

На правах рукописи

Белоусов Максим Викторович

К статистической теории фазовых равновесий в 2-компонентных
ассоциирующих блок-сополимерных и низкомолекулярных системах

специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния
специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2009

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

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,
профессор Ерухимович Игорь Яковлевич

кандидат физико-математических наук,
Тамм Михаил Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
в.н.с. Патлажан Станислав Абрамович

доктор физико-математических наук,
в.н.с. Субботин Андрей Валентинович

Ведущая организация:

**Институт высокомолекулярных
соединений РАН**

Защита состоится 3 июня 2009 года в 16:30 на заседании диссертационного совета Д501.002.01 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Воробьевы горы, МГУ, физический факультет, ауд. ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан 29 апреля 2009г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.002.01
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

1 Общая характеристика работы

1.1 Актуальность темы работы

Одной из важнейших проблем физики конденсированного состояния является качественное и количественное описание фазового поведения реальных веществ. Действительно, реальные вещества и смеси в окружающем нас мире во многих случаях демонстрируют чрезвычайно богатое фазовое поведение. Представляется важным развитие аналитических методов, позволяющих понять, как фазовое поведение подобных систем зависит от численных значений микроскопических параметров взаимодействия составляющих их молекул, и находить условия термодинамической стабильности возникающих фаз.

Основополагающей в теории описания фазового равновесия является классическая работа Ван-дер-Ваальса, который показал, что простейших представлений о наличии межмолекулярного отталкивания на малых масштабах, приводящего к понятию исключённого объёма, и притяжения на больших масштабах достаточно для более чем удовлетворительного описания фазового поведения простых жидкостей, фазовое расслоение в которых (фазовое расслоение жидкость-пар, расслоение на фазы в смесях) происходит с понижением температуры. Однако известно достаточно много систем, фазовое поведение которых даже качественно не может быть описано уравнением Ван-дер-Ваальса. К таким системам относятся, например, системы с нижней критической точкой растворимости (НКТР), т.е. такие, в которых фазовое расслоение происходит при повышении температуры, системы, в которых наблюдается замкнутая петля несмешиваемости и т.п.

Усложнение фазового поведения реальных систем связано с наличием в них более сложных взаимодействий, не сводимых к взаимодействиям типа исключенного объема и ван-дер-ваальсовскому притяжению. Примером таких взаимодействий может служить образование обратимых химических связей, обладающих свойством насыщения (свойство насыщения означает, что энергия взаимодействия частиц зависит не только от их взаимного расположения, но и

от того, образовалась ли между ними химическая связь).

Феноменологическое описание таких связей (также называемых ассоциирующими) производится путем введения энтропии S и приведенной энергии связи E . Уравнение состояния зависит теперь не только от параметров ван-дерваальсовского потенциала взаимодействия, но и от этих новых параметров, что приводит к существенному усложнению фазового поведения и, в частности, к появлению петель несмешиваемости, НКТР и других новых особенностей на фазовых диаграммах.

Важнейшим объектом приложения теории термообратимо ассоциирующих систем являются системы с водородными связями, играющие огромную роль в целом ряде областей наук о природе: биологии, неорганической химии, химии и физике высокомолекулярных соединений, науках о земле. Отметим возможность образования водородных связей между молекулами воды, между аминогруппами, уретановыми группами, гидроксильными группами, между молекулами спиртов и во многих других системах. Водородные связи широко распространены в синтетических и природных (ДНК, РНК, белки) высокомолекулярных соединениях.

Таким образом, исследование ассоциирующих систем, т.е. систем с насыщающимися взаимодействиями, весьма актуально. На данный момент описание фазового поведения проведено только для некоторых весьма простых ассоциирующих систем, что уже позволило выявить целый ряд типов фазового поведения, невозможных в системах, описываемых уравнениями типа Ван-дер-Ваальса. Представляется, однако, что исследование термодинамики ассоциирующих систем, в особенности ассоциирующих смесей и смесей с высокомолекулярными компонентами, еще весьма далеко от полноты, и в этой области можно ожидать получения новых важных результатов. Широкое распространение систем с водородными связями делает подобные исследования актуальными как с точки зрения экспериментальной (получение возможных типов фазового поведения реальных систем), так и с точки зрения теоретической физики

(разработка методов и алгоритмов исследования).

1.2 Цель работы

Целью настоящей работы является решение двух новых задач теории ассоциирующих систем. Первой из этих задач является детальный анализ фазового поведения ассоциирующей двухкомпонентной несжимаемой низкомолекулярной смеси, содержащей молекулы двух сортов A_m и B_n , несущие на себе m (n) функциональных групп A (B), соответственно, между которыми могут образовываться термообратимые связи:



где зависимость констант равновесия от температуры предполагается аррениусовской:

$$k_A = k_{0A} \exp(-\varepsilon_A/T), \quad k_B = k_{0B} \exp(-\varepsilon_B/T), \quad (1.2)$$

здесь $\varepsilon_{A,B}$ – энергия связи, T – температура, которая здесь и далее измеряется в энергетических единицах (то есть постоянная Больцмана k_B полагается равной единице), а $k_{0A,0B}$ – соответствующие предэкспоненты.

Наш анализ фокусируется на выделении возможных топологически различных классов универсальности соответствующих фазовых диаграмм и значений параметров $m, n, k_{0A,0B}, \varepsilon_{A,B}$, при которых эти фазовые диаграммы возникают.

Второй системой, рассматриваемой в диссертации, является ассоциирующая смесь триблок-сополимеров ABC и дублок-сополимеров ac с донорно-акцепторными термообратимыми связями Aa и Cc между одноименными блоками. Как впервые показано в диссертации, в таких системах оказывается возможным образование нецентросимметричных ламеллярных структур. Целью работы также является получение условий стабильности такой структуры и анализ соответствующих фазовых диаграмм для различных микроскопических параметров связи.

1.3 Научная новизна

В диссертации впервые получены и выносятся на защиту следующие результаты:

1. Алгоритм анализа фазового поведения ассоциирующей системы с двумя константами связи и, в частности, введение понятий энтропийного полупортрета и энергетического полупортрета.
2. Энтропийный полупортрет и все возможные топологии энергетических полупортретов для систем с функциональностями $m(n) > 2$. Перечисление всех возможных классов универсальности фазового поведения, для каждого из которых построен пример типичной фазовой диаграммы.
3. Расчет свободной энергии смеси диблок-сополимеров ac и триблок-сополимеров ABC с донорно-акцепторными термообратимыми связями Aa и Cc между одноименными блоками.
4. Условия образования центросимметричных и нецентросимметричных ламеллярных структур (НЦСЛ) в смесях диблок ac и триблок-сополимеров ABC , которые представлены в виде фазового портрета этих смесей в координатах энтропии и энергии связи (S, E), а также полная топологическая классификация фазовых диаграмм.

1.4 Практическая ценность

Полученные в диссертационной работе новые результаты могут быть использованы для:

- целенаправленного дизайна нецентросимметричных ламеллярных структур в блок-сополимерных смесях путём химической модификации мономерных единиц аналогичных блоков надлежащими донорными и акцепторными группами и, как следствие, получение материалов с нелинейной оптической активностью второго порядка, а также, возможно, макроскопической электрической поляризацией;

- интерпретации экспериментальных данных и предсказания возможного фазового поведения низкомолекулярных смесей. Алгоритм анализа может быть обобщен на другие ассоциирующие системы с двумя константами ассоциаций.

1.5 Структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 125 наименований. Она содержит 143 страницы и 42 рисунка.

1.6 Публикации

По теме диссертации опубликована 1 печатная работа и 6 тезисов конференций.

1.7 Апробация работы

Основные результаты докладывались и обсуждались: на Малом полимерном конгрессе (Москва, 2005), на конференции "Ломоносов - 2007" секция химия (Москва, 2007), на международной научной школе "Морфогенез, индуцированный нелинейной химической нестабильностью в эластически активных средах" (Каржес, Франция, 2007), на ВНКСФ – 15 всероссийской научной конференция студентов физиков и молодых ученых (Кемерово-Томск, 2009), на конференции "Ломоносов - 2009" (Москва, 2009), на семинаре по теоретической физике полимеров на физическом факультете МГУ (Москва, 2009).

2 Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы работы, представлены цели исследования.

