

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Иванов Дмитрий Анатольевич**

**НОВЫЙ КОМПЛЕКС МЕТОДОВ IN SITU ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность 1.4.4 - физическая химия

Диссертация в виде научного доклада на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва — 2024 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Официальные<br/>оппоненты:</b> | <b>Кискин Михаил Александрович</b><br>доктор химических наук<br>Институт общей и неорганической химии РАН имени<br>Н.С. Курнакова, Лаборатория химии координационных полиядерных<br>соединений<br><b>Юдин Владимир Евгеньевич</b><br>доктор физико-математических наук<br>Институт Высокмолекулярных Соединений РАН, Лаборатория<br>механики полимеров и композиционных материалов<br><b>Озерин Александр Никифорович</b><br>доктор химических наук, член-корреспондент РАН<br>Институт синтетических полимерных материалов<br>им. Н.С. Ениколопова РАН, Лаборатория структуры полимерных<br>материалов |
| <b>Ведущая<br/>организация:</b>   | Федеральное государственное автономное образовательное<br>учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский)<br>федеральный университет», Кафедра физической химии,<br>Лаборатория сверхбыстрой калориметрии                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |

Защита диссертации состоится 11 сентября 2024 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета ИОНХ РАН 01.4.004.93 по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>

Научный доклад разослан 28 июня 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 01.4.004.93  
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

## Оглавление

|                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Введение .....                                                                                                                                                     | 4  |
| 2. Основное содержание доклада .....                                                                                                                                  | 13 |
| 2.1. Термическое поведение и структура неламеллярных термопластичных эластомеров .....                                                                                | 13 |
| 2.2. Структура и динамика сверхвысокомолекулярного полиэтилена.....                                                                                                   | 19 |
| 2.3. Структура и фазовые превращения в супрамолекулярных полимерах на основе<br>клиновидных и дискотических мезогенов .....                                           | 20 |
| 2.4. Изучение структуры тонких пленок функциональных полимеров методом рентгеновского<br>рассеяния при скользящем падении пучка.....                                  | 22 |
| 2.5. Развитие методов микро- и нанофокусной рентгеновской дифракции для изучения<br>полимерной морфологии .....                                                       | 23 |
| 2.6. Развитие термического анализа на чипе и его интеграция в инфраструктуру<br>синхротронных станций для проведения сверхбыстрых термических экспериментов in situ . | 32 |
| 2.7. Исследование структуры и термического поведения блок-сополимеров, включающих<br>многолучевые структуры .....                                                     | 43 |
| 2.8. Изучение структуры, молекулярных механизмов деформации и фазовых переходов в<br>биомиметических блок-сополимерах, включающих щеточный блок.....                  | 43 |
| 3. Заключение.....                                                                                                                                                    | 58 |
| 4. Выводы .....                                                                                                                                                       | 58 |
| 5. Список работ, опубликованных по теме диссертации:.....                                                                                                             | 60 |

## 1. Введение

### **Актуальность темы и степень ее разработанности.**

Бурное развитие инструментальных методов рассеяния рентгеновских лучей, использующих все более совершенную рентгеновскую оптику и более чувствительные и быстродействующие системы детектирования, позволяет достичь значительного прогресса в понимании микроструктуры и термодинамических свойств материалов. При этом сложность иерархической структуры и термического поведения полимеров, часто образующих метастабильные фазы, обуславливает необходимость использования установок класса мегасайенс и, в частности, синхротронных источников. Значительный интерес к подобным методам объясняется, например, тем фактом, что высокое временное разрешение рентгеноструктурных экспериментов, достижимое на синхротронах третьего и четвертого поколений, позволяет воспроизвести в рентгеновском эксперименте реальные условия производства полимерных изделий. Кроме того, возможность сочетания синхротронных рентгеноструктурных экспериментов с одновременным приложением механических, температурных, магнитных и электрических полей позволяет эффективно изучать поведение материалов под действием различных внешних факторов.

В последние годы получил заметное развитие целый ряд новых методов рентгеновского рассеяния, таких как микро- и нанофокусное рассеяние. Эти методы уже успели доказать свою эффективность, в частности, для составления карт пространственного распределения различных полиморфных модификаций, определения оси быстрого роста кристаллов, а также их локальной ориентации на примере таких востребованных полимерных материалов как полимолочная кислота, поли(3-гидроксibuтират), поли( $\epsilon$ -капролактон), изотактический полистирол, изотактический поли(1-бутен) и другие. Однако экспериментальные подходы к исследованию микроструктуры полимеров с помощью микро- и нанофокусного рассеяния, на наш взгляд, еще недостаточно развиты. Это можно объяснить тем, что некоторые элементы инфраструктуры синхротронных станций, позволяющие, например, проводить непрерывное высокоскоростное детектирование рентгеновских лучей, создавая при этом необходимые условия для образца (например, контролируемую температуру, влажность, механические напряжения), еще находятся в стадии развития. Один из разделов настоящей работы посвящен созданию экспериментальных и теоретических подходов для изучения текстуры наиболее распространенных надмолекулярных структур полимеров, в частности, кольцевых сферолитов, на основе массивов двумерных дифрактограмм, полученных в результате сканирования исследуемых объектов микро- и нанофокусными рентгеновскими пучками.

Термодинамические параметры полимерных кристаллов и их связь с микроструктурой является одним из важнейших разделов физической химии полимеров, имеющим как фундаментальное, так и прикладное значение. В этом контексте большой интерес представляет разработка сверхбыстрых калориметров, или нанокалориметров, позволяющих проводить количественные термоаналитические эксперименты в ходе контролируемых нагревов и охлаждений со сверхбыстрыми скоростями порядка нескольких тысяч градусов в секунду. Приставка «нано» в названии прибора отражает тот факт, что вес исследуемых образцов находится в диапазоне наногرامмов. Популярность чип-калориметров в настоящее время переживает взрывной рост. Однако для более полного изучения взаимосвязи термических и структурных переходов эта методика, несомненно, нуждается в совмещении с рентгеноструктурным анализом. В связи с высокой скоростью термоаналитических экспериментов на чип-калориметрах, комбинированные *in situ* измерения с использованием рентгеноструктурного анализа возможны только на синхротронных источниках, которые могли бы обеспечить необходимое временное разрешение на миллисекундной шкале.

Помимо вышеперечисленных направлений для изучения динамики фазовых переходов в тонких пленках в реальном времени представляет интерес создание измерительной ячейки, позволяющей работать в условиях контролируемой влажности или в парах растворителей в геометрии рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка. Подобные *in situ* измерения могут быть особенно важны для систем со сложным полиморфным поведением. В данной работе подход применен для супрамолекулярных полимеров на основе клиновидных молекул, для которых возможно направленно формировать оптимальную надмолекулярную структуру для приготовления ионпроводящих мембран с оптимизированными транспортными характеристиками.

Кроме того, для исследования молекулярных механизмов деформации полимеров представляется важным развить методы, сочетающие рентгеноструктурный анализ с *in situ* механическими экспериментами. Потенциал данного метода проиллюстрирован на примере исследования механического поведения биомиметических щеточных сополимеров.

## **Цели и задачи работы**

Цель работы состояла в разработке нового комплекса методологий физико-химического анализа для определения характеристик термического и деформационного поведения ряда ковалентных и супрамолекулярных полимеров, в которых синхротронное рентгеновское рассеяние применяется одновременно с дополнительными физико-химическими методами исследования, такими как термический анализ, и/или при воздействии на образец внешних

факторов, таких как температура, влажность, присутствие паров растворителя и механическая нагрузка.

В рамках сформулированной цели решались следующие задачи:

1. Установление характеристик множественного плавления на модельном частично кристаллическом полимере, политриметилентерефталате, с помощью созданного комплекса методов, сочетающего термоаналитические и дифракционные измерения.
2. Определение молекулярных механизмов деформации для ряда частично кристаллических и аморфных сополимеров как линейной, так и разветвленной природы, с применением рентгеноструктурного анализа и *in situ* механических экспериментов.
3. Установление структурных превращений супрамолекулярных полимеров на основе клиновидных молекул при набухании в парах воды для создания ионпроводящих мембран.
4. Создание нанотермоанализатора для проведения термоаналитических экспериментов с высокими скоростями нагрева до нескольких тысяч градусов в секунду для образцов весом от 1 до 100 нг.
5. Апробация созданного нанотермоанализатора на синхротронных станциях в ходе проведения одновременных термоаналитических и рентгеноструктурных измерений.
6. Создание измерительной ячейки, позволяющей измерять структуру тонких пленок в условиях контролируемой влажности или в парах растворителей в геометрии рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка.
7. Создание методов измерения и анализа надмолекулярной организации в полимерных кольцевых сферолитах с использованием микрофокусной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного источника.

### **Научная новизна работы**

1. На примере модельного частично кристаллического полимера, политриметилентерефталата, изучен феномен множественного плавления. Установлено, что реорганизация политриметилентерефталата в ходе нагрева сопровождается существенным изменением положения дифракционного пика 010, что свидетельствует о процессах рекристаллизации. Найдено, что сложная форма пика плавления, наблюдаемая на термоаналитических кривых, не обязательно связана с протеканием процессов реорганизации, а может объясняться метастабильным характером полимерных кристаллов.

2. Предложена диаграмма реорганизации в координатах: скорость нагрева- температура кристаллизации, позволяющая выбрать условия термоаналитического эксперимента, при котором в ходе нагрева в полимер не будут происходить процессы реорганизации.
3. Изучена микроструктура кольцевых сферолитов политриметилентерефталата и полипропиленадипината, определены оси быстрого роста кристаллов и их трехмерная форма. В случае политриметилентерефталата установлены пары хиральных параметров, включающие полярность оси роста кристаллов (**a** или **-a**) и хиральность кристаллического геликоида (R или L). Показано, что при температуре кристаллизации около 180 °C происходит инверсия одного из хиральных параметров, что объясняется увеличением толщины полимерного кристалла, приводящим к изменению конфигурации полимерных цепей на границе раздела кристаллической и аморфной фаз.
4. На основе *in situ* структурных измерений на тонких пленках клинообразных мезогенов в геометрии рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка при контролируемой влажности определена последовательность фазовых переходов при набухании мезогенов в реальном времени. Данные измерения позволили определить момент образования биконтинуальных фаз, представляющих большой практический интерес для создания ионпроводящих мембран.
5. Создан нанотермоанализатор, позволяющий проводить *in situ* термоаналитические измерения на высоких скоростях нагрева и охлаждения с одновременным применением методов синхротронного рентгеновского рассеяния.
6. Впервые проведены *in situ* рентгеноструктурные эксперименты со сверхбыстрыми нагревами ( $\sim 1000$  °C/c), в ходе которых получены двумерные картины рассеяния в мало- и широкоуголовых областях с высоким временным разрешением ( $\sim 1$  мс на дифрактограмму при непрерывной регистрации дифрактограмм) и одновременно термоаналитические кривые для таких слаборассеивающих систем, как частично кристаллические полимеры органической природы.
7. Создан метод анализа массива двумерных дифрактограмм, полученных в ходе сканирования образцов нано- и микрофокусными рентгеновскими пучками. Впервые с помощью предложенного метода проведен анализ надмолекулярной организации в кольцевых сферолитах политриметилентерефталата и полипропиленадипината с использованием микро- и наноразмерных рентгеновских пучков. Предложенный анализ позволяет определить трехмерную форму кристаллических ламелей, направление быстрого роста кристаллов, направление и характер закручивания, а также наклон цепей в кристаллических ламелях.

**Практическая значимость работы** заключается в расширении существующего спектра *in situ* методов исследования, основанных на синхротронном рентгеноструктурном анализе.

Созданный в работе нанотермоанализатор позволяет проводить одновременные термоаналитические и рентгеноструктурные эксперименты в ходе сверхбыстрых нагревов (до нескольких тысяч градусов в секунду). Сочетание данных методов открывает новые перспективы изучения быстропротекающих процессов, таких как реорганизация в частично кристаллических полимерах, а также исследования полиморфных превращений на образцах весом в единицы нанограмм, что может найти применение в исследованиях фармацевтических препаратов и энергетических материалов.

Создание оригинальной измерительной ячейки для дифракционных измерений в геометрии скользящего падения пучка сделало возможным проведение рентгеновских экспериментов в условиях контролируемой влажности или в насыщенных парах растворителей. Использование ячейки позволяет контролировать структурные превращения в тонких пленках, что может быть важно для получения ионпроводящих мембран с оптимизированными транспортными свойствами.

