Растворы полимеров

- Размеры макромолекул соизмеримы с размерами коллоидных частиц, поэтому проявляют ряд эффектов характерных для них, Тиндаля, замедленная диффузия и др.). Однако являются молекулярно-дисперсными системами и удовлетворяют основным критериям истинных растворов:
- 1. самопроизвольность образования
- 2. термодинамическая устойчивость, обратимость, равновесность
- 3. однофазность, гомогенность
- 4. постоянство концентрации

Особенность процесса растворения полимеров - стадия набухания.

Набухание – поглощение низкомолекулярных жидкостей (паров), сопровождающееся увеличением объема и изменением конформации.

Раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Коэффициенты диффузии не велики, смешение процесс медленный, фиксируют промежуточные стадии. Из-за изменения формы макромолекулы растворитель не только заполняет пустоты(капиллярная конденсация в тв.т.), но и увеличивает размеры клубков и расстояния между ними, не нарушая сплошности.

Неограниченное набухание самопроизвольно переходит в растворение.

Ограниченное набухание самопроизвольно останавливается. (Линейные, сетчатые)

- Для первых изменением условий (Т, С) можно перевести в неограниченное

Факторы, определяющие растворение и набухание

- 1. Химическая природа полимера и расвторителя
- 2. ММ
- 3. Гибкость цепи
- 4. Фазовое состояние
- 5. Густота сетки
- 6. Температура

Природа полимера и растворителя («подобное в подобном» Параметр растворимости (плотность энергии когезии $\delta = \sqrt{\Delta E^o/v}$,

где ΔE^o – энергия испарения моля, v – мольный объем

Правило фаз Гиббса

- Правило фаз записывается следующим образом:
- ф+ с = k + n где ф — число фаз (например, агрегатное состояние), с — число степеней свободы, k — компоненты системы (примеры: H_2O, CO_2), n — число параметров, определяющих равновесное состояние системы
- При переменном давлении (т. е. для жидкостей и газов, т. к. изменение давления на состояние твёрдого тела практически не влияет) правило фаз сводится к выражению:
  - ф + с = k + 2.
- В случае однокомпонентной системы оно упрощается до:
- ф + с = 3, что значит, что в однокомпонентной системе при заданном давлении и температуре могут сосуществовать три фазы. На фазовой диаграмме это соответствует тройной точке.
- При изменении либо давления, либо температуры могут сосуществовать две фазы и вторая переменная зависима, что соответствует линии. Если фаза одна, то число степеней системы равно двум, и температура и давление могут меняться до тех пор, пока система не окажется на одной из ограничивающих область линий.

Правило фаз Гиббса

- Ф + С = К + 1 для конденсированных

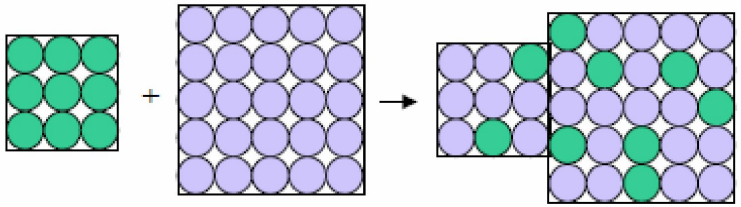
- Ф – число фаз, К – число компонентов, С – число степеней свободы, число переменных, которые можно изменять произвольно, не меняя число фаз.
- К =1, Ф=1, С=1;
- К =1, Ф = 2, С = 0
- К = 2, Ф=1, С=2; температура и концентрация одного из компонент
- К =2, Ф =2, С=1; изменение температуры вызывает изменение концентрации обоих компонентов

- Выражением подчинения системы правилу фаз является диаграмма состояния, фазовая диаграмма.
- Кривая растворимости в координатах температура – состав

- Вывод: С=Ф(К-1)+2-К(Ф-1)

Термодинамика смешения

- Энтропия
  - Без изменения объема
  - $V_{A+B} = V_A + V_B$



$$v_A = N_A v_0$$

as molecular volu

$$v_B = N_B v_0$$

where N_A and N_B are the numbers of lattice sites occupied by each respecti

$$\phi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} \quad \text{and} \quad \phi_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} = 1 - \phi_A$$

	N_A	N_B
Regular Solutions	1	1
Polymer Solutions	N	1
Polymer Blends	N_A	N_B

$$n = \frac{V_A + V_B}{v_0} \qquad A \text{ occupy } V_A/v_0 = n\phi_A \text{ s}$$

$$S = k \ln \Omega$$

В гомогенной смеси каждая молекула $\Omega_{AB} = n$

В исходном состоянии для каждой молекулы $\Omega_A = n\phi_A$

Тогда при смешении энтропия молекулы А изменяется при смешении

$$\Delta S_A = k \ln \Omega_{AB} - k \ln \Omega_A = k \ln \left(\frac{\Omega_{AB}}{\Omega_A} \right)$$

$$= k \ln \left(\frac{1}{\phi_A} \right) = -k \ln \phi_A$$

$$\Delta S_A = -k \ln \phi_A > 0.$$

Суммарное изменение энтропии при смешении

$$\Delta S_{mix} = n_A \Delta S_A + n_B \Delta S_B = -k \left(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B \right)$$

$$n_A = n\phi_A / N_A$$

$$n_B = n\phi_B / N_B$$

$$\Delta \bar{S}_{mix} = \Delta S_{mix} / n$$ на единицу реш.

	N_A	N_B
Regular Solutions	1	1
Polymer Solutions	N	1
Polymer Blends	N_A	N_B

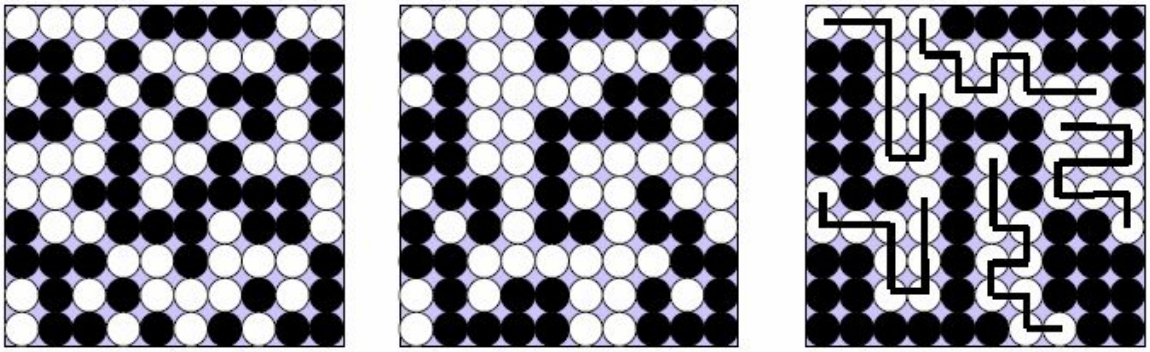
$$\Delta \bar{S}_{mix} = -k \left[\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right]$$

$$\Delta \bar{S}_{mix} = -k \left[\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B \right] \qquad \text{for regular solutions}$$

$$\Delta \bar{S}_{mix} = -k \left[\frac{\phi_A}{N} \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B \right] \qquad \text{for polymer solutions}$$

$$\Delta \bar{S}_{mix} = -k \left[\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right]$$

$$\Delta \bar{F}_{mix} = -T \Delta \bar{S}_{mix} = kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln (1-\phi) \right]$$



a b c

Figure 4.2: Binary mixtures of (a) a regular solution of 50 white balls and 50 black balls, (b) a polymer solution of 5 black ten-ball chains and (c) a polymer blend of 5 white ten-ball chains and 5 black ten-ball chains.