Первая глава содержит обзор литературных данных, используемых в первой части диссертационной работы. В этой главе рассмотрены существующие методы исследования ассоциирующих систем. Проведено разделение существующих методов исследования ассоциирующих систем на две группы: 1) класс теорий, сводимых к так называемой теории Флори; 2) конкурирующие теории,

приводящие к результатам, отличным от теории Флори. На примере однокомпонентного термообратимого геля, а также несжимаемой двухкомпонентной смеси с альтернирующей ассоциацией компонент излагается метод топологической классификации фазовых диаграмм ассоциирующих систем (глобальный фазовый анализ), который активно используется в настоящей работе. Проведено сравнение фазовых диаграмм, полученных экспериментальным путем, и в рамках теории Флори. Даны необходимые сведения из теории поверхностей и теории особенностей дифференциальных отображений.

Вторая глава представляет оригинальную часть диссертационной работы. В ней рассматривается двухкомпонентная несжимаемая низкомолекулярная ассоциирующая смесь, содержащая молекулы двух сортов A_m и B_n , несущие на себе m (n) функциональных групп A (B), соответственно. Между этими функциональными группами могут образовываться связи:

$$A + A \leftrightarrow_{k_A} A_2, \quad B + B \leftrightarrow_{k_B} B_2, \quad (2.1)$$

где k_A , k_B – константы равновесия соответствующих термообратимых химических реакций. Для построения свободной энергии такой системы используются идеи И.М. Лифшица и П. Флори. Приближение И.М. Лифшица основано на факте естественного разделения масштабов взаимодействий в полимерных системах, что позволяет записать функционал свободной энергии в виде:

$$F = F_{\text{срз}} + F_{\text{стр}}, \quad (2.2)$$

где $F_{\text{срз}}$ – вклад системы разорванных звеньев, т.е. референтной системы с такими же объемными взаимодействиями, как в рассматриваемой, но без ассоциации, а $F_{\text{стр}}$ – "структурный" вклад в свободную энергию, т.е. вклад, связанный с наличием насыщающихся термообратимых связей. В качестве вклада системы разорванных звеньев $F_{\text{срз}}$ принимается стандартное выражение для несжимаемых смесей, которое в соответствии с теорией Флори-Хаггинса имеет вид:

$$\frac{vF_{\text{срз}}}{TV} = \phi_A \ln \left(\frac{\phi_A}{e} \right) + \phi_B \ln \left(\frac{\phi_B}{e} \right) - \chi \phi_A \phi_B, \quad (2.3)$$

где V – полный объем системы, v – исключенный объем одной молекулы, ко-

торый для простоты полагается одинаковым для обеих компонент, ϕ_A , ϕ_B – объемные доли компонент, χ – так называемый параметр Флори-Хаггинса.

Структурная часть свободной энергии наиболее легко вычисляется в так называемом приближении Флори, которое было развито Ерухимовичем, Вейцманом, Семёновым и др. для систем с одним типом ассоциирующих групп и Патлажаном, а также Ерухимовичем и Таммом для систем с двумя типами ассоциирующих групп:

$$\frac{vF_{\text{стр}}}{TV} = n\phi_A \left(\frac{\Gamma_A}{2} + \ln \left(1 - \frac{\Gamma_A}{2} \right) \right) + m\phi_B \left(\frac{\Gamma_B}{2} + \ln \left(1 - \frac{\Gamma_B}{2} \right) \right), \quad (2.4)$$

где доли прореагировавших групп (конверсии) Γ_i связаны с объёмными долями ϕ_i законами действующих масс:

$$n\phi_A g_A = \frac{\Gamma_A}{(1 - \Gamma_A)^2}, \quad m\phi_B g_B = \frac{\Gamma_B}{(1 - \Gamma_B)^2} \quad (2.5)$$

$g_i = k_i v$ – безразмерные константы равновесия.

Следующим этапом является построение поверхности критических точек, которая может быть найдена из условия:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \phi^2}|_{\phi=\phi_C} = 0, \quad \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \phi^3}|_{\phi=\phi_C} = 0. \quad (2.6)$$

В результате вычисления производных получаем поверхности критических точек, примеры которых для различных значений m , n изображены на Рис. 1. Видно, что существует три принципиально различных типа поверхностей, соответствующие образованию бесконечного кластера связей по двух компонентам ($m, n \geq 3$) Рис. 1а, образованию бесконечного кластера связей по одной компоненте ($m \geq 3, n \leq 2$) Рис. 1б, отсутствию кластера связей по любой из компонент ($m \leq 2, n \leq 2$).

Отметим также более тонкое различие, существующее между поверхностями критических точек в случае $m \geq 3$ и $n \geq 3$. Если функциональности m , n достаточно велики, более точно, если

$$n = 3 \text{ и } m \geq 40, \quad \text{или} \quad n = 4 \text{ и } m \geq 9, \quad \text{или} \quad n \geq 5; \quad (2.7)$$

поверхность содержит только эллиптические точки, т.е. во всех точках поверхности ее гауссова кривизна $K > 0$. Во других случаях поверхность критических

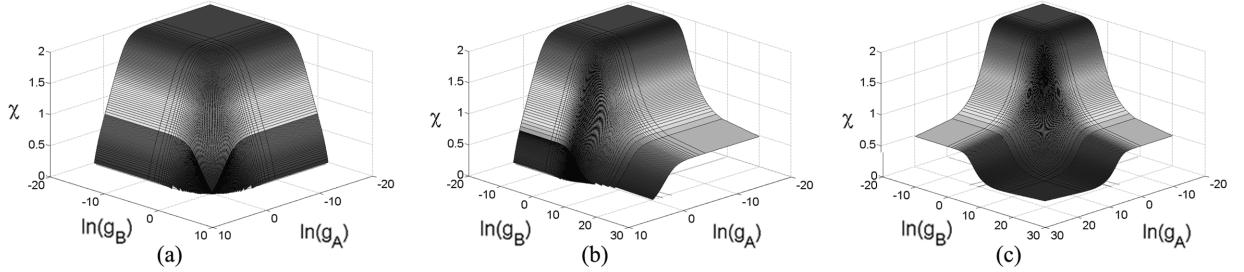


Рис. 1: Поверхности критических точек для случаев (а) $m = 3, n = 3$; (б) $m = 2, n = 3$; (в) $m = 2, n = 2$.

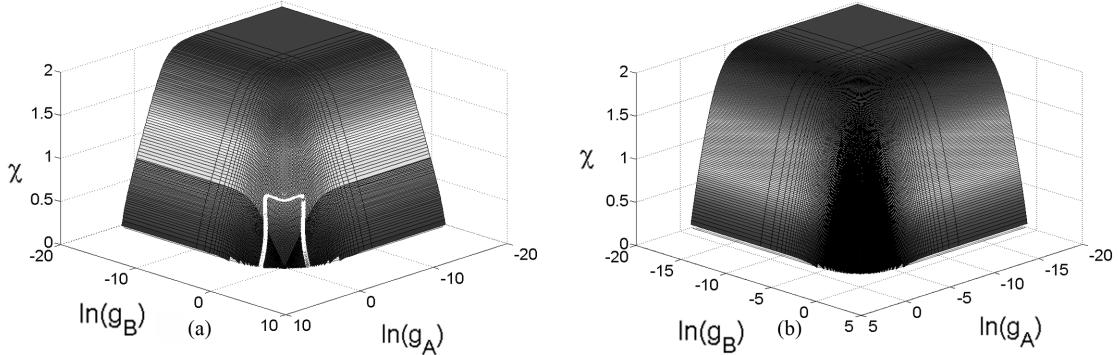


Рис. 2: Поверхности критических точек для случаев (а) $m = n = 3$ (белая линия ограничивает область гиперболических точек); (б) $m = 6, n = 6$.

точек содержит область гиперболических точек, т.е. точек, в которых ее гауссова кривизна $K < 0$ (область, ограниченная белой линией на Рис. 2).

Для дальнейшего анализа существенно, каков явный вид зависимостей параметра Флори-Хаггинса χ и констант химического равновесия g_i от температуры. Для первой из них мы принимаем хорошо известное эмпирическое приближение

$$\chi(T) = \frac{\Theta}{2T} + a, \quad (2.8)$$

где Θ – так называемая Θ -температура, а для второй – аррениусовскую зависимость

$$g_{A,B}(T) = \exp(S_{A,B} - \frac{\varepsilon_{A,B}}{T}), \quad (2.9)$$

где S_i и ε_i – энтропия и энергия соответствующей связи. Преобразовав параметрически заданную систему уравнений (2.9), получаем следующую зависимость $\ln g_i(\chi)$:

$$\ln g_i = S_i - E_i(\chi - a), \quad i = A, B, \quad (2.10)$$

где $E_i = \varepsilon_i/2\Theta$ – приведенные энергии связи.