Использование ячейки для симметричной одноосной деформации с дистанционным контролем в сочетании с *in situ* рентгеновским рассеянием впервые позволило исследовать конформационные изменения, происходящие при механической деформации сополимеров, включающих щеточный блок. Подобные измерения позволяют создавать полимерные системы с программируемыми механическими свойствами, включающими заданное деформационное упрочнение.

В работе предложены новые аналитические подходы для изучения надмолекулярных структур частично кристаллических полимеров на основе массива двумерных данных микро- и нанофокусного синхротронного рентгеновского рассеяния, что позволило определить кристаллографические параметры, направление быстрого роста кристаллов и трехмерную форму спиралевидных кристаллических ламелей.

## **Методология и методы исследования**

Методология работы состояла в создании и развитии комплекса взаимодополняющих *in situ* методов физико-химического анализа. При этом структурные методы исследования с применением синхротронных источников рентгеновского излучения дополнялись использованием механических и термических методов.

Для изучения сложного термического поведения частично кристаллических полимеров и, в частности, феномена множественного плавления в работе был создан нано-термический анализатор, который был использован в сочетании с синхротронным рентгеновским рассеянием.

Скорости нагрева и охлаждения до 3000 °C/с и частота регистрации двумерных дифрактограмм в 1 кГц, достигнутые в *in situ* экспериментах, позволили провести анализ фазовых переходов и структурных перестроек в образце политриметилтерефталата, что существенно дополнило информацию, получаемую из данных термического анализа. Отметим, что данные условия эксперимента предполагали применение интенсивных монохроматических пучков с потоком  $10^{11}$ - $10^{12}$  фотонов/с/мкм<sup>2</sup> в позиции образца и высокоскоростных систем детектирования.

Для изучения фазового поведения в тонких пленках супрамолекулярных полимеров была создана измерительная ячейка. Данная разработка сделала возможным проведение *in situ* рентгеноструктурных экспериментов в геометрии скользящего падения пучка в условиях контролируемой влажности или в насыщенных парах растворителей. Использование созданной ячейки дало возможность наблюдать изменения структуры в реальном времени, что позволило определить последовательность фазовых переходов для жидкокристаллической системы с выраженным полиморфным поведением.

Сочетание в реальном времени механического и рентгеноструктурного анализа, реализованного с использованием ячейки для симметричной одноосной деформации с дистанционным контролем, позволило идентифицировать структурные изменения, происходящие при механической деформации полимеров.

Применение интенсивных сфокусированных рентгеновских пучков потребовало также разработки методологии, позволяющей оценить характерные времена деградации образца в пучке. Для этой цели, в частности, делались оценки, основанные на воспроизводимости результатов экспериментов, проведенных последовательно на одной и той же области образца. Кроме того, после завершения экспериментов конечная структура образца, подвергшаяся облучению, сравнивалась со структурой в соседних участках, где облучение прямым пучком не осуществлялось.

### **Положения, выносимые на защиту**

- (1) Метод для проведения одновременных теплофизических и структурных исследований с использованием синхротронных источников с непрерывной регистрацией мало- и большеуглового рассеяния с высоким временным разрешением ( $\sim 1$  мс на дифрактограмму).
- (2) Данные, позволившие исследовать свойства термического калибранта (микрочастицы индия) для апробации разработанного нанотермоанализатора, интегрированного в структуру нанофокусной синхротронной станции.

- (3) Результаты изучения феномена множественного плавления для политриметилтерефталата с помощью синхротронного рентгеновского рассеяния с одновременными термоаналитическими измерениями на высоких скоростях нагрева (от 1000 °C/с), позволившие идентифицировать процессы реорганизации структуры при нагреве.
- (4) Диаграмма реорганизации в координатах: скорость нагрева- температура кристаллизации, основанная на совокупности данных рентгеновского рассеяния и *in situ* измерений с помощью разработанного нанотермоанализатора, позволившая определить факт наличия или отсутствия структурной перестройки для образцов политриметилтерефталата, приготовленных в результате изотермической кристаллизации из расплава.
- (5) Метод анализа микроструктуры кольцевых сферолитов, основанный на данных синхротронного рентгеновского рассеяния на малых и больших углах с использованием микро- и наноразмерных рентгеновских пучков.
- (6) Идентификация трехмерной формы ламеллярных полимерных кристаллов в кольцевых полимерных сферолитах. Установление геликоидальной формы кристаллов для политриметилтерефталата и спиральной для полипропиленадипината.
- (7) Установление стадий механической деформации для серии щеточных сополимеров, имеющих биомиметические свойства, с помощью одновременных рентгеноструктурных и механических измерений.
- (8) Результаты изучения структуры и термодинамических параметров кристаллов в неламеллярных термопластичных эластомерах с использованием сочетания рентгеновского рассеяния, термического анализа и *in situ* механического анализа.
- (9) Определение последовательности фазовых переходов в тонких пленках клинообразных мезогенов методом рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка в реальном времени в процессе набухания образца в парах воды.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

В работе использовались современные физико-химические методы исследования, в том числе представленные в европейских центрах синхротронного излучения в Германии и Франции. Исследования выполнены на аттестованном оборудовании. Результаты были хорошо воспроизводимы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах и конференциях: Всероссийская Каргинская конференция (2014, 2017 и 2020),

Всероссийская конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (2015, Кострово, Московская область, 2023, Тула), международная конференция European Polymer Congress "EPF 2019" (Гераклион, Греция), международная конференция Synchrotron radiation for polymer science (2015- Мадрид, Испания, 2016- Устронь, Польша), международный симпозиум Fourth International Symposium "Frontiers in polymer science" (Riva del Garda, Италия 2015), международная школа-конференция 5<sup>th</sup> International Fall School on Organic Electronics (Кострово, 2019), международная школа-конференция Advanced Nanomaterials and Methods - ANAM2019, международная конференция (Ереван, Армения, 2019), 13th Hellenic Polymer Society conference (он-лайн, 2021) и конференция 14th Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (Париж, Франция, 2023).

Диссертационная работа выполнена при поддержке гранта №11.G34.31.0055 (2011-2015) -мегагрант на факультете фундаментальной физико-химической инженерии МГУ, в котором автор являлся руководителем, а также государственного задания АААА-А19-119101590029-0 в рамках создания молодежной лаборатории под руководством автора в ФИЦ ПХФ и МХ РАН (2019- по настоящее время). Кроме того, работа была поддержана следующими грантами, в которых автор являлся или является руководителем: грантом РФФИ №13-03-12256 (2013-2015), грантом ФЦП №14.604.21.0079 (2014-2016), грантом ФЦП №14.604.21.0121 (2014-2016), грантом РФФИ №16-13-10369 (2016-2018), грантом ФЦП №14.616.21.0072 (2016-2018), грантом РФФИ №19-29-12049 (2019-2023), а также грантом РФФИ №23-73-30005 (2023-2026) в рамках Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными. Работа была также поддержана грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №075-15-2021-1353 (2021-2023) в рамках программы поддержки синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры, в котором автор является участником.

**Личный вклад автора** заключался в выборе основных направлений исследований и постановке задач научного поиска, разработке экспериментальных методов исследования, анализе и обобщении экспериментальных данных. Все основные результаты получены при непосредственном участии автора или под его руководством. В работах, выполненных в соавторстве, автор непосредственно участвовал на всех этапах постановки задач, проведения экспериментов, обсуждения и публикации полученных результатов.

Автор выражает искреннюю благодарность М. Розенталю за помощь в исследовании микроструктуры кольцевых сферолитов политриметилентерефталата и техническом содействии в установке нанотермоанализатора на синхротронной станции, С. Чжу за синтез клинвидных

мезогенов, С.С. Шейко за синтез и изучение механических свойств щеточных пластомеров и эластомеров, Д.В. Анохину за помощь в анализе структуры неламеллярных термопластичных эластомеров и А. Авгеропулосу за синтез и изучение морфологии нелинейных блок-сополимерных систем.

## **Публикации**

Соискатель использует для доклада материал 50 оригинальных статей по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, относящихся к квартилям Q1-Q2 (Scopus), а также одну главу книги по теме диссертационной работы. Всего соискателем опубликовано 223 статьи по теме диссертации, индексируемых в базе данных Scopus.

## 2. Основное содержание доклада

### 2.1. Термическое поведение и структура неламеллярных термопластичных эластомеров

Современные разработки в области термопластичных эластомеров (ТПЭ) стимулировали интенсивные исследования структуры и морфологии этого класса полимеров. При температурах эксплуатации ТПЭ обычно характеризуются фазово-разделенной морфологией, которая зависит от химического состава, структуры, массовых долей и полидисперсности мягких и жестких блоков, а также термической истории образцов. Сегментированные блок-сополимеры с однородными жесткими блоками представляют собой особый тип ТПЭ, характеризующийся быстрой и почти полной кристаллизацией. Для морфологии этих полимеров характерны фибриллярные кристаллы жестких блоков, погруженные в матрицу, образованную мягкими сегментами. Анализ толщины кристаллов в таких системах в предыдущих работах был основан либо на данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), что является непрямым методом оценки, либо на полуколичественном анализе изображений атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Хорошо известно, что условия структурообразования существенно влияют на кристалличность и, следовательно, физические свойства частично кристаллических полимеров. Например, охлаждение расплава таких полимеров сопровождается кристаллизацией, которая может реализоваться в широком диапазоне температур, что может, в свою очередь, приводить к существенной ширине распределений (т.е. полидисперсности) кристаллитов по размерам. В этом контексте создание новых ТПЭ с заранее заданными свойствами, которые бы не зависели от термической истории образцов, является важной задачей. Исследованию полностью алифатических сегментированных полиэфирамидов<sup>1</sup>, содержащих жесткие сегменты бисоксаламида с разными терминальными группами (глицин и  $\beta$ -аланин) и мягкий блок на основе политетрагидрофурана (ПТГФ), посвящена работа [1]. Для определения структуры, механических и теплофизических свойств использовалась ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, синхротронное рассеяние рентгеновских лучей на малых и больших углах, реализованное одновременно с экспериментом по механической деформации, а также термическим анализом.

На Рисунке 1 показаны избранные двумерные широкоугольные дифрактограммы для сополимера на основе глицина и ПТГФ массой 2900 (2900Gly6). При нулевой деформации образец 2900Gly6 демонстрирует изотропные рефлексы с интенсивным аморфным гало около 4.4 Å (Рисунок 1a), которое создается мягким блоком в аморфном состоянии. Рефлексов от

<sup>1</sup> Structure formation and hydrogen bonding in all-aliphatic segmented copolymers with uniform hard segments / Y.I. Odarchenko, N.J. Sijbrandi, M. Rosenthal, A.J. Kimenai, E.P.C. Mes, R. Broos, G. Bar, P.J. Dijkstra, J. Feijen, D.A. Ivanov // Acta Biomaterialia. - **2013**. – V. 9. – P. 6143-6149.

кристаллов мягкого блока не обнаруживается, вероятно, потому что ПТГФ имеет недостаточную длину для образования стабильных кристаллических зародышей при комнатной температуре.

