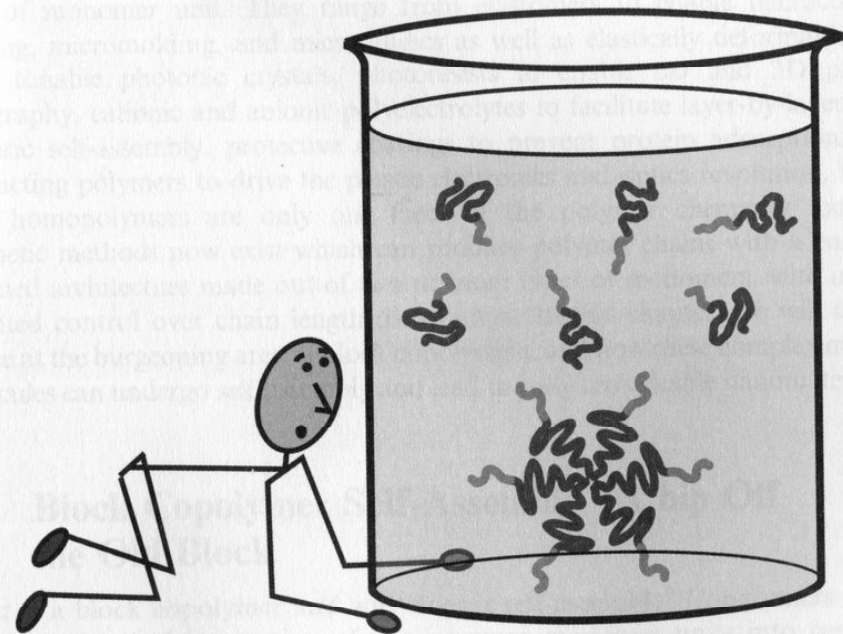


# Самосборка блоксополимеров

- блоксополимеры
- процессы расслоения
- функционализация
- упорядоченные структуры
- дендримеры
- «щетки»

## Block Copolymers



# Полимеры

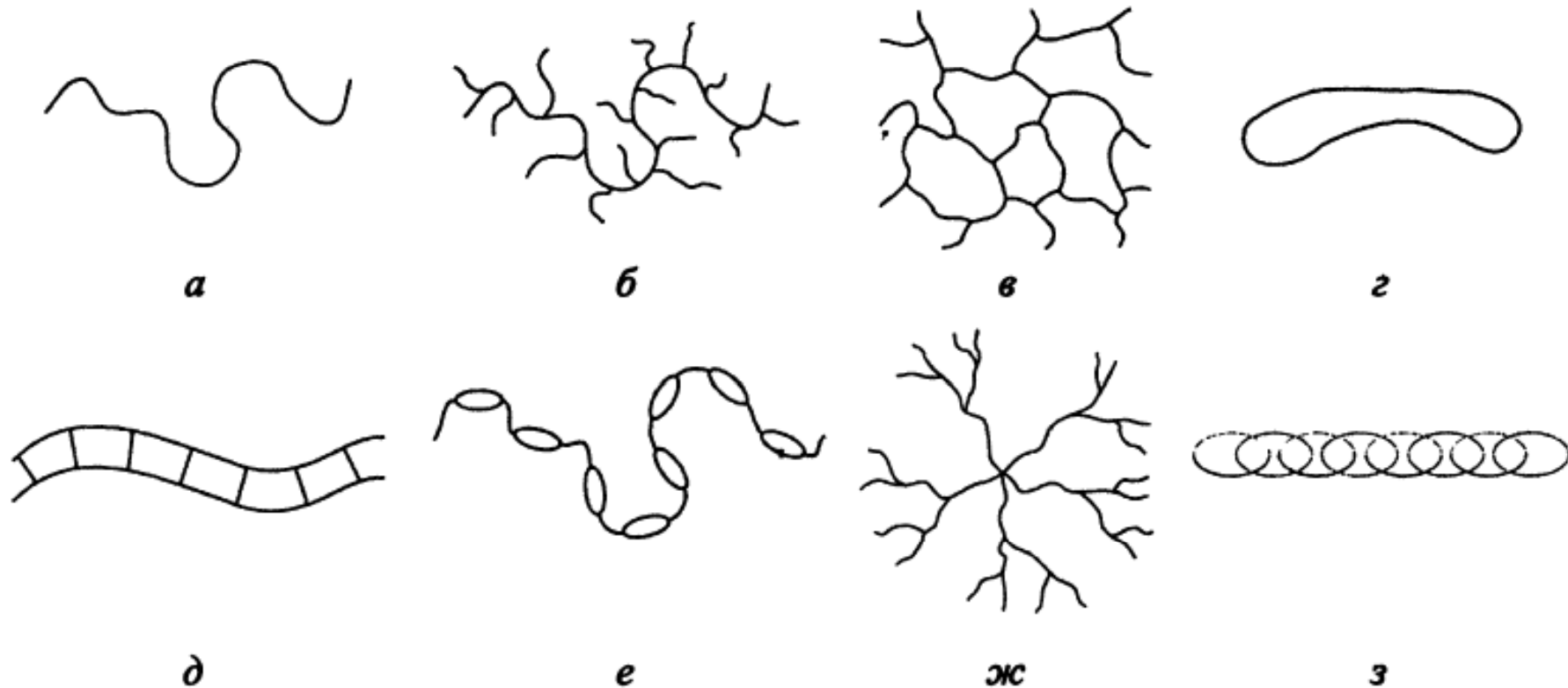


Рис. 6.1. Макромолекулы различной структуры: *а* — линейные, *б* — гребнеобразные, *в* — сетчатые, *г* — макроциклические, *д* — лестничные, *е* — циклоцепные, *ж* — дендримерные, *з* — катенановые (зацепленные циклы)

# Дендримеры

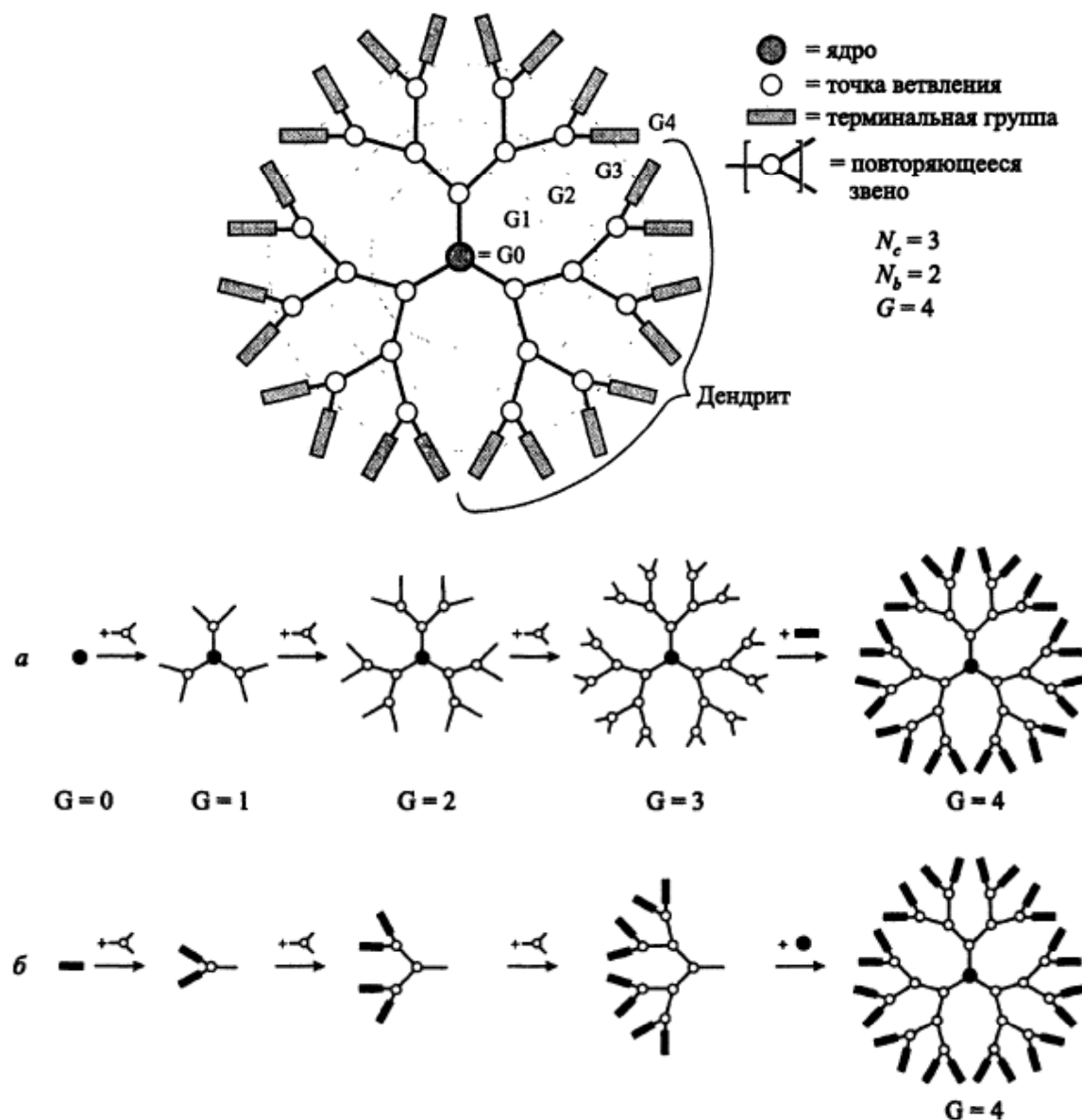
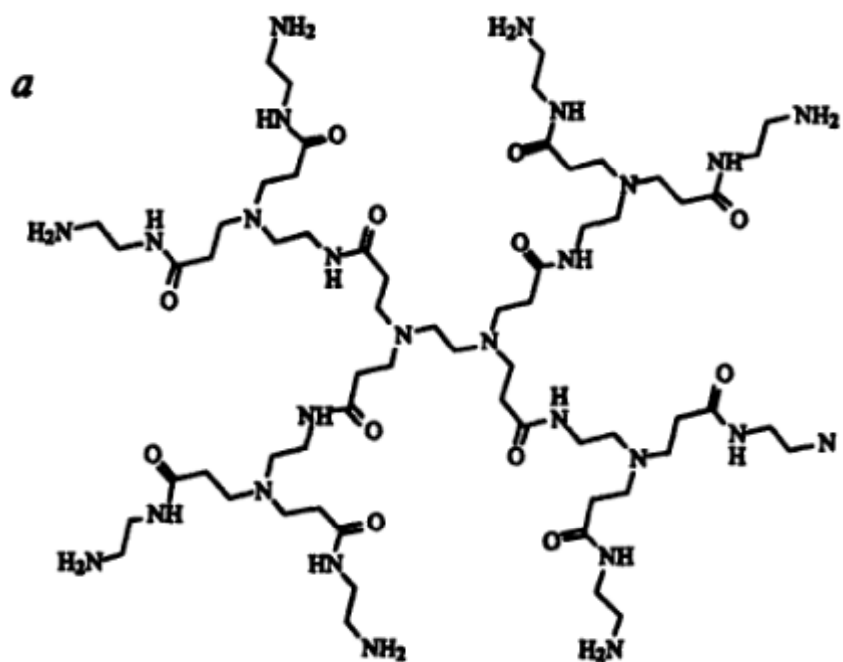
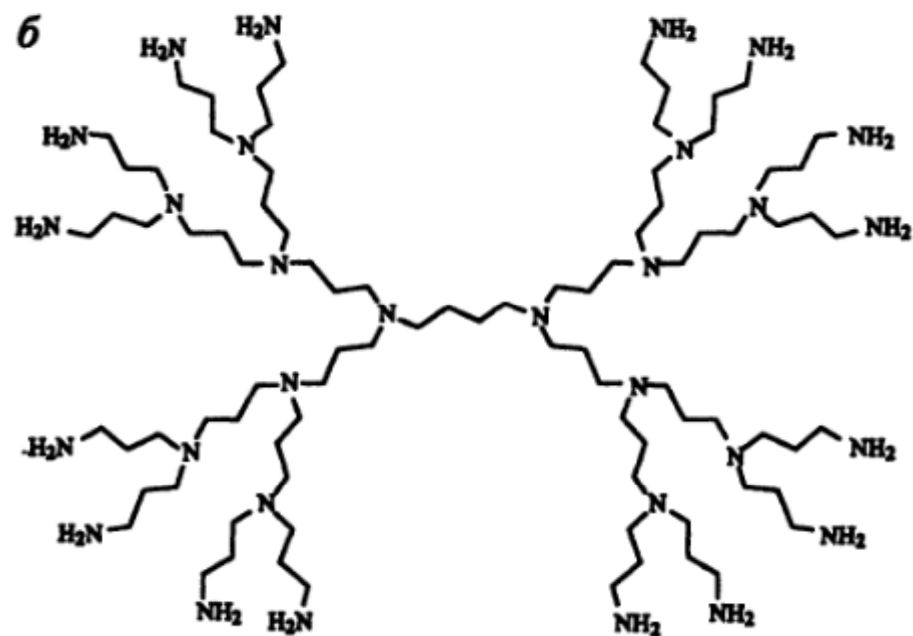


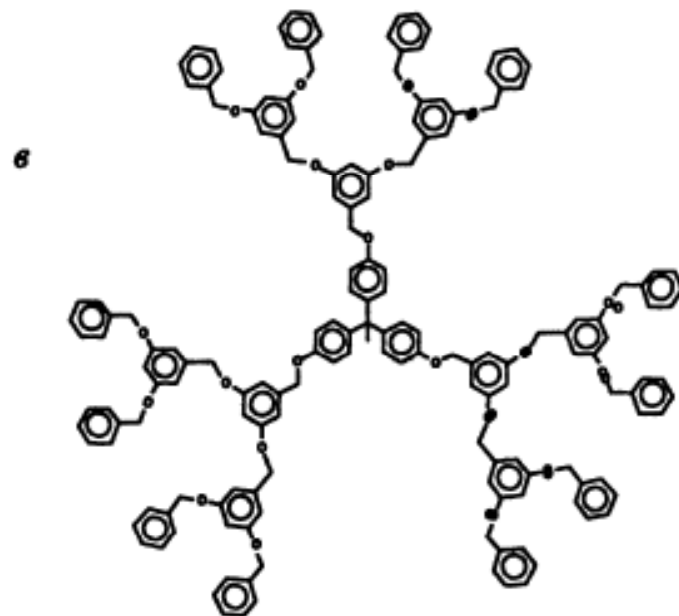
Рис. 7.2. Ступенчатый синтез дендримеров по дивергентной (а) и конвергентной (б) схемам