Таким образом, изменение температуры в реальной системе соответствует движению вдоль прямой (2.10) в трехмерном пространстве $(\chi, \ln g_A, \ln g_B)$, при чём S_A, S_B и E_A, E_B играют роль феноменологических параметров, описывающих термообратимые связи во всем интервале температур. Число пересечений прямой (2.10) с поверхностями критических точек задает число критических точек системы. Нашей задачей является разделение четырехмерного пространства (S_A, S_B, E_A, E_B) на области, соответствующие различным топологическим классам фазовых диаграмм (мы называем такое разделение **фазовым портретом** системы). В силу невозможности графического представления 4-мерного пространства параметров мы используем следующую процедуру построения фазового портрета. Фиксация значений энтропий $S_{A,B}$ задает 2-мерное сечение пространства параметров. Мы разделяем плоскость (S_A, S_B) на области с различными топологиями такого сечения и называем получившуюся "карту" энтропийным полупортретом системы. Примеры сечений в координатах (E_A, E_B) , соответствующие всем областям энтропийного полупортрета, мы называем энергетическими полупортретами системы. Наконец, для каждой области энтропийных полупортретов строится пример фазовой диаграммы.

Сделаем несколько замечаний о геометрическом смысле параметров $S_{A,B}$ и $E_{A,B}$. Во-первых, поведение системы в высокотемпературном пределе $\chi \rightarrow 0$ определяется только энтропиями связей $S_{A,B}$: линия (2.10) пересекает плоскость $\chi = 0$ в точках S_A и S_B . Поэтому мы называем плоскость $\chi = 0$ плоскостью энтропий. Энергии связи $E_{A,B}$, в свою очередь, определяют углы Эйлера θ, φ , под которыми прямая (2.10) пересекает плоскость энтропий. Действительно,

$$E_A = \operatorname{tg}(\theta) \cos(\varphi), \quad E_B = \operatorname{tg}(\theta) \sin(\varphi). \quad (2.11)$$

Заметим, что ввиду однозначного соответствия между углами φ, θ и энергиями связи (2.11) построение разграничитывающей линии на плоскости энергии эквивалентно заданию полупортрета в координатах (φ, θ) .

Построение полупортрета при заданных параметрах связей S_A, S_B в координатах (φ, θ) осуществляется следующим образом: на первом этапе строим

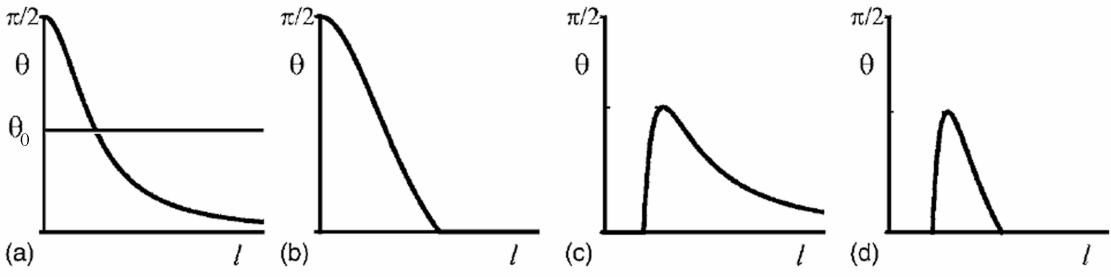


Рис. 3: Типичные виды сечений поверхности критических точек в полярных координатах (l, θ) для $m = 6, n = 6$. Прямые линии с фиксированным $\theta = \theta_0$ соответствуют горизонтальным прямым линиям на таких сечениях.

полуплоскость, проходящую через точку $(S_A, S_B, 0)$ в направлении угла φ и перпендикулярную плоскости $\chi = 0$; и получаем сечение поверхности критических точек этой плоскостью. Другими словами, мы определяем полуплоскость в пространстве (S_A, S_B, χ) , задаваемую пучком прямых с фиксированными параметрами S_A, S_B, ϕ и произвольным значением θ . Затем мы исследуем возможные сечения поверхности критических точек такой полуплоскостью и выясняем, каково возможное число пересечений между поверхностью критических точек и прямыми, лежащими в полуплоскости.

Рассмотрим классификацию фазовых диаграмм для случая достаточно больших функциональностей (2.7) на примере системы с функциональностями $m = 6, n = 6$. Поверхность критических точек в этом случае содержит только эллиптические точки.

Характерные сечения поверхности критических точек полуплоскостями с фиксированным S_A, S_B, ϕ показаны на Рис. 3. Если точка $(S_{A0}, S_{B0}, 0)$ лежит под поверхностью критических точек (Рис. 3а), то независимо от значений $\theta \in [0, \pi/2]$ существует ровно одна точка пересечения прямой с критической поверхностью, и поэтому для всех энтропий, лежащих под поверхностью критических точек, соответствующая фазовая диаграмма всегда имеет одну критическую точку. В противоположном случае если точка $(S_{A0}, S_{B0}, 0)$ лежит вне области, которая покрывается поверхностью, то число критических точек на фазовой диаграмме будет четным (в силу расслоенности системы как в пределе $\chi = 0$, так и $\chi \rightarrow \infty$), и максимальное число критических точек будет равно двум. Действительно, критические поверхности в случае достаточно больших функциональ-

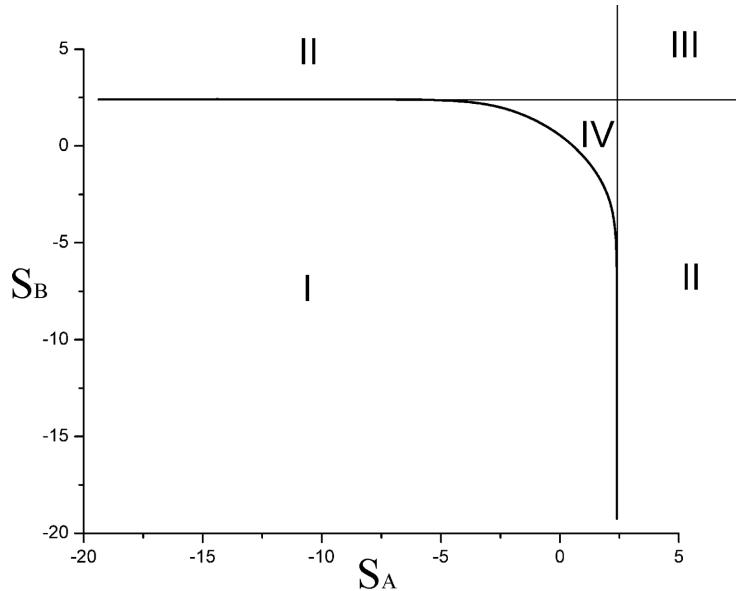


Рис. 4: Энтропийный полупортрет системы с $m = n = 6$. Римскими цифрами показаны различные подобласти, см. объяснения в тексте.

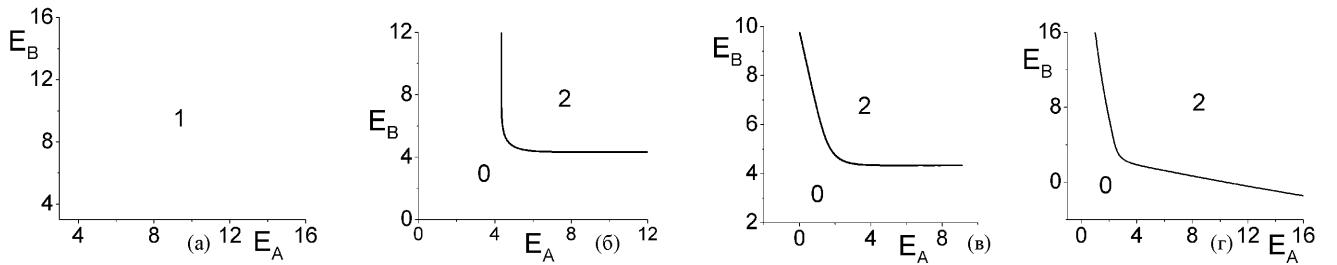


Рис. 5: Энергетические полупортреты системы с $m = n = 6$ для (а) $S_A = 5$ и $S_B = 5$ (область III); (б) $S_A = 0$ и $S_B = 5$ (область II); (в) $S_A = 2$ и $S_B = 1$ (область IV); (г) $S_A = -0.7$ и $S_B = -0.7$ (область I).

ностей не содержат областей гиперболических точек, что, как будет показано ниже, приводит к тому, что сечения, заданные параметрами S_A, S_B, ϕ , не содержат промежуточного минимума (см. Рис. 3б).