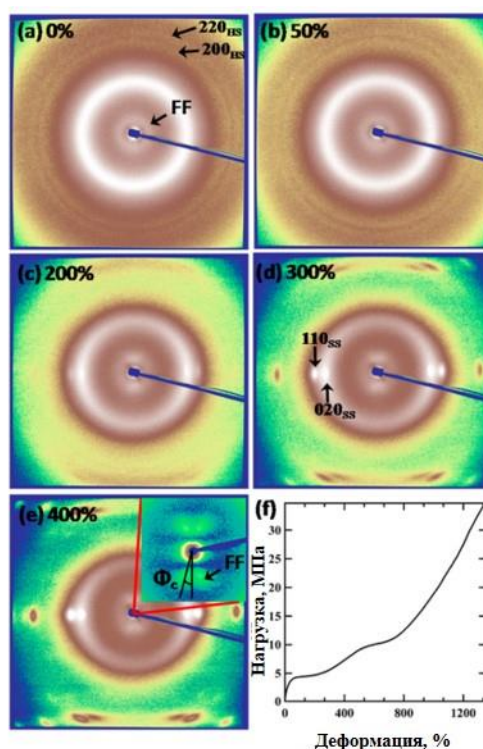


Рисунок 1 - In situ эксперимент по растяжению полиэфирамида с одновременным измерением 2D картин широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей. Дифрактограммы, измеренные при деформации сополимера на основе глицина и ПТГФ массой 2900-2900Gly<sub>6</sub> (a-e). Кривая напряжение-деформация (f). На врезке показана увеличенная дифрактограмма МУРР, соответствующая деформации в 400%, с характерной четырехточкой. Пики, относящиеся к кристаллам жесткого и мягкого сегментов, отмечены индексами «HS» и «SS», соответственно. Направление растяжения вертикальное

Наблюдаемое рассеяние в малоугловой области (см. Рисунок 1a и врезку на Рисунке 1e) может быть отнесено к форм-фактору (FF), возникающему благодаря кристаллам бисоксаламида, имеющим, практически, монодисперсную толщину. В начале механического эксперимента по одноосному растяжению исходный недеформированный образец демонстрирует изотропное малоугловое рассеяние, МУРР, (Рисунок 1a), что объясняется случайной ориентацией кристаллов жесткого сегмента, распределенных в матрице мягкого блока. Схематическая модель морфологии исходного изотропного полимера показана на Рисунке 2a. При деформации в 50% становится возможным наблюдать слабую анизотропию в распределении интенсивности кристаллических пиков жесткого блока и аморфного гало ПТГФ (см. Рисунок 2b). Рефлекс 200, соответствующий направлению Н-связей, демонстрирует ориентацию, располагаясь на меридиане дифрактограммы (вертикальное направление), что указывает на то, что плоскости с водородными связями становятся параллельными направлению деформации. Такая ситуация

характерна для ориентации объектов с большой анизотрией в потоке. Реориентация фибриллоподобных кристаллитов жесткого блока во время растяжения показана на Рисунке 2b. Такая ориентация кристаллитов с высоким аспектным отношением оказалась характерной на начальных стадиях деформации ниже предела текучести. Последний зависит от содержания и химической природы сегментов сополимера и составляет около 100% для сополимера 2900Gly<sub>6</sub>

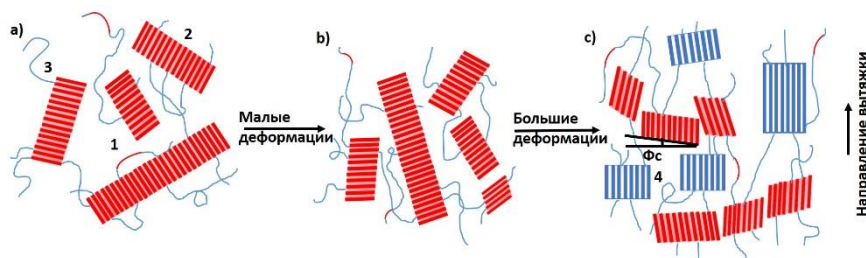


Рисунок 2 - Схематическая модель структурных изменений ТПЭ с однородными жесткими сегментами при одноосной деформации. Исходная изотропная структура (а); структура, сформированная в ходе деформации ниже предела текучести (б); структура, сформированная в ходе деформации выше предела текучести (в). Выделены следующие морфологические признаки: 1 = сегмент жесткого блока; 2 = кристалл жесткого блока; 3 = сегмент мягкого блока; 4 = кристалл мягкого блока;  $\Phi_c$  = угол наклона цепи

с длиной ПТГФ 2900 г.моль<sup>-1</sup> (см. Рисунок 1f). Выше предела текучести (Рисунок 2с), например, при деформации в 200% на экваторе дифрактограмм появляются узкие кристаллические пики, соответствующие кристаллам ПТГФ (рефлексы 020 и 110) (Рисунок 1d). На дифрактограмме также наблюдается слоевая линия с  $l = 5$ . Эти особенности являются признаком деформационной кристаллизации мягкого блока. Более того, на этой же стадии растяжения характерная осцилляция форм-фактора стабилизируется на меридиональном направлении дифрактограмм (см. Рисунок 1с), указывая на то, что длинные оси кристаллов жесткого сегмента становятся в значительной степени ориентированными перпендикулярно направлению вытяжки. При увеличении деформации до 400% относительная интенсивность кристаллических рефлексов блока ПТГФ возрастает (Рисунок 1е). Данные кристаллические пики были проиндексированы с использованием моноклинной элементарной ячейки ПТГФ со следующими параметрами решетки:  $a = 5.6 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.9 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.3 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 134.3^\circ$ .

Измерения МУРР были использованы для оценки размеров фибриллярных кристаллов. Одномерные кривые МУРР изотропных ТПЭ 1000Gly<sub>6</sub>, 2000Gly<sub>6</sub> и 2900Gly<sub>6</sub>, содержащих мономер Gly-Оха<sub>26</sub>-Gly, показаны на Рисунке 3а. Значения толщины кристаллов рассчитывались по положениям минимума форм-фактора. Как видно из Таблицы 1, форм-фактор показывает одинаковое расстояние в 24 Å для различных длин мягких сегментов. Это означает, что толщина

кристалла не коррелирует с длиной мягкого сегмента. Точные значения толщин кристаллов несколько меньше, чем проекция параметра  $c$  на  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ -плоскость ( $c \cdot \sin \beta$ ) соответствующего мономера (межслоевое расстояние в кристаллах мономера оставляет  $27.3 \text{ \AA}$ ). Разницу в  $3.3 \text{ \AA}$  можно объяснить заменой концевой метильной группы на мягкий сегмент ПТГФ в процессе этерификации. В табл. 1 приведены значения толщины кристаллов ( $L_c$ ), большого периода ( $L_B$ ) и толщины аморфного слоя ( $L_a$ ) для всех изученных образцов. Интересно, что для растянутых образцов положение минимума форм-фактора смещается в сторону меньших углов (Рисунок 3a,b), что указывает на увеличение толщины жесткоблочных кристаллов по мере улучшения их ориентации (Таблица 1). Учитывая, что кристаллы бисоксамида неламеллярные, такое утолщение можно объяснить простым «удлинением» под действием внешней нагрузки, вероятно, реализующимся за счет более напряженной конформации алкильных цепей между звеньями оксамида. Последнее подтверждается тем фактом, что удлинение зависит от длины спейсера и не зависит от длины мягкого блока. Высокая интенсивность и четко определенная форма форм-фактора, наблюдаемые на кривых МУРР, ясно указывают на то, что распределения кристаллов по толщине достаточно монодисперсны и поэтому определяются исключительно первичной химической последовательностью сополимеров. Чтобы выяснить, зависит ли толщина кристаллов от термической предыстории сополимеров, была подготовлена серия образцов сегментированных полиэфирэфирамидов, которые подвергались различной термической обработке.

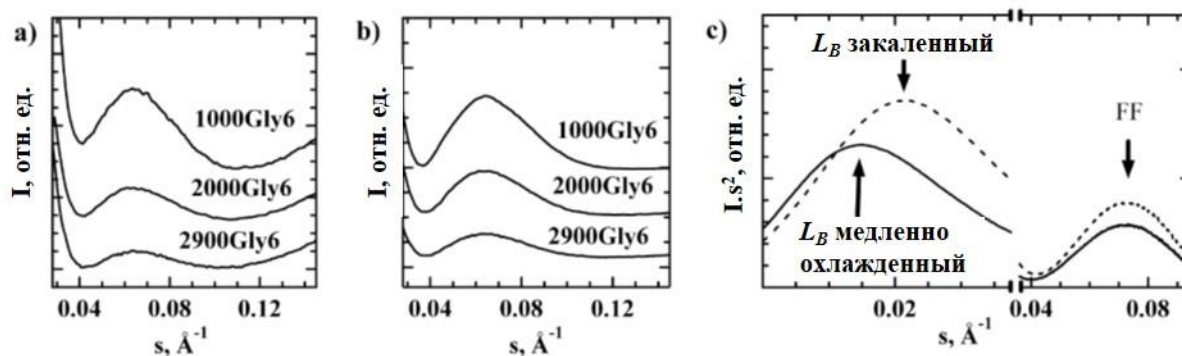


Рисунок 3 - Морфология сополимеров полиэфирэфирамидов. Профили МУРР для изотропной (a) и ориентированной (b) пленок ПЭЭА. Кривые МУРР после поправки Лоренца для закаленного (штриховая линия) и медленно охлажденного (сплошная линия) образца 1000Gly<sub>6</sub> (c)

На Рисунке 3c показаны типичные одномерные профили МУРР, полученные для закаленного и медленно охлажденного изотропного 1000Gly<sub>6</sub>. Значения большого периода  $L_B$  различны из-за изменения морфологии микрофазового разделения, в то время как толщина кристаллов  $L_c$  не меняется. Значения  $L_B$  и  $L_c$  для всех таких образцов приведены в табл. 1. Сегментированные ТПЭ изучались в основном с помощью АСМ и ИК-спектроскопии, т.е.

методов, хорошо подходящих для изучения относительно медленных процессов кристаллизации. Для исследования скорости кристаллизации полимера был использован разработанный нанотермоанализатор.

Таблица 1 - Большой период ( $L_B$ ), толщина кристаллов ( $L_c$ ), и толщина межкристаллического аморфного слоя ( $L_a$ ) для изотропных и ориентированных полиэфирэфирамидов

| Образец              | Изотропные |           |           | Механически ориентированные |           |           |                |
|----------------------|------------|-----------|-----------|-----------------------------|-----------|-----------|----------------|
|                      | $L_B$ , Å  | $L_c$ , Å | $L_a$ , Å | $L_B$ , Å                   | $L_c$ , Å | $L_a$ , Å | $\Phi_c$ , deg |
| 1000Gly <sub>2</sub> | 49.8       | 14.3      | 35.5      | 50.9                        | 16.3      | 34.6      | ~5             |
| 1000Gly <sub>4</sub> | 52.6       | 17.4      | 35.2      | 47.7                        | 19.1      | 28.6      | ~5             |
| 1000Gly <sub>6</sub> | 57.5       | 24.0      | 33.5      | 57.3                        | 27.7      | 29.6      | ~5             |
| 2000Gly <sub>6</sub> | 71.4       | 24.0      | 47.4      | 63.1                        | 26.8      | 36.3      | 10             |
| 2900Gly <sub>6</sub> | 79.0       | 24.0      | 55.0      | 78.4                        | 26.8      | 51.6      | 16             |
| 1000Ala <sub>6</sub> | 73.0       | 22.9      | 50.1      | 50.4                        | 23.5      | 26.       | 24             |
| 1100Oxa <sub>6</sub> | 75.7       | 16.5      | 59.2      | 57.7                        | 18.4      | 39.3      | 24             |

Наногаммовые образцы нагревали выше температуры плавления, а затем охлаждали с различной скоростью. Соответствующие термоаналитические кривые представлены на Рисунке 4. Зависимость температуры начала кристаллизации от скорости охлаждения представлена на Рисунке 5 для мономера Gly-Oxa22-Gly и полимера 1000Gly<sub>2</sub>, который включает в себя Gly-Oxa22-Gly в качестве жесткого сегмента.

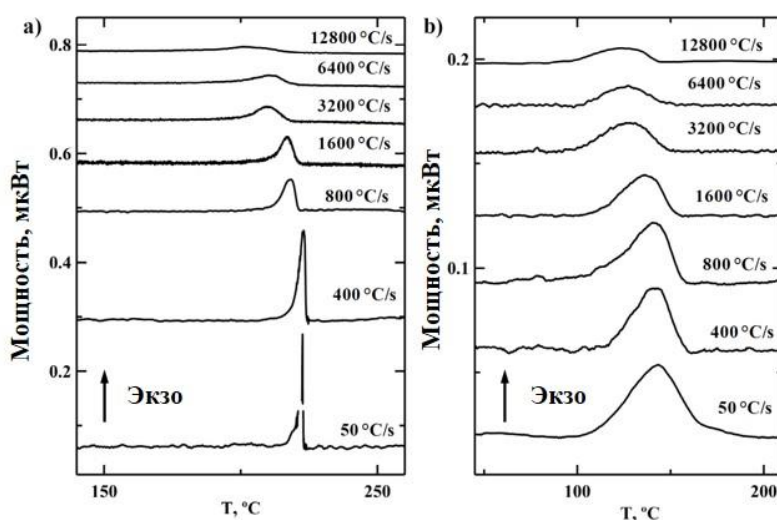


Рисунок 4 - Термоаналитические кривые охлаждения мономера Gly-Oxa22-Gly (а) и полимера 1000Gly<sub>2</sub> (б), включающих Gly-Oxa22-Gly в качестве жесткого сегмента. Кривые скорректированы с учетом временных задержек для каждой скорости охлаждения

Температура начала кристаллизации для самой медленной скорости охлаждения  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  (или  $0.33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ) была измерена с помощью классической ДСК. Температура кристаллизации мономера не зависела от скорости охлаждения, тогда как для соответствующего сополимера тот же режим обработки приводил к снижению температуры кристаллизации на  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для сравнения, в случае гомополимеров, таких как изотактический полипропилен (иПП), процесса кристаллизации можно полностью избежать кинетически на высоких скоростях охлаждения (выше примерно  $160\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ).