Mixture	$\Delta S_{mix}/k$
50 black balls and 50 white balls	0.69
5 ten-ball black chains and 50 white balls	0.38
5 ten-ball black chains and 5 ten-ball white chains	0.069

Table 4.2 The mixing entropy per site for the three situations depicted in

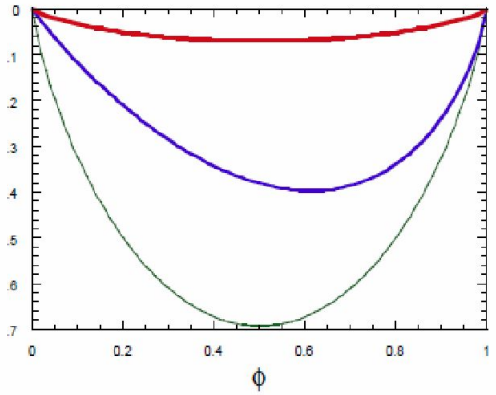


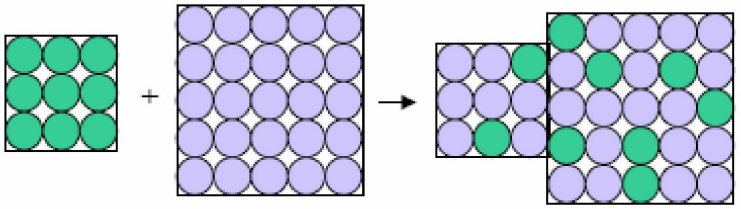
Figure 4.3: The mixing free energy of an ideal mixture is always favorabl and all compositions are stable. The bottom curve is a regular solution wit $N_A = N_B = 1$. The middle curve is a polymer solution with $N_A = 10$ an $N_B = 1$. The top curve is a polymer blend with $N_A = N_B = 10$.

Конформационная энтропия постоянна, нет изменения объема

Энергия смешения. Флори-Хаггинс

Энергия взаимодействия (мала)

$$U_A = u_{AA}\phi_A + u_{AB}\phi_B \qquad U_B = u_{AB}\phi_A + u_{BB}\phi_B$$



Координационное число – Z,
тогда средняя энергия взаимодейст
молекулы A - $ZU_A/2$
Общая энергия взаимодействия

$$U = \frac{zn}{2}\left[U_A\phi_A + U_B\phi_B\right]$$

$$\begin{aligned} U &= \frac{zn}{2}\left\{\left[u_{AA}\phi + u_{AB}(1-\phi)\right]\phi + \left[u_{AB}\phi + u_{BB}(1-\phi)\right](1-\phi)\right\} \\ &= \frac{zn}{2}\left[u_{AA}\phi^2 + 2u_{AB}\phi(1-\phi) + u_{BB}(1-\phi)^2\right] \end{aligned} \qquad (4.1$$

Перед смешением

$$\frac{zn}{2}u_{AA}\phi \qquad \frac{zn}{2}u_{BB}(1-\phi) \qquad U_0 = \frac{zn}{2}\left[u_{AA}\phi + u_{BB}(1-\phi)\right]$$

Энергия смешения

$$\begin{aligned} U - U_0 &= \frac{zn}{2}\left[u_{AA}\phi^2 + 2u_{AB}\phi(1-\phi) + u_{BB}(1-\phi)^2 - u_{AA}\phi - u_{BB}(1-\phi)\right] \\ &= \frac{zn}{2}\left[u_{AA}\left(\phi^2 - \phi\right) + 2u_{AB}\phi(1-\phi) + u_{BB}\left(1 - 2\phi + \phi^2 - 1 + \phi\right)\right] \\ &= \frac{zn}{2}\left[u_{AA}\phi(\phi-1) + 2u_{AB}\phi(1-\phi) + u_{BB}\phi(\phi-1)\right] \\ &= \frac{zn}{2}\phi(1-\phi)\left(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}\right) \end{aligned} \qquad (4.19)$$

Энергия смешения. Флори-Хаггинс

$$\Delta\overline{U}_{mix} = \frac{U - U_0}{n} = \frac{z}{2}\phi(1-\phi)\left(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}\right)$$

Параметр взаимодействия

$$\chi \equiv \frac{z}{2}\frac{(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})}{kT}$$

Св. энергия смешения

$$\Delta\overline{U}_{mix} = \chi\phi(1-\phi)\,kT$$

$$\begin{aligned}\Delta\bar{F}_{mix} &= \Delta\overline{U}_{mix} - T\Delta\bar{S}_{mix} \\ &= kT\left[\frac{\phi}{N_A}\ln\phi + \frac{1-\phi}{N_B}\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)\right]\end{aligned}$$

Flory-Huggins equation for polymer solutions.

$$\Delta\bar{F}_{mix} = kT\left[\frac{\phi}{N}\ln\phi + (1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)\right]$$

При притяжении $\chi < 0$, чаще $\chi > 0$ положительный

Параметр Флори-Хаггинса

Параметр растворимости Хильдебранда

дисперсионные силы

$$\delta_A \equiv \sqrt{\frac{\Delta E_A}{v_A}}$$

плотность когезионной энергии

$$-\frac{zu_{AA}}{2} = v_0 \frac{\Delta E_A}{v_A} = v_0 \delta_A^2$$

v_0 is the volume per site.

$$-\frac{zu_{BB}}{2} = v_0 \frac{\Delta E_B}{v_B} = v_0 \delta_B^2$$

$$-\frac{zu_{AB}}{2} = v_0 \delta_A \delta_B$$

$$\chi \approx v_0 \frac{[\delta_A^2 + \delta_B^2 - 2\delta_A \delta_B]}{kT} = \frac{v_0}{kT}(\delta_A - \delta_B)^2$$

Из-за изменения объема появляется температурно независимая константа A (энтр.)

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

Polymer Blend	A	B (K)	T range (^oC)
*d*PS/PS	-0.00017	0.117	150-220
*d*PS/PMMA	0.0174	2.39	120-180
PS/*d*PMMA	0.0180	1.96	170-210
PS/PMMA	0.0129	1.96	100-200
*d*PS/*d*PMMA	0.0154	1.96	130-210
PVME/PS	0.103	-43.0	60-150
*d*PS/PPO	0.059	-32.5	180-330
*d*PS/TMPC	0.157	-81.3	190-250
PEO/*d*PMMA	-0.0021	—	80-160
PP/hhPP	-0.00364	1.84	30-130
PIB/*d*hhPP	0.0180	-7.74	30-170

Table 4.3 Temperature dependence of the Flory interaction parame- of polymer blends (Eq. 4.31) with $v_0 = 100$ Å^3. *d*PS – deuterated /styrene; PS – polystyrene; PMMA – polymethylmethacrylate; *d*PMMA euterated polymethylmethacrylate; PVME – polyvinylmethylether; PPO oly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene oxide); TMPC – tetramethylpolycarbon- PEO – poly(ethylene oxide); PP – polypropylene; hhPP – head-to-head

Рассмотрим, как изменяется энтропия в ходе процесса:

Большинство НМС и полимеров, у которых нет специальных взаимодействий, растворяются с поглощением тепла, т.е. $\Delta H>0$. Значение ΔH небольшое, $T\Delta S$ – тоже небольшое.