Таким образом, энтропийный полупортрет состоит из одной линии – пересечения плоскости энтропий $\chi = 0$ и поверхности критических точек $\chi(\ln g_A, \ln g_B)$ (см. Рис. 4), которая разделяет два топологически различных типа энергетических полупортретов. Область I на Рис. 4 отвечает энергетическому полупортрету, который включает в себя только фазовые диаграммы с одной критической точкой (см. Рис. 5г). Другие области (II, III, IV) на Рис. 4 отвечают энергетическим полупортретам с одной или двумя критическими точками (см. Рис. 5а - Рис. 5в).

Энергетические полупортреты на Рис. 5а - Рис. 5в топологически одинаково-

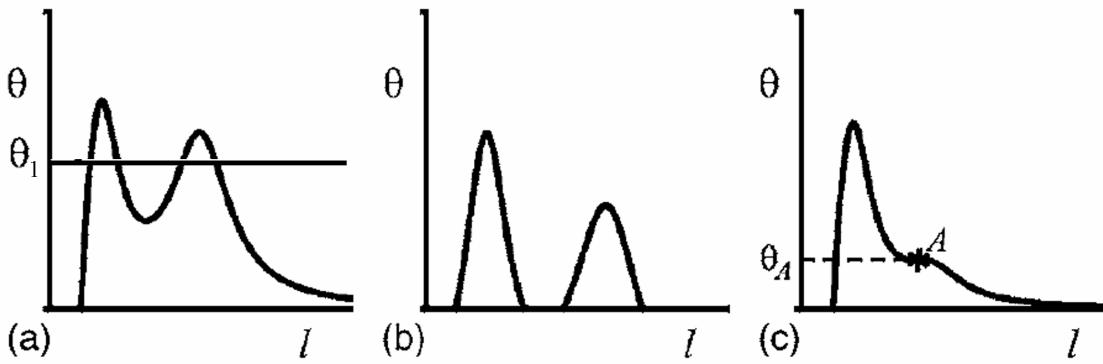


Рис. 6: (а) Сечение поверхности критических точек с промежуточным минимумом, и (б), (с) возможные "промежуточные" топологии сечений, приводящие к сечению типа (а). На сечении (а) проведена прямая $\theta = \theta_1$, приводящая к 4 пересечениям.

вы, однако они отличаются другим важным фактором: линия, разделяющая разные режимы поведения, на некоторых энергетических полупортретах имеет вертикальную или горизонтальную асимптоту, в то время как на других энергетических полупортретах эта асимптота наклонная. Другими словами, в случае, представленном на Рис. 5а, переход от фазовых диаграмм с двумя критическими точками к фазовым диаграммам без критических точек контролируется (за исключением малого участка на повороте линии - энергетического портрета) только одной, так сказать, доминирующей энергией E . В противоположном случае – Рис. 5в – обе энергии всегда одинаково существенны, т.е. невозможно узнать топологию фазовой диаграммы, зная только доминирующую энергию связи. Мы называем первый тип поведения энергетических полупортретов обычным, а второй тип *синергетическим* поведением.

Перейдем теперь к рассмотрению фазового поведения систем, на поверхности критических точек которых имеется область гиперболических точек на примере случая $m = n = 3$.

Наличие гиперболических точек на поверхности критических точек приводит к возникновению сечений поверхности полуплоскостью (S_A, S_B, φ) , содержащих промежуточный минимум (см. Рис. 6). Докажем это, предполагая для определенности, что точка (S_A, S_B) лежит вне проекции поверхности критических точек на плоскость энтропий. При $\varphi = \pi/4$ соответствующая полуплоскость вовсе не пересекается с поверхностью критических точек. Начнем постепенно

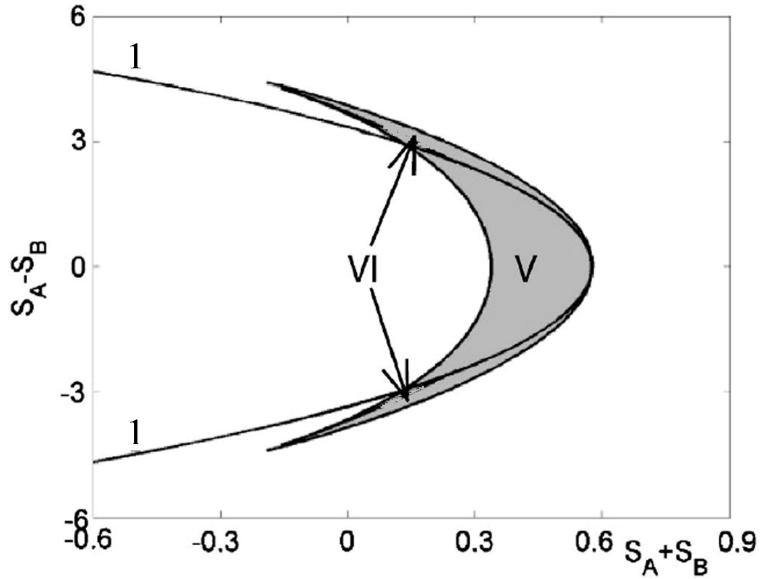


Рис. 7: Полупортрет на плоскости энтропий для случая функциональностей $m = n = 3$. Портрет построен в координатах $(S_A + S_B, S_A - S_B)$. Закрашена новая область, характерная для случая малых функциональностей. Линия 1 отвечает пересечению поверхности критических точек и плоскости $\chi = 0$.

изменять значения угла φ и попытаемся выяснить, как может возникать сечение с промежуточным минимумом. Очевидно (из соображений непрерывности), что перед появлением сечения с минимумом должны возникать промежуточные стадии сечения вида Рис. 6b или Рис. 6c. Однако, сечение типа Рис. 6b, запрещено тем фактом, что линия пересечения поверхности критических точек и плоскости энтропий - выпуклая кривая. Поэтому остается только одна возможность возникновения минимума - через промежуточное сечение, показанное на Рис. 6c: в точке перегиба (точка A на Рис. 6c) рождается новый максимум и новый минимум. Очевидно, точка A удовлетворяет условиям

$$\frac{\delta\theta}{\delta l} = 0, \quad \frac{\delta^2\theta}{\delta l^2} = 0. \quad (2.12)$$

Первое из этих уравнений означает, что линия $S_{A0}, S_{B0}, \varphi_0, \theta_A$ является касательной к критической поверхности в точке A . Смысл второго состоит в том, что поверхность имеет нулевую кривизну в направлении этой линии, а это возможно только если гауссова кривизна поверхности $K \leq 0$, т.е. если точка A является гиперболической точкой поверхности.

Процедура построения энтропийного портрета организована следующим образом. Во-первых, так же, как в случае больших функциональностей, строится

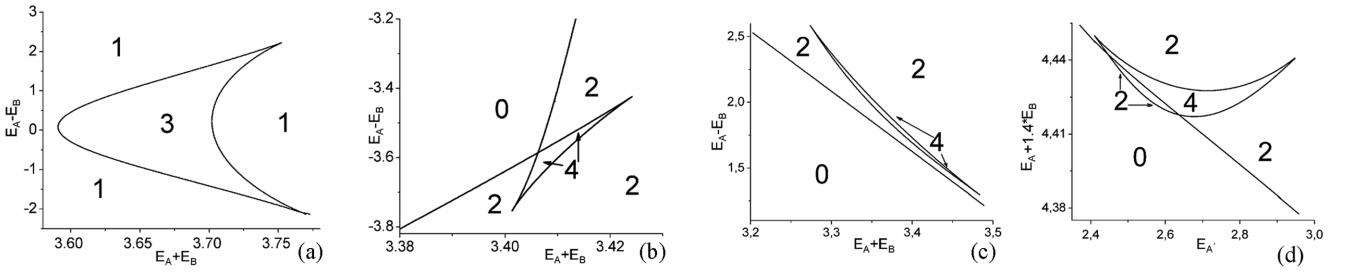


Рис. 8: Дополнительные топологии энергетических полупортретов по сравнению со случаем больших функциональностей для $m = n = 3$. (а) $S_A = 0.2676; S_B = 0.186$; (б) $S_A = -1.115; S_B = 1.415$; (в) $S_A = 1.585; S_B = -1.446$; (г) $S_A = 1.631; S_B = -1.509$.

