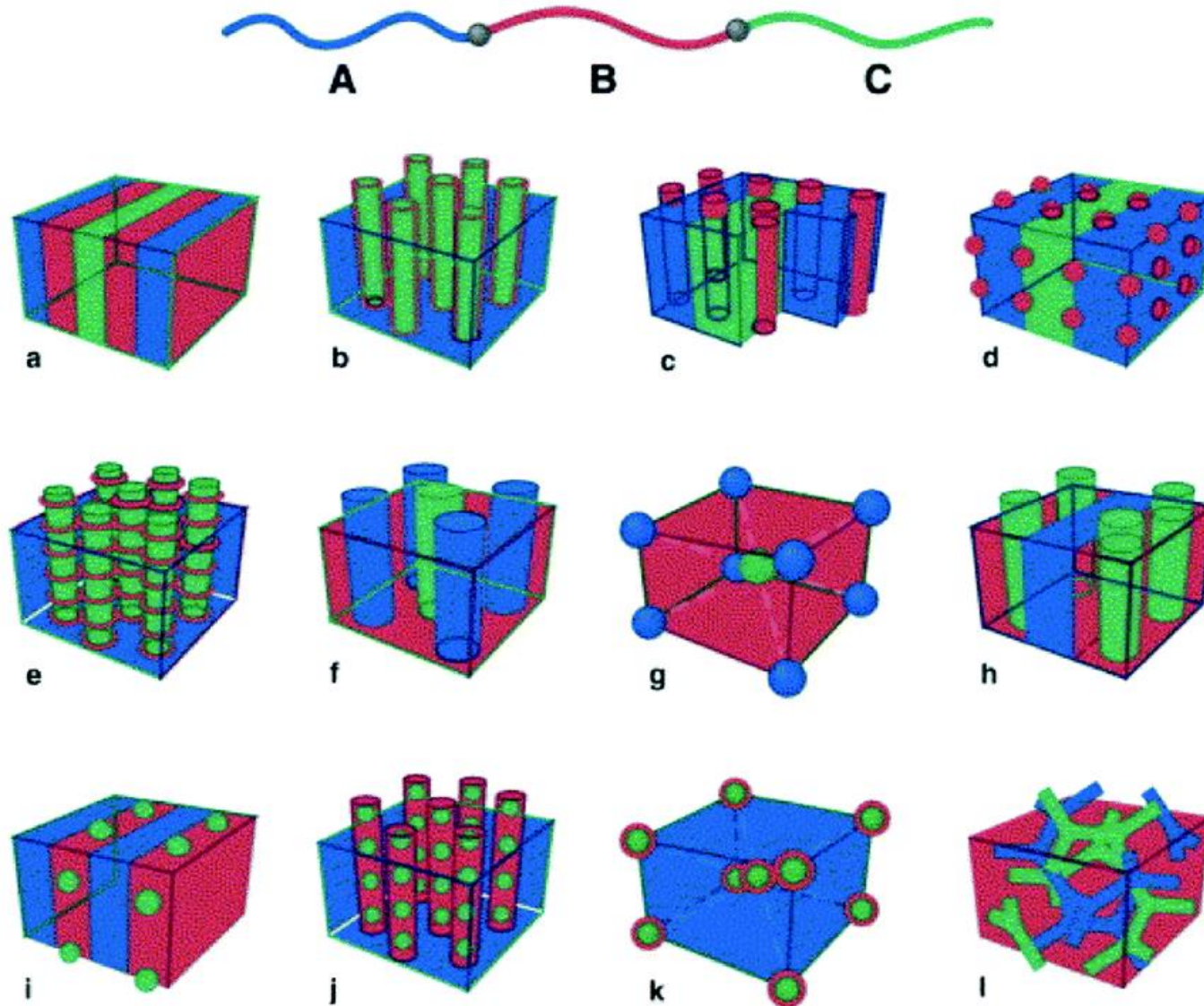
Дополнительные осложнения.