Для определения ΔH существует подход, основанный на параметрах растворимости - δ.

$$\delta = \sqrt{E/V},$$

δ – плотность энергии когезии. Величина характеризует степень взаимодействия молекул.

Установлено, что

$$\Delta H = (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \phi_1 \phi_2,$$

при $\delta_1 = \delta_2$ $\Delta H = 0$.

Есть таблицы значений δ. ΔH всегда положительно и $\Delta G < 0$.

Чтобы растворилось одно в другом нужно, чтобы δ_1 и δ_2 были близки.

Можно рассчитать:

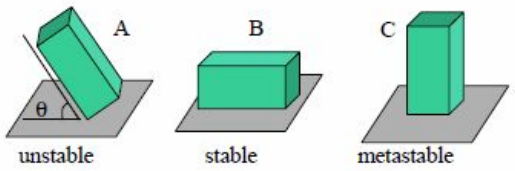
$$\delta^2 = \left(\partial U/\partial V\right)_T = \alpha T/\beta,$$

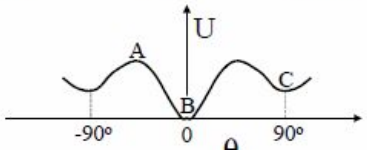
α – коэффициент объемного расширения;

β – коэффициент объемного сжатия.

Полимер	δ_1 (кал/см^3)?
ПБ	8
ПСТ	9,2
ПЭ	7,2
ПДМС	7,5

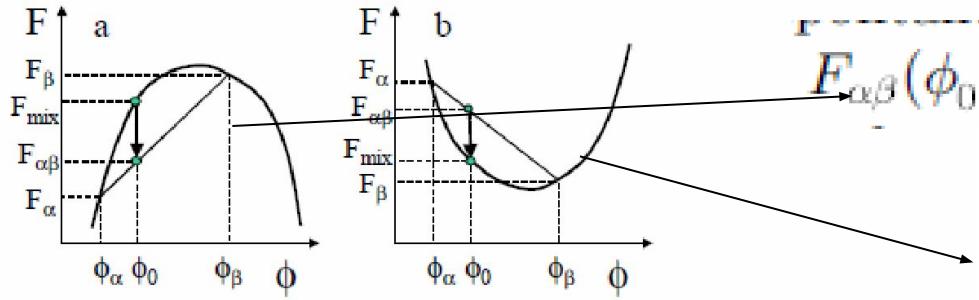
Фазовые диаграммы





$$f_\alpha = \frac{\phi_\beta - \phi_0}{\phi_\beta - \phi_\alpha} \quad \text{and} \quad f_\beta = 1 - f_\alpha = \frac{\phi_0 - \phi_\alpha}{\phi_\beta - \phi_\alpha}$$

$$F_{\alpha\beta}(\phi_0) = f_\alpha F_\alpha + f_\beta F_\beta = \frac{(\phi_\beta - \phi_0)\, F_\alpha + (\phi_0 - \phi_\alpha)\, F_\beta}{\phi_\beta - \phi_\alpha}$$



$$F_{\alpha\beta}(\phi_0) < F_{mix}(\phi_0).$$

стабильна

Figure 4.5: Composition dependence of free energy, with examples of systems that are (a) unstable and (b) locally stable. Local stability is determined by the sign of the second derivative of free energy with respect to composition.

$$\frac{\partial^2 F_{mix}}{\partial \phi^2} > 0 \qquad \text{locally stable}$$

$$\frac{\partial^2 F_{mix}}{\partial \phi^2} < 0 \qquad \text{unstable}$$

$F_{mix}(\phi_0)$ Сравним с состоянием с разделенными фазами $F_{\alpha\beta}(\varphi_0)$

Общий состав φ_o A в фазе

A species in the α phase ϕ_α in the β phase ϕ_β

$$\phi_0 = f_\alpha \phi_\alpha + f_\beta \phi_\beta \qquad f_\beta = 1 - f_\alpha$$

Фазовые диаграммы

Flory-Huggins equation for polymer solutions.

идеальная $\Delta\overline{U}_{mix} = 0$

$$\Delta\bar{F}_{mix} = kT\left[\frac{\phi}{N}\ln\phi + (1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)\right]$$

$$\frac{\partial\Delta\bar{F}_{mix}}{\partial\phi} = -T\frac{\partial\Delta\bar{S}_{mix}}{\partial\phi} = kT\left[\frac{\ln\phi}{N_A} + \frac{1}{N_A} - \frac{\ln(1-\phi)}{N_B} - \frac{1}{N_B}\right]$$

Оба фактора

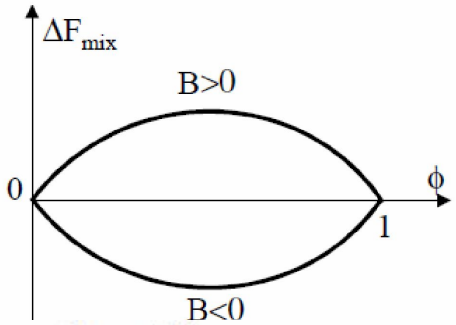
$$\frac{\partial^2\Delta\bar{F}_{mix}}{\partial\phi^2} = -T\frac{\partial^2\Delta\bar{S}_{mix}}{\partial\phi^2} = kT\left[\frac{1}{N_A\phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)}\right] > 0$$

$$\frac{\partial^2\Delta\bar{F}_{mix}}{\partial\phi^2} = \frac{\partial^2\Delta\overline{U}_{mix}}{\partial\phi^2} - T\frac{\partial^2\Delta\bar{S}_{mix}}{\partial\phi^2} = kT\left[\frac{1}{N_A\phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)}\right] - 2\chi kT$$

Смесь стабильна во всем диапазоне за счет энтропии

При низкой T нет энтропии

$$\frac{\partial^2\Delta\bar{F}_{mix}}{\partial\phi^2} = \frac{\partial^2\Delta\overline{U}_{mix}}{\partial\phi^2} = -2\chi kT$$