линия пересечения поверхности критических точек с плоскостью $\chi = 0$, она разделяет области с четным и нечетным количеством критических точек. Затем для каждой гиперболической точки на критической поверхности мы находим касательные, в направлении которых кривизна поверхности равна нулю, и их пересечения с плоскостью $\chi = 0$. Эта процедура определяет двукратное отображение области гиперболических точек в плоскость $\chi = 0$. Так заданный образ области гиперболических точек задает на плоскости $\chi = 0$ область (показанную на Рис. 7 серым цветом), в которой сечения, определенные параметрами (S_A, S_B, ϕ) , могут иметь промежуточный минимум типа показанного на Рис. 6а. Результирующий энтропийный полупортрет отличается от случая больших функциональностей наличием дополнительных областей V, VI , в которых возможны фазовые диаграммы с тремя и четырьмя критическими точками. Соответствующие энергетические полупортреты приведены на Рис. 8а и Рис. 8б - Рис. 8д.

Мы заканчиваем классификацию диаграмм для случая малых функциональностей построением примеров фазовых диаграмм с различным числом критических точек, приведенных на Рис. 9. На фазовых диаграммах Рис. 9а - Рис. 9д показана эволюция поведения системы для случая, когда три параметра S_A, S_B , и E_A зафиксированы, и изменяется энергия связи $B - B E_B$. На Рис. 9а фазовая диаграмма имеет одну критическую точку, т.е. с ростом температуры система перестает расслаиваться; далее с понижением энергии E_B на фазовой диаграмме зарождается петля несмешиваемости Рис. 9б; с дальнейшим

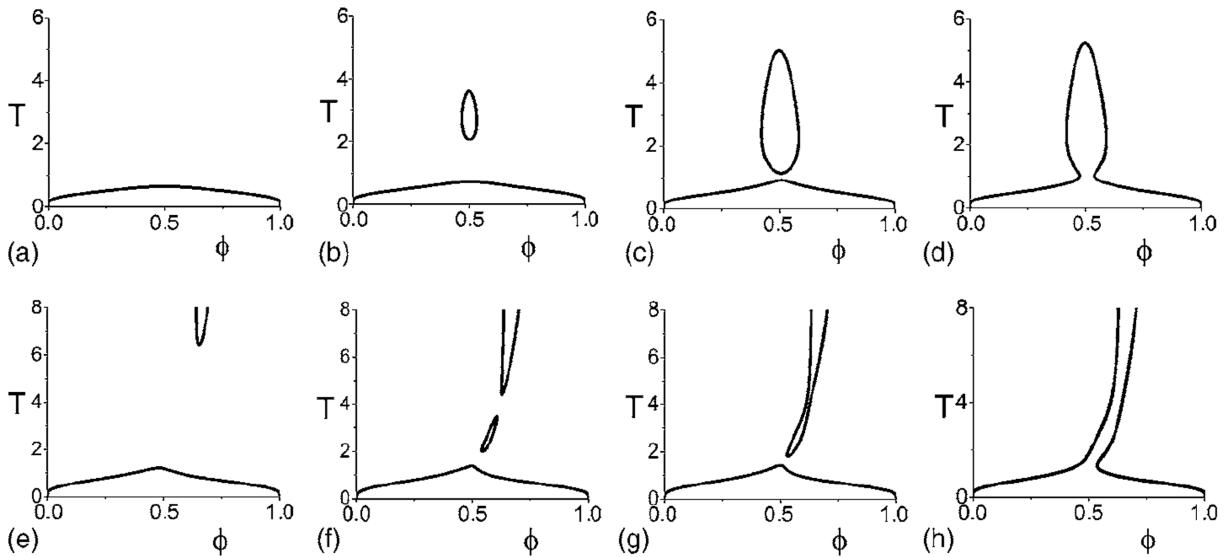


Рис. 9: Типичные фазовые диаграммы для случая $m = 3$ и $n = 3$. (а) Система с одной критической точкой. (б) Система с двумя критическими точками. (а)-(д) $S_A = 0.2676; S_B = 0.186; E_A = 1.95$; (а) $E_B = 1.811$, (б) $E_B = 1.720$, (с) $E_B = 1.6498$, (д) $E_B = 1.6357$. Фазовые диаграммы отвечают сечению "линзы". Эти фазовые диаграммы отвечают энергетическому портрету Рис. 8а (е)-(х) $S_A = -1.115; S_B = 1.415; E_A = -0.07$; (е) $E_B = 3.481$, (ф) $E_B = 3.480$, (г) $E_B = 3.479$, (х) $E_B = 3.465$. Последние фазовые диаграммы отвечают сечению "ласточкиного хвоста" Рис. 8б. Температура измерена в единицах θ .

понижением E_B петля несмешиваемости увеличивается Рис. 9с и при некотором значении сливаются с нижней частью фазовой диаграммы Рис. 9д. На диаграммах Рис. 9е. - Рис. 9х изображена эволюция фазовых диаграмм, если S_A и S_B принадлежат области VI, при фиксированных трех параметрах S_A , S_B и E_A и увеличивающейся энергии E_B .

С третьей главы начинается вторая часть диссертационной работы, посвященная изучению нецентросимметричных ламеллярных структур, экспериментально обнаруженных Р. Штадлером с сотрудниками в смесях дублок- и триблок-сополимеров. В этой главе содержится обзор литературных данных, используемых во второй части диссертационной работы. Изложены имеющиеся в литературе экспериментальные данные и теоретические подходы к описанию полимерных смесей, способных к образованию нецентросимметричных структур. Также представлены современные направления теоретических исследований фазового равновесия блок-сополимеров. В частности, рассмотрены приближение слабой сегрегации; приближение сильной сегрегации, основанное на концепции привитого слоя; теория самосогласованного поля (SCFT – self-

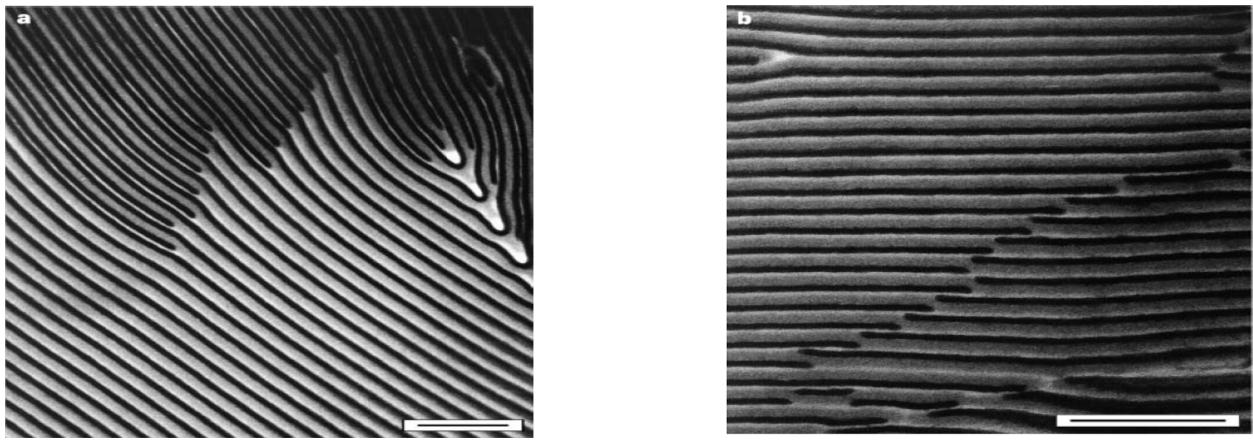


Рис. 10: НЦСЛ фазы в смесях диблок- и триблок-сополимеров. а) Фазовое расслоение на область богатую чистым триблок-сополимером (вверху рисунка) и нецентросимметричную фазу. б) граница двух зёрен нецентросимметричной фазы с противоположным направлением слоёв. Электронная фотография взята из работы Р. Штадлера и др. (Nature, 1999, **398**, 137).

consistent field theory) и модель Александера – де Жена для диблок- и триблок-сополимеров.

Четвертая и пятая главы представляют оригинальные результаты исследования условий образования и стабильности нецентросимметричных ламеллярных структур в смесях диблок- и триблок-сополимеров при наличии термообратимых донорно-акцепторных связей между мономерами концевых блоков.

В **четвертой главе** содержится описание модели и получено выражение для свободной энергии нецентросимметричной ламеллярной структуры.