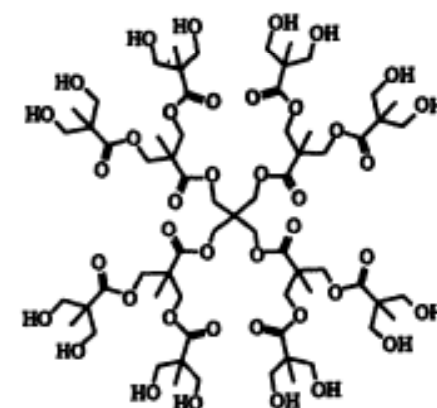
полиамидоимины



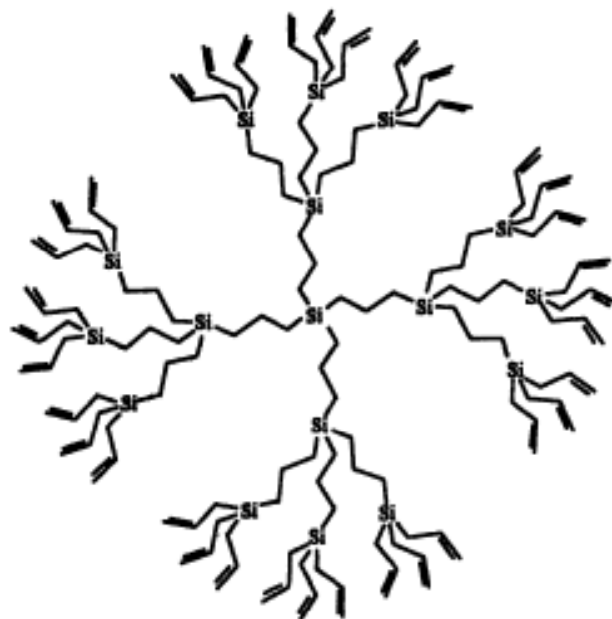
полипропиленимины



*2*



*д*



*е*

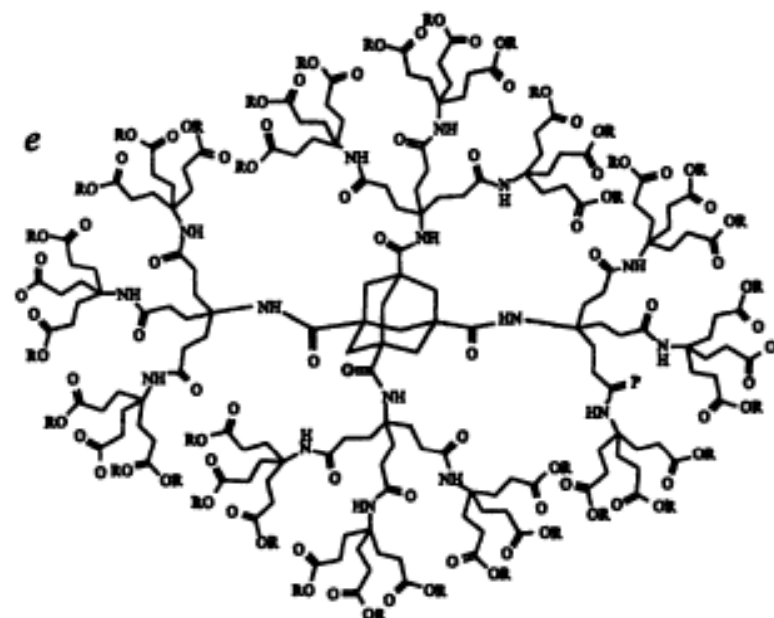


Рис. 7.3. Наиболее распространенные типы дендримеров: *а* — полиамидоимины, *б* — полипропиленимины, *в* — ароматические и *г* — алифатические полиэфиры, *д* — поликарбосиланы и *е* — полиэфирамиды

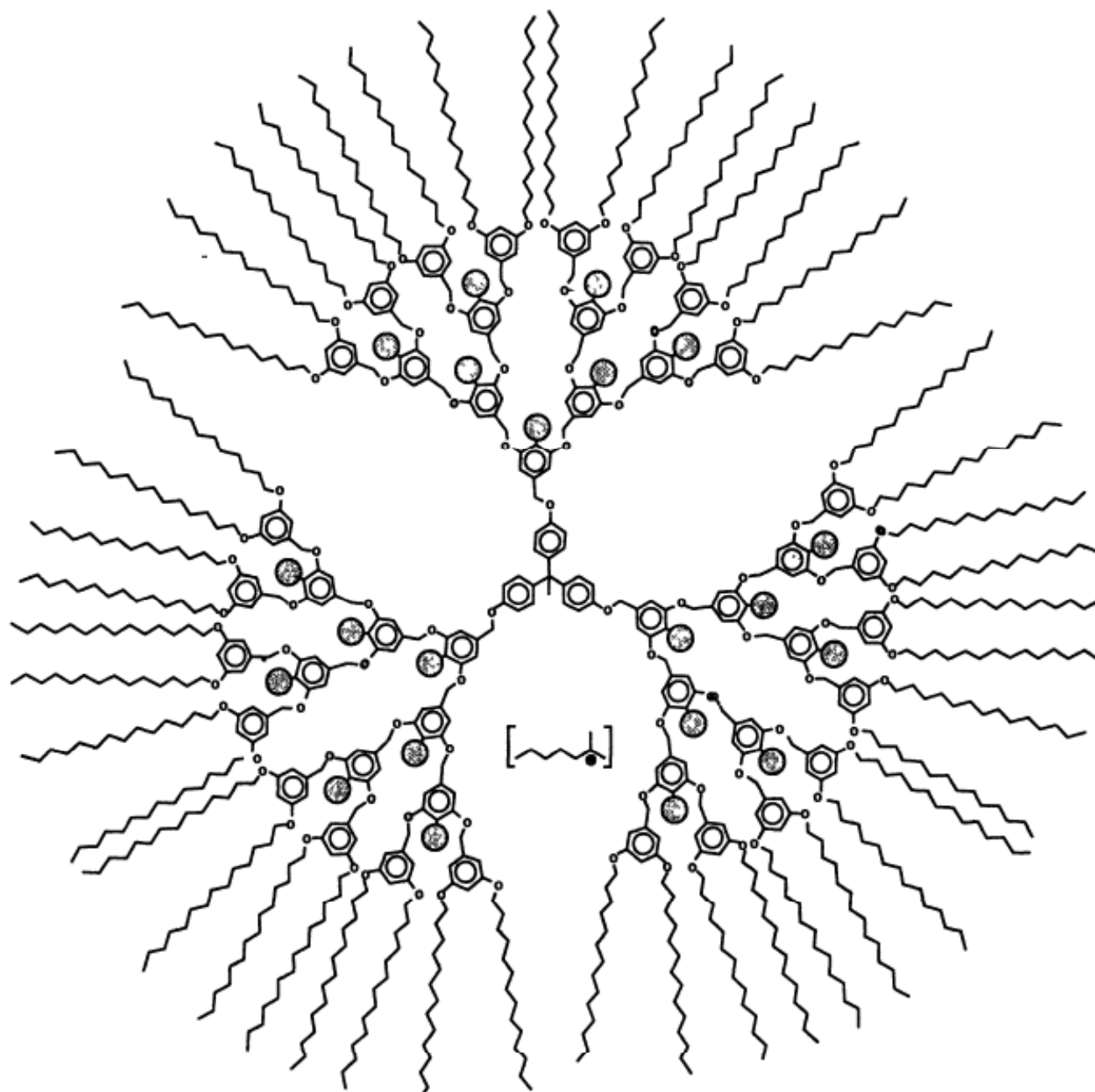


Рис. 7.5. Обратная мицелла каталитически-активного дендримера с градиентом полярности и равномерным распределением каталитических центров групп ( $R=-CO-O-CH_3$  или  $-CH_3-OH$ ) в объеме

# Структура полимеров

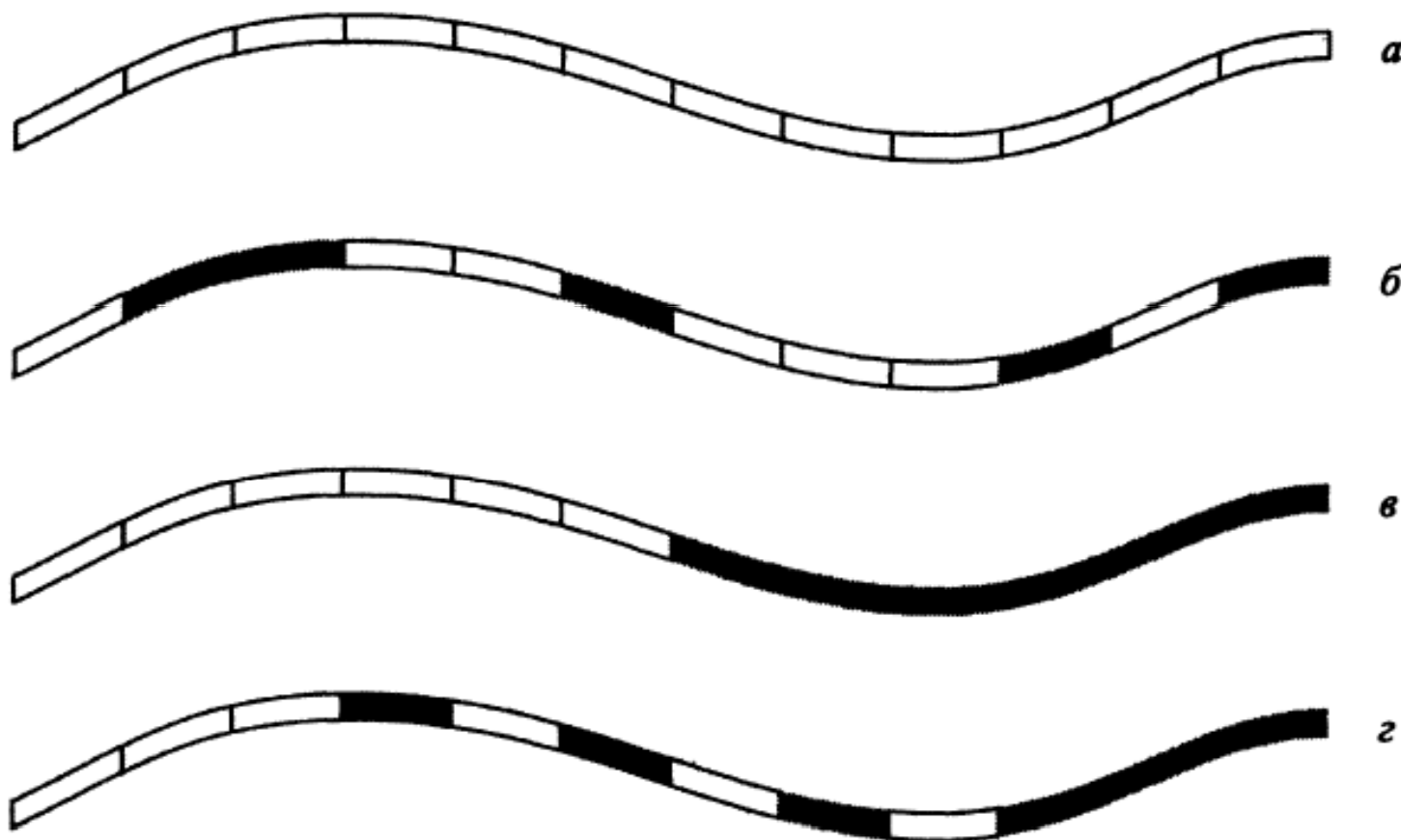
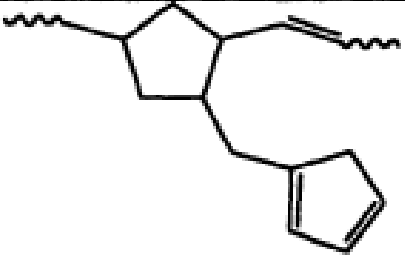


Рис. 6.2. Полимеры различной структуры: *a* — гомополимер, *б* — статистический сополимер, *в* — диблок-сополимер, *г* — градиентный сополимер

# Полимерные блоки, способные к связыванию неорганических компонентов

Полимер	Особенности поведения
$\begin{array}{c} \text{---H}_2\text{C---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}\text{---} \quad \text{---H}_2\text{C---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}\text{---} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \qquad \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \end{array}$ <p>поливинилпиридин (ПВП)</p>	Совместим с металлами
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---Si---O---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>полидиметилсилоксан (ПДМС)</p>	Биосовместим, совместим с металлами
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---C---R}}{\text{C}}\text{---} \\    \\ \text{O} \end{array}$ <p><math>\text{R} = \text{---C}_4\text{F}_9, \text{---C}_8\text{F}_{17}</math></p>	Частично фторированные блоки
$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ <p>полиэтиленоксид (ПЭО)</p>	Биосовместим, связывает катионы



Полимер	Особенности поведения
$\begin{array}{c} \text{---H}_2\text{C---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{SO}_2\text{H}}{\text{C}}}\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ <p>полистиролсульфокислота</p>	<p>Связывание и обмен ионов</p>
 <p>полицикопентадиенилметилнорборнен</p>	<p>Связывание переходных металлов с образованием металлоценовых комплексов</p>
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---C---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\text{---NH---} \end{array}$ <p>полиаминокислоты (олигопептиды)</p>	<p>Специфическая доставка лекарственных препаратов, биоминерализация</p>

$  \begin{array}{c}  \text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{---R}}{\text{C}}\text{---}}  \end{array}  $ <p>полимерные лигандсодержащие блоки</p>	<p>R = 2-меркаптопиридин, 2-меркаптобензотриазол: селективное связывание переходных металлов, стабилизация металлических поверхностей;</p> <p>R = бензойная кислота: связывание с керамическими поверхностями и солями щелочно-земельных металлов (биоминерализация);</p> <p>R = холестерол: связывание с липидными мембранами</p>
$  \begin{array}{c}  \text{R} \\    \\  \text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}\text{---}  \end{array}  $ <p>поли(мет)акриловая кислота, R = H (CH<sub>3</sub>)</p>	<p>Связывание ионов, биоминерализация</p>