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

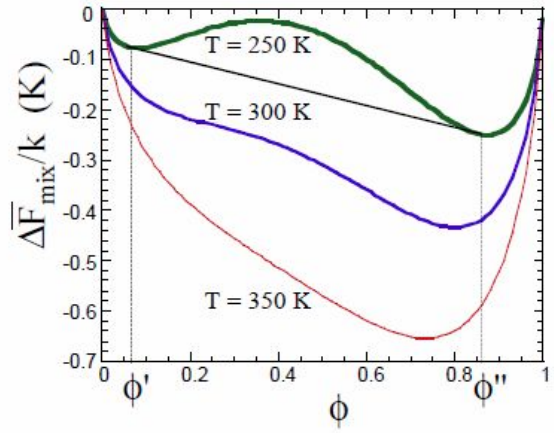
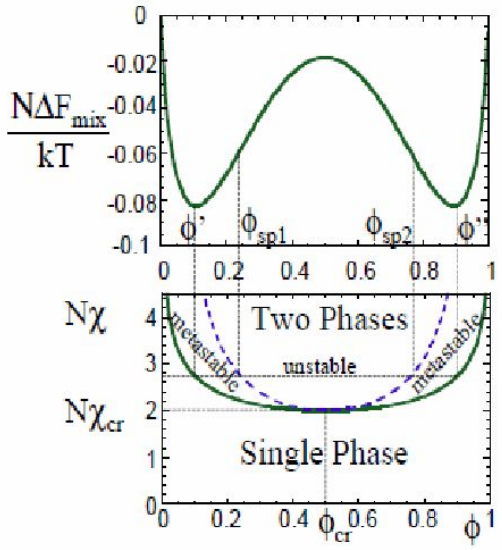


Figure 4.7: Composition dependence of the free energy of mixing at thre temperatures for a hypothetical blend with $N_A = 200$ and $N_B = 100$, fo which $\chi = (5\ K)/T$.

$$u_{AB} < \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2} \quad \text{or} \quad B < 0 \quad \chi < 0.$$

Фазовые диаграммы



$$\Delta \bar{F}_{mix} = kT\left[\frac{\phi}{N_A}\ln\phi + \frac{1-\phi}{N_B}\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)\right]$$

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi}\right)_{\phi=\phi'} = \left(\frac{\partial \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi}\right)_{\phi=\phi''}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial \phi}\right)_{\phi=\phi'} = \left(\frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial \phi}\right)_{\phi=\phi''} = kT\left[\frac{\ln\phi}{N} - \frac{\ln(1-\phi)}{N} + \chi(1-2\phi)\right] = 0 \quad ($$

Бинодаль

Figure 4.8: Composition dependence of the free energy of mixing for a symmetric polymer blend with the product $\chi N = 2.7$ (top figure) and the corresponding phase diagram (bottom figure). Binodal (solid curve) and spinodal (dashed curve) are shown on the phase diagram.

$$\chi_b = \frac{1}{2\phi - 1}\left[\frac{\ln\phi}{N} - \frac{\ln(1-\phi)}{N}\right] = \frac{\ln\left(\frac{\phi}{1-\phi}\right)}{(2\phi-1)N}$$

Спинодаль

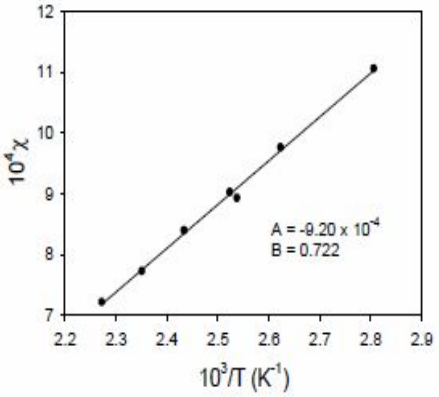
$$\frac{\partial^2 \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi^2} = kT\left[\frac{1}{N_A\phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)} - 2\chi\right] = 0$$

$$\frac{\partial \chi_s}{\partial \phi} = \frac{1}{2}\left[-\frac{1}{N_A\phi^2} + \frac{1}{N_B(1-\phi)^2}\right] = 0$$

is equation gives the **critical composition**.

$$\chi_s = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{N_A\phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)}\right] \qquad T_s = \frac{B}{\frac{1}{2}\left[\frac{1}{N_A\phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)}\right] - A}$$

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



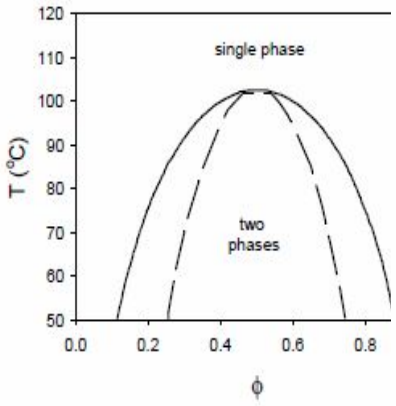
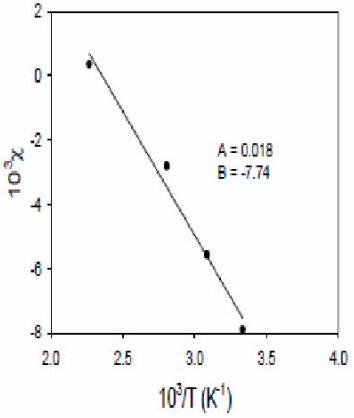


Figure 4.10: Temperature dependence of χ for mixtures of hydrogena polybutadiene (88% vinyl) and deuterated polybutadiene (78% vinyl) and calculated phase diagram from Flory-Huggins theory with $N_A = N_B = 2$ and $v_0 = 100$ Å^3. Adapted from N. P. Balsara, Ch. 19 of *Physical Proper of Polymers Handbook* (J. E. Mark, editor) AIP Press (1996)



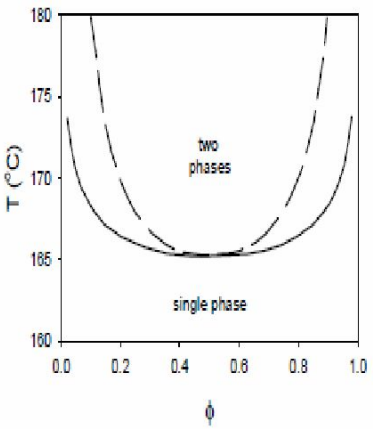


Figure 4.11: Temperature dependence of χ for mixtures of polyisobutylene and deuterated head-to-head polypropylene and the calculated phase diagram from Flory-Huggins theory with $N_A = N_B = 6000$ and $v_0 = 100$ Å^3. Adapted from N. P. Balsara, Ch. 19 of *Physical Properties of Polymers Handbook* (J. E. Mark, editor) AIP Press (1996)

If $B > 0$ in Eq. 4.31, then χ decreases as temperature is raised. This situation is depicted in Fig. 4.10. The highest temperature of the two-phase region is the **upper critical solution temperature (UCST)** T_c. For all $T > T_c$, the homogeneous mixtures are stable. On the other hand, if $B < 0$ in Eq. 4.31, then χ decreases as temperature is lowered. The lowest temperature of the two phase region is the **lower critical solution**

The free energy of mixing per site can then be rewritten for small ϕ.

$$\Delta\bar{F}_{mix} \approx kT\left[\frac{\phi}{N_A}\ln\phi + \phi\left(\chi - \frac{1}{N_B}\right) + \frac{\phi^2}{2}\left(\frac{1}{N_B} - 2\chi\right) + \frac{\phi^3}{6N_B} + ...\right] \tag{4.61}$$