Рассмотрим возможные ламеллярные морфологии в смеси диблок-сополимера ac и триблок-сополимера ABC . В такой смеси могут быть найдены следующие морфологии (см. Рис. 11): расслоение на фазы чистого диблока и чистого триблока (а), центросимметричная (б) и нецентросимметричная (с) последовательность ламеллей. Легко видеть, что устойчивость той или иной морфологии зависит от значений энергий замещения $f_{A,C}$ (по определению, энергия $f_A = f(AA) + f(aa) - 2f(Aa)$, где $f(AA), f(aa), f(Aa)$ - поверхностные энергии соответствующих контактов). Действительно, в зависимости от знаков этих энергий получаем 1) расслоенную систему диблоков и триблоков при $f_A, f_C > 0$; 2) центросимметричную фазу при $f_A < 0, f_C > 0$ или $f_A > 0, f_C < 0$; 3) нецентросимметричную ламеллярную структуру при $f_A, f_C < 0$. Таким образом, для

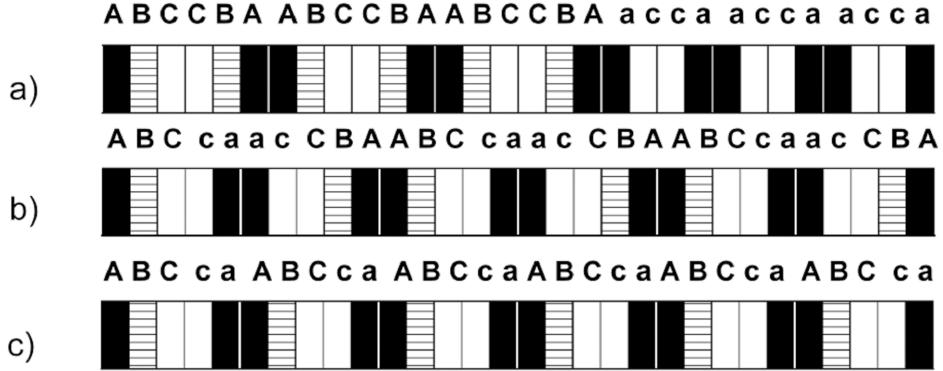


Рис. 11: Возможные типы ламеллярных морфологий в смеси дублоксополимера *ac* и триблоксополимера *ABC*: а) макрофазовое расслоение, б) центросимметричная последовательность $(ABCcaacCBA)_n$, в) Нецентросимметричная последовательность (НЦСЛ) $(ABCca)_n$.

повышения устойчивости НЦСЛ структуры необходимо найти способы понижения энергий f_A и f_C . Для этого мы предлагаем функционализировать блоки *a* и *c* дублоксополимера *ac* и блоки *A* и *C* триблоксополимера *ABC* донорными (соответственно, акцепторными) группами a_+ , c_+ (A_- , C_-), способными к термообратимой ассоциации:

$$a_+ + A_- \leftrightarrow_{k_A} aA, \quad c_+ + C_- \leftrightarrow_{k_C} cC, \quad (2.13)$$

где $k_{A,C}$ - константы равновесия соответствующих реакций. Рассмотрим более подробно структуру ассоциирующего слоя (для определенности, *Cc*). Для образования термообратимых связей необходимо, очевидно, перекрывание цепей. Поэтому слой состоит, вообще говоря, из трех субслоев: **c**, где представлены только дубличные цепи, **C**, где представлены только триблочные цепи, общий слой χ , где оба вида блоков смешаны друг с другом и где происходит ассоциация.

Такое взаимное проникновение слоев приведет к дополнительному удлинению цепей, что является невыгодным с точки зрения их конформационной энтропии. Однако можно ожидать, что этот энтропийный проигрыш будет скомпенсирован уменьшением свободной энергии благодаря формированию ассоциирующих связей.

Свободная энергия может быть записана в следующем виде:

$$F = MT \min[f_{surf} + f_{el} + f_{spec}], \quad (2.14)$$

где f_{surf} – приведенная (на одну цепь) поверхностная свободная энергия, f_{el} – свободная энергия, связанная с вытяжением макромолекул, f_{spec} – свободная энергия специфических взаимодействий, связанная с образованием термообратимых донорно-акцепторных связей, M – общее число полимерных цепей в системе.

Поверхностная свободная энергия f_{surf} может быть записана в виде (считаем, что на границах $\mathbf{c}\chi$ и $\mathbf{C}\chi$ поверхностное натяжение отсутствует):

$$f_{surf} = \frac{1}{M} (\gamma_{ac} M_2 \Sigma_2 + (\gamma_{ab} + \gamma_{bc}) M_3 \Sigma_3) = (\gamma_{ac}(1-r)\Sigma_2 + (\gamma_{ab} + \gamma_{bc})r\Sigma_3) = \bar{\gamma}\Sigma, \quad (2.15)$$

где $M_2, M_3 = M - M_2$ – число цепей диблока и триблока, соответственно; $r = M_3/M$ – доля триблока в смеси; площади поверхности в расчете на цепь триблока Σ_3 и диблока Σ_2 связаны соотношением $(1-r)\Sigma_2 = r\Sigma_3 = \Sigma$, γ_{ij} – приведенный коэффициент поверхностного натяжения, $\bar{\gamma} = \sum \gamma_{ij}$.

Свободная энергия растяжения цепей может быть записана в виде суммы по всем слоям ($\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \mathbf{a}, \mathbf{c}, \chi$):

$$f_{el} = \sum_i \frac{H_i^2}{n_i} = \frac{3}{2} \left(\frac{z_A^2}{n_A} + \frac{z_C^2}{n_C - m_C^{di}} + \frac{d_C^2}{m_C^{di}} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{Z_A^2}{N_A} + \frac{Z_C^2}{N_C - m_C^{tri}} + \frac{d_C^2}{m_C^{tri}} \right) = \frac{3N_{di}}{2\Sigma_2^2} + \Delta f_{di}^{el} + \frac{3N_{tri}}{2\Sigma_3^2} + \Delta f_{tri}^{el}, \quad (2.16)$$

где дополнительные вклады $\Delta f_{di}^{el}, \Delta f_{tri}^{el}$ могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} \Delta f_{di}^{el} &= \frac{3m_C^{di}}{2\Sigma_2^2} \left(\frac{1}{(\phi_C^{di})^2} - 1 \right) = \frac{3d_C}{2\Sigma_2} \left(\frac{1}{\phi_C^{di}} - \phi_C^{di} \right), \\ f_{tri}^{el} &= \frac{3m_C^{tri}}{2\Sigma_3^2} \left(\frac{1}{(\phi_C^{tri})^2} - 1 \right) = \frac{3d_C}{2\Sigma_3} \left(\frac{1}{\phi_C^{tri}} - \phi_C^{tri} \right). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Здесь Z_i и z_j – приведенные толщины соответствующих слоев триблока (диблока), N_i и n_j – количество звеньев в соответствующих блоках триблока (диблока, соответственно), $N_{tri} = N_A + N_B + N_C$, $N_{di} = n_a + n_c$ – полное число звеньев в триблоке и диблоке, $\phi_C^{di}, \phi_C^{tri} = 1 - \phi_C^{di}$ – объемные доли c и C блоков внутри χ слоя, d_C – приведенная толщина χ слоя, наконец m_C^{di}, m_C^{tri} – число звеньев диблок- и триблок-сополимера, соответственно, находящихся в слое χ .

Удельная (в расчете на единицу объема) свободная энергия образования донорно-акцепторных связей, рассчитанная в рамках приближения Флори, имеет вид:

$$\frac{F_{spec}}{V_{spec}T} = \varphi(\phi_+, \phi_-, k) = \nu_{bond} + (\phi_+ \ln(1 - \Gamma_+) + \phi_- \ln(1 - \Gamma_-)), \quad (2.18)$$

где ϕ_+, ϕ_- – концентрации ассоциирующих групп двух различных сортов, Γ_+, Γ_- – соответствующие конверсии, т.е. доли прореагировавших групп, и $\nu_{bond} = \phi_+ \Gamma_+ = \phi_- \Gamma_-$ – концентрация связей. Конверсии связаны с константой равновесия k_C через закон действующих масс:

$$k\nu_{bond} = k\phi_+ \Gamma_+ = k\phi_- \Gamma_- = \frac{\Gamma_+ \Gamma_-}{(1 - \Gamma_+)(1 - \Gamma_-)}. \quad (2.19)$$

В рассматриваемом случае полный объем, в котором имеет место образование связей, равен $V_{spec} = M\Sigma d_C v_0$, а концентрации ассоциирующих групп равны $\phi_+ = \alpha \phi_C^{di}/v_0$, $\phi_- = \alpha \phi_C^{tri}/v_0$, где v_0 – исключенный объем одного звена, который для простоты принимается равным у обеих компонент, α – степень функционализации ассоциирующими группами.