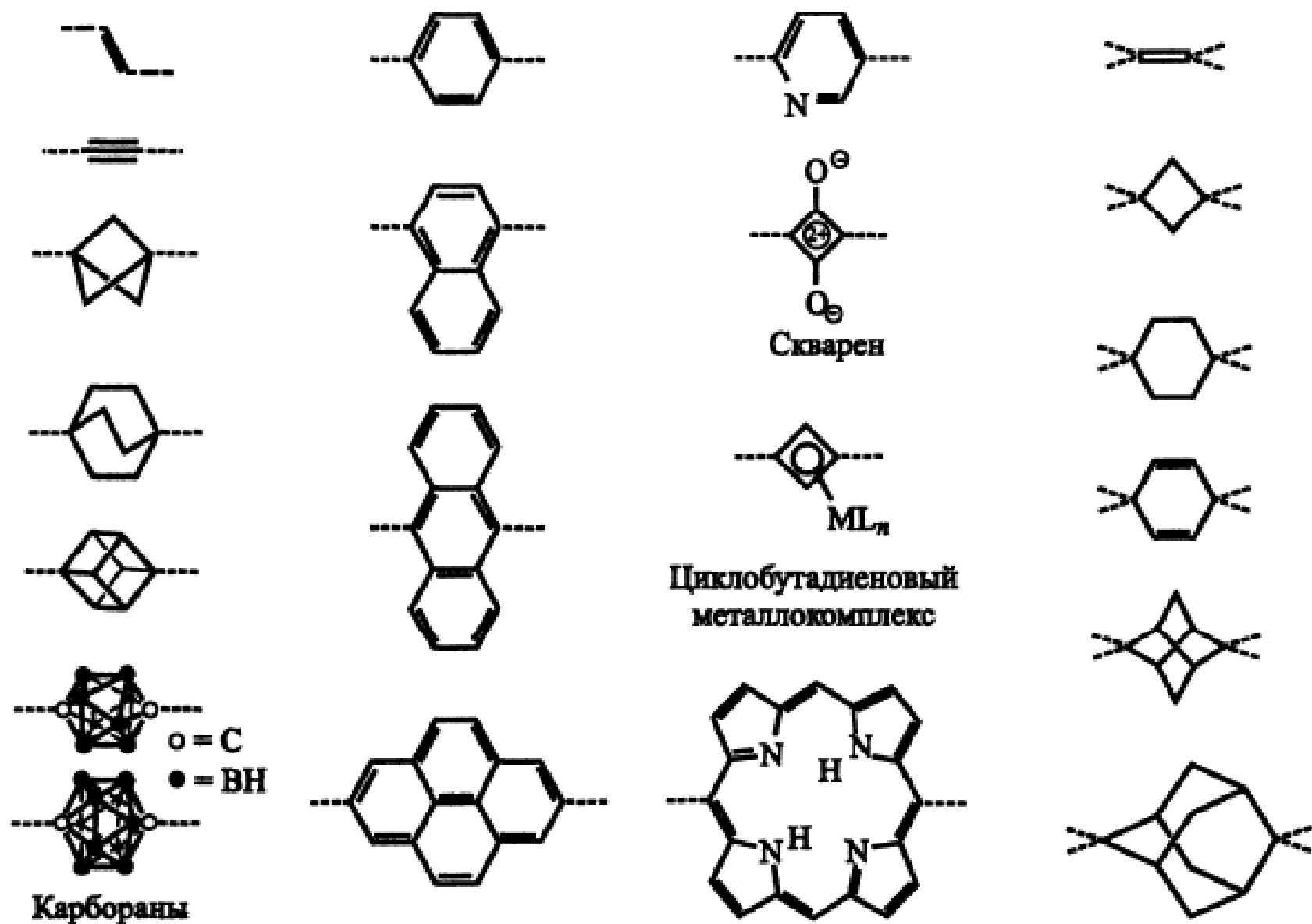
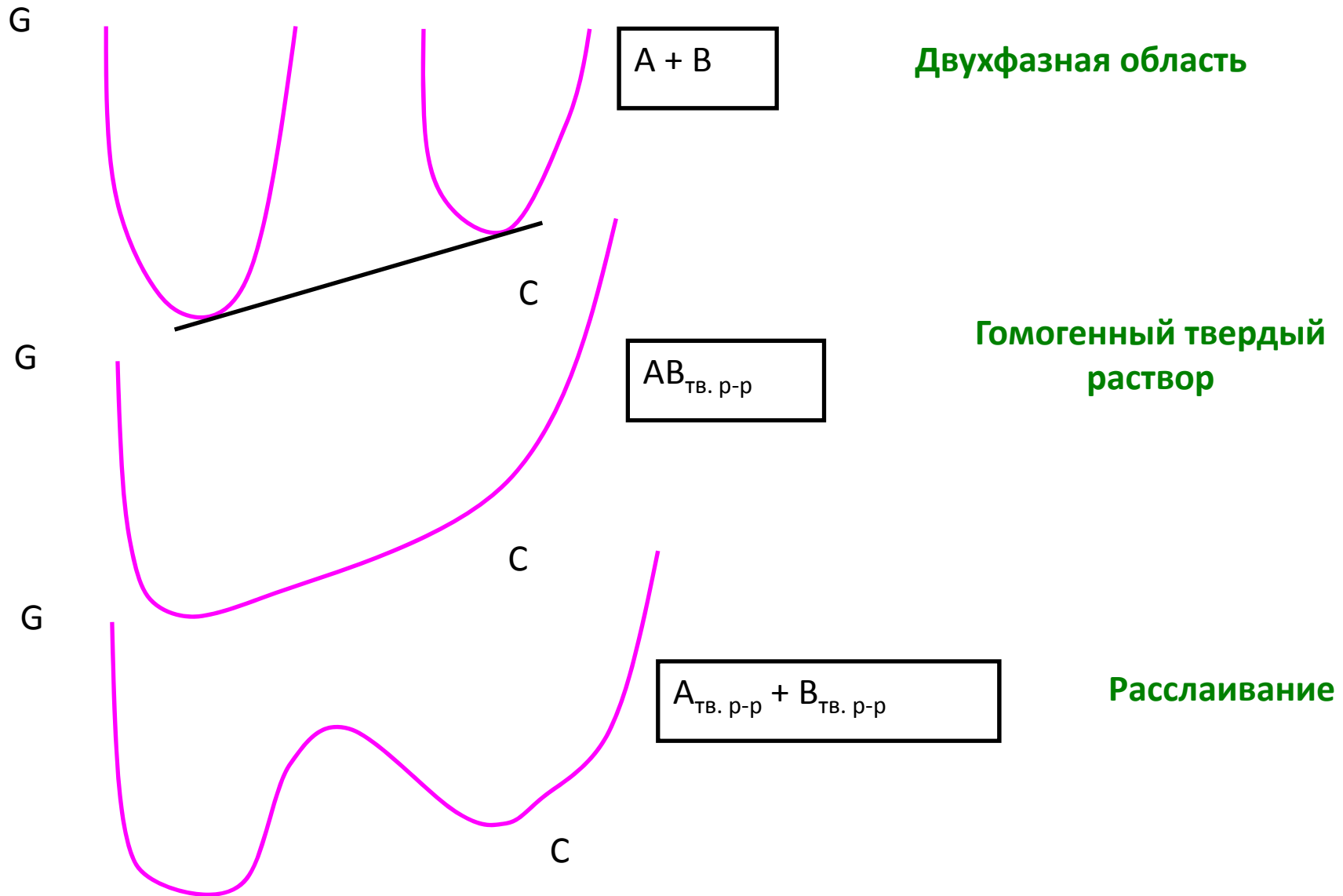
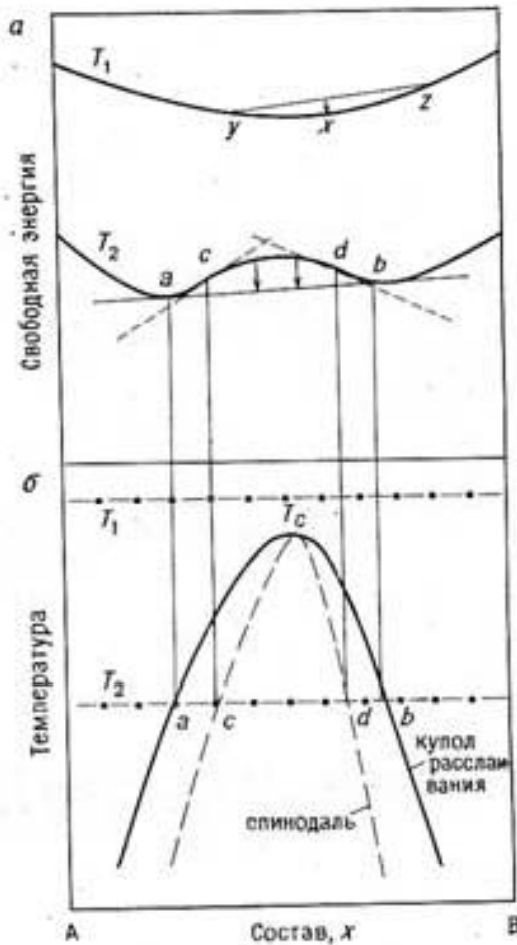


Рис. 6.12. Молекулярные «строительные блоки» синтетических линейных жесткоцепных полимеров

# Энергетика систем



# Критерии

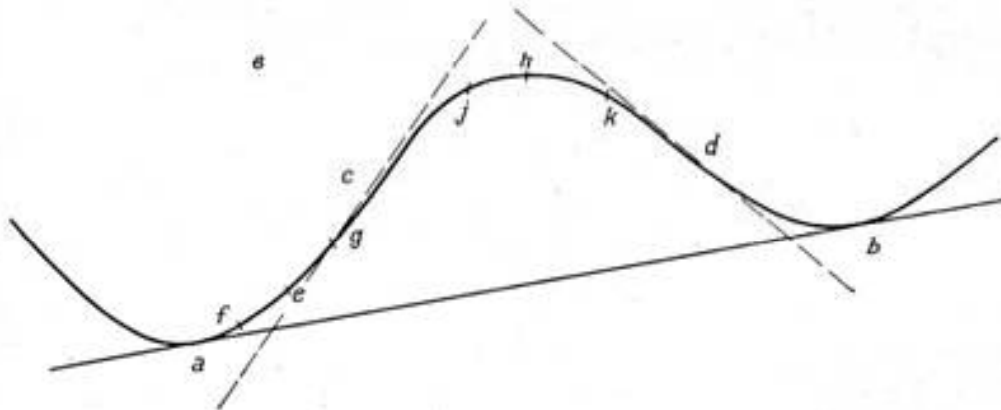


**Критерий** – перегиб (обращение в 0 второй частной производной по составу) **кривой энергии Гиббса**, что приводит к «автоусилению» возникающих флуктуаций состава и расслаиванию системы.

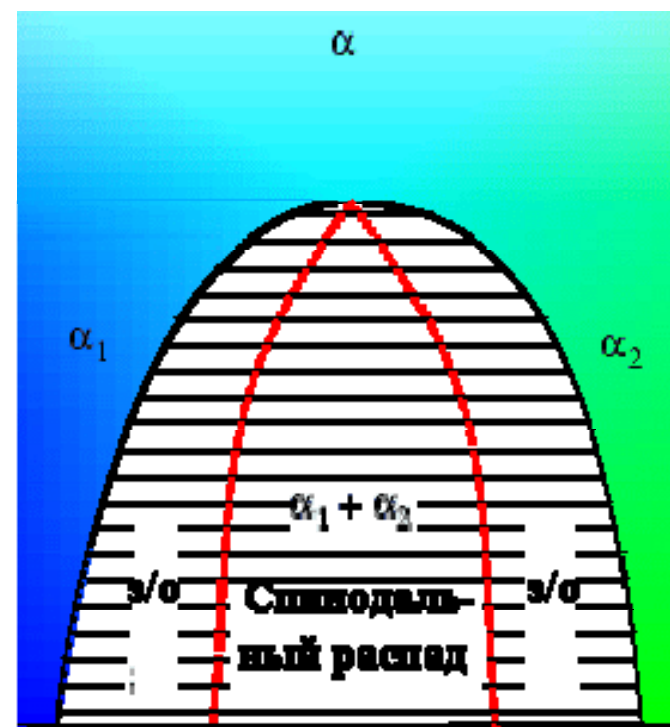
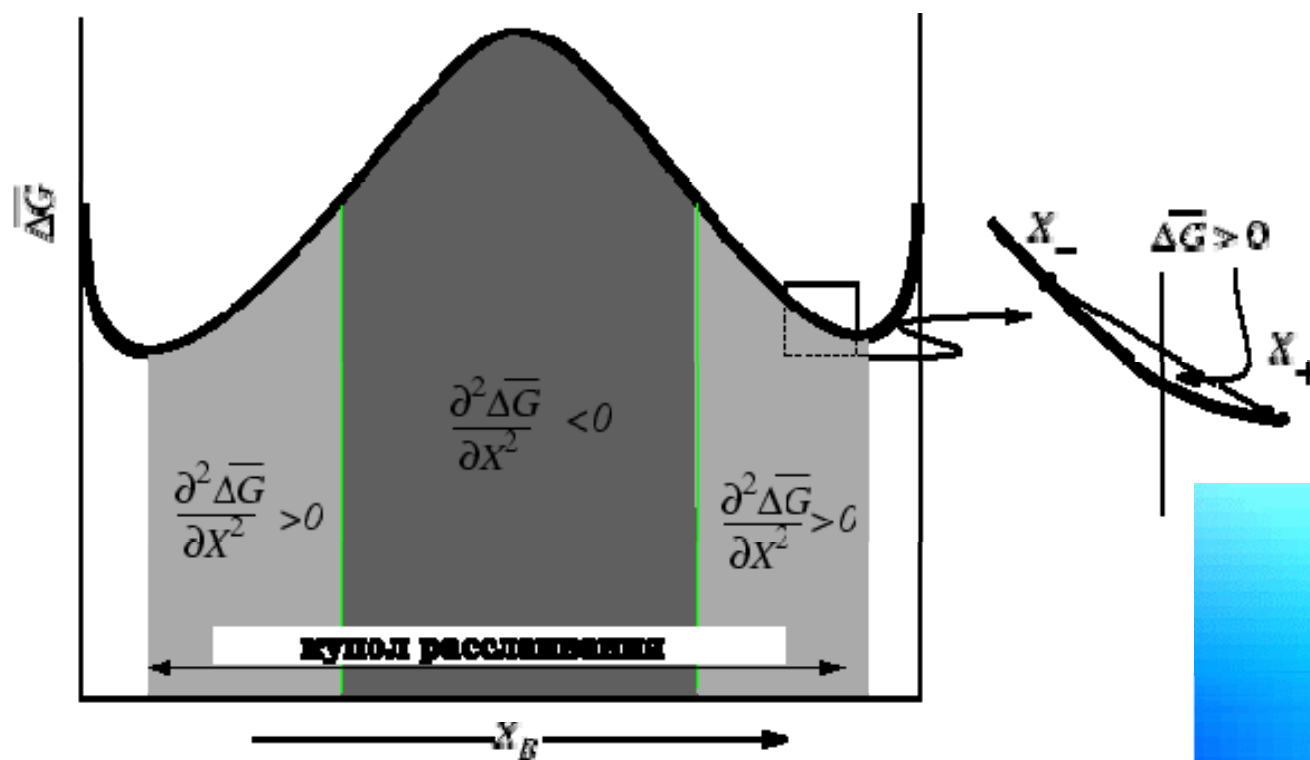
(конкуренция гетероатомного и гомоатомного взаимодействия, Кан и Хиллард)

A+A  
B+B  
A+B

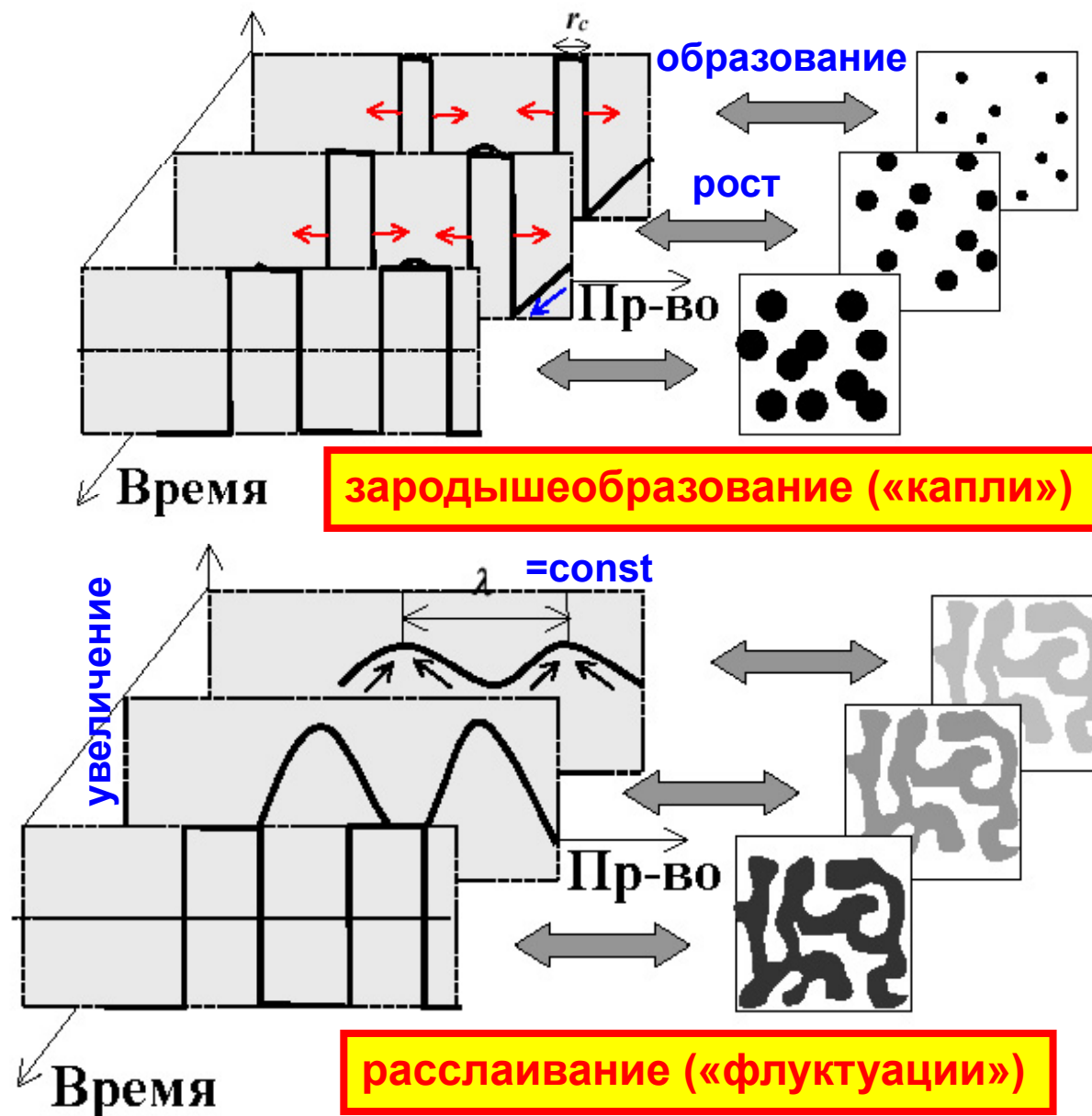
yz – гашение флуктуаций, однородный p-p  
ac, bd – распад на две фазы через з/о,  
cd – расслаивание, спинодальный распад.