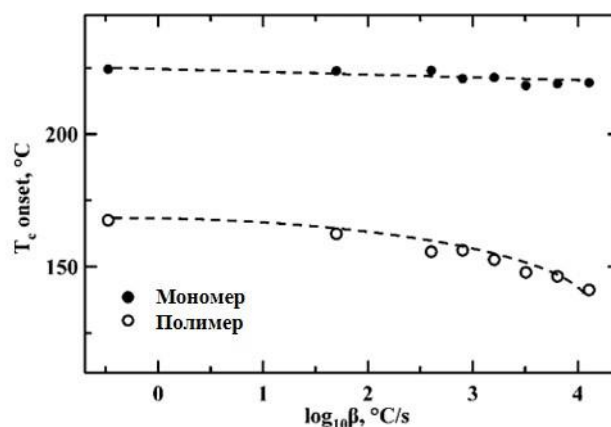


Рисунок 5 - Зависимость температуры начала кристаллизации от скорости охлаждения для мономера Gly-Оха<sub>22</sub>-Gly и полимера 1000Gly<sub>2</sub>. По вертикальной оси отложена температура начала кристаллизации, по горизонтальной оси - логарифм скорости охлаждения  $\beta$

В этом случае, происходит образование так называемой смектической мезофазы. Для полиамидов, например, полная закалка полиамида-6 достигается при скорости охлаждения выше примерно  $150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Это показывает, что процесс кристаллизации в исследованных сегментированных сополимерах протекает чрезвычайно быстро. В обсуждаемых образцах измеренные значения большого периода  $L_B$  различны из-за изменения морфологии микрофазового разделения, в то время как толщина кристалла  $L_c$  не меняется. Значения  $L_B$  и  $L_c$  для всех таких образцов приведены в Таблице 2. Таким образом, толщина кристаллов в рассмотренных системах определяется исключительно первичной химической структурой и, практически, не зависит от термической истории, что является достаточно необычным для частично кристаллических полимеров.

Таблица 2 - Большой период ( $L_B$ ), толщина кристаллов ( $L_c$ ), и толщина аморфного слоя ( $L_a$ ) для сегментированных полиэфирэфирамидов, медленно охлажденных и закаленных из расплава

| Образец              | $L_B$ , Å              |                      | $L_c$ , Å              |                      |
|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
|                      | Медл.Охл. <sup>a</sup> | Закалка <sup>b</sup> | Медл.Охл. <sup>a</sup> | Закалка <sup>b</sup> |
| 1000Gly <sub>2</sub> | 53.3                   | 46.7                 | 14.1                   | 14.0                 |
| 1000Gly <sub>6</sub> | 65.3                   | 57.0                 | 24.0                   | 23.1                 |
| 2900Gly <sub>6</sub> | 83.3                   | 75.0                 | 22.4                   | 22.3                 |
| 1000Ala <sub>6</sub> | 77.8                   | 59.9                 | 21.4                   | 20.6                 |
| 1100Oxa <sub>6</sub> | 83.9                   | 80.5                 | 15.9                   | 15.7                 |

<sup>a</sup> Медленно охлажденные на комнатную температуру со скоростью 5 °C/мин.

<sup>b</sup> Закаленные в ледяную воду.

## 2.2. Структура и динамика сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Сочетание методов  $T_2$ -релаксометрии ЯМР  $^1\text{H}$  и синхротронного широко- и малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет изучать динамику и структуру не только упорядоченных, но также и аморфных областей частично кристаллических полимеров. Так, в работах [2-3] была изучена плотность сетки физических зацеплений для образцов сверхвысокомолекулярного полиэтилена (UHMWPE). При этом измерялись зацепления, образованные как свободными цепями, так и цепями, связанными с кристаллитами. В данных работах сравнивались образцы, закристаллизованные из разбавленного раствора (sc-UH) и из расплава (mc-UH). Результаты ЯМР были дополнены анализом синхротронного широко- и малоуглового рентгеновского рассеяния в реальном времени в зависимости от температуры для определения толщины кристаллических ламелей и межкристаллитных доменов. Ниже температуры плавления сетка физических зацеплений более плотная в аморфной фазе mc-UH, чем в sc-UH из-за меньшей плотности запутывания и меньшего количества связей цепей с полимерными кристаллитами в sc-UH. Однако разница в общей плотности физических зацеплений между пленками mc-UH и sc-UH уменьшается с уменьшением кристалличности в процессе плавления. В конце плавления среднеобъемная плотность зацеплений, определяемая методом ЯМР, примерно одинакова в mc-UH и sc-UH. Это указывает на то, что плотность зацеплений в пленках sc-UH увеличивается при плавлении. Эти дополнительные зацепления образованы сегментами одной цепи, соседними цепями или и теми, и другими за счет смещения фрагментов цепей при утолщении кристаллических ламелей и за счет так называемого «цепного взрыва», локально происходящего в аморфных доменах. Повышение плотности зацеплений в sc-UH дополнительно подтверждается способностью к вытяжке в твердом состоянии пленок sc-UH, которые были отождены в температурной области плавления, но при температурах, не достигающих конца плавления.

Максимальная степень вытяжки уменьшается, а напряжение вытяжки увеличивается с повышением температуры отжига.

Полимерные кристаллы, имеющие складки на своей поверхности, «взрываются» при плавлении, и энергия полимерных клубков высвобождается, приводя к сверхбыстрому взаимопроникновению цепей, часто называемому «цепным взрывом». Быстрое уравнивание плотности зацеплений при плавлении было продемонстрировано мгновенной потерей способности к вытяжке в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП) и СВМПЭ, полученном литьем из раствора, а также быстрой самоадгезией пленок СВМПЭ, закристаллизованных в растворе. Такой же вывод был недавно сделан в исследовании спекания насцентного порошка СВМПЭ. Важно отметить, что управляемый энтропией процесс быстрого запутывания обусловлен динамикой сегментов, а не рептацией целых цепей.

### **2.3. Структура и фазовые превращения в супрамолекулярных полимерах на основе клиновидных и дискотических мезогенов**

Надмолекулярная структура конъюгированных полимерных систем является одним из ключевых параметров, определяющих их транспортные свойства. Жидкокристаллические системы, включающие основную цепь на основе региорегулярной политиофеновой последовательности и боковые мезогенные трифенилены, изучены в работе [4]. Две серии полимеров, а именно обычные гомополимеры и чередующиеся сополимеры, были получены путем адаптации методологии, основанной на метатезисе Гриньяра, позволяющей последовательно и независимо изменять некоторые из соответствующих структурных параметров. Термическое поведение и самоорганизация этих необычных макромолекулярных систем были исследованы с помощью оптической микроскопии в поляризованном свете, дифференциальной сканирующей калориметрии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в зависимости от температуры. Было обнаружено, что большинство полимеров самоорганизуются в мезофазы, обладающие комбинированной ламеллярно-колончатой морфологией, как результат сосуществования ламеллярных и колончатых подрешеток. Получение ориентированных тонких пленок нескольких из этих полимерных гомологов позволило провести дальнейшие исследования с помощью атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и МУРР при скользящем падении пучка, что обеспечило более углубленное понимание сложных супрамолекулярных структур, включая ламеллярно-колончатые мезофазы. Данная стратегия обеспечивает путь к разработке полимерных материалов, обладающих двумя интеркалированными транспортными

путями носителей заряда, что имеет важное значение для будущих электронных и оптоэлектронных приложений.

В некоторых случаях представляет интерес изучать не только конечную надмолекулярную структуру конъюгированного полимера, но и структурные аспекты самого процесса его синтеза. Новое низкомолекулярное соединение клиновидной формы, а именно метил-3,5-бис(тридека-2,4-диин-1-илоксил)бензоат (DDABM), включающее в свою структуру два диацетиленовых хвоста, может полимеризоваться под действием УФ-облучения<sup>2</sup>. Кристаллическая структура DDABM была исследована с помощью широкоугольной дифракции рентгеновских лучей в геометрии скользящего пучка. При этом ориентации кристаллических пленок добивались путем нанесения на поверхность натертого политетрафторэтилена. Кроме того, сферолиты, образующиеся в более толстых пленках, также анализировали методом широкоугольной рентгеновской дифракции. В работе предложена модель молекулярной упаковки DDABM, основанная на данных рентгеноструктурного анализа. Диацетиленовые звенья ориентируются вдоль определенного направления решетки с характерным ретикулярным расстоянием 4.9 Å, что соответствует необходимым условиям топохимической полимеризации. Было замечено, что УФ-полимеризация не влияет на фазовое поведение соединения, а изменяет, в основном, его оптические свойства.

Структура и текстура тонких пленок ионпроводящих ковалентных и супрамолекулярных полимеров являются определяющими для их свойств проводимости. Рассеяние рентгеновских лучей в геометрии скользящего пучка позволяет эффективно изучать организацию тонких пленок таких полимеров [5-11]. В частности, была сконструирована и использована специальная измерительная ячейка для экспериментов при скользящем падении пучка<sup>3</sup>, позволяющая изучать эволюцию структуры тонких пленок в парах растворителей. Например, было показано, что в супрамолекулярных системах, содержащих ионные наноканалы, даже небольшое количество воды может эффективно создавать высокопроводящие пути для ионов. Кроме того, набухание колончатой структуры Col<sub>hd</sub> в парах воды приводит к фазовому переходу в биконтинуальные кубические фазы Cub<sub>bi</sub>, сопровождающемуся образованием перколяционной сети ионпроводящих путей. Образование фаз Cub<sub>bi</sub> при набухании дополнительно улучшает проводимость и может представлять первостепенный интерес для приложений, связанных с разделением. В отличие от колончатых фаз, непрерывные кубические фазы не требуют

<sup>2</sup> A Diacetylene-Containing Wedge-Shaped Molecule: Synthesis, Morphology and Photopolymerization / L. Li, M. Rosenthal, X. Zhu, D.A. Ivanov, M. Möller // *Chemistry: A European Journal*. - **2013**. - V. 19. - P. 4300-4307.

<sup>3</sup> From Channel-Forming Ionic Liquid Crystals Exhibiting Humidity-Induced Phase Transitions to Nanostructured Ion-Conducting Polymer Membranes / H. Zhang, L. Li, M. Möller, X. Zhu, J.J. Hernandez Rueda, M. Rosenthal, D.A. Ivanov // *Advanced Materials*. - **2013**. - V. 25. - P. 3543-3548.

макроскопического ориентирования каналов для оптимизации переноса ионов благодаря особенностям их трехмерной структуры. Полученные результаты дают детальное представление о процессах, происходящих в системе, образующей ионные каналы, при набухании в воде. Кроме того, показано, что супрамолекулярные структуры, такие как фазы  $Col_{hd}$  и  $Cub_{bi}$ , могут быть сохранены при полимеризации акриловых концевых групп, что приводит к образованию мембран с эффективной ионной проводимостью. Данная работа предлагает новую методологию создания механически стабильных нанопористых мембран с адаптированной структурой ионных каналов для применения в разделении и катализе.

#### **2.4. Изучение структуры тонких пленок функциональных полимеров методом рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка**

Надмолекулярная структура тонких пленок функциональных полимеров, включающих донорно-акцепторные смеси для органической фотовольтаики, была исследована в работах [12-13]. Преимущество метода рентгеновского рассеяния при скользящем падении пучка перед, например, методом электронной дифракции состоит в возможности исследовать тонкие пленки, нанесенные на субстрат (электрод в случае солнечных батарей), и проводить исследования непосредственно в ходе эксплуатации устройств. Кроме того, условия наблюдения в электронном микроскопе с нормальным падением исключают наблюдение структур вдоль направления пучка. Этот недостаток, фактически, отсутствует в случае измерений при скользящем падении пучка. В работе [12] проведено исследование ориентации молекулярных плоскостей для фторированных сопряженных полимеров в тонких пленках. Данное исследование мотивировано публикациями, показывающими высокую эффективность преобразования энергии, достигнутую в солнечных элементах на основе смесей фторированного полимера и фуллерена. Это объясняется наличием планарно ориентированных полимерных цепей, обеспечивающих перенос заряда к электродам. В данной работе показано, что, вопреки результатам ряда публикаций, ориентация молекулярной плоскости полимера обусловлена длинными боковыми цепями, а не агрегацией в растворе. Этот вывод подтверждается сравнительным исследованием полимеров, имеющих сходные сопряженные цепи, но разное число атомов фтора и разное количество и тип боковых алкильных цепей. В то время как последние в основном вводятся для обеспечения растворимости полимера, данное исследование морфологии тонких пленок показывает, что увеличение объема боковой цепи способствует образованию кристаллических ламелей с планарно ориентированными цепями, причем независимо от степени фторирования. В отличие от этого, введение атомов фтора существенно усиливает  $\pi$ - $\pi$  -взаимодействия, которые остаются неизменно сильными при смешивании

полимера с фуллереном. Наши результаты свидетельствуют о том, что для исследуемого семейства полимеров фторирование и функционализация объемными алкильными боковыми цепями необходимы для достижения эффективности преобразования энергии выше 10%.