Суммируя, можно переписать свободную энергию (2.14) в виде

$$F_{penta}^C = MT \min_{\Sigma, d_C, \phi_C^{di}} \left[\bar{\gamma}\Sigma + \frac{3\bar{N}}{2\Sigma^2} + d_C \Psi(\phi_C^{di}, \Sigma) \right],$$

$$\Psi(\phi_2^\chi, \Sigma) = v_0 \Sigma f_{spec}(\phi_+, \phi_-, k) + \Sigma^{-1} f_{el}^{extra}(r, 1 - \phi_C^{tri}, \phi_C^{tri}), \quad (2.20)$$

где

$$f_{el}^{extra}(r, 1 - \phi_C^{tri}, \phi_C^{tri}) = \frac{\Sigma}{Td_C} (\Delta f_{di}^{el} + \Delta f_{tri}^{el}), \quad (2.21)$$

$$\bar{N} = N_{di}(1 - r)^3 + N_{tri}r^3. \quad (2.22)$$

Свободная энергия (2.20) является линейной функцией d_C , следовательно, при минимизации существуют только две возможности: если минимальное значение функции $\Psi(\phi_C^{di}, \Sigma)$ является положительным, общий слой χ не возникает, наличие же отрицательного минимума функции $\Psi(\phi_C^{di}, \Sigma)$ означает, что образуется общий слой χ максимально возможной толщины, т.е. до полного использования либо блоков c , либо блоков C . Другими словами, если ассоциация слаба, перекрывание c и C блоков термодинамически невыгодно и образования связей вообще не происходит; при повышении константы ассоциации в какой-то момент скачком происходит образование общего ассоциирующего слоя.

Легко проверить, что для любого набора параметров (r, k) $\Psi_{min}(r, \Sigma, \phi_C^{di}) > 0$ для Σ меньшей, чем некоторое $\Sigma_0(r, k, \alpha)$ и $\Psi_{min}(r, \Sigma, \phi_C^{di}) < 0$ для Σ большее, чем $\Sigma_0(r, k, \alpha)$. Таким образом, свободная энергия пятислойной структуры может быть записана в виде функций Σ и r :

$$\frac{F_{penta}^C}{MT} = \min_{\Sigma} f_{penta}^C = \min_{\Sigma} \left(\bar{\gamma}\Sigma + \frac{3\bar{N}}{2\Sigma^2} + \Theta(\Sigma - \Sigma_0)(r, k, \alpha) d_C^{max} \Psi_{min}(\Sigma) \right), \quad (2.23)$$

где $\Theta(x)$ – функция Хевисайда ($\Theta(x) = 0$ для $x < 0$, $\Theta(x) = 1$ для $x = 0$). Аналогично, в случае наличия двух ассоциирующих слоев (напомним, что для образования НЦСЛ структуры необходимо формирование как раз двух слоев!) свободная энергия имеет вид:

$$\frac{F_{penta}^C}{MT} = \min_{\Sigma} f_{penta}^C = \min_{\Sigma} \left[\bar{\gamma}\Sigma + \frac{3\bar{N}}{2\Sigma^2} + \Theta(\Sigma - \Sigma_0^A(r, k, \alpha)) d_A^{max} \Psi_{min}^A(\Sigma) + \Theta(\Sigma - \Sigma_0^C(r, k, \alpha)) d_C^{max} \Psi_{min}^C(\Sigma) \right]. \quad (2.24)$$

Пятая глава диссертации посвящена исследованию фазового равновесия систем, способных к образованию нецентросимметричных ламелей.

Заметим, что свободная энергия (2.24) неявно зависит от очень большого числа внешних параметров: констант равновесия $k_{A,C}$, степеней функционализации звеньев α_i $i = a, c, A, C$, длин блоков N_A, N_B, N_C, n_a, n_c , параметров Флори-Хаггинса $\chi_{ab}, \chi_{bc}, \chi_{ac}$. Поэтому для численного анализа фазового поведения рассматриваемой системы представляется целесообразным сократить число независимых параметров и положить:

- 1) $k_A = k_C \equiv k$;
- 2) $\alpha_a = \alpha = \alpha_A = \alpha_C \equiv \alpha$;
- 3) $N_A = N_C = n_a = n_c \equiv N/2$; $N_B = \kappa N_{tri} = N\kappa/(1 - \kappa)$;
- 4) $\chi_{ac} = 4\chi_{ab} = 4\chi_{bc}$;
- 5) $\gamma_{ij} = \sqrt{\chi_{ij}/6}$ – приближение Гельфанда.

На рисунке 12 приведены зависимости свободной энергии нецентросимметричной ламеллярной структуры от состава системы r . За ноль шкалы принята свободная энергия смеси невзаимодействующих двойных и тройных ламелей

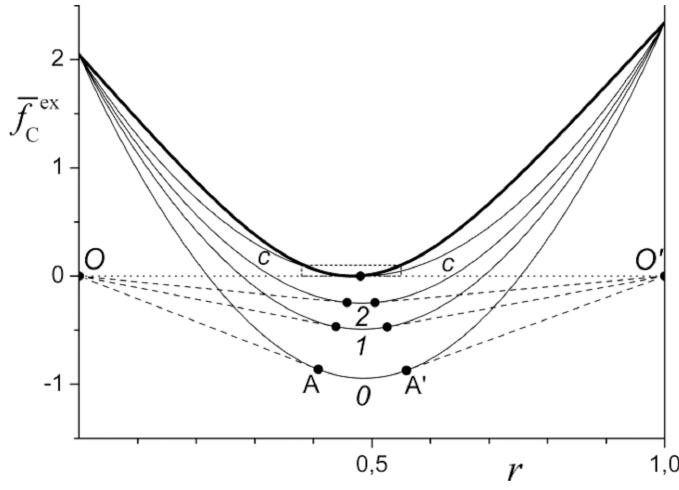


Рис. 12: График приведенной свободной энергии $f_C^{ex} = f_{penta}^C - f_{23}$. Жирная линия соответствует приведенной свободной энергии в случае отсутствия ассоциации $k = 0$. Линии под номером n отвечают следующие параметры $k = k_0(1 + 2^{-n})$, $k_0 = 1.2756$; $N_B = 100$; $\alpha = 0.2$; $\chi N_{di} = 25$; $N_{di} = 200$.

(см. Рис. 11а):

$$f_{23}(r) = (3/2) \left(r(3\gamma_{AC}^2 N_{di})^{1/3} + (1-r)(3(\gamma_{AB} + \gamma_{BC})^2 N_{tri})^{1/3} \right). \quad (2.25)$$

Видно, что свободная энергия 5-слойной структуры в отсутствие ассоциации (жирная линия на рисунке) всегда положительна, и, следовательно, ее образование невыгодно. Однако по мере роста константы равновесия k от этой свободной энергии отщепляется свободная энергия системы с общими слоями (серия тонких линий для различных значений k на рисунке). При некотором критическом значении k свободная энергия НЦСЛ морфологии впервые становится отрицательной. Это значение, которое в дальнейшем мы будем обозначать k^* , является тройной точкой системы. Действительно, при $k < k^*$ в системе наблюдается только неупорядоченное состояние, описываемое энергией (2.25), в то время как при $k > k^*$ появляется область стабильности НЦСЛ морфологии, а вне ее границ система расслаивается на фазу чистых дублоков (или трибло-ков) и НЦСЛ фазу. Границы стабильности НЦСЛ фазы могут быть рассчитаны с помощью стандартной процедуры построения касательной линии, как показано на Рис. 12: проведем касательные линии к свободной энергии пентаслоя от точек O и O' ; область между точками касания соответствует стабильности НЦСЛ фазы, область правее правой точки касания - расслоению на НЦСЛ фазу и фазу чистого трибло-сополимера, а область левее левой точки касания -

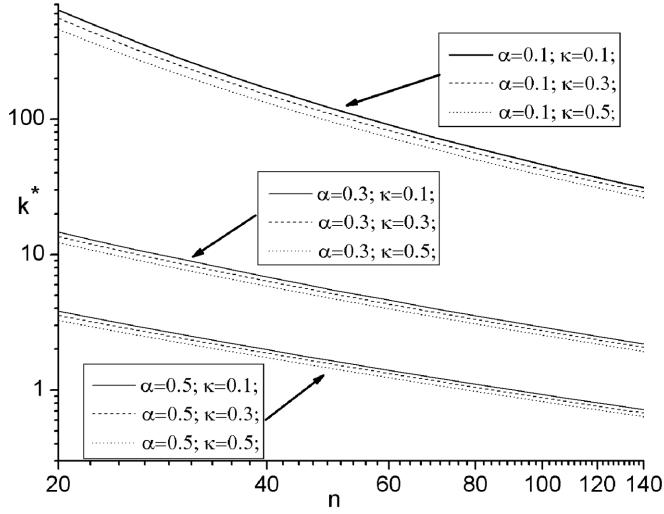


Рис. 13: Зависимости критического значения k^* как функции параметров N, κ, α . Параметры $\chi_{AC} = 100$, $\chi_{BC} = 25$, $\alpha = 0.2$, $\kappa = 0.5$, $N = 30$.