# Купол расслаивания



# Зародыши и расслаивание

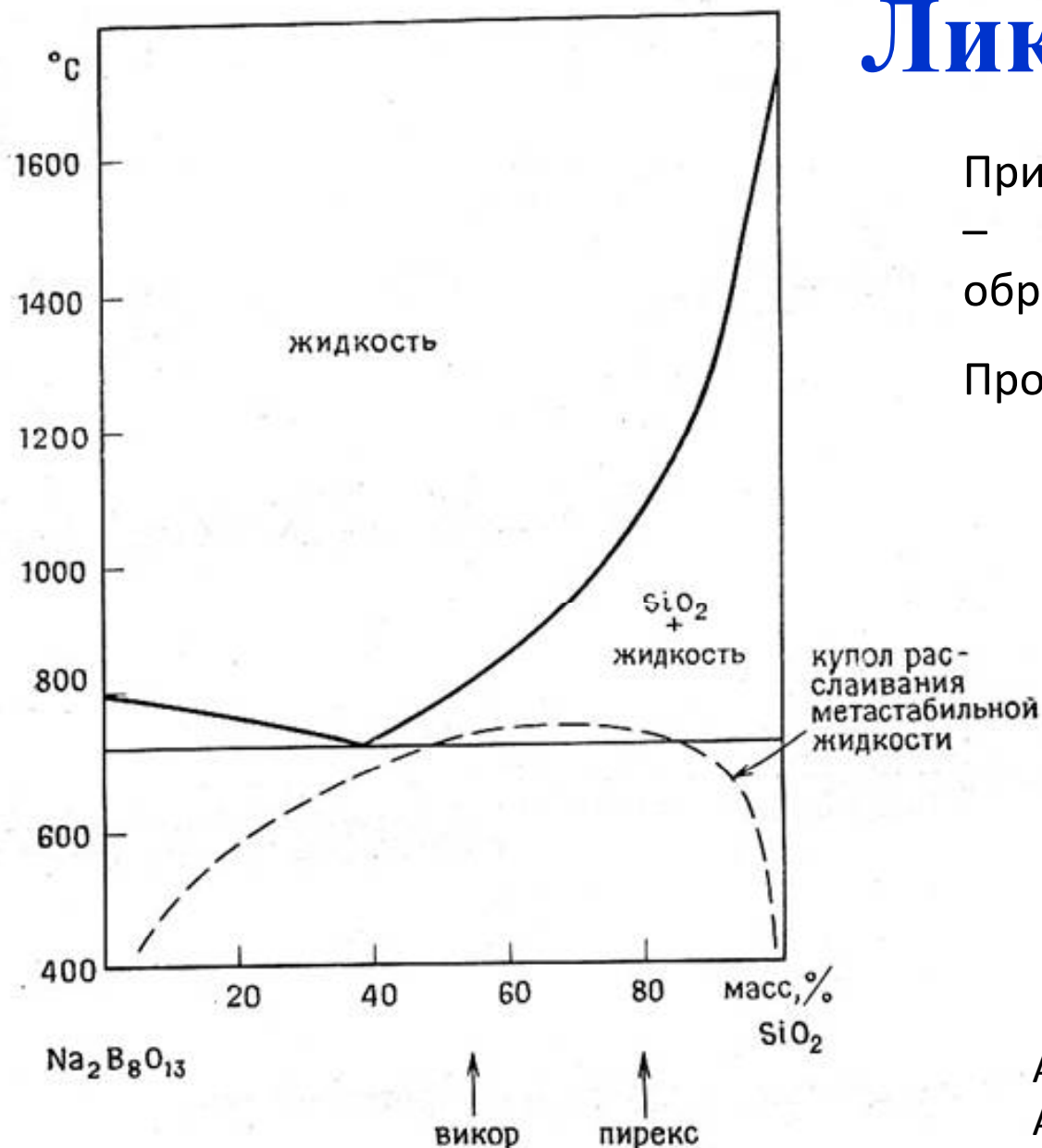


# Сравнение

Образование и рост зародышей	Спинодальный распад
Состав второй фазы при постоянной температуре не меняется со временем	Состав обеих фаз меняется со временем, пока не будет достигнуто равновесие
Между двумя фазами всегда существуют резкие границы	Границы между двумя фазами сначала размыты, но со временем становятся достаточно резкими
Частицы второй фазы, как правило, разных размеров	Вторая фаза характеризуется регулярным распределением частиц по размеру, которые определенным способом расположены в образце
Частицы второй фазы, как правило, представляют собой сферические капли, не связанные друг с другом	Вторая фаза, как правило, представляет собой соединенные друг с другом несферические области



# Ликвация



Причина расслаивания расплава – конкуренция катионов к образованию связей  $\text{M} - \text{O} \sim z/r$

Прочные электронные связи

$$\text{ПЭС} = z / \text{к.ч.}$$

$$(\text{ПЭС}) - \text{K}^+(1/8);$$

$$\text{Na}^+, \text{Li}^+ (1/6);$$

$$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+} (1/4);$$

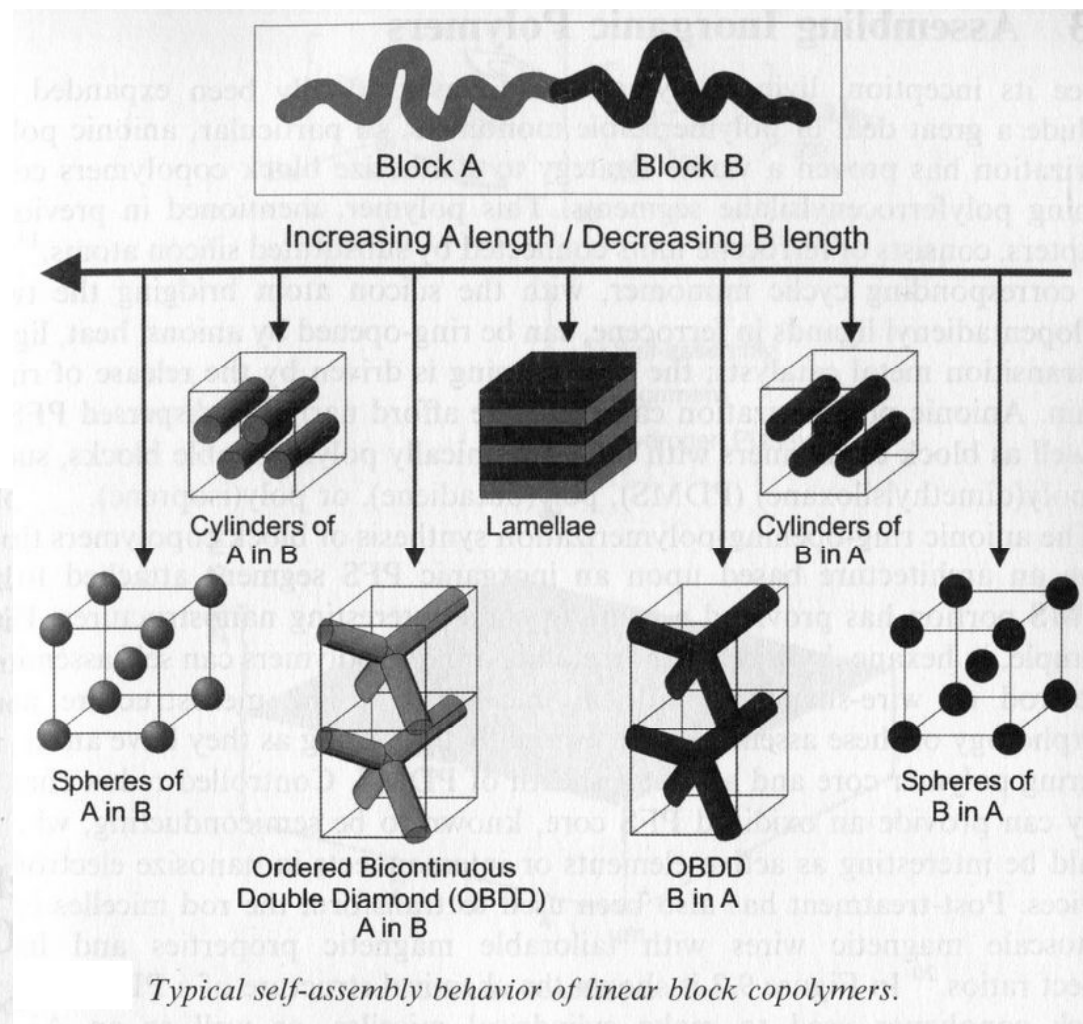
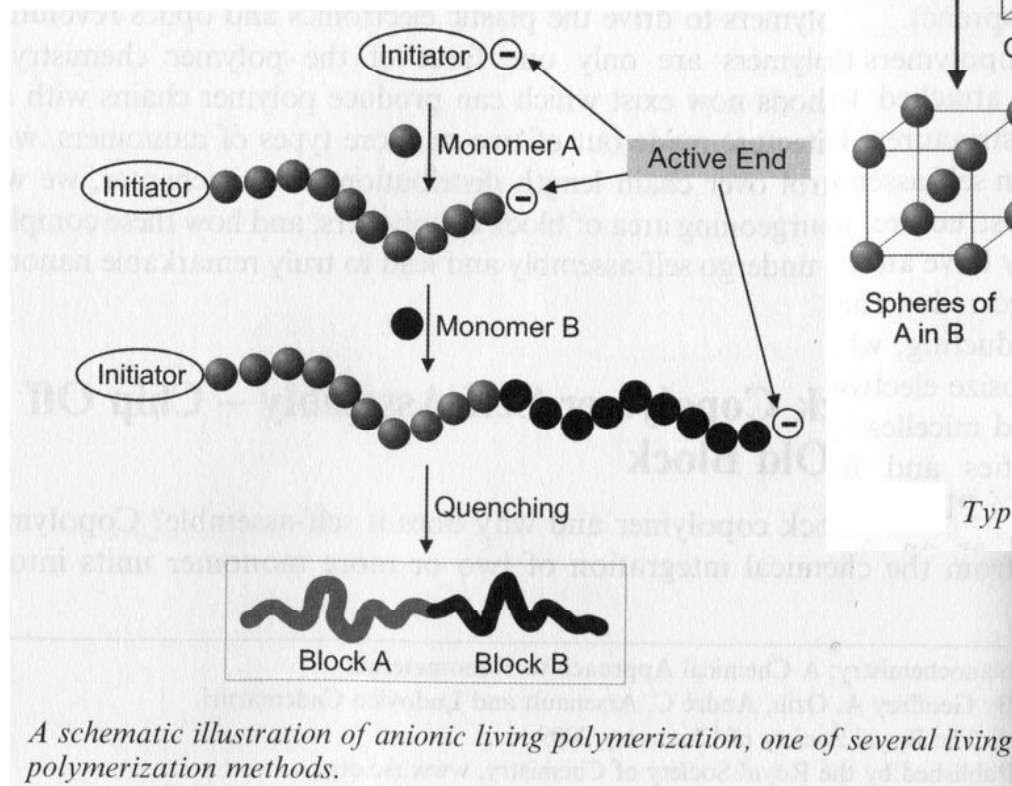
$$\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+} (\geq 1/3)$$

$$\text{Be}^{2+}, \text{Al}^{3+}$$

замещают Si

$\text{Al}^{3+}$ : ПЭС велико, однако  $\text{Al}^{3+}$  замещает кремний

# Полимеры и структуры



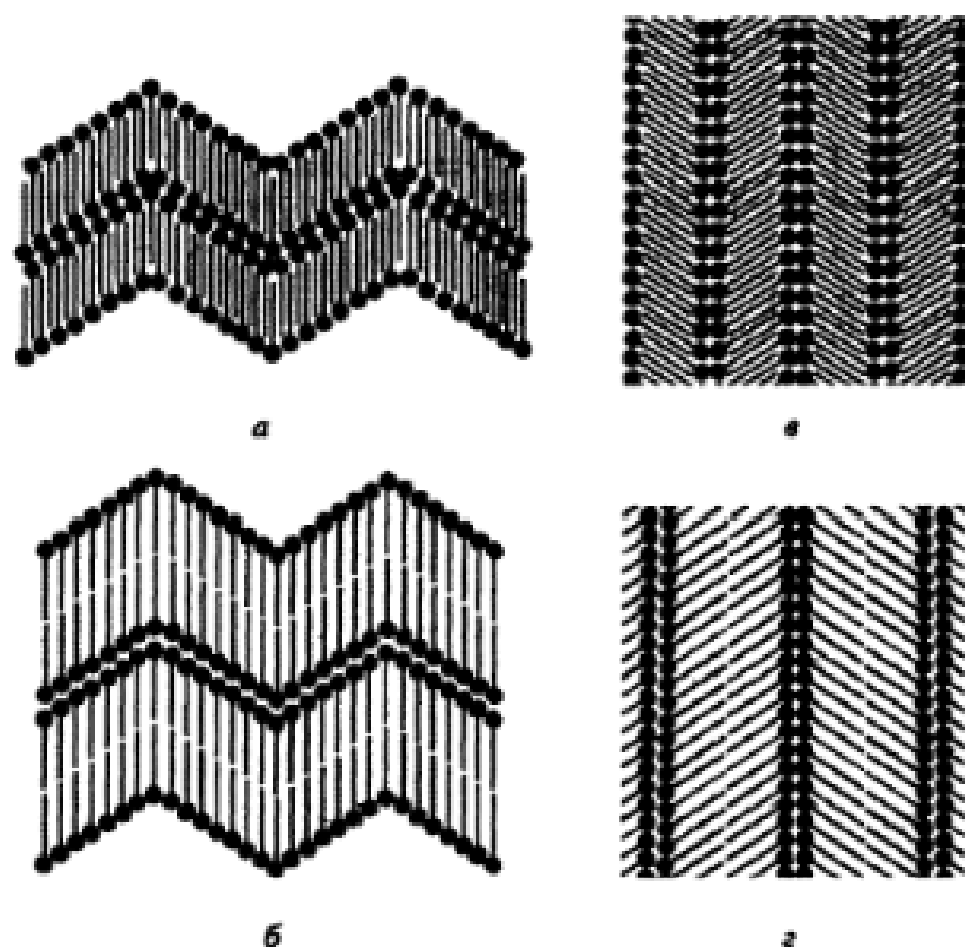


Рис 6.17. Двумерные жидкокристаллические микроструктуры из сополимеров с длинными жесткими и короткими гибкими фрагментами: *a* — взаимопроникающие и *б* — бислойные ламелярные структуры, а также *в* и *г* — шевронные молекулярные слои аналогичной архитектуры. Схема адаптирована из [15] с разрешения American Chemical Society