## **2.5. Развитие методов микро- и нанофокусной рентгеновской дифракции для изучения полимерной морфологии**

Развитие методов микро- и нанофокусной рентгеновской дифракции для изучения надмолекулярной структуры биологических и синтетических полимеров описано в работах [14-17]. Отметим, что сферолитическая морфология является одной из наиболее распространенных поликристаллических форм, наблюдаемых для широкого спектра органических и неорганических соединений. Сама этимология слова «сферолит» подчеркивает общую сферическую симметрию таких поликристаллических агрегатов, которая означает, что рост кристаллов, начинающийся с центрального зародыша, проходит с сохранением радиальной симметрии и со скоростью, независимой от направления в пространстве. Сферолиты являются формой самоорганизации полимеров, которая, по всей вероятности, имеет самый большой пространственный масштаб (до нескольких сантиметров). В особенности интересной является структура так называемых кольцевых сферолитов, которые, будучи наблюдаемы в поляризованном свете, в дополнение к обычной фигуре мальтийского креста проявляют периодические концентрические темные и светлые кольца. Образование кольцевых полимерных сферолитов привлекает интерес научного сообщества уже более 50 лет. Как указывал Bassett в обзоре, посвященном полимерным сферолитам: «ни один аспект сферолитического роста не был более интригующим и более сложным для интерпретации, чем впечатляющий феномен кольцевых сферолитов»<sup>4</sup>. В интерпретации этого феномена общепринятой является точка зрения, согласно которой в ходе кристаллизации ламели закручиваются вокруг быстрой оси роста, причем этот процесс является синхронным для всех радиально растущих кристаллов. Опираясь на синхротронные методы микро- и нанофокусного рассеяния, нами была проверена [15-16] справедливость классической модели кольцевого сферолита, основанной на интуитивных предположениях, выдвинутых в работах исследователей Keith и Padden<sup>5</sup>. Более того, предпринятое исследование структуры полимерных кристаллов в составе кольцевых сферолитов позволило сделать более общие заключения о том какие структурные параметры описывают хиральность полимерных кристаллов и какова причина появления хиральности у кристаллов,

<sup>4</sup> Polymer Spherulites: A Modern Assessment / D.C. Bassett // J. Macromol. Sci. Part B: Phys. – 2003. – V. 42. – P. 227–256.

<sup>5</sup> Twisting orientation and the role of transient states in polymer crystallization / H.D. Keith, F.J. Padden // Polymer. – 1984. – V. 25. – P. 28–42.

образованных полимерными цепями, не имеющими в своей химической структуре хиральных центров.

В качестве объекта исследования в работе был выбран типичный ароматический сложный эфир, политриметилтерефталат (ПТТ). ПТТ со средней молекулярной массой  $M_w$  35200 г/моль и полидисперсностью  $M_w/M_n=2$ . Образец был получен от Shell Chemicals (марка Corterra CP 509200). Микрофотографии пленок, изотермически закристаллизованных при температурах от 130 до 202.5 °C, показаны на Рисунке 6.

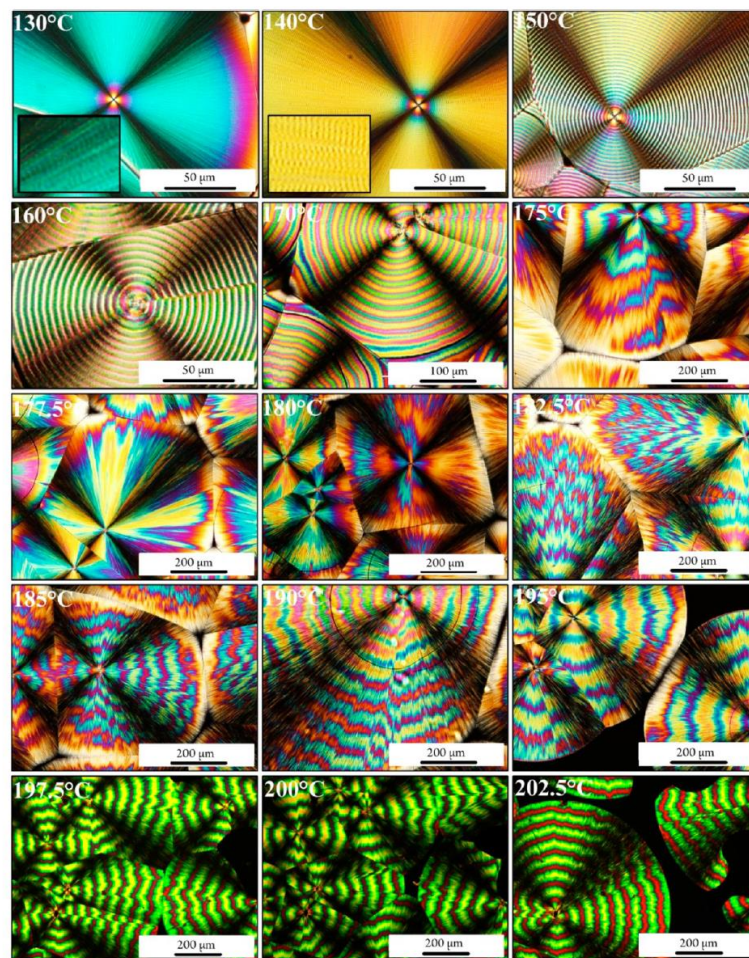


Рисунок 6 - Оптические микрофотографии сферолитов ПТТ, изотермически выращенных из расплава при различных температурах в диапазоне от 130 до 202.5 °C. Изображения в поляризованном свете используются для оценки зависимости ширины сферолитического кольца от температуры кристаллизации

Все сферолитические морфологии, показанные на рисунке, проявляют четко определенную кольцевую структуру. Цвета на изображениях в поляризованном свете объясняются тем фактом, что кристаллы ПТТ обладают сильным двулучепреломлением причем форма оптической индикатрикса не может быть аппроксимирована эллипсоидом вращения поскольку все три коэффициента преломления разные. На Рисунке 6 несложно заметить, что

ширина сферолитических колец сильно изменяется с температурой кристаллизации. Так, кольца очень узкие при кристаллизации на 130 °С, где их ширина составляет порядка 1 мкм (см. вставку на рисунке), в то время как она достигает нескольких сотен микрон при кристаллизации на 175 °С. При температуре около 179 °С достигается некая критическая точка ( $T_{CR}$ ), когда функция ширины колец от температуры, практически, расходится. Выше этой точки ширина колец начинает уменьшаться примерно до 187 °С, а затем снова возобновляет рост с температурой. Следует отметить, что при температурах кристаллизации ниже 130 °С не удастся наблюдать кольцевую структуру в оптическом микроскопе из-за достижения дифракционного предела. Начальный возрастающий сегмент зависимости ширины колец от температуры  $p(T)$ , то есть зона, отмеченная на Рисунке 7 как  $B_I$ , может быть аппроксимирован степенной функцией:

$$p(T) \cong \left( \frac{T_{CR}-T}{T_{CR}} \right)^n \quad (1)$$

Модель описывает сферолитическое кольцо, как последовательность изохиальных винтовых дислокаций, активированных термическими флуктуациями, как первоначально было предложено Bassett и Hodge<sup>6</sup> и далее развито в работах Toda<sup>7</sup>.

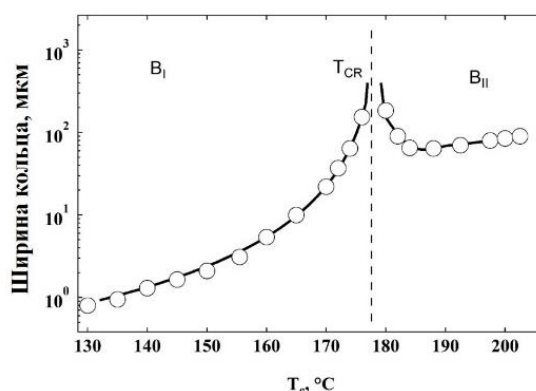


Рисунок 7 - Ширина сферолитического кольца для изотермически закристаллизованных сферолитов ПТТ в зависимости от температуры кристаллизации. В низкотемпературной области  $B_I$  ширина кольца сильно возрастает, становясь, практически, бесконечной при «критической» температуре  $T_{CR}$ . Напротив, в высокотемпературной области ( $B_{II}$ ) ширина кольца сначала уменьшается, а затем снова немного увеличивается

Параметры, полученные путем аппроксимации экспериментальных данных с использованием уравнения (1), следующие:  $T_{CR} = 178.7$  °С и  $n = -2.00 \pm 0.09$ . В рассматриваемом случае ясно, что температурная зависимость ширины сферолитических колец не может быть

<sup>6</sup> On Lamellar Organization in Certain Polyethylene Spherulites / D.C. Bassett, A.M. Hodge // Proc R Soc Lond A. – **1978**. – V. 359. – P. 121–132.

<sup>7</sup> Three-dimensional morphology of PVDF single crystals forming banded spherulites / A. Toda, T. Arita, M. Hikosaka // Polymer. – **2001**. – V. 42. – P. 2223–2233.

описана одним степенным законом, что контрастирует с предложенной в литературе аналогией с теорией равновесных фазовых переходов среднего поля. В этом контексте стоит упомянуть также альтернативную модель, которая описывает изменение ширины сферолитических колец с температурой кристаллизации. Последовательные изохиральные винтовые дислокации приводят к макроскопическому изохиральному закручиванию ламеллярного кристалла, которое происходит в форме так называемой спирали Eshelby. Однако физические принципы, заложенные в данную модель, могут объяснить только монотонное увеличение ширины колец с температурой кристаллизации и, следовательно, неприменимы в описании наблюдаемых зависимостей для сферолитических колец ПТТ.

Помимо количественных различий в статьях о кольцевых сферолитических морфологиях ПТТ ясно, что описанная немонотонная зависимость ширины кольца от температуры кристаллизации достаточно необычна и, насколько нам известно, никогда не наблюдалась ранее. "Критический" характер этой зависимости и, в частности, значение температуры  $T_{CR}$  для структуры сферолитов были дополнительно исследованы с использованием микрофокусного рассеяния рентгеновских лучей.

Эксперименты по рассеянию нано- и микропучкового рентгеновского излучения проводились на станции ID13 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF). Синхротронная станция имеет в своем составе два экспериментальных зала (лаборатории). Последняя перед образцом фокусирующая оптика, включающая в себя зонные пластины Френеля или нано-фокусирующие линзы, размещается в экспериментальном зале №3 (EH3) в 98 м от ондулятора. Это позволяет сфокусировать рентгеновский пучок на размерах менее 100 нм. Сканирование образца относительно неподвижного рентгеновского пучка обычно выполнялось с использованием комбинированного трансляционного стола. При этом гексапод использовался для более грубого позиционирования и юстировки образца, в то время как сканирование образца с высоким разрешением выполнялось с помощью набора пьезо-моторов высокого разрешения. Напротив, эксперименты с рентгеновским микро-пучком проводились с использованием набора бериллиевых линз, размещенных в вакуумном трансфокаторе, установленном в зале №2 (EH2) в 44 м от ондуляторного источника. Использование бериллиевых линз обеспечивает получение сфокусированного рентгеновского луча с характерным размером примерно 1.0 - 1.5 мкм<sup>2</sup>.

Усредненные двумерные дифрактограммы образцов ПТТ, полученные на кольцевых сферолитах, сформированных на трех температурах кристаллизации, а именно в температурных интервалах  $V_I$  и  $V_{II}$  и около критической температуры  $T_{CR}$  (см. Рисунок 7), представлены на Рисунке 8. Следует отметить, что усреднение дифрактограмм реализовано для радиальных

сканов. Центральные области сферолита были исключены из рассмотрения из-за сильной дезориентации кристаллов вблизи сферолитического центра.

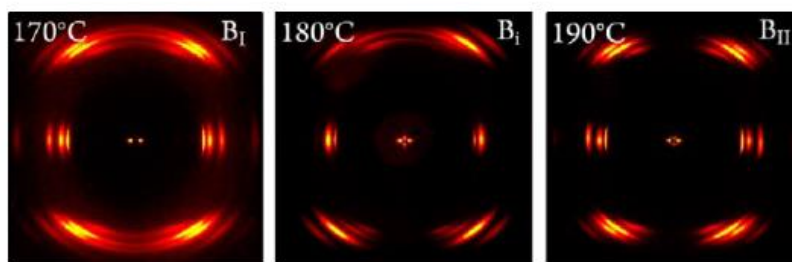


Рисунок 8 - Усредненные двумерные рентгенограммы, измеренные на кольцевых сферолитах ПТТ, выросших при указанных на рисунке температурах. Радиальное направление сферолита одно и то же для всех рентгенограмм и соответствует вертикальному направлению на рисунке

Меридиональное направление дифрактограмм соответствует направлению роста кристаллов и, следовательно, параллельно кристаллографической оси **a**. Азимутальная ширина дифракционных пиков остается относительно небольшой при всех исследованных температурах кристаллизации. Таким образом, из Рисунка 8 явствует, что изменение температуры кристаллизации из области  $B_I$  в  $B_{II}$  через точку сингулярности не приводит к значительным изменениям в локальной ориентации кристаллов ПТТ. Поэтому причину такого сильного изменения периода закрутки кристаллов следует искать не в разориентации. Одномерные дифракционные кривые, соответствующие кристаллизации из расплава при 190 °С, подытожены на Рисунке 9. Так, на рисунке приводится интенсивность различных дифракционных пиков как функция расстояния до центра сферолита. Порядок появления пиков в зависимости от радиального расстояния (см. Рисунок 9, верхняя панель), как было установлено, не зависит от направления радиального сканирования, и всегда соответствует следующей последовательности:  $012 \rightarrow 010 \rightarrow 01\bar{2}$ . Это эквивалентно инверсии вектора быстрого роста кристаллов, изменяющего знак в центре сферолита. Следует отметить, что пик 010 остается строго экваториальным по всей радиальной длине сканирования, что указывает на то, что направление оси **a** инвариантно в пространстве для каждого радиального направления. Следовательно форма ламели не является спиральной, а близка к классическому геликоиду, как это было нами ранее найдено для ламеллярных кристаллов, образованных при 170 °С<sup>8</sup>. Чтобы установить корреляцию полярности оси роста и направления закручивания ламелей, был проведен более подробный анализ

<sup>8</sup> Exploring the Origin of Crystalline Lamella Twist in Semi-Rigid Chain Polymers: the Model of Keith and Padden revisited / M. Rosenthal, G. Portale, M. Burghammer, G. Bar, E.T. Samulski, D.A. Ivanov // *Macromolecules*. **2012**. – 45. – P. 7454-7460.

одномерных дифрактограмм. Нормализованные интенсивности выбранных экваториальных широкоуголовых пиков, а также малоуглового пика (МУРР) приведены на Рисунке 10 как функция расстояния.

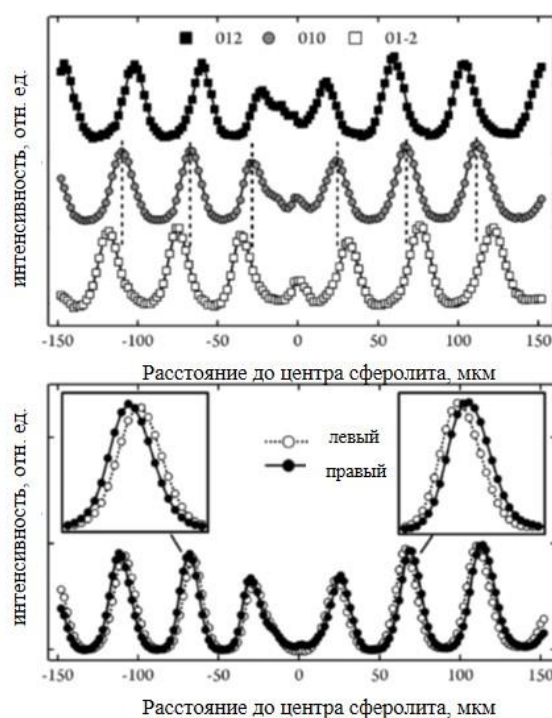


Рисунок 9 - Одномерные рентгенограммы, измеренные во время радиального сканирования рентгеновским микропучком сферолита ПТТ, закристаллизованного из расплава при 190 °С. Верхняя панель: интенсивность пиков 012, 010 и  $01\bar{2}$ , построенная как функция расстояния от центра сферолита. Нижняя панель: интенсивность симметричных пиков 010 и  $01\bar{0}$  в зависимости от радиального расстояния. Врезки дают увеличенное изображение максимумов интенсивности двух пиков

Наблюдаемая периодичность интенсивности дифракции (см. верхнюю панель на Рисунке 9 и Рисунке 10) свидетельствует о том, что ламеллярное закручивание является регулярным. Функция спектральной плотности мощности (не показана здесь), рассчитанная по этим кривым, дает характерное расстояние 62.0 мкм, что хорошо согласуется с шириной сферолитических колец, оцененной с помощью оптической микроскопии. Фазовые сдвиги различных дифракционных пиков по отношению к пику 010, практически, идентичны кристаллографическим углам, рассчитанным для обратной ячейки ПТТ (см. Рисунок 11). Таким образом, ламеллярное закручивание является не только регулярным, но и строго равномерным. Этот вывод аналогичен приведенному для пленок ПТТ, закристаллизованных ниже  $T_{CR}$ . Однако порядок появления наиболее интенсивных экваториальных пиков, то есть  $012 \rightarrow 010 \rightarrow 01\bar{2}$ , противоположен ситуации при 170 °С. Поэтому в данном случае направление вращения кристалла инвертировано, как показано желтыми стрелками на Рисунке 12. Сравнительные

модели, показывающие корреляцию вращения кристалла с хиральностью ламелей для ПТТ, закристаллизованного из расплава при 170, 180 и 190 °С, приведены на Рисунке 13. Если ПТТ кристаллизуется выше примерно 179 °С, то есть в температурном окне  $V_{II}$ , ламель правый геликоид при росте по направлению  $-a$ , тогда как левый геликоид образуется, когда он растет по вектору  $a$ . Наблюдаемая корреляция полярности оси роста (т. е.  $a$  по сравнению с  $-a$ ) и хиральности ламеллярного геликоида (L по сравнению с R) можно удобно выразить парой независимых хиральных параметров. Так, для области температур  $V_I$ , структура ПТТ содержит только ламеллярные геликоиды, характеризующиеся наборами (L,  $a$ ) и (R,  $-a$ ), а в области температур  $V_{II}$  структура состоит из ламелей (L,  $-a$ ) и (R,  $a$ ). Таким образом, при прохождении через точку сингулярности  $T_{CR}$ , один из двух хиральных параметров инвертируется.

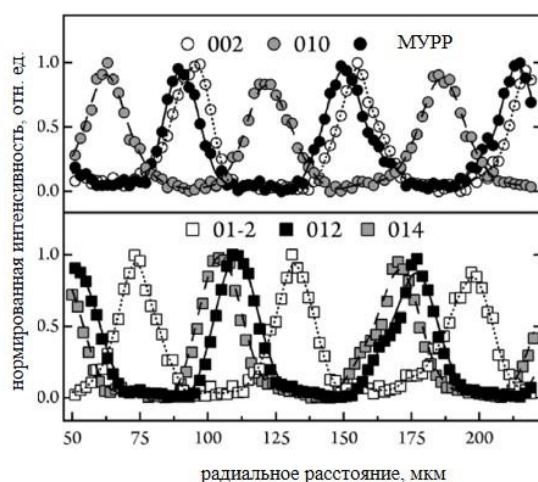


Рисунок 10 - Нормализованные интенсивности основных экваториальных широкоугольных пиков и малоуглового пика в зависимости от радиального расстояния от сферолитического центра

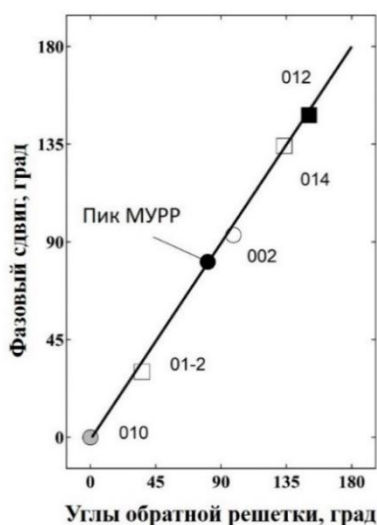


Рисунок 11 - Фазовые сдвиги различных экваториальных пиков относительно пика 010 в зависимости от соответствующих кристаллографических углов обратной ячейки

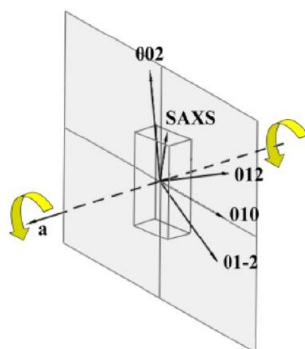


Рисунок 12 - Векторная модель ламеллярного закручивания в ПТТ, закристаллизованного при 190 °С. Ось вращения кристаллов параллельна кристаллографической оси **a**. Вектора, соответствующие экваториальным пикам 0kl, вращаются в плоскости (**b\* c\***). Направление вращения кристалла обозначено желтыми стрелками

Также ясно, что нет ни одной пары хиральных параметров, которая бы сосуществовала в температурных областях  $V_I$  и  $V_{II}$ . Помимо инверсии хиральности, важно отметить, что в каждой области температур реализуются только два хиральных состояния из четырех теоретически возможных. Таким образом, обсуждаемые пары хиральных параметров полностью отражают структурное состояние ламеллярных геликоидов на пространственной шкале, рассматриваемой в этой работе.

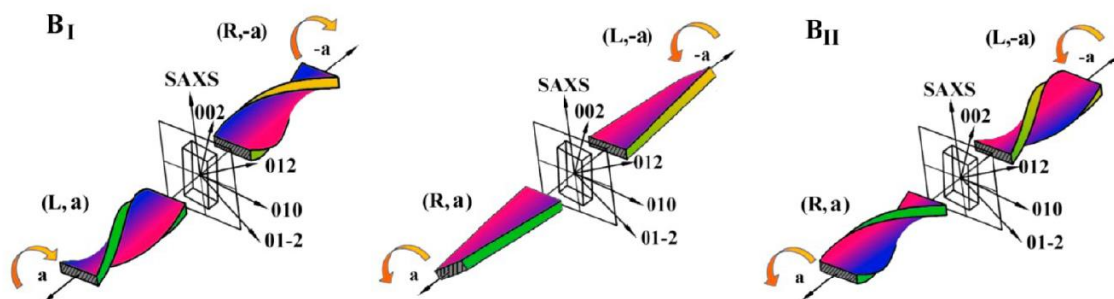


Рисунок 13 - Схематическое изображение ламеллярного закручивания ПТТ, закристаллизованного из расплава при 170, 180 и 190 °С (слева направо). Оранжевые стрелки показывают вращение элементарной ячейки при линейном росте в направлении вектора **a**, обозначенном черными стрелками

Значения толщины ламеллярного кристалла ПТТ, полученные из функций распределения хорд, приведены на Рисунке 14 как функция температура кристаллизации. Они показывают прирост около 20% в диапазоне температур от 160 до 200 °С. Используя информацию о толщине кристалла, можно соотнести поведение закручивания кристаллов со структурой цепи, которая содержит жесткие терефталевые звенья, чередующиеся с гибкими пропиленными звеньями. Если пренебречь небольшим общим наклоном цепей в кристалле, проекция одного мягкого сегмента

на ось оценивается приibl. в 24% от с-параметра, в то время как жесткий сегмент покрывает остальную часть половины с-параметра, т.е. 26%.

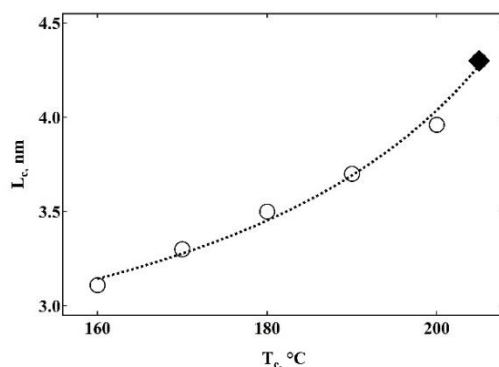


Рисунок 14 - Толщина кристаллических ламелей  $L_c$  как функция температуры кристаллизации.  $L_c$  увеличивается примерно на 1.0 нм (или ~20%) в диапазоне температур от 170 до 200 °C. Точка на 205 °C взята из нашей более ранней работы <sup>9</sup>

Принимая во внимание, что одна элементарная ячейка содержит два жестких и два мягких сегмента, наблюдаемое изменение толщины кристалла между температурами кристаллизации 160 и 202.5 °C примерно соответствует длине двух гибких сегментов. Если рассматривается частный случай кристаллизации расплава ПТТ при 170 °C, соответствующая толщина кристалла составляет около 33 Å, т.е. примерно 1.75с. Предполагая симметричную ситуацию на обеих базальных плоскостях ламели, мягкие сегменты будут срезаны поверхностями кристалла в их первой трети (см. Рисунок 15, слева). Согласно гипотезе Keith и Padden такой наклон терминальных сегментов должен приводить к левому повороту ламели при росте вдоль положительного направления **a**. Эта ситуация, действительно, соответствует тому, что наблюдается для ПТТ. Для кристаллизации при 190 °C (см. Рисунок 15, справа) толщина кристалла достигает 37 Å. Базальные плоскости ламели в этом случае пересекают мягкие сегменты в их середине, что приводит к инверсии углов наклона сегментов. Эта ситуация приводит к инверсии хиральности, как и можно было ожидать, исходя из основных постулатов модели Keith и Padden <sup>10</sup>. Таким образом, интуитивная модель Keith и Padden, предложенная для кристаллов полиэтилена, сохраняет предсказательную силу и в случае жесткоцепных полимеров. Отметим, что геликоидальная форма кристаллических ламелей не является общей. В статье<sup>11</sup>

<sup>9</sup> A Novel View on Crystallization and Melting of Semirigid Chain Polymers: The Case of Poly(trimethylene terephthalate) / D.A. Ivanov, G. Bar, M. Dosi re, M.H. Koch // *Macromolecules*. - **2008**. - V. 41. - P. 9224-9231.

<sup>10</sup> Twisting orientation and the role of transient states in polymer crystallization / H.D. Keith, F.J. Padden // *Polymer*. - **1984**. - V. 25. - P. 28-42.

<sup>11</sup> Non-radial growth of helical homopolymer crystals: breaking the paradigm of the polymer spherulite microstructure / M. Rosenthal, J.J. Hernandez, Y.I. Odarchenko, M. Soccio, N. Lotti, E. Di Cola, M. Burghammer, D.A. Ivanov // *Macromolecular Rapid Communications*. - **2013**. - V. 34. - P. 1815-1819.

методом субмикронной рентгенографии показано, что в отличие от ПТТ в кольцевых сферолитах полипропиленадипината ламели имеют форму спирали с кристаллами, навитыми на виртуальный цилиндр диаметром около 6 мкм. Угол спирали в  $30^\circ$  означает, что направление роста кристалла отклоняется от радиального направления сферолита на этот угол. Существование спиралевидных кристаллов противоречит парадигме структуры сферолитов, для которой предполагается радиальная симметрия. В случае спиралей радиальная скорость роста сферолитов не идентична скорости роста кристалла, что является, насколько нам известно, единственным известным примером трехмерной спиральной формы кристаллических ламелей.

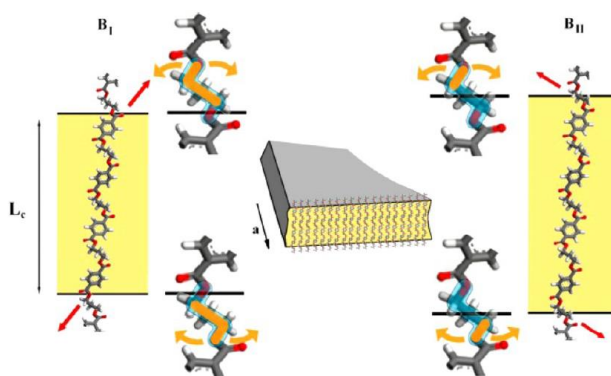


Рисунок 15 - Гипотетическая молекулярная модель кристаллических ламелей ПТТ, сформированных при 170 и 190 °С, то есть в температурных областях  $V_I$  и  $V_{II}$ .

Направление химической связи, расположенное на границе раздела кристаллической и аморфной фаз обозначено красными стрелками

## 2.6. Развитие термического анализа на чипе и его интеграция в инфраструктуру синхротронных станций для проведения сверхбыстрых термических экспериментов *in situ*

Результаты исследований, связанные с развитием термического анализа и совмещением этого метода с рентгеновской дифракцией, представлены в работах [18-25]. Основным элементом этого метода является нанотермический датчик, или сенсор, который пришел на смену макроскопической измерительной ячейке классического дифференциального сканирующего калориметра. Активная область нанотермического датчика изготовлена на поверхности тонкой свободностоящей мембраны из нитрида кремния, материала с относительно низкой теплопроводностью. Нагрев датчика может быть реализован путем приложения напряжения к специально нанесенным на мембрану резисторам. Температуру датчика можно измерить с помощью термопар, также нанесенных на активную область сенсора. Поскольку скорости нагрева и охлаждения, которые можно реализовать с использованием подобных устройств намного выше, чем в классической ДСК, для исследования становятся доступны гораздо меньшие по массе образцы. Хотя появление нанотермоанализаторов значительно дополнило область применимости классической ДСК, сочетание калориметрии с другими методами физико-

химического анализа остается весьма желательным поскольку калориметрические измерения сами по себе не всегда могут выявить механизмы сложных процессов, происходящих в материале. В прошлом сообщалось о комбинациях *in situ* нанокалориметрии, масс-спектрометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, комбинация *in situ* нанокалориметрии и синхротронной рентгеновской дифракции использовалась Vlassak и его сотрудниками для изучения фазового поведения тонкопленочных металлических сплавов (см., например, статью 12). В работах этих авторов дифракционные эксперименты проводились с рентгеновскими пучками обычных размеров. Кроме того, комбинация *ex situ* нанокалориметрии и микрофокусной синхротронной рентгеновской дифракции была использована для изучения фазового поведения полиамида 6, полиамида 11, изотактического полипропилена и полиэтилена в комбинации с ИК-спектроскопией. Однако очень важно иметь возможность проводить измерения, используя *in situ* сочетание термического анализа на чипе и рентгеновского рассеяния для одновременного изучения термодинамики и структуры частично кристаллических полимеров на локальной шкале. Детальное описание разработанного нами нанотермоанализатора, совмещенного с синхротронной станцией ID13 в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF), приведено в работе [18]. Схема экспериментальной установки, используемой в исследовании, показана на Рисунках 16,17. Термоаналитические *in situ* измерения проводились с помощью коммерческого газового сенсора МЭМС-типа, состоящего из тонкой мембраны из нитрида кремния с напыленными электронагревателями и термопарами (см. Рисунок 16, вверху). Основной (охранной) нагреватель использовался для линейного нагрева и охлаждения (DC калориметрия), тогда как модуляционный нагреватель позволял проводить эксперименты с температурной модуляцией (AC калориметрия). В процессе измерений нагреватели создают вокруг себя небольшую сферу нагретого воздуха, что облегчает теплообмен с образцом, нанесенным на мембрану. Эксперименты проводились с помощью электронного интерфейса, который подает запрограммированные импульсы напряжения на нагреватели и позволяет считывать данные с термопары. *In situ* нанофокусные эксперименты по рентгеновской дифракции в сочетании с термическим анализом на чипе были проведены на одной микрочастице индия. Этот материал был выбран для сканирования из-за его высокого поглощения (массовый коэффициент поглощения  $\sim 44.45 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  при 15 кэВ) и его хорошо известных термодинамических параметрах; он обычно используется в качестве калибранта для ДСК.

---

<sup>12</sup> Scanning AC nanocalorimetry combined with in-situ X-ray diffraction / K.C. Xiao, J.M. Gregoire, P.J. McCluskey, D. Dale, J.J. Vlassak // J. Appl. Phys. - **2013**. – V. 113. – P. 243501.

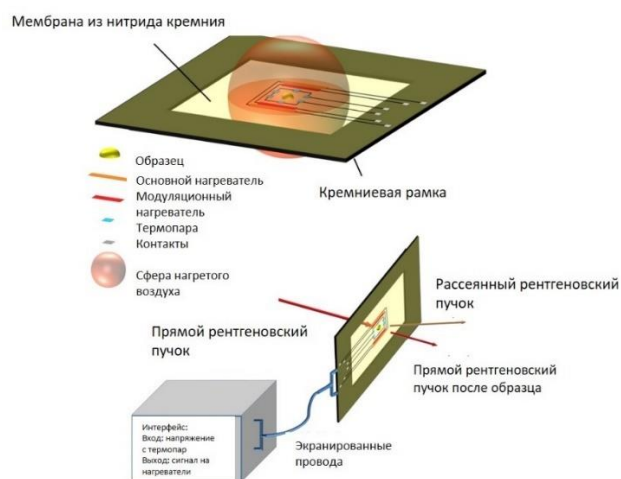


Рисунок 16 - Схема установки нанотермоанализатора, используемого для измерения нанофокусного рассеяния рентгеновского излучения *in situ*. Нанотермический датчик (вверху) состоит из кремниевой рамки с тонкой подвешенной мембраной из нитрида кремния, на которой собраны две пары электронагревателей (так называемые модуляционный и охранный нагреватели), а также шесть термопар, соединенных последовательно. Калориметрические эксперименты осуществляются с помощью специально изготовленного электронного контроллера

Во время экспериментов датчик работал исключительно в режиме переменного тока, когда на нагревательные элементы подавался малый ток (амплитуда тока 0.1 мА, постоянное смещение тока 0.3 мА), частота 40 Гц, при проведении экспериментов с постоянными скоростями нагрева или в квази-изотермических условиях. Этот режим работы подобен классическому методу температурно-модулированной ДСК, когда образец подвергается периодическим колебаниям мощности нагрева при измерении его температурного отклика. В нашем случае, пропуская небольшой осциллирующий ток через нагревательные элементы, вырабатывается тепловая мощность, которая приводит к небольшим периодическим колебаниям температуры, позволяющим измерить теплоемкость образца. Для экспериментов микрочастица индия была помещена в пределах активной области калориметрического сенсора с помощью микроманипулятора (Рисунок 17с). Во время эксперимента положение частицы наблюдалось с помощью *in situ* оптического микроскопа, работающего на отражении. Частица облучалась импульсом рентгеновского излучения в течение 2 или 20 с (Рисунок 18а, вверху). В ходе облучения нанотермоанализатор показывал увеличение температуры частицы примерно на 0,2 °С, причем температура точно соответствовала последовательности экспозиций рентгеновского луча (Рисунок 18а, средний график). Важно отметить, что измеренное повышение температуры не зависит от длины импульса рентгеновского излучения. В этом случае мощность, подводимая к образцу рентгеновским лучом, очень быстро начинает

компенсироваться потерями тепла через атмосферу. Скорость достижения теплового равновесия сравнима с характерным временем калориметрического датчика, равным примерно 4 мс.

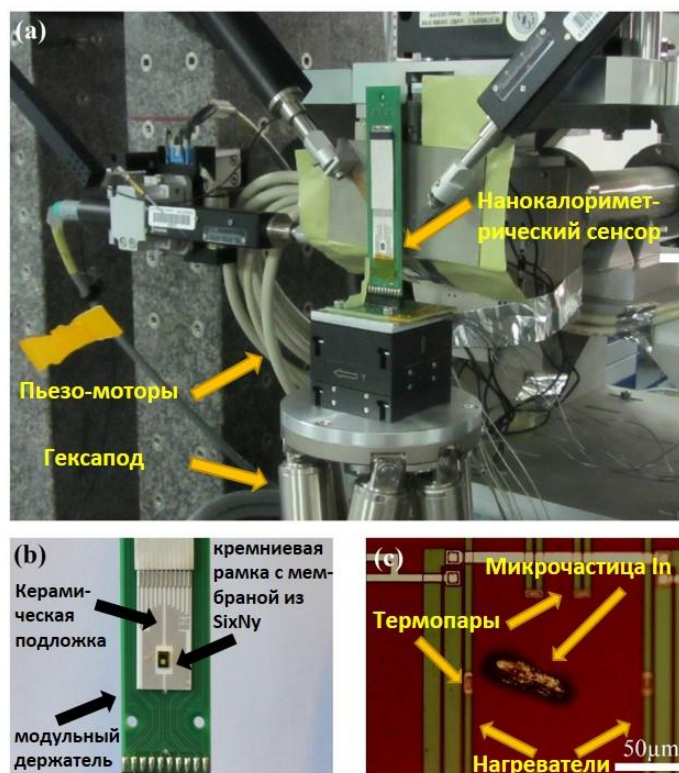


Рисунок 17 - (а) Вид предметного столика с установленным держателем нанотермоаналитического сенсора в экспериментальном зале ЕН-3 синхротронной станции ID13. Датчик расположен вертикально над пьезо-моторами (черный куб), что позволяет сканировать интересующую область с нанометровым разрешением. (b) Приближенный вид модульного держателя сенсора. Нанотермоаналитический сенсор монтируется на плоскую керамическую подложку, позволяющую проводить дифракционный эксперимент в геометрии на просвет. (с) Вид частицы индия микрометрового размера, помещенной на активную область термоаналитического датчика. Нагревательные элементы и горячие спаи термопар находятся в непосредственной близости от частицы

Поэтому повышение температуры (см. Рисунок 18b) редко имеет промежуточные значения между минимумом и максимумом; последние могут появиться только случайно, из-за небольшой рассинхронизации в записи данных. Для обоих значений температуры (т.е. с включенным рентгеновским лучом и без него) уровни шума сопоставимы. Так, для последовательности 20-секундных импульсов они равны 7,8 и 8,3 мК, соответственно. Важно отметить, что амплитуда температурной модуляции ( $T_{\text{mod}}$ ) в этих условиях не претерпевает видимых изменений (Рисунок 18a, нижний график). Анализ значений  $T_{\text{mod}}$  может быть выполнен с помощью простой модели, часто используемой для интерпретации данных модуляционной ДСК.

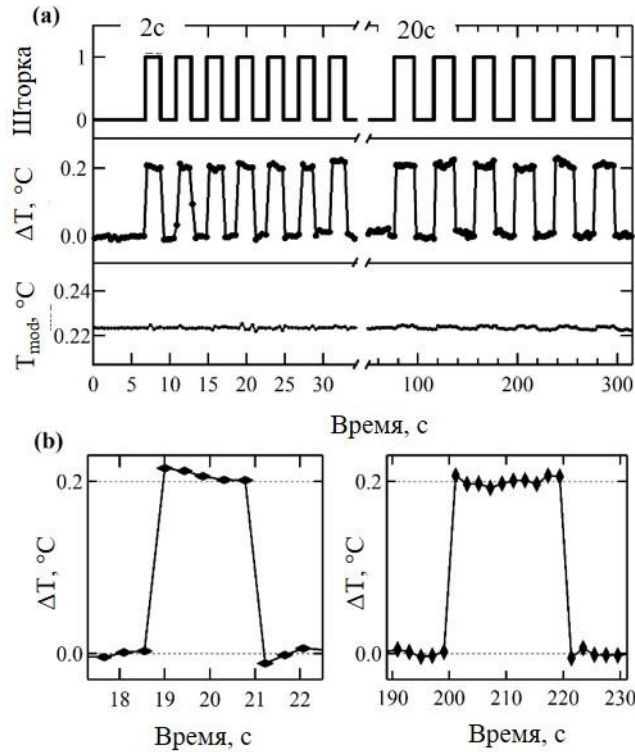


Рисунок 18 - (а): влияние наноразмерного рентгеновского пучка, модулированного последовательностью открытия быстрого затвора, на температуру образца и амплитуду температурной модуляции (вверху). Изменение температуры частицы индия (в центре) и амплитуды температурной модуляции (внизу). (b): детализированные участки профиля температуры от отдельных рентгеновских импульсов длительностью 2 и 20 с (левый и правый, соответственно)

Предполагается, что осциллирующая мощность с амплитудой  $P$  расходуется на нагрев датчика с нагруженным образцом, имеющим теплоемкость при постоянном давлении, равную  $C_{p,образец} + C_{p,мембрана}$ , а также на теплообмен с атмосферой, характеризующийся коэффициентом  $Q$ :

$$T_{mod} = \frac{P}{\{[(c_{p,sample} + c_{p,membrane})\omega]^2 + Q^2\}^{1/2}} \quad (2).$$

Постоянство  $T_{mod}$  в ходе эксперимента показывает, что в этих условиях, т.е. вдали от фазовых переходов, теплоемкость образца не зависит от интенсивности рентгеновского пучка. Более того, сравнивая значения  $T_{mod}$ , измеренные для нагруженного и ненагруженного датчика с использованием экспериментального коэффициента теплообмена  $Q$  ( $59.0 \text{ мВ.К}^{-1}$ ) значение  $C_{p,образца}$  равно  $12.9 \text{ нДж.К}^{-1}$ . Это соответствует образцу In весом 56 нг.

На Рисунке 19(a) двумерная карта частицы In была построена с латеральным разрешением 2 мкм с использованием интенсивности одиночного рефлекса 110 In (см. врезку на Рисунке 19a). Пространственное распределение интенсивности рассеяния хорошо воспроизводит форму частицы, наблюдаемую оптически (см. Рисунок 17c). Это однозначно показывает, что частица имеет монокристаллическую природу. На Рисунке 19(b) показано поглощение рентгеновских

лучей с пространственным разрешением для той же частицы. Согласно классическому выражению для интенсивности проходящего света:

$$I_x = I_0 \exp[-(\mu/\rho)\rho x] \quad (3)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего пучка,  $I_x$  — интенсивность луча после прохождения через материал толщиной  $x$ ,  $\rho$  — массовая плотность материала, а  $\mu/\rho$  — массовый коэффициент поглощения. При поглощении  $A = (I_0 - I_x)/I_0$  локальная толщина частицы может быть получена из уравнения (3) (см. Рисунок 19с). Полученная карта толщины позволяет рассчитать общий объем и массу частицы, которые равняются  $6350 \text{ мкм}^3$  и  $46 \text{ нг}$ , соответственно. Последнее значение хорошо согласуется с вычисленным ранее по уравнению (2).

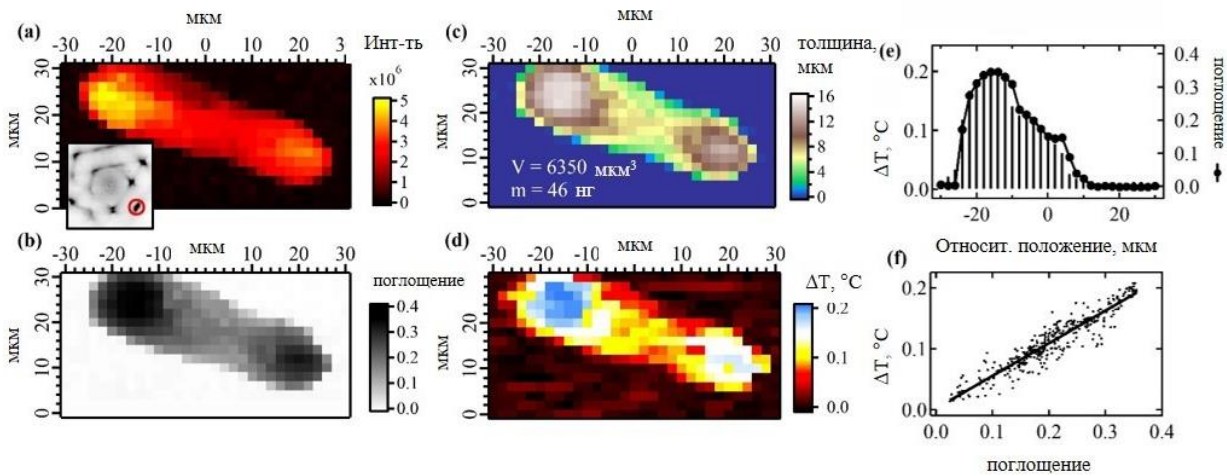


Рисунок 19 - (а) Изображение микрочастицы индия, идентичной частице на Рисунке 17(с), полученное картированием интенсивности 110 рефлекса (обведен кружком на двумерной дифрактограмме на врезке). Размер пикселя  $2 \text{ мкм} \times 2 \text{ мкм}$ . (б) Изображение частицы, полученное с использованием величины поглощения пучка. (с) Топографическая карта частицы, подсчитанная из изображения поглощения, приведенного на панели (б). (д) Карта нагрева частицы, обусловленного поглощением пучка. (е) Горизонтальное поперечное сечение карты температуры на (д) показано в виде вертикальных черточек, а величина поглощения рентгеновского излучения на панели (б) показана в виде закрашенных кружков. Оба сечения соответствуют линии  $y = 25 \text{ мм}$ . (ф) Увеличение температуры частицы индия в зависимости от поглощения рентгеновского пучка для всей сканируемой области. Сплошная линия соответствует линейной аппроксимации данных

Путем измерения повышения температуры образца ( $\Delta T$ ), обусловленного поглощением нанофокусного рентгеновского пучка, была построена карта распределения температуры частицы (см. Рисунок 19д). Видно, что тепловое изображение воспроизводит форму частицы. Если предположить полное преобразование энергии поглощенных фотонов в тепло с последующим быстрым тепловым равновесием, значение  $\Delta T$  можно выразить следующим образом:

$$\Delta T = \frac{(I_0 - I_x)}{Q \Delta t} \text{ или } \Delta T = \frac{W_{beam}}{Q} A \quad (4).$$

Для проверки линейной корреляции, лежащей в основе уравнения (4), значения  $\Delta T$  были сопоставлены с локальным поглощением рентгеновских лучей. Сравнение дано для одного сечения соответствующих карт на Рисунке 19(e) и показывает хорошее соответствие между ними. Для более полного анализа статистическая корреляция отображена для всех данных на Рисунке 19(f). Из последнего рисунка можно сделать вывод, что действительно существует линейная корреляция между повышением температуры образца и поглощением. Более того, наклон линейной аппроксимации, показанный на графике (0.53), достаточно близок к ожидаемому значению 0.49 [ср. уравнение (4)].

Дальнейшая апробация разработанной комбинации методов, включающих синхротронное рассеяние рентгеновских лучей с быстрым детектированием и сверхбыструю калориметрию на чипе, проводили на классическом ароматическом сложном эфире, политриметилтерефталате (ПТТ), морфология которого была описана нами ранее. Следует отметить, что одна из основных проблем при проведении термических исследований таких систем связана с тем, что частично кристаллическая структура образца может неконтролируемо эволюционировать в процессе измерения. Поэтому вместо изучения исходного состояния образца результаты эксперимента могут просто отражать структурную эволюцию, происходящую в ходе нагрева. Данная проблема была идентифицирована учеными уже на раннем этапе исследований частично кристаллических полимеров с полужесткими цепями, таких как полиэтилентерефталат (ПЭТФ). На кривых нагрева ПЭТФ методом ДСК было обнаружено два и более пика плавления, которые были интерпретированы как проявление процесса плавления-перестройки, который происходил в ходе эксперимента. В своей ранней работе Holdsworth и Turner-Jones<sup>13</sup> указали, что «высокотемпературный пик обусловлен процессом рекристаллизации и плавления, происходящим во время сканирования материала. Следовательно, пики ДСК не являются прямым отражением состояния материала при комнатной температуре до сканирования». В последующие годы многочисленные исследования термического поведения жесткоцепных полимеров подтвердили общий характер поведения двойного или даже множественного плавления. Более того, выяснилось, что рекристаллизация может наблюдаться во всем интервале между  $T_c$  и  $T_m$ . Помимо работ по ПЭТФ сложные ДСК-кривые с множественными экзотермическими и эндотермическими пиками зарегистрированы на многих других полимерах, таких как полиэфирэфиркетон и других. Поскольку не всегда было известно, происходит ли структурная реорганизация во время описанных экспериментов, результаты этих исследований остаются неоднозначными. Исходя из этого представляется необходимым исследовать

---

<sup>13</sup> The melting behaviour of heat crystallized poly(ethylene terephthalate) / P. J. Holdsworth, A. Turner-Jones // Polymer. – 1971. – V. 12. – P. 195–208.

экспериментальные условия, например, на основе диаграммы состояний, чтобы оценить, происходит ли структурная реорганизация во время нагрева. Ясно, что только эксперименты, полностью исключаяющие такую реорганизацию, могут дать информацию, относящуюся к начальному состоянию образца. Такая диаграмма может служить практическим руководством для материаловедов по определению условий калориметрических измерений, результат которых отразит исходное состояние образца