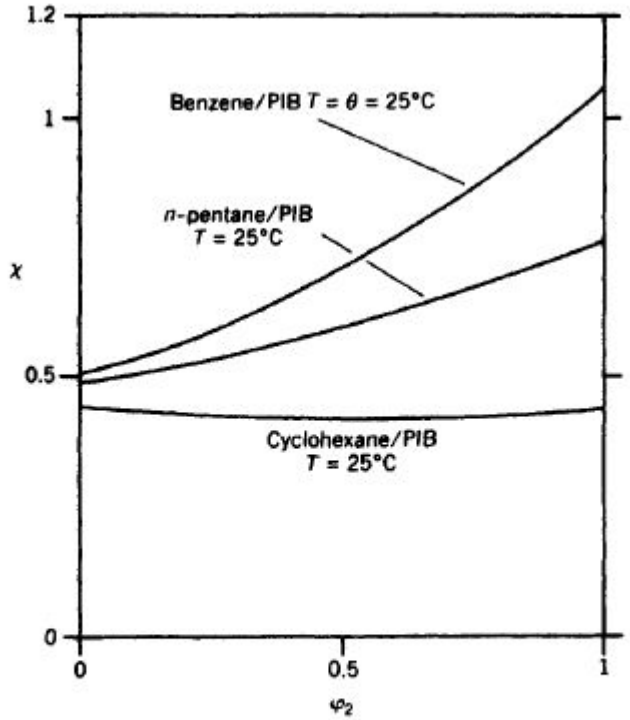


Figure 1. Examples for the variation of the Flory–Huggins interaction parameter, χ (Eq. D14), with the volume fraction φ_2 of polymer for the systems benzene/poly(isobutylene) (PIB), *n*-pentane/PIB and cyclohexane/PIB at the indicated temperatures.

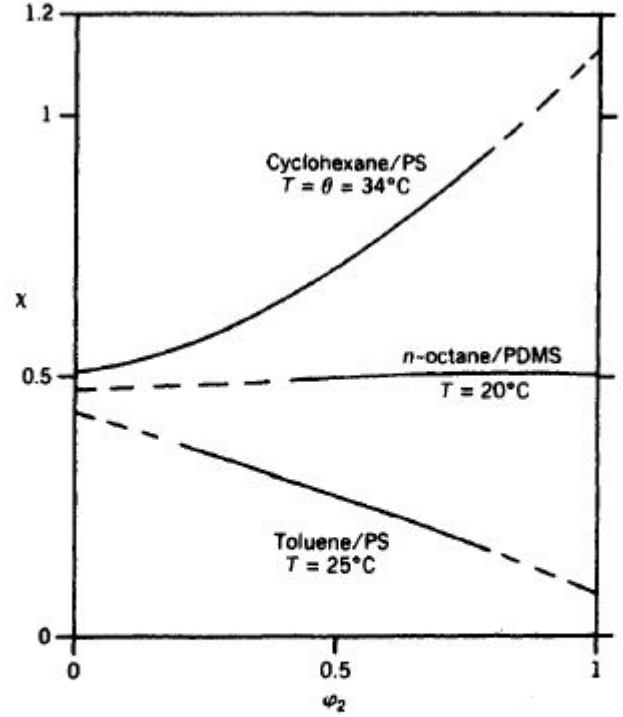


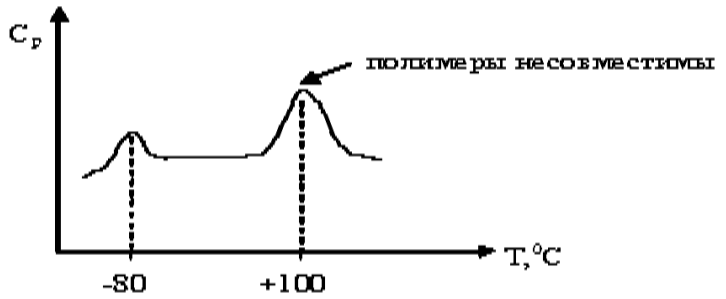
Figure 2. Examples for the variation of the Flory–Huggins interaction parameter, χ (Eq. D14), with the volume fraction φ_2 of polymer for the systems cyclohexane/polystyrene (PS), *n*-octane/poly(dimethyl siloxane) (PDMS) and toluene/PS at the indicated temperatures.

Методы анализа

Смеси полимеров

Проведем опыт: перемешаем 2 полимера ПБ (-80°С) и ПСТ (+ 100°С) и определим, смешались ли они.

Знаем $T_{пер}$, если полимеры не растворены, то греют, и если $T_{пер}$ не изменилась, значит, не перемешались, а если изменилась, то образовалась смесь. Компоненты аморфны.



C_p – теплоемкость

Выясним причину несовместимости полимеров

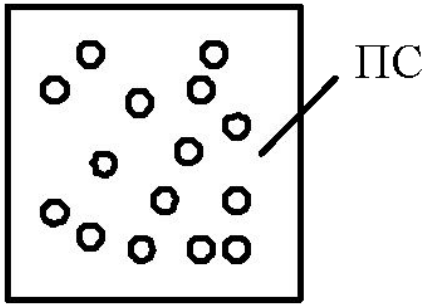
Примеры:

1. Ударопрочный полистирол

В ПСТ вводят 5 – 15 % ПБ и он распределяется в виде дискретных включений.

ПСТ – матрица, ПБ – фаза.

Образующиеся при ударе трещины гасятся ПБ (локальные обратимые деформации).



2. Термоэластопласты

Термоэластопластами являются блоксополимеры, примером которого может служить блоксополимер ПСТ + ПБ