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



Что дальше? **ABC**-триблоксополимеры

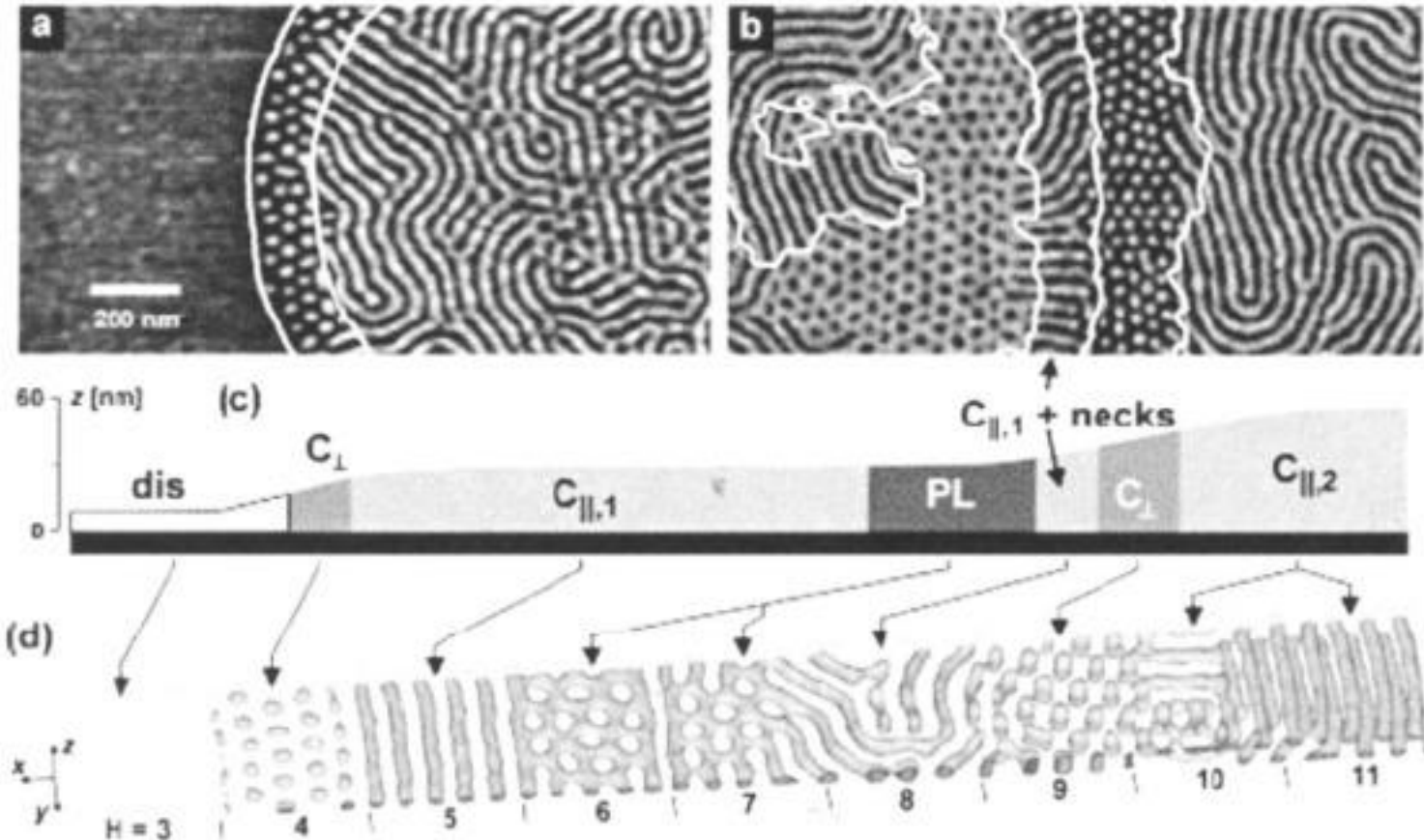
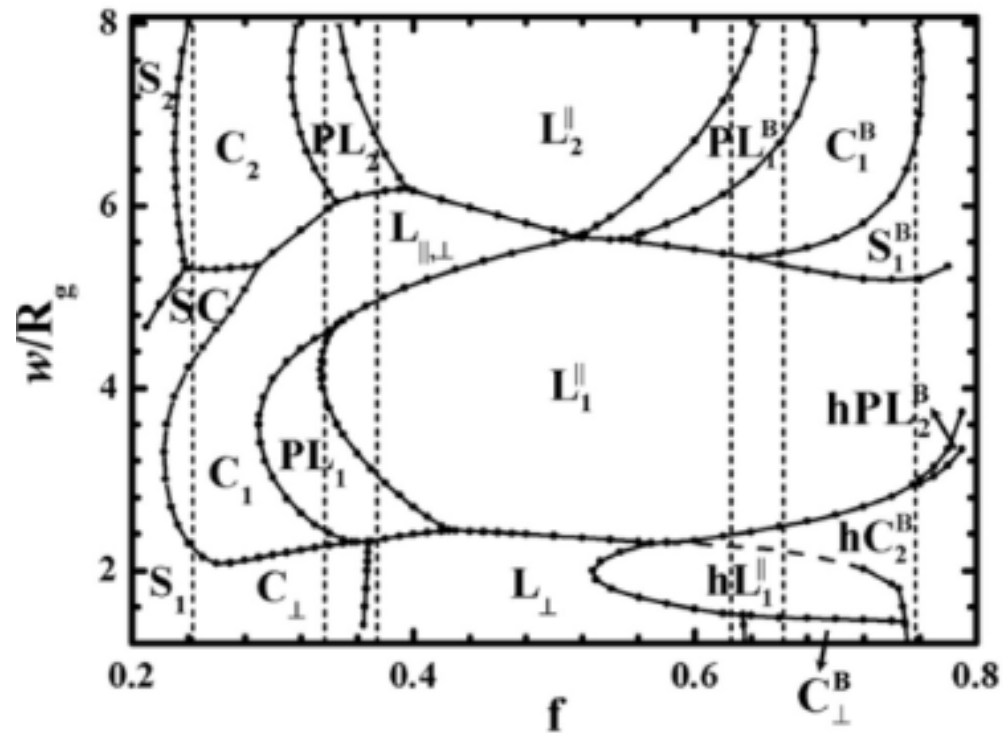
$$\chi_{AB} \neq \chi_{AC} \neq \chi_{BC}$$