# «Наноструктурирование»

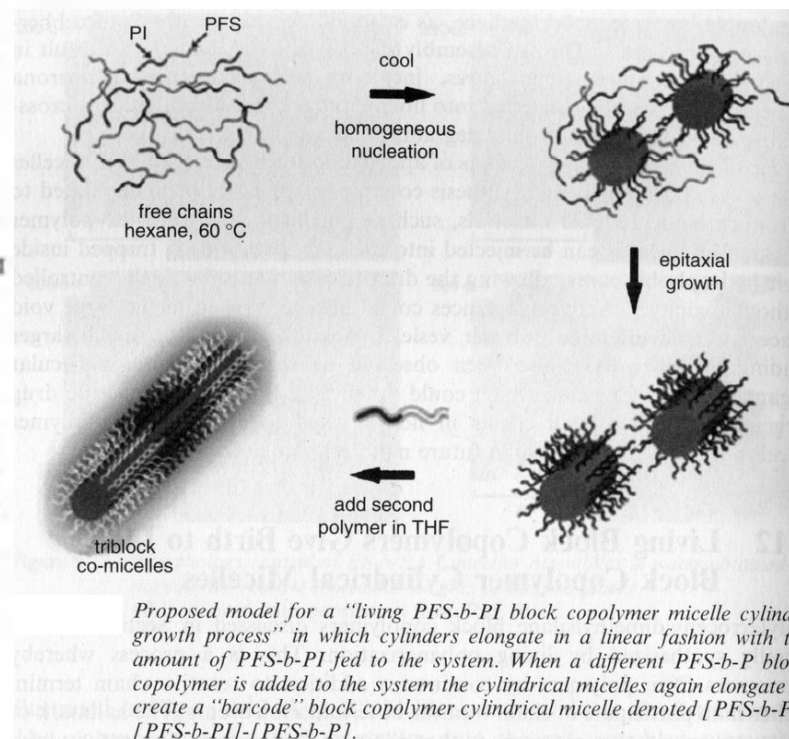
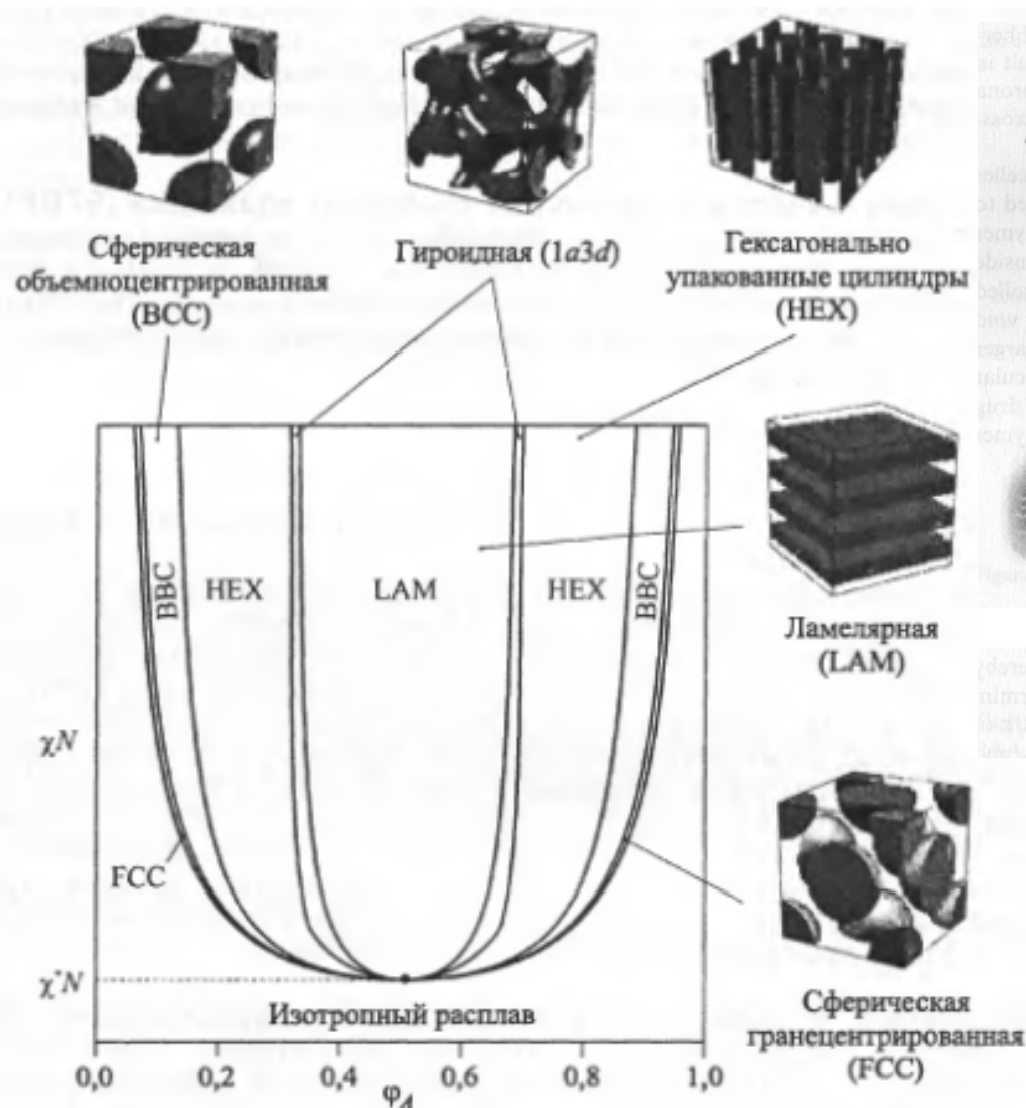


Рис. 6.3. Обобщенная фазовая диаграмма расплавов диблок-сополимеров в координатах состав сополимера ( $\phi_A$ )—степень несовместимости блоков ( $\chi N$ ). Из работы [8] с разрешения Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

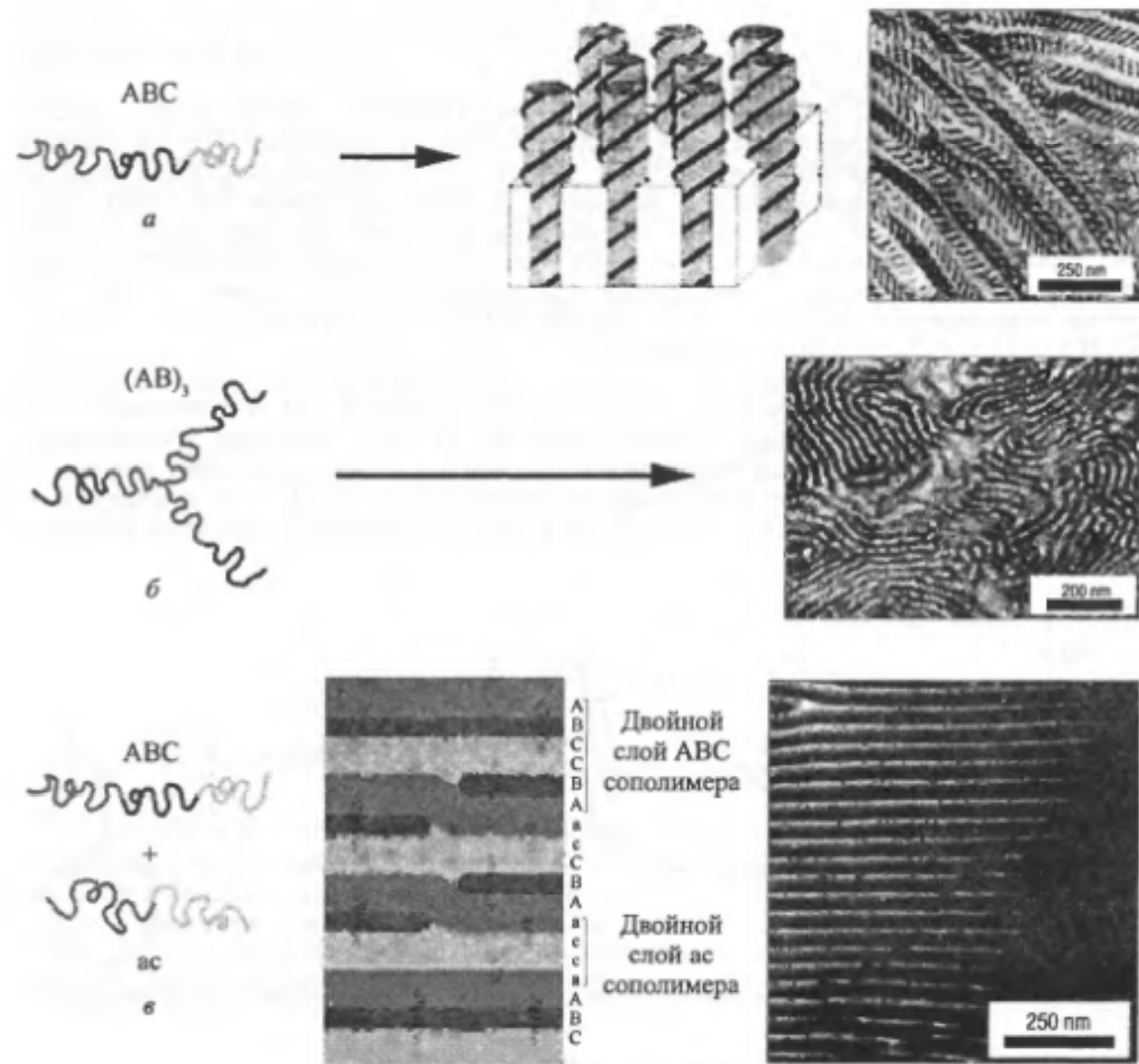


Рис. 6.7. Линейные и разветвленные блок-сополимеры и наноструктуры на их основе: *a* — триблок-сополимер, образующий фазу «спирали на цилиндрах»; *б* — звездообразный сополимер, дающий червеобразные структуры; *в* — смесь ди- и триблок-сополимеров, формирующая ламелярную мезофазу с химически программируемой последовательностью слоев. Рисунок адаптирован из [7] с разрешения Macmillan Publishers Ltd.



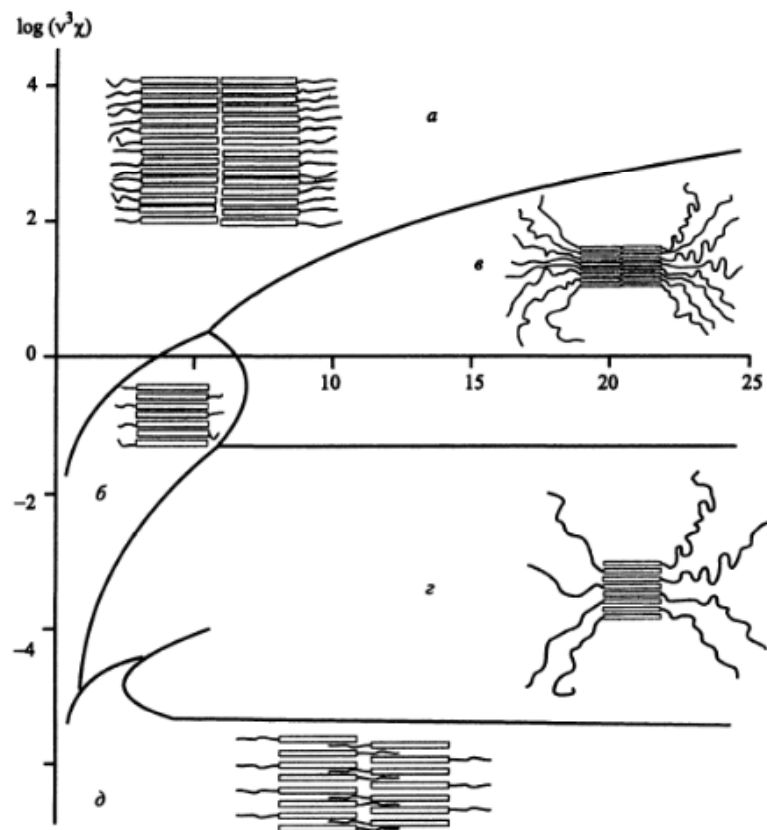


Рис. 6.14. Фазовая диаграмма сополимеров стержень—клубок:  $\lambda = \varphi_k / \varphi_c$ , где  $\varphi_k$ ,  $\varphi_c$  — объемные доли гибких и стержнеобразных фрагментов соответственно;  $v = a^2 N_k / (L^2 \lambda)$ , где  $a$  — размер звена гибкой цепи,  $N_k$  — число составляющих его звеньев,  $L$  — длина жесткого фрагмента,  $\chi$  — параметр Флори—Хаггинса. Показаны фазы: *а* — бислойных ламелей, *б* — однослойных ламелей, *в* — бислойных мицелл, *г* — однослойных мицелл, *д* — неплотных однослойных ламелей с частично перемешанными гибкими и жесткими фрагментами. Рисунок адаптирован из [15]

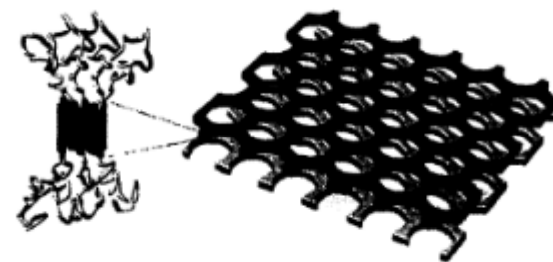


Рис. 6.16. Перфорированная ламелярная структура, образованная триблок-сополимерами стержень—клубок. Из работы [15] с разрешения American Chemical Society

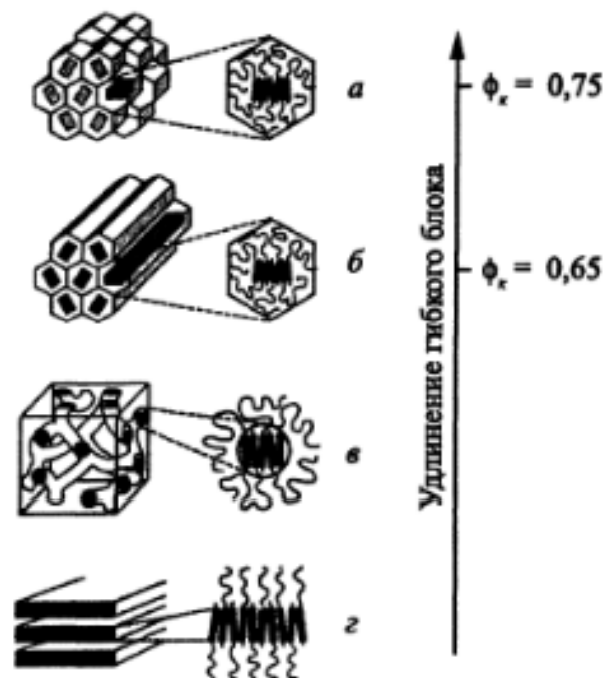
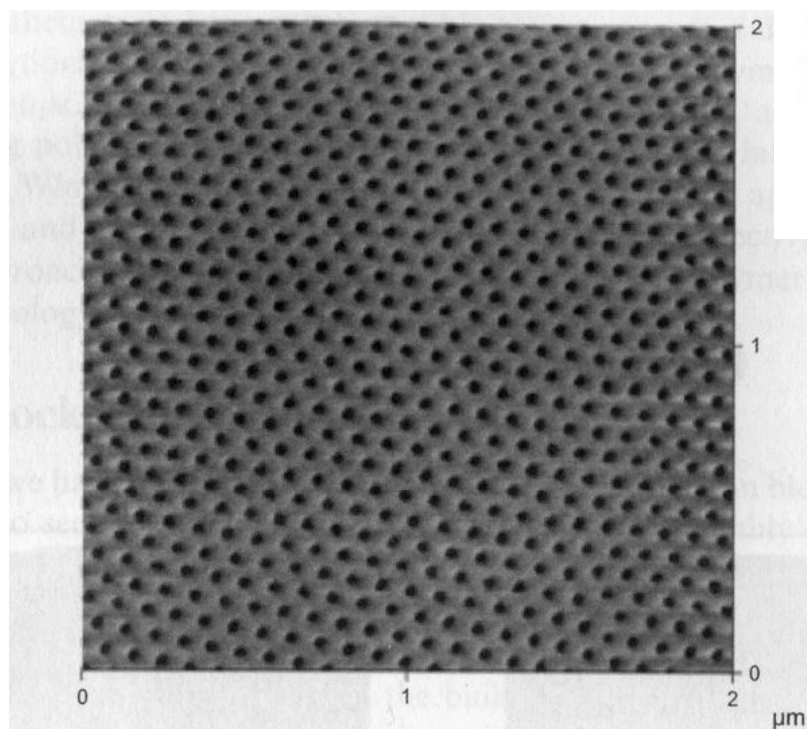
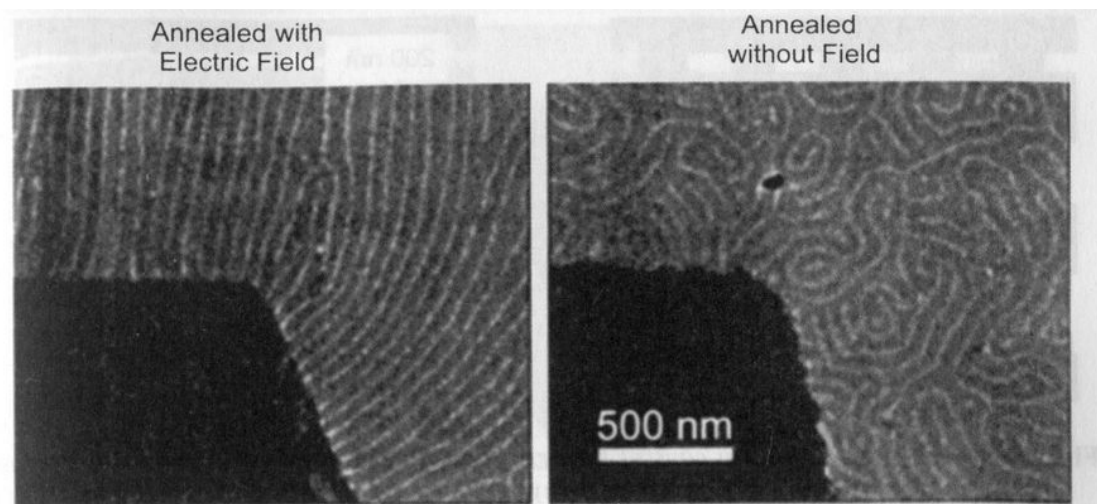