расслоению на НЦСЛ фазу и фазу чистого диблок-сополимера.

Зависимость тройной точки k^* от параметров N, κ, α , описывающих строение системы, приведена на Рис. 13. Видно, что при увеличении доли ассоциирующих групп α , НЦСЛ структура стабилизируется при более низких значениях k^* . С другой стороны, снизить k^* можно и посредством увеличения длины цепи N . Действительно, относительная выгодность образования ассоциирующего слоя определяется балансом эластического и ассоциативного вкладов в свободную энергию. В то же время длинные полимерные цепи легче растянуть, чем короткие (модуль Юнга цепи обратно пропорционален длине). Наконец, влияние параметра κ на положение тройной точки k^* мало.

Для классификации фазовых диаграмм ассоциирующих смесей диблок- и триблок-сополимеров используем метод, аналогичный рассматриваемому во второй главе настоящей работы. Поскольку мы положили $k = k_A = k_C$, роль поверхности критических точек в 3-мерном пространстве будет играть линия тройных точек в 2-мерном пространстве $(\chi, \ln k)$, что существенно упрощает рассмотрение. Аррениусовская зависимость приобретает вид: $\ln k = S - E\chi$, где S, E - как и прежде, энтропия и приведенная энергия связи. Линия тройных точек и соответствующий фазовый портрет системы на плоскости энтропий и энергии приведены на Рис. 14. На фазовом портрете присутствует пять

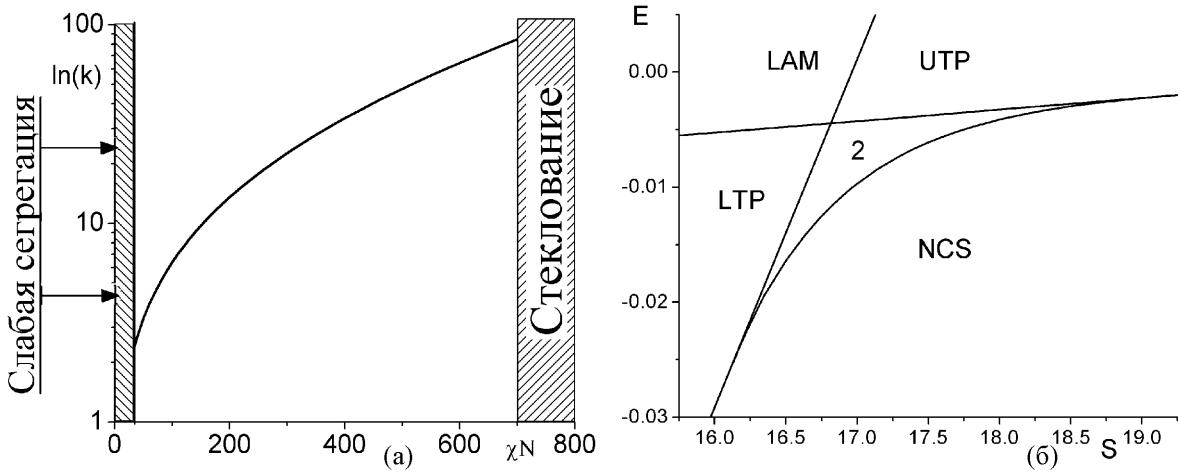


Рис. 14: (а) Критическая линия и (б) фазовый портрет системы для $\alpha = 0.3$, $\kappa = 0.3$, $N = 40$. Цифрами обозначено число критических точек.

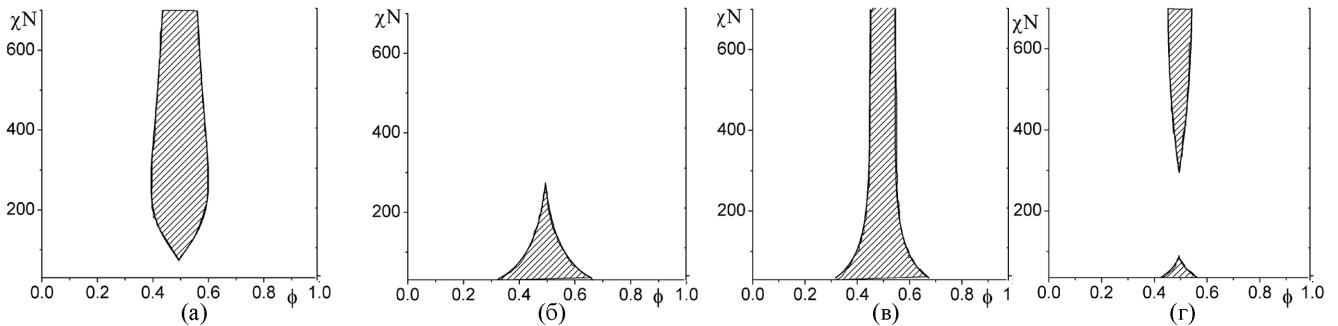


Рис. 15: Фазовые диаграммы для системы $\alpha = 0.3$, $\kappa = 0.3$, $N = 40$. а) $S = 17.25$, $E = -0.00566$; б) $S = 17.25$, $E = -0.00866$; в) $S = 17.10$, $E = -0.00766$; г) $S = 17.40$, $E = -0.00766$. Заштрихованные области отвечают НЦСЛ фазе.

областей:

1. LAM - область параметров, при которых термодинамически выгодна простая смесь ламеллей;
2. LTP - область параметров, при которых фазовые диаграммы имеют нижнюю тройную точку (см. Рис. 15a);
3. UTP - область параметров, при которых фазовые диаграммы имеют верхнюю тройную точку (см. Рис. 15b);
4. NCS - область параметров, при которых нецентросимметричная ламеллярная фаза существует при всех температурах (см. Рис. 15c);
5. 2 - область параметров, при которых фазовые диаграммы имеют две тройные точки (см. Рис. 15d).

3 Основные результаты и выводы диссертации

1. Впервые проведен полный анализ зависимости глобального фазового поведения низкомолекулярной ассоциирующей смеси частиц типа A и B , способных к образованию связей типа $A - A$ и $B - B$ от значений энтропий S_A, S_B и энергий E_A, E_B и получена полная классификация возможных типов фазовых диаграмм в рамках приближения Флори и метода Лифшица.
2. Впервые предложен механизм анализа фазового поведения ассоциирующей системы с двумя константами связи.
3. Показана возможность существования синергетического поведения в ассоциативных смесях в широких пределах изменения основных параметров системы.
4. Впервые предсказана и исследована возможность образования НЦСЛ в ассоциирующих смесях диблок-сополимера ac и триблок-сополимера ABC .
5. В рамках модели Александера – де Жена найдены условия стабильности НЦСЛ в ассоциирующих смесях блок-сополимеров.
6. Для симметричной системы исследована зависимость положения критической точки, соответствующей образованию НЦСЛ от параметров архитектуры системы.
7. Главным количественным результатом является нахождение ограничений на энтропию и энергию образования термообратимой донорно-акцепторной связи, при которых возможно образование НЦСЛ, которые представлены в виде фазового портрета ассоциирующей смеси блок-сополимеров в координатах энтропии и энергии связи (S, E). Проведена полная топологическая классификация фазовых диаграмм.

4 Список публикаций по теме диссертации

1. M. V. Belousov, M. V. Tamm, and I. Ya. Erukhimovich. The global phase behavior of the two-component systems with intracomponent association: Flory approach. THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 2008, 128, 114510.
2. Белоусов М.В. Классификация фазовых диаграмм ассоциирующих систем с несколькими типами термообратимых химических связей. Малый полимерный конгресс. Москва. 2005.
3. Белоусов М.В. К классификации фазовых диаграмм ассоциирующих систем с несколькими типами термообратимых химических связей. Конференция "Ломоносов - 2007". Москва. 2007.
4. Tamm M.V., Belousov M.V., Erukhimovich I.Ya., "The global phase behavior of the two-component systems with intra-component association", International summer school "Morphogenesis through the interplay of nonlinear chemical instabilities and elastic activ media". Cargese. France. 2007.
5. Белоусов М.В. Нецентросимметричные ламмелярные структуры в смесях ассоциирующих диблок- и триблоксополимеров. ВНКСФ – 15. Кемерово-Томск. 2009.
6. Белоусов М.В. Нецентросимметричные ламеллярные структуры в смесях ассоциирующих диблок- и триблок-сополимеров. Конференция "Ломоносов - 2009". Москва. 2009.