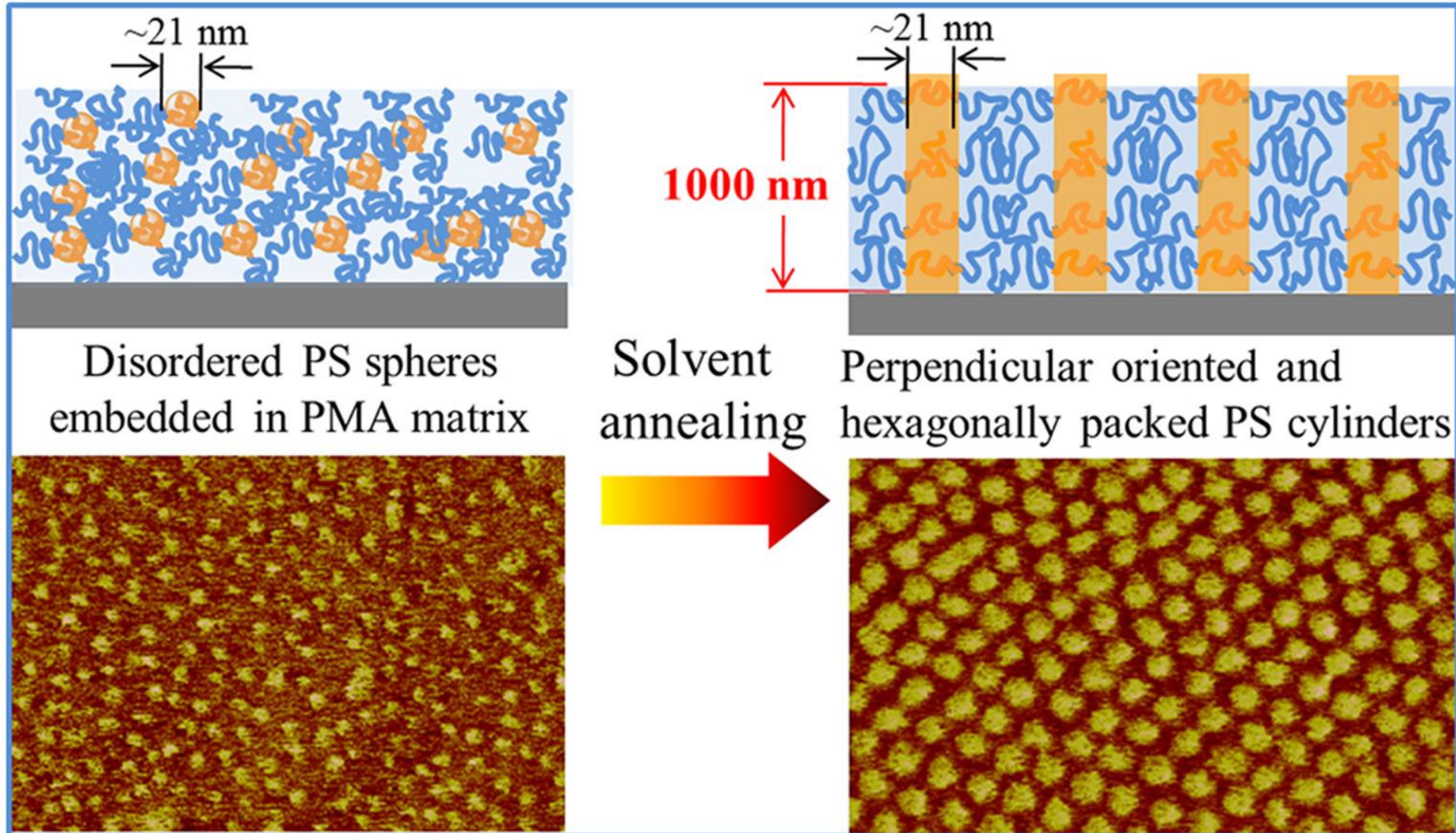
Что дальше? Тонкие пленки

Дополнительные параметры:

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



Что дальше? Добавим «селективного» растворителя



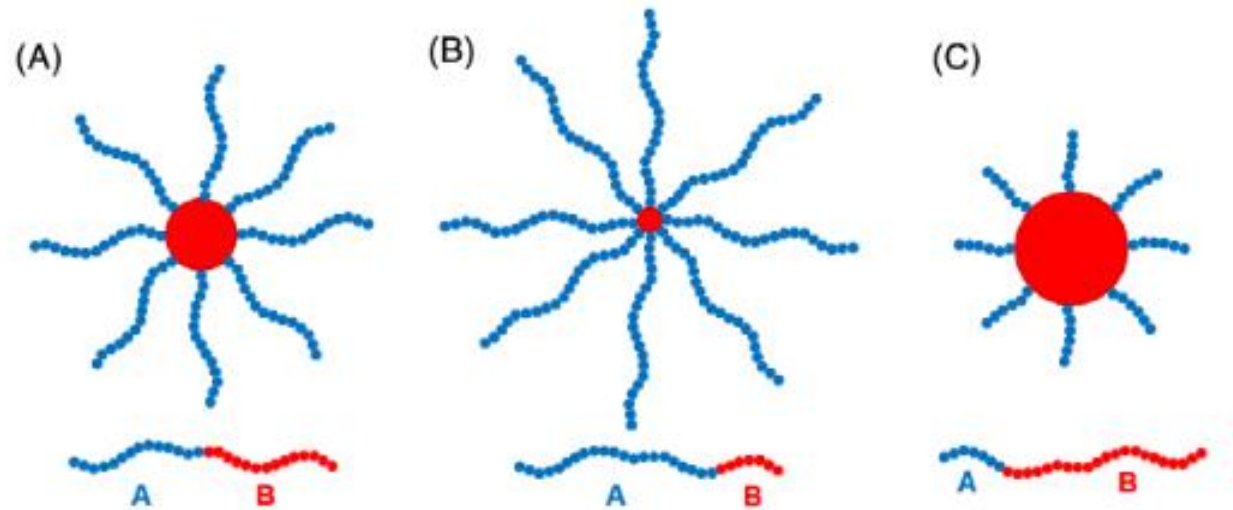
Что будет, если дальше увеличивать количество растворителя?