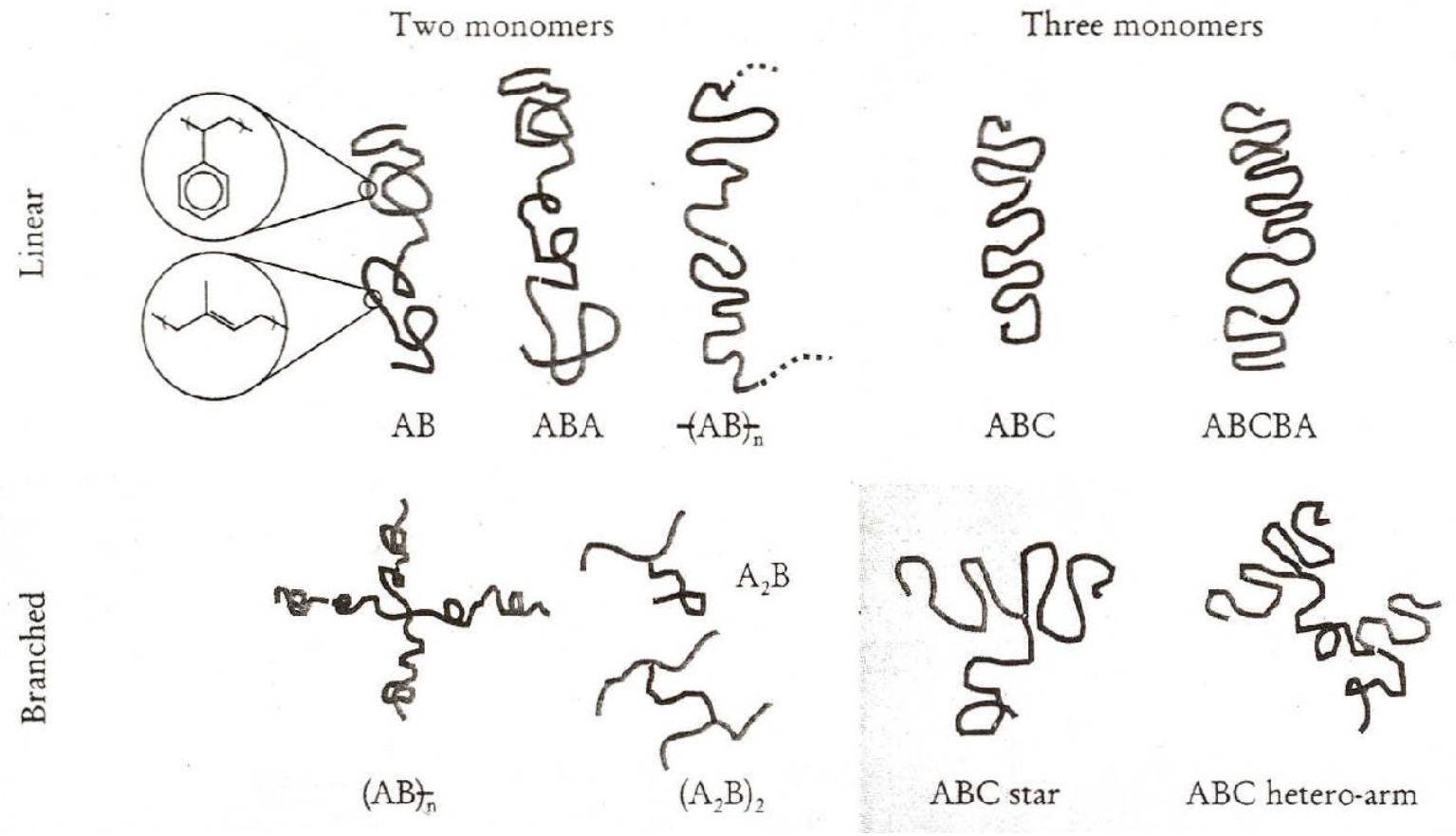
Отличается наличием химической связи на концах. Они также несовместимы, но наличие связи способствует образованию микрочастиц – доменов. Размеры частиц сотни А°.

Сополимер СТ-Б-СТ. Доля стирольных блоков 30%. Такие материалы и называются термоэластопласты (сочетание свойств каучука и пластика).

Ниже $T_{ст}$ блоки полистирола объединены в домены.

Выше температуры стеклования - вязкотекучее состояние, ниже – стеклообразное.

Блок-сополимеры



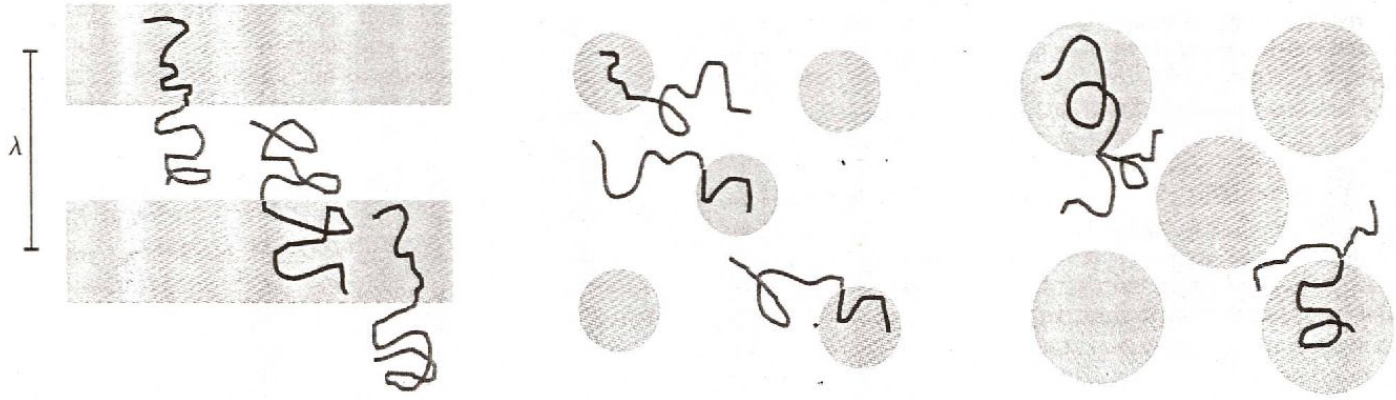


FIGURE 2. DIBLOCK MORPHOLOGY depends on block composition. Interfacial curvature of block copolymers can be controlled by adjusting the composition f or changing the molecular architecture. Shaded regions are block-segregated microdomains colored according to monomer type, with blue for type A and red for type B monomers. **a:** Self-assembly of symmetric ($f_A = f_B = 1/2$) linear AB diblocks leads to a lamellar morphology. **b:** Increasing the volume fraction of one block (in this case, $f_A > 1/2$) induces interfacial curvature, resulting in a nonlamellar morphology, such as cylindrical or spherical. **c:** A branched A_2B architecture can result in a nonlamellar morphology even in a compositionally symmetric molecule, due to asymmetric interfacial crowding.

and elastic energies per copolymer chain of a lamellar phase:

$$F_{lamellar}/k_BT = 3(\lambda/2)^2/(2Na^2) + (\gamma_{AB}/k_BT)\Sigma. \qquad (1)$$

The first term is the stretching energy for a chain of N total monomers to extend a half-period in the lamellar phase. The second term describes interactions that are confined to the narrow interfacial regions between A and B microdomains. This interaction energy per copolymer chain is expressed as a product of the A–B interfacial tension, γ_{AB}, and the interfacial area per chain, Σ. According to a classical theory of polymer–polymer interfaces, $\gamma_{AB} = (k_BT/a^2)\sqrt{\chi_{AB}/6}$. Next, the area per chain can be eliminated by invoking the volume filling constraint, $\Sigma\lambda/2 = Na^3$. Insertion of these results into equation 1 and minimization with respect to λ leads to $\lambda \approx 1.03a\,\chi_{AB}^{1/6}N^{2/3}$ and $F_{lamellar} \approx 1.19(\chi_{AB}N)^{1/3}$. This pre-

$$F_{disorder}/k_BT \approx \chi_{AB}f_Af_BN = (\chi_{AB}N)/4.$$

Equating $F_{lamellar}$ to $F_{disorder}$ leads to $\chi_{AB}N = 10.4$ as the location of the order–disorder transition (ODT). This is remarkably close to a more accurate mean-field estimate of 10.5 obtained by Ludwik Leibler.[4] Thus, symmetric

Раздел 4.1.