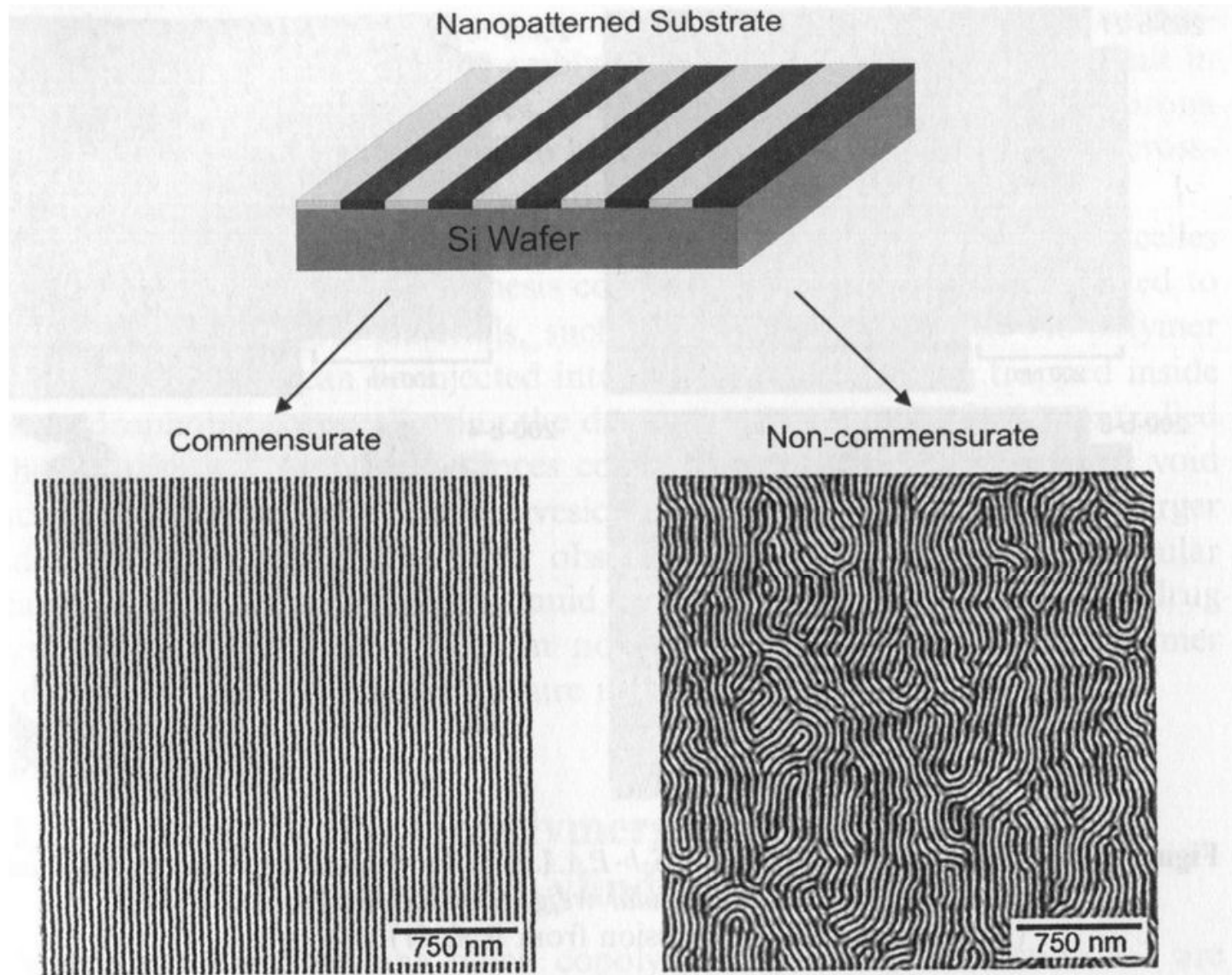
Рис. 6.15. Микродоменные структуры, наблюдаемые при различных соотношениях длин гибких и жестких блоков. Морфологии: *а* — гексагональная суперрешетка шайбовидных мицелл, *б* — гексагональная цилиндрическая мезофаза, *в* — кубическая биконтинуальная мезофаза, *г* — смектик типа А. Рисунок адаптирован из [15] с разрешения American Chemical Society



*A microphase-separated block copolymer film ordered by controlled solvent evaporation.*



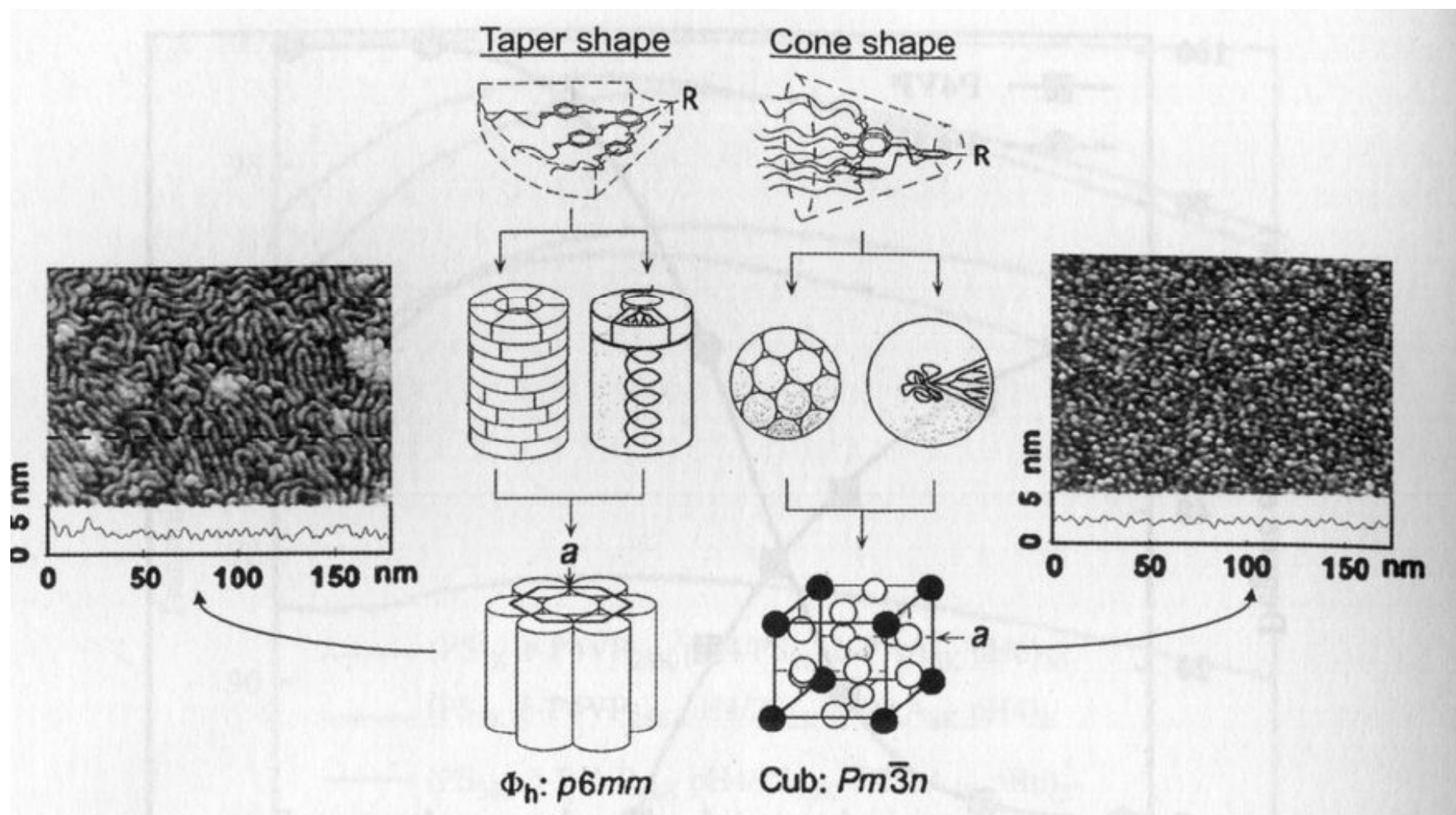
*TEM micrographs of block copolymer films annealed in the presence of an electric field and without a field, highlighting the electric field alignment near the electrode seen in the bottom left parts of the images.*



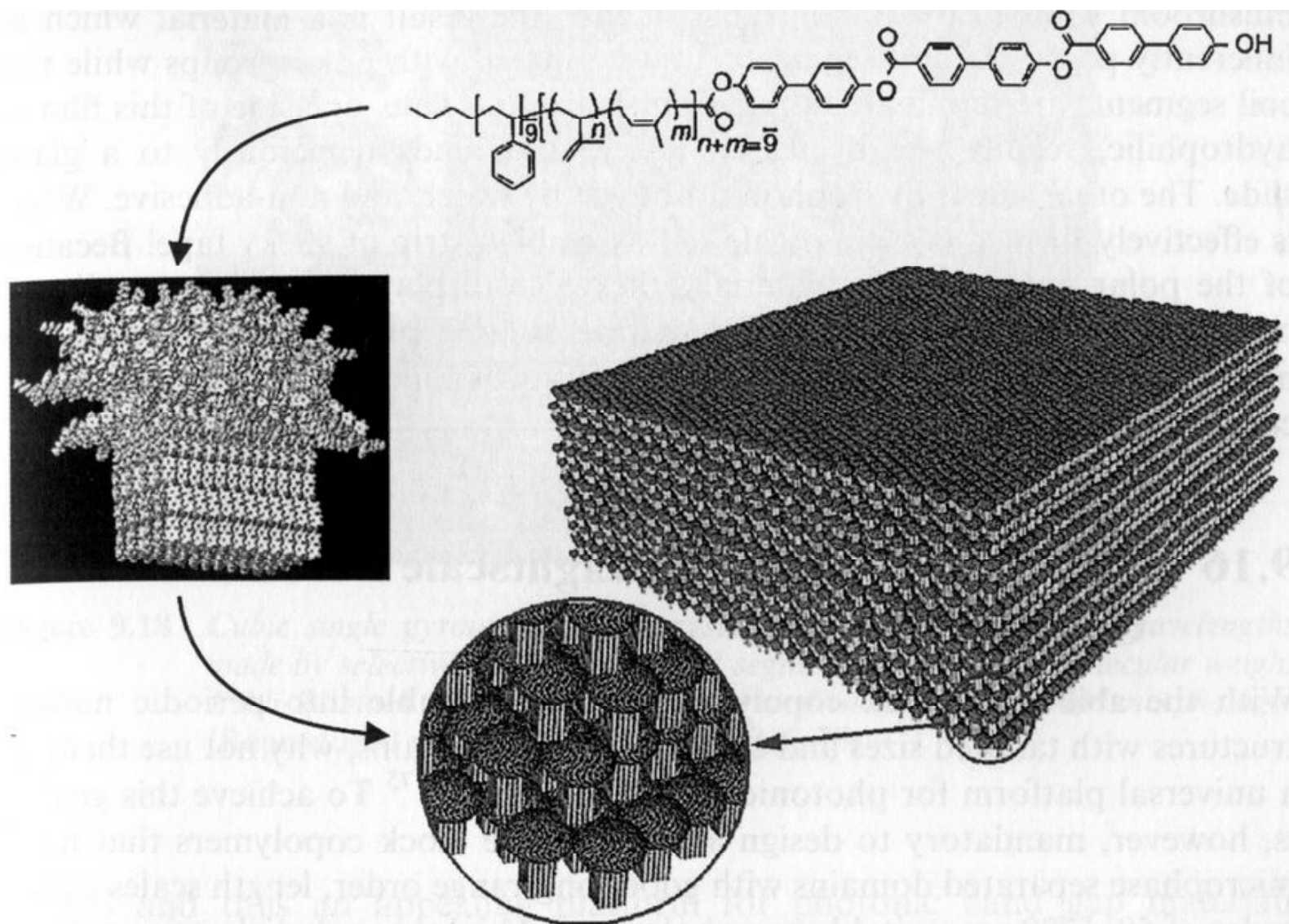
*A silicon wafer can be inscribed with a chemical line pattern by high-resolution electron lithography, above. If the line pattern has the same spacing as the block copolymer (is commensurate) the order is perfect, but if the spacing is incommensurate the block copolymer domains appear random.*



# Иерархическая организация



*Hierarchical assembly involving polymer attached taper and cone-shaped dendrons that self-assemble into supramolecular architectures like spheres and cylinders, which further assemble into periodic suprastructures.*



*Hierarchical self-assembly of a low molecular weight PS-PI-TBE tri-block copolymer into nanomushrooms that further assemble into sheets composed of parallel-aligned nanomushrooms, which themselves assemble into a layered supramolecular nanoarchitecture.*