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

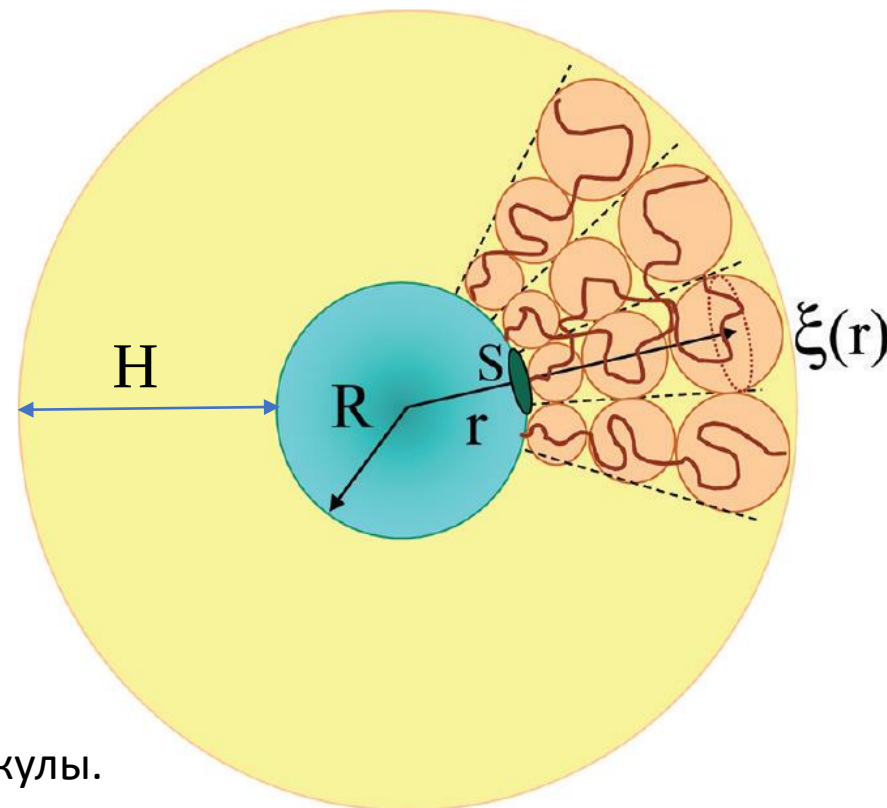
Свободная энергия опушки всегда превалирует
Волосатые мицеллы всегда сферические!

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

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

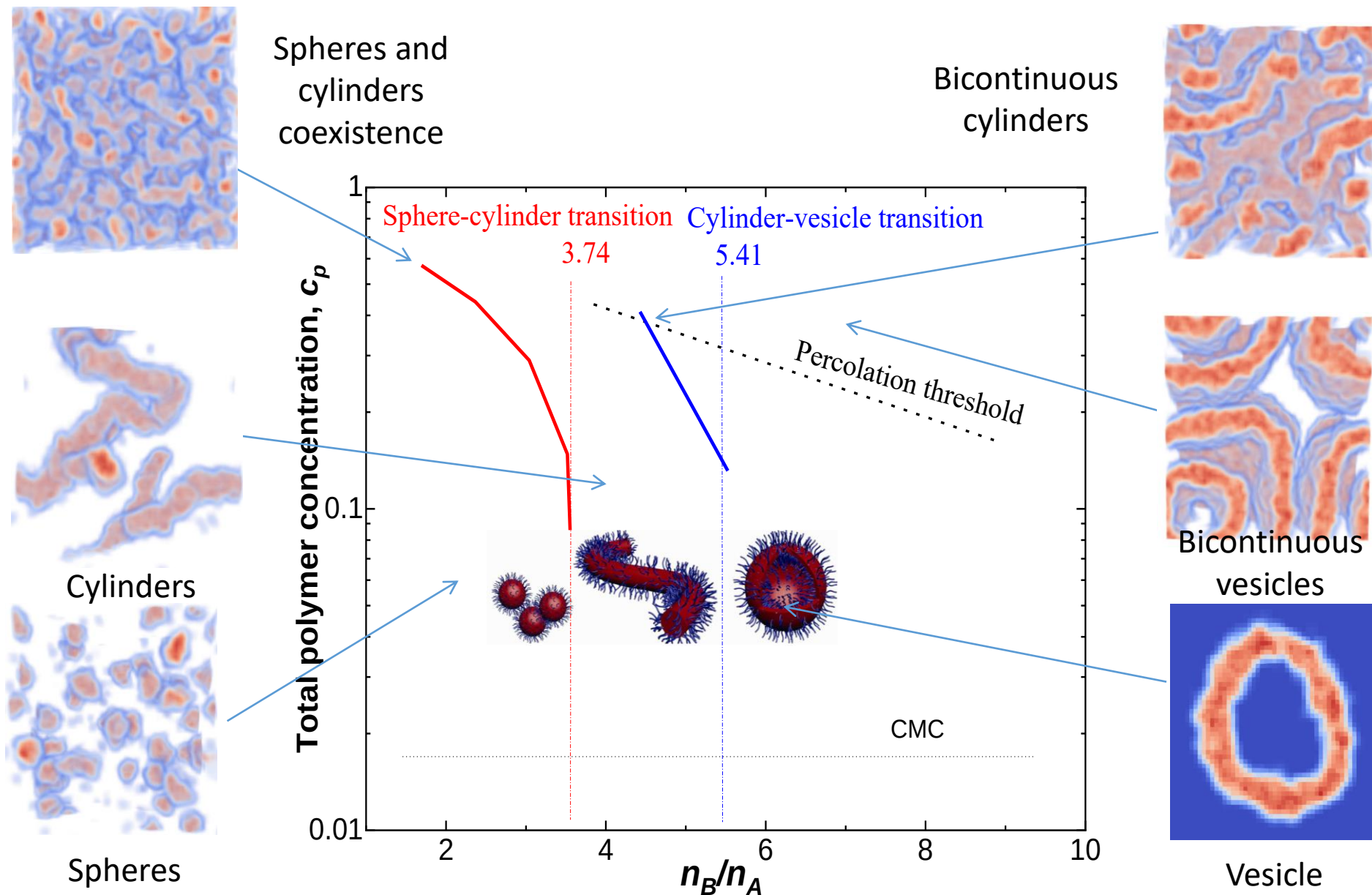
Классификация:

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



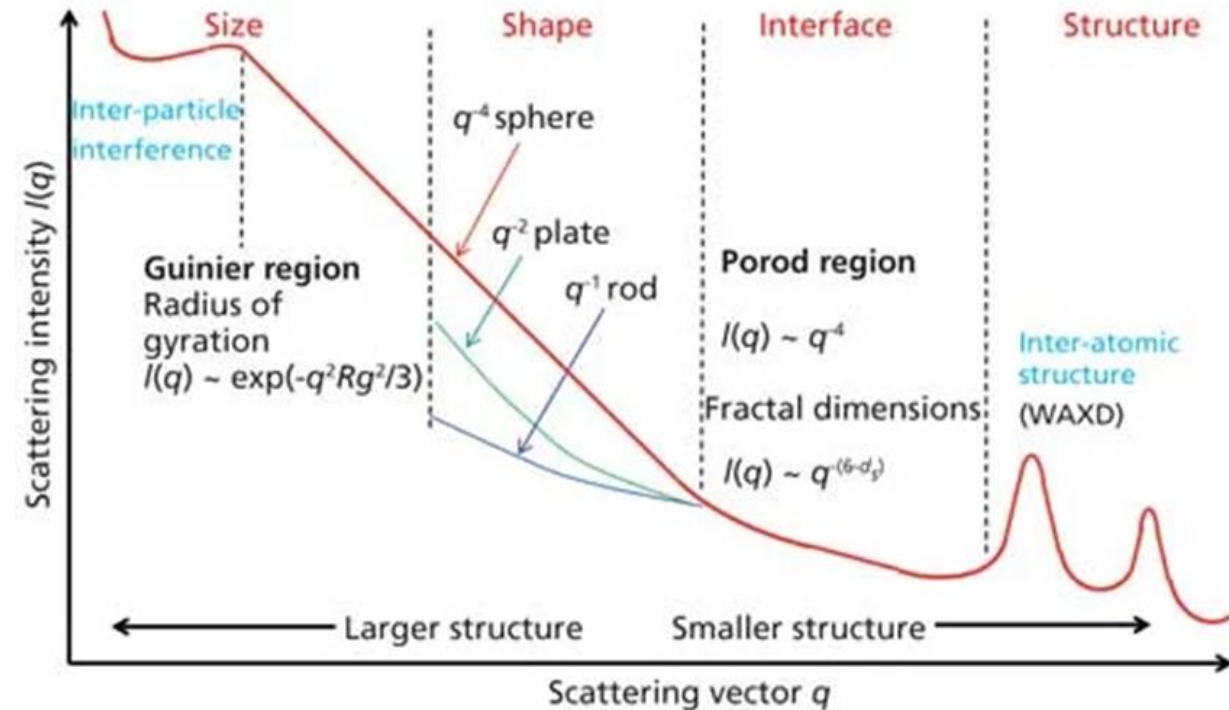
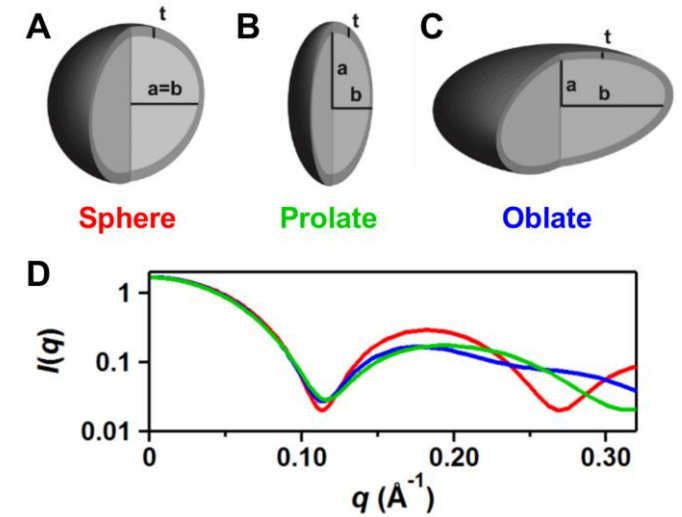
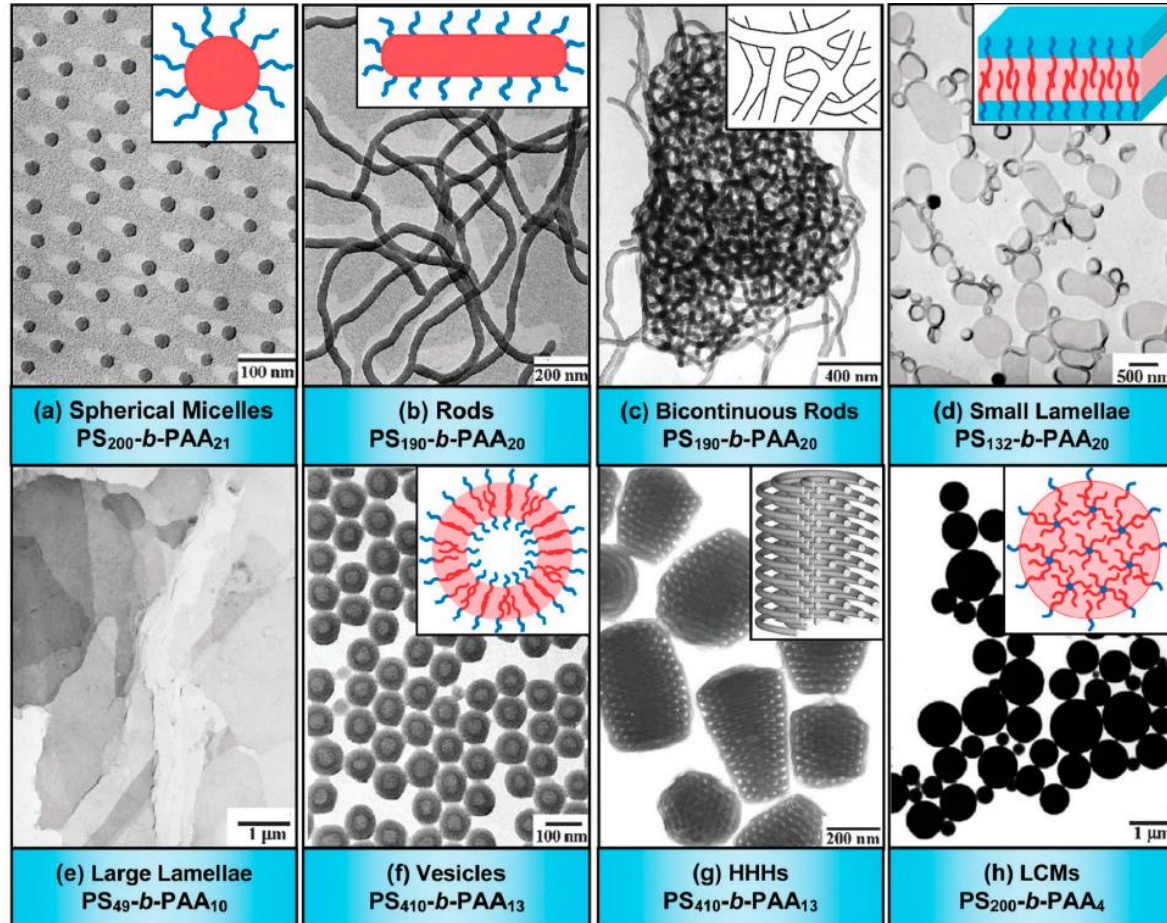
Теория только для одиночных мицелл = бесконечно разбавленных растворов. + масса численных параметров.

Фазовая диаграмма для мицелл

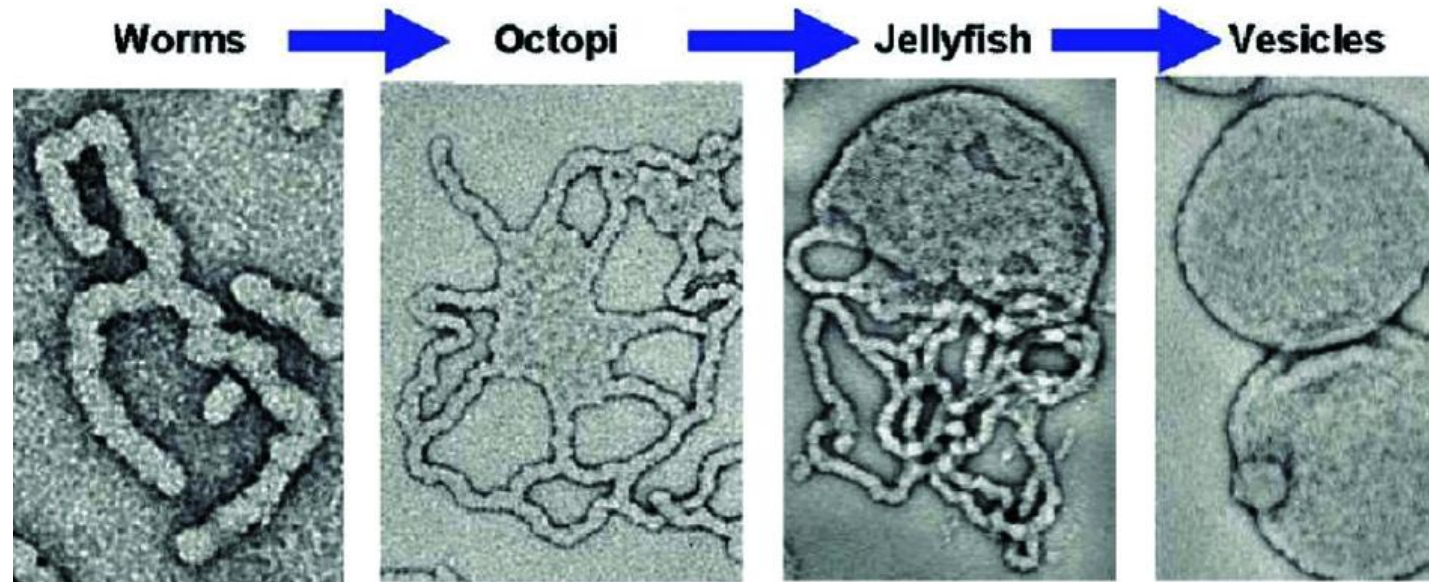
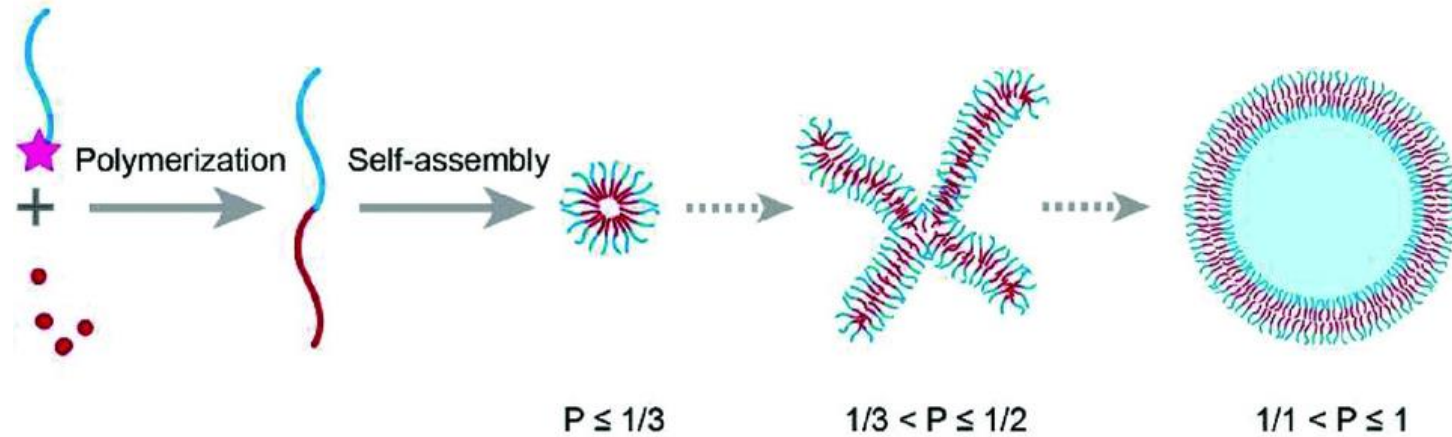


Способы исследования морфологии мицелл

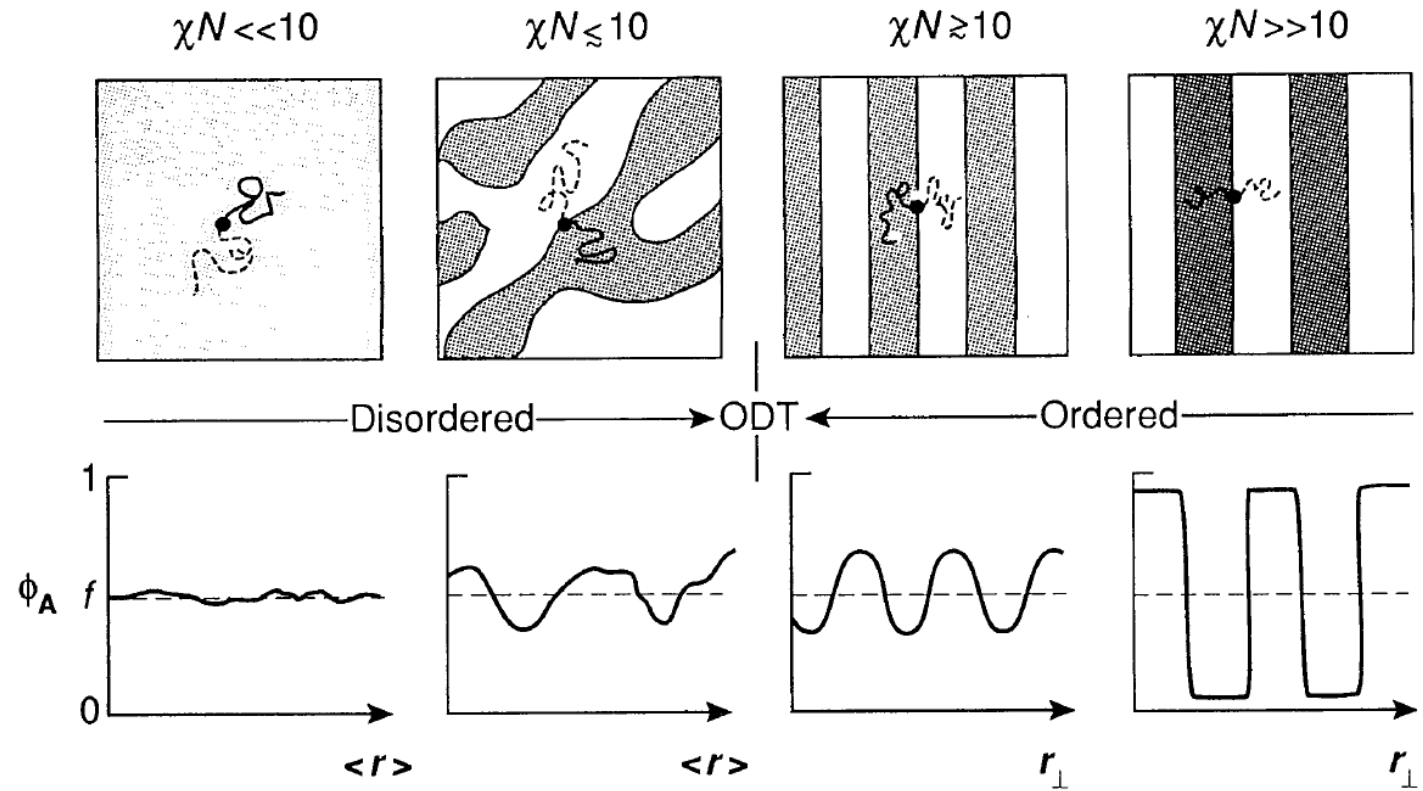
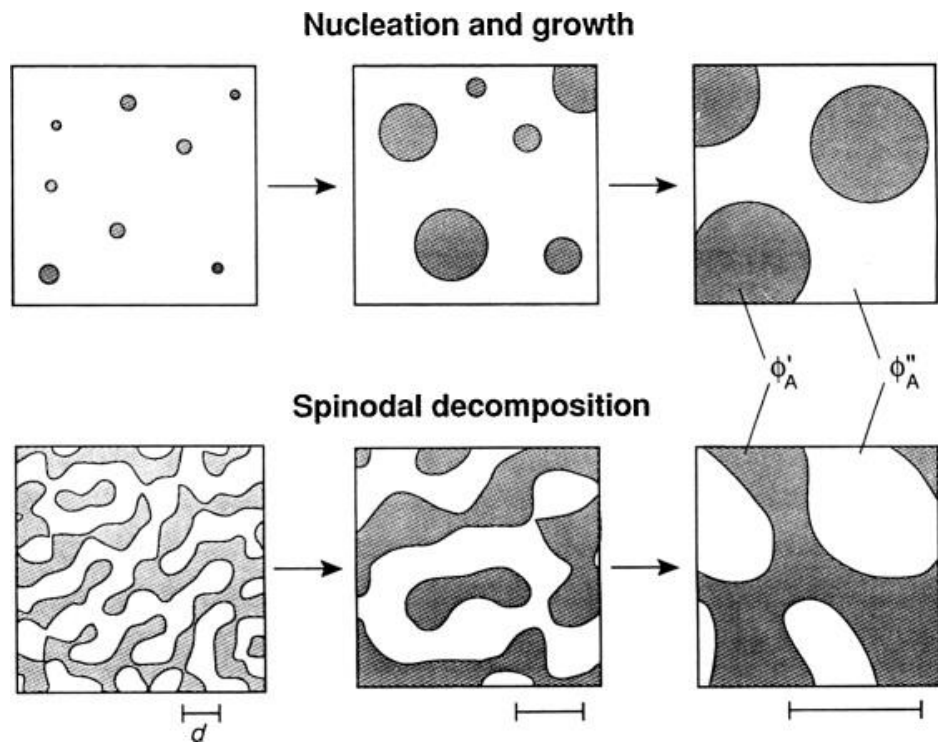
1. Микроскопия (TEM, CryoTEM, SEM).
2. Рассеяние (SAXS, SANS).



Что дальше? Концентрированные растворы мицелл. PISA.



Осложнения: время релаксации, метастабильные состояния.



Контрольные вопросы.

1. Что такое параметр Флори-Хаггинса? Какая формула? Какие характерные значения?
2. Как выглядит свободная энергия смеси полимеров? Какая формула?
3. Что такое бинодаль и спинодаль? Как они выглядят на фазовой диаграмме?
4. Что такое критическая точка? Какая формула?
5. Что такое микрофазное расслоение? Какая критическая точка у расплава диблоков?
6. Какие бывают фазы у диблок-сополимера? Как выглядит фазовая диаграмма?
7. Что такое критическая концентрация мицеллообразования? Отчего она зависит?
8. Какие бывают морфологии мицелл? Почему?