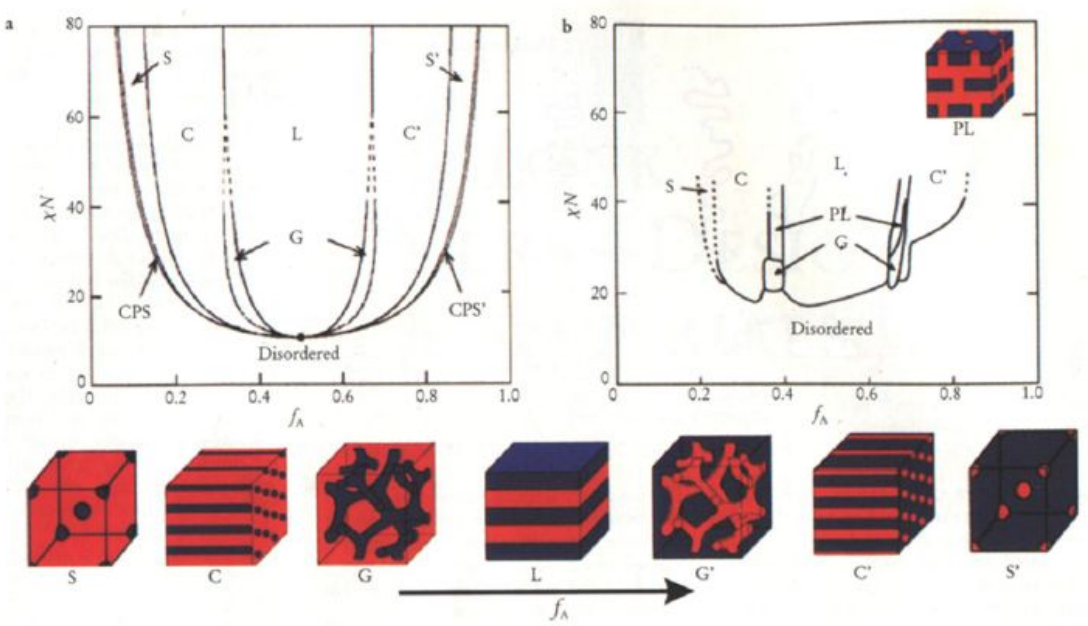


Рис. 1. Слева - теоретическая [Matsen et al. *Macromolecules* 1994, 1996] и справа - экспериментальная [Khandpur et al. *Macromolecules* 1995] фазовые диаграмы наноструктур, образующися в объеме в результате микрофазного разделения AB диблок сополимеров в зависимости от объемной доли одного из компонентов и от комбинированного параметра взаимодействия χN, где χ параметр Флори-Хаггинса и N индекс полимеризации. Схемы иллюстрируют типичные морофологии: S – сферы, C – гексагонально упорядоченные цилиндры, G - гироидная биконтинуальная фаза, L – ламелла; PL – гексагонально перфорированная ламелла, disordered – неупорядоченная фаза.

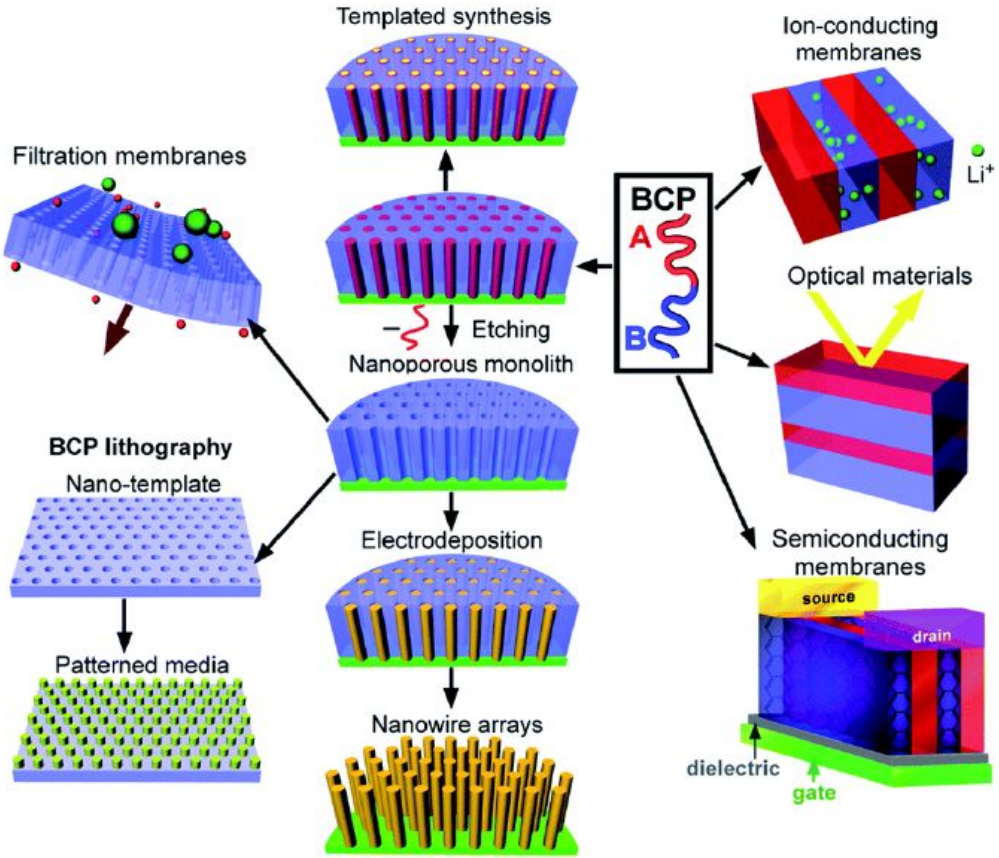


Рис. 2. Области потенциальных нанотехнологических применений блок сополимеров: ион-проводящие мембраны, оптические материалы, полупроводниковые материалы, темплаты для мембран, для неорганического синтеза, для литографического структурирования подложек [Hu et al. *Soft Matter*, 2014. 10, 3867-3889.].

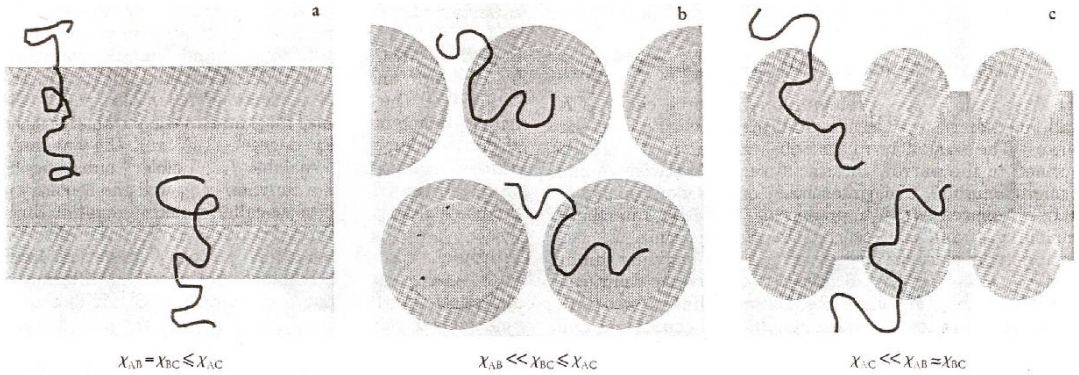


FIGURE 4. **ABC TRIBLOCK MORPHOLOGY** is dependent on the relative magnitude of three segment–segment interaction parameters. This point is illustrated using a compositionally symmetric ($f_A = f_B = f_C = 1/3$) model linear diblock. Microdomains are color coded as shown by the copolymer strands. **a:** With the indicated relationship of χ_{ij}, a lamellar morphology minimizes both interfacial contact energy and chain stretching. **b:** With $\chi_{AB} \ll \chi_{BC}$, a core-shell cylindrical morphology reduces the BC relative to the AB interfacial area, thereby lowering the overall free energy. **c:** A state of "frustration" occurs when $\chi_{AC} \ll \chi_{AB} \approx \chi_{BC}$. The molecular architecture requires A–B and B–C domain contacts. However, the most energetically favorable contacts are A–C. To accommodate both factors, a new, complex morphology may result. Here a "cylinder-at-the-wall" pattern is shown to illustrate this effect.

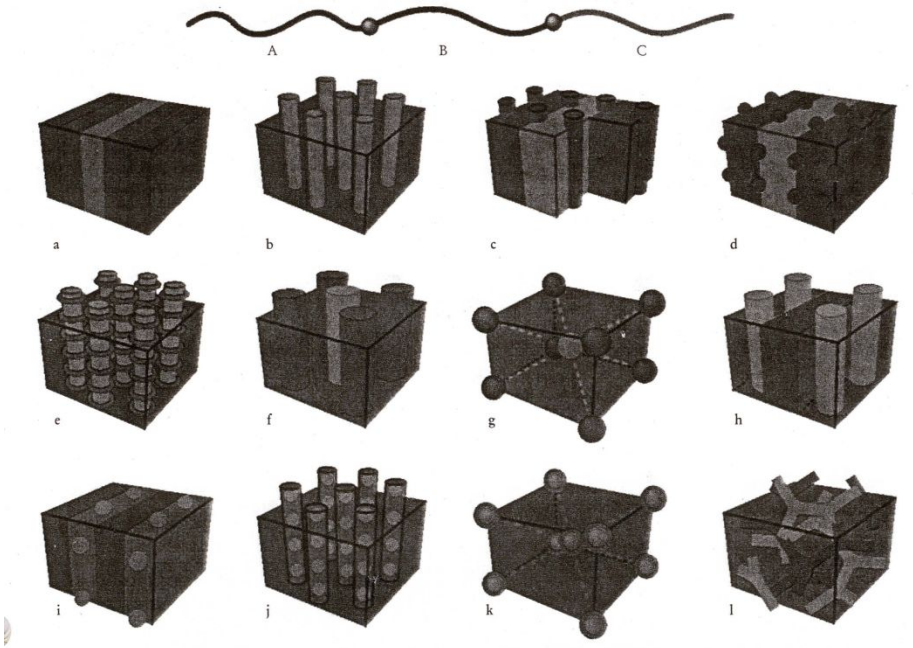


FIGURE 5. **MORPHOLOGIES FOR LINEAR ABC** triblock copolymers. A combination of block sequence (ABC, ACB, BAC), composition and block molecular weights provides an enormous parameter space for the creation of new morphologies. Microdomains are colored as shown by the copolymer strand at the top, with monomer types A, B and C confined to regions colored blue, red and green, respectively. (Adapted from Zheng and Wang in ref. 13.)

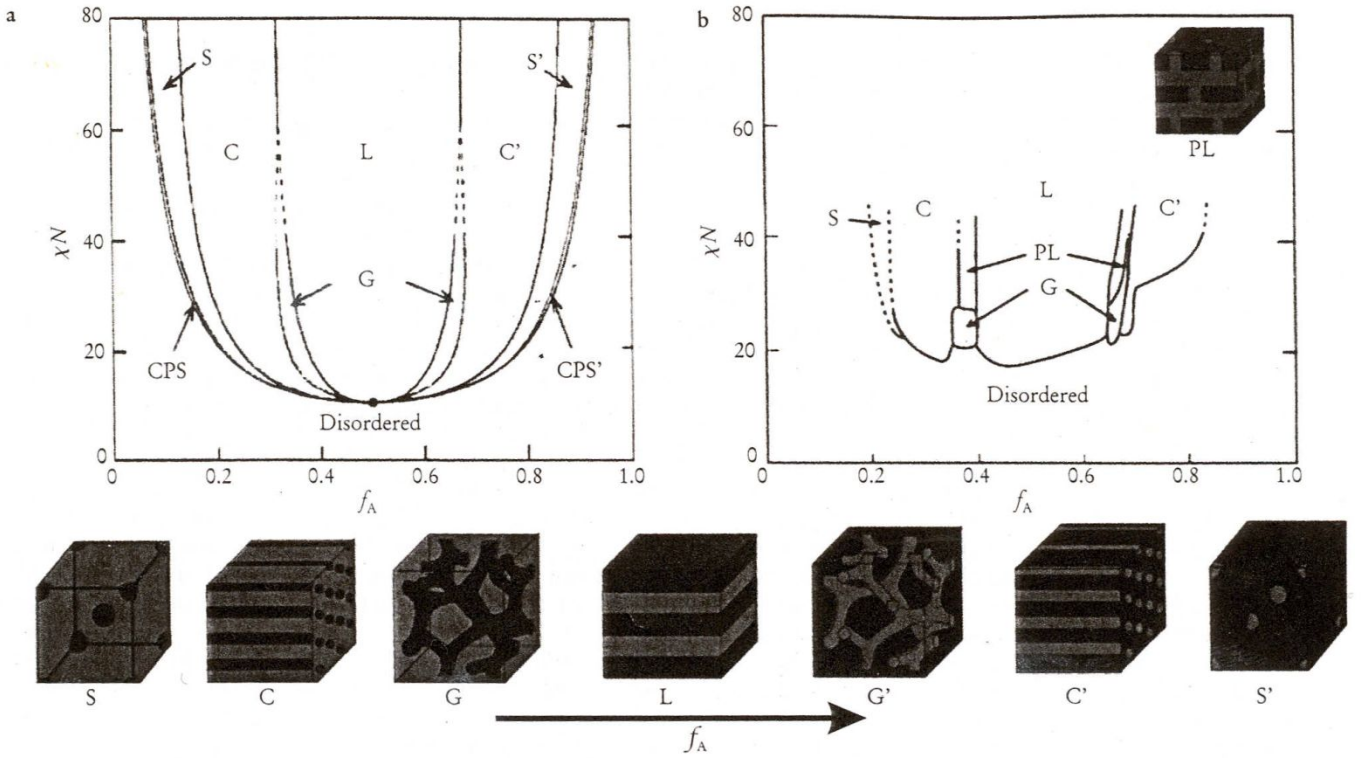


FIGURE 3. PHASE DIAGRAM for linear AB diblock copolymers, comparing theory and experiment. **a:** Self-consistent mean-field theory[8] predicts four equilibrium morphologies: spherical (S), cylindrical (C), gyroid (G) and lamellar (L), depending on the composition f and combination parameter χN. Here, χ is the segment–segment interaction energy (proportional to the heat of mixing A and B segments) and N is the degree of polymerization (number of monomers of all types per macromolecule). **b:** Experimental phase portrait for poly(isoprene-styrene) diblock copolymers.[9] The resemblance to the theoretical diagram is remarkable, though there are important differences, as discussed in the text. One difference is the observed PL phase, which is actually metastable. Shown at the bottom of the figure is a representation of the equilibrium microdomain structures as f_A is increased for fixed χN, with type A and B monomers confined to blue and red regions, respectively.