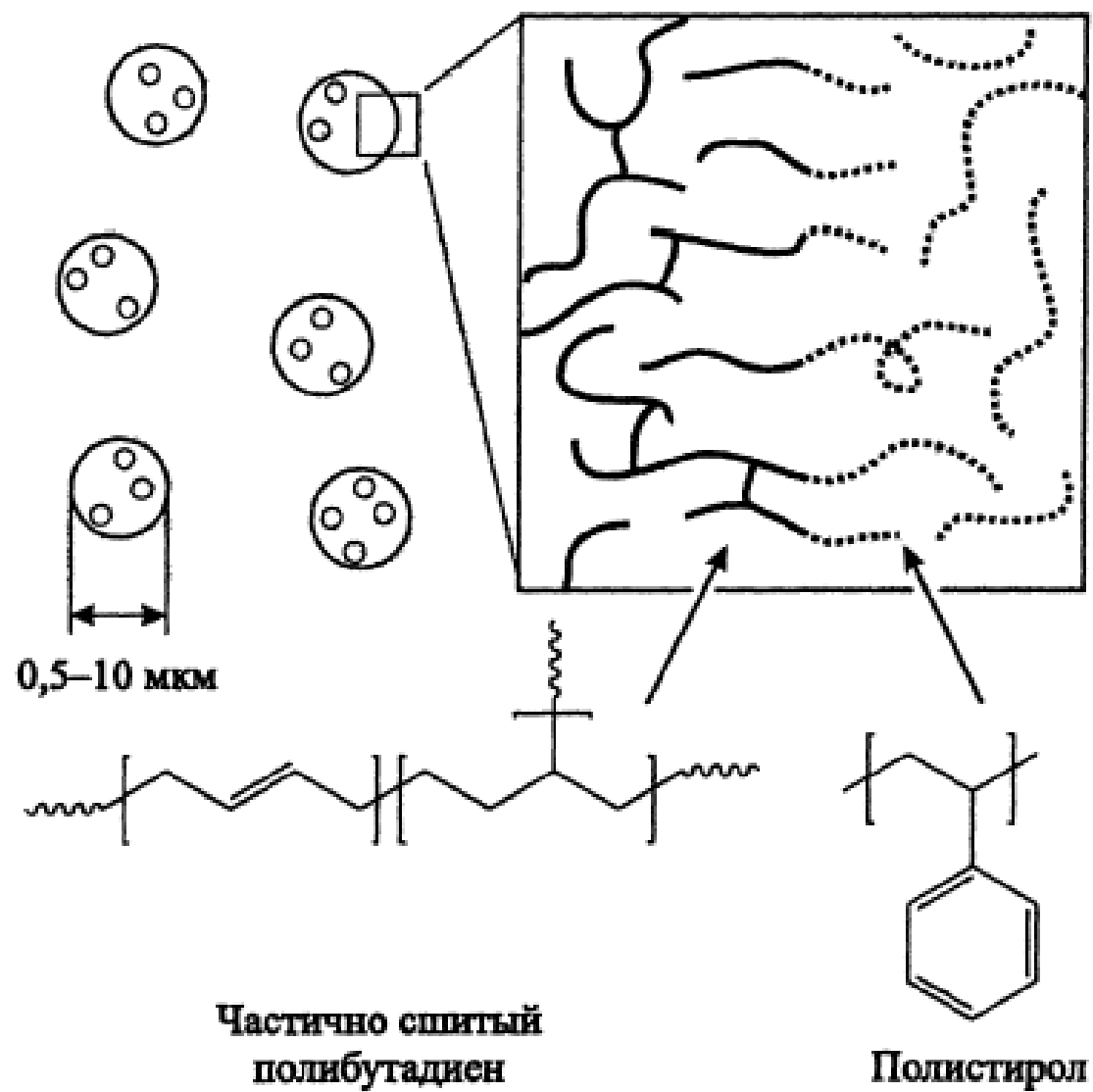


Рис. 6.10. Структура ударопрочного полистирола

# «Блоксополимерная» литография

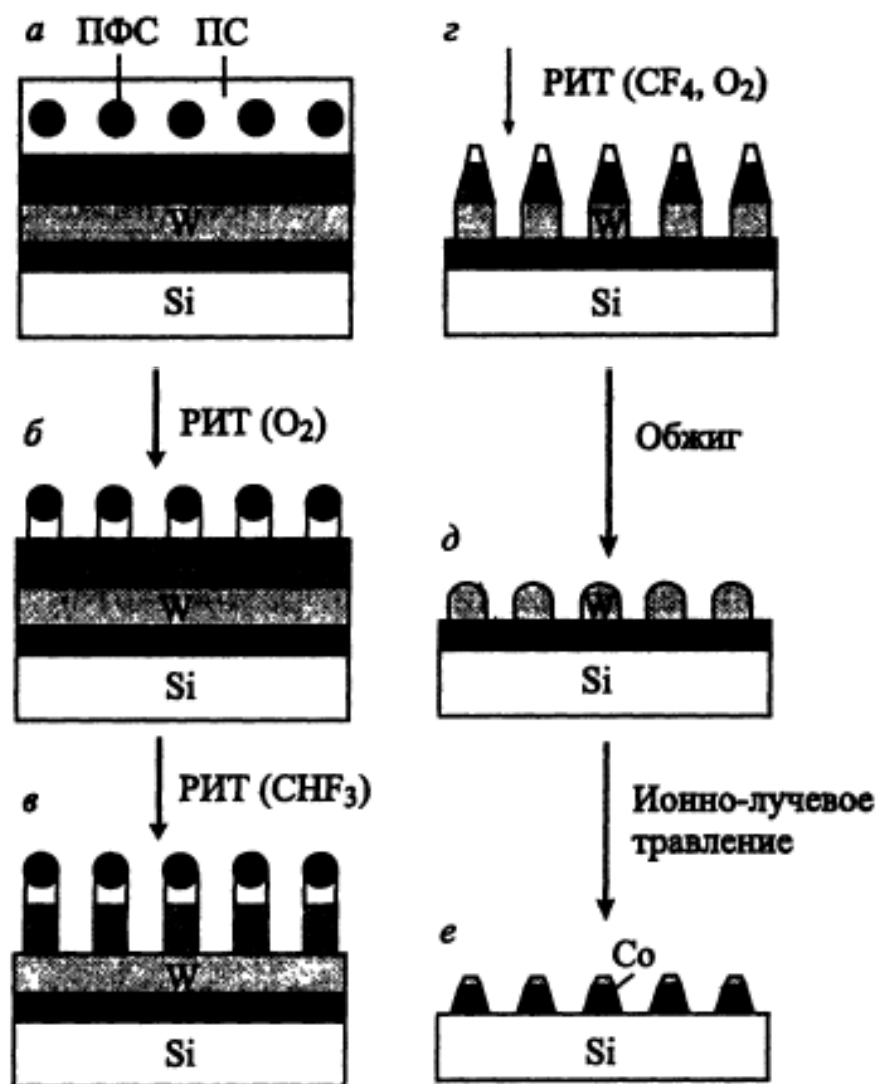


Рис. 6.11. Создание массива магнитных кобальтовых наночастиц методом блок-сополимерной литографии [9]. В качестве маски используется полистирол-блок-полиферроценилдиметилсилан (ПФС/ПС), обработка — методом реактивного ионного травления (РИТ)

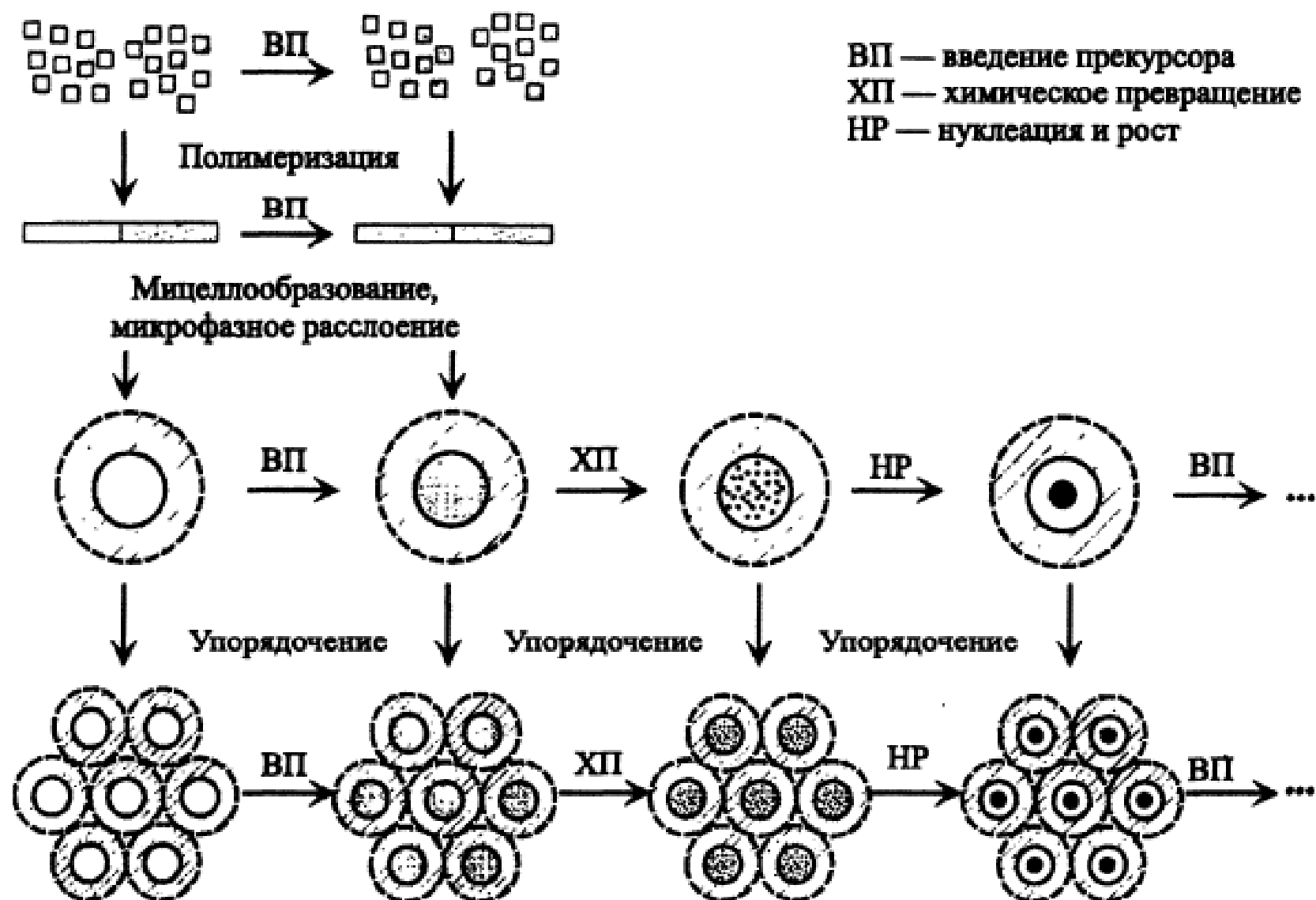
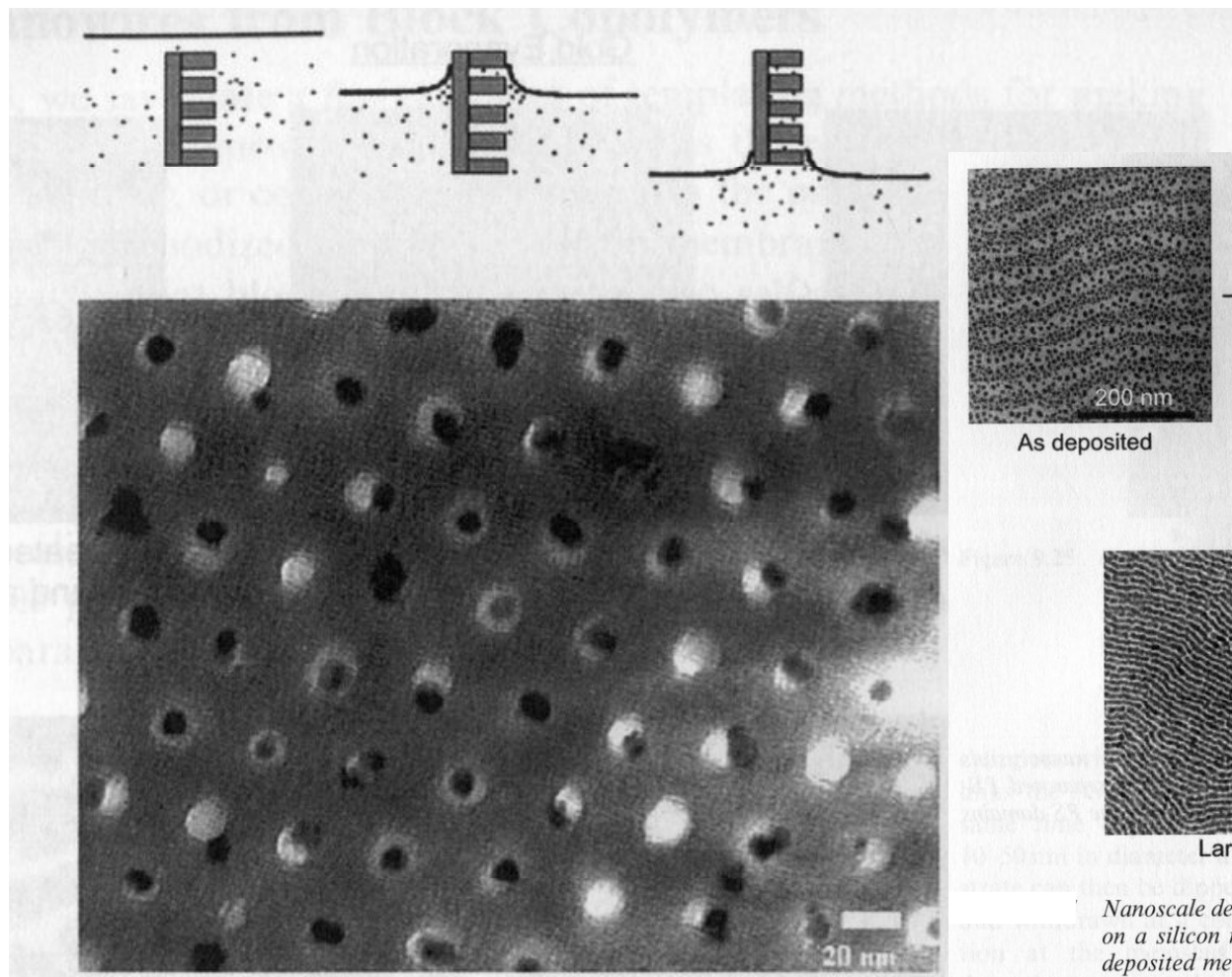
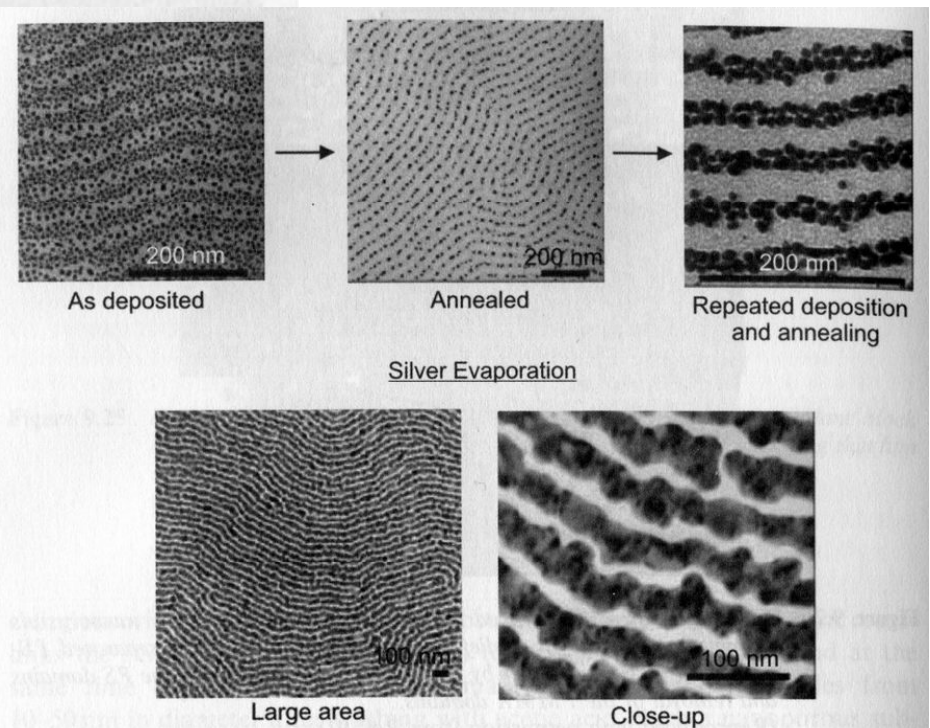


Рис. 6.20. Схема получения полимерно-неорганических нанокомпозитов (на примере мицеллярных систем)



*Directed evaporation-induced self-assembly of capped CdSe nanocrystals within nanoscale surface relief patterns created in a phase-separated PS-*b*-PMMA block copolymer by UV-induced cross-linking of the PS domains and removal of the PMMA domains.*



*Nanoscale decoration of phase-separated PS-*b*-PMMA block copolymer film on a silicon nitride substrate by selective wetting and accretion of a vapor deposited metals like gold and silver selectively in the PS phase.*



# Полимерные щетки

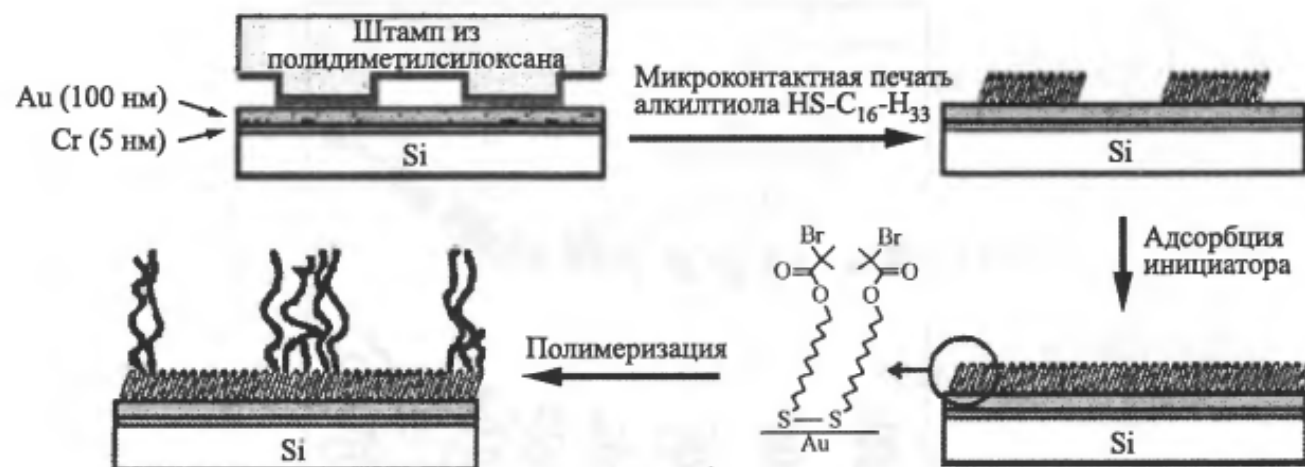


Рис. 7.7. Схема получения нанопаттернированных полимерных щеток методом микроконтактной печати. Рисунок адаптирован из [10]

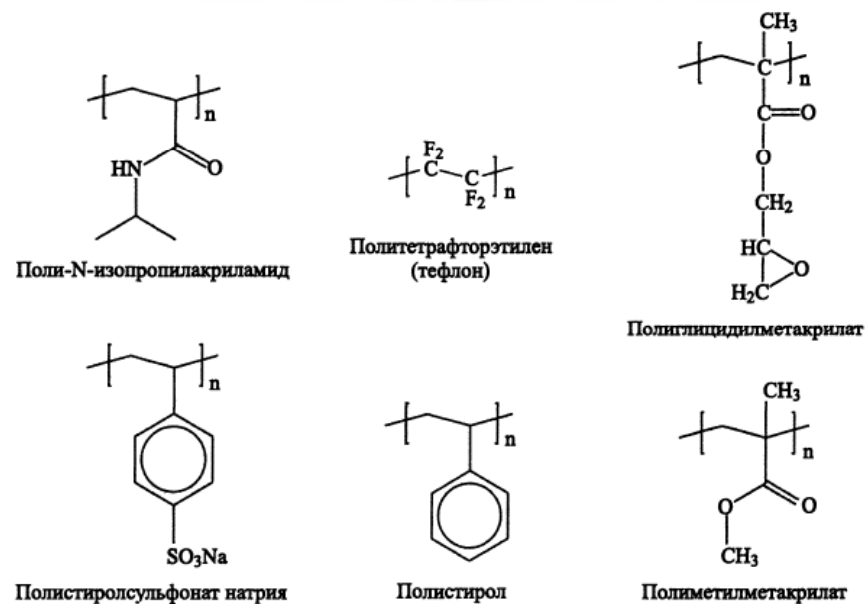


Рис. 7.9. Типичные полимеры, прививаемые к поверхностям

# «Нановолны»

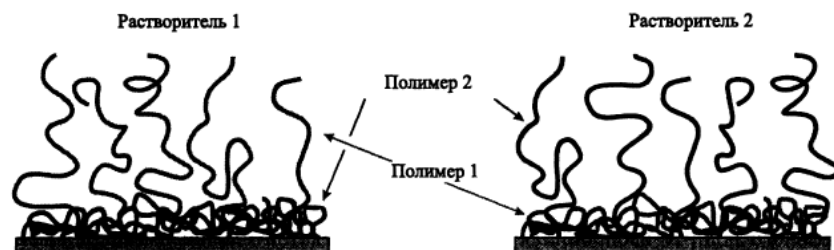


Рис. 7.10. Структура бинарной щетки, «переключающейся» при смене растворителя

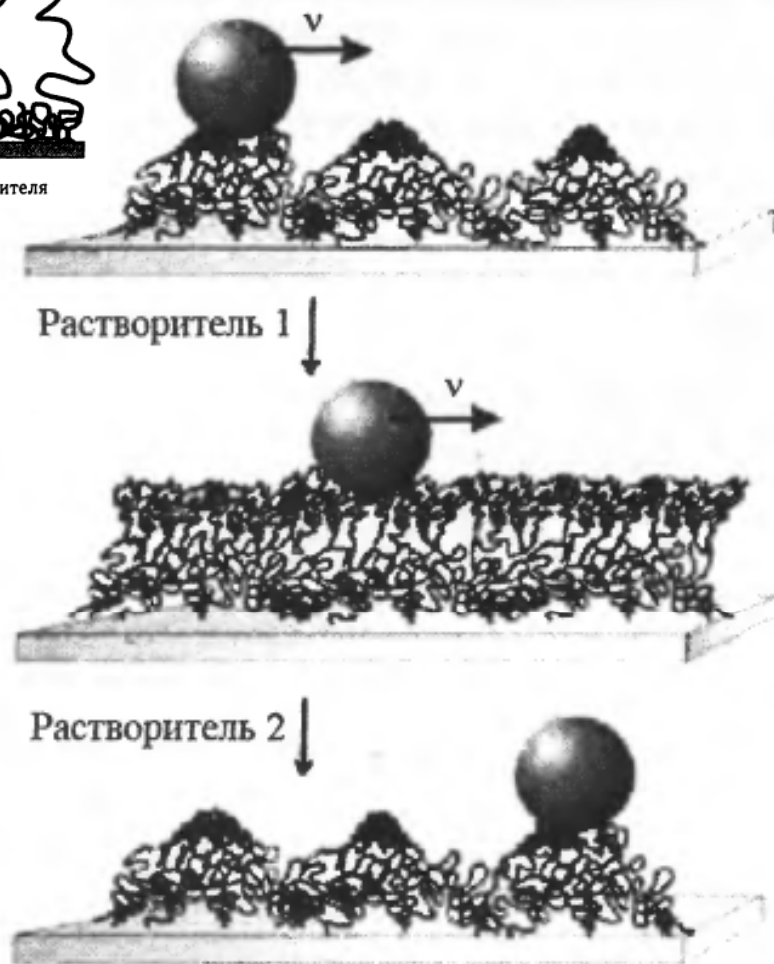
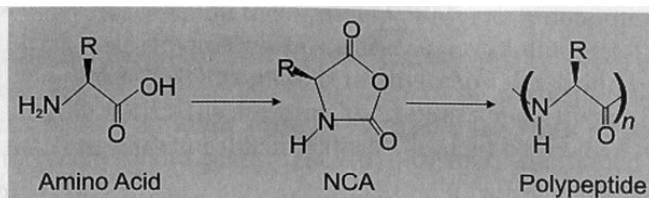


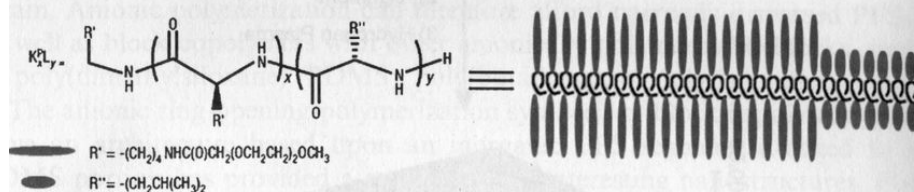
Рис. 7.12. Механизм перемещения нанообъектов по поверхности полимерной щетки полиметилметакрилат-блок-глицидилметакрилата



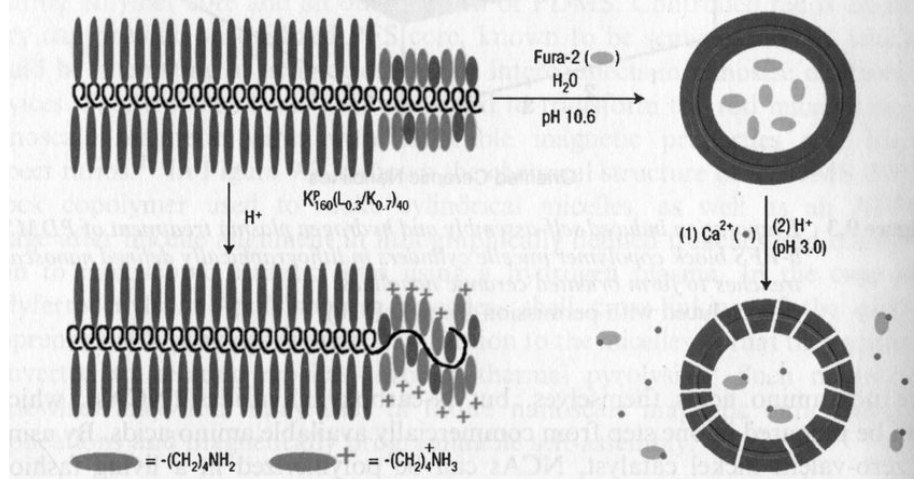
# «Умные» полимеры



Rigid block co-polypeptides

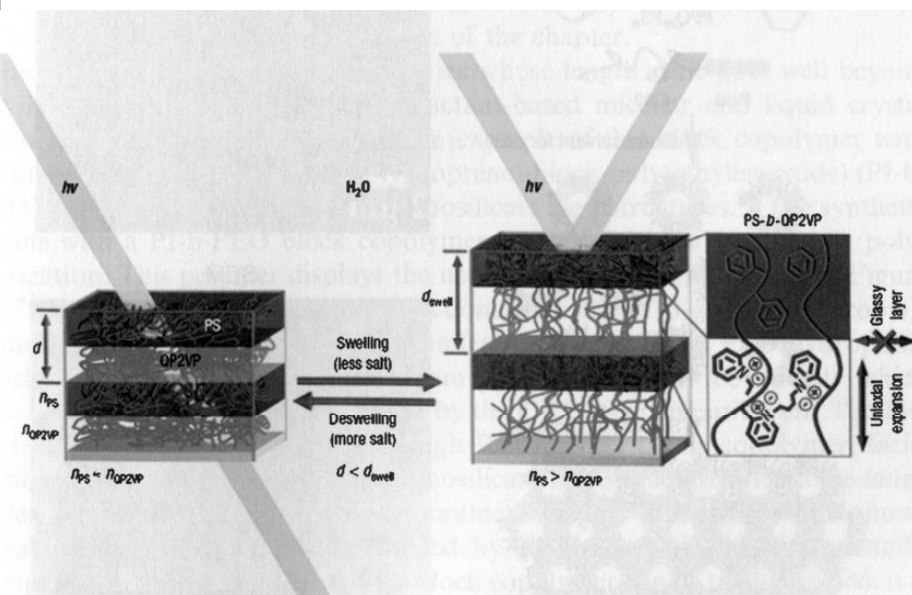


pH responsive capsules



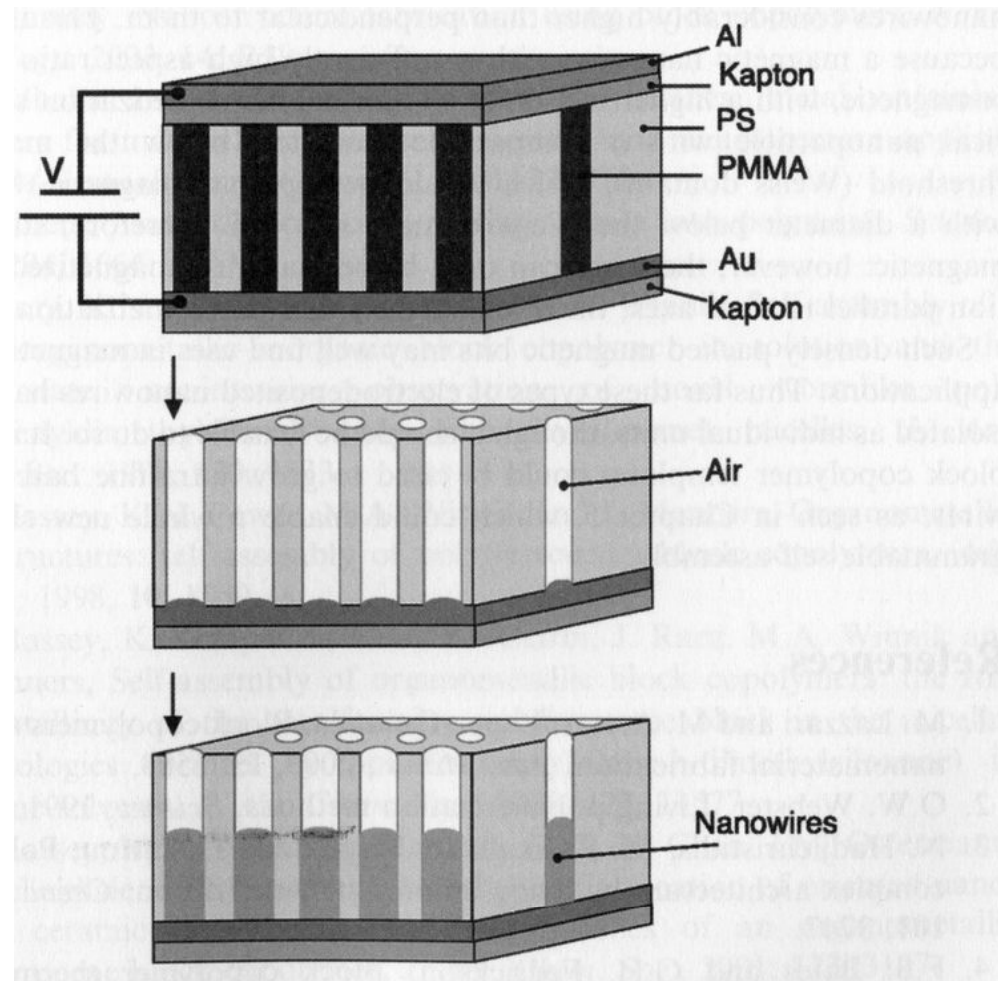
pH controlled self-assembly and disassembly of spherical microcapsules comprised of block co-polypeptides.

(Reproduced with permission from Ref. 24)



The ionic strength of an aqueous solution controls the extent of swelling and shrinking of a Bragg mirror comprised of a block copolymer lamellar phase comprised of alternating hydrophobic polystyrene layers and hydrophilic quaternized poly(2-vinyl pyridine) polyelectrolyte gel layers.

# Полимерные нанореакторы



*An electric field aligns ordered cylindrical domains in a PS-*b*-PMMA block copolymer film, encased between two parallel-aligned electrodes, in a direction orthogonal to the electrode surfaces. Subsequent cross-linking of the PS and removal of the PMMA creates an ordered nanochannel membrane that can direct the electrodeposition of a metal in the pores to generate a high-density periodic nanowire array.*



*«... вдруг мимо него промчался в долину табун диких коней. Но, приглядевшись пристальнее, Геракл увидел, что это были не кони. Словно полчеловека срослось с половиной лошади - на конском крупе человеческое туловище с головой и руками...»*

*Мифы Древней Греции*

# Основное

- Блоксополимеры позволяют за счет «химического дизайна» создавать готовые «строительные блоки» для определенных целей
- Самосборка и самоорганизация блоксополимеров позволяют получать наноструктурированные среды, мицеллы, пленки
- Использование блоксополимеров разнообразно – от создания нанореакторов до нанолитографии и «умной» модификации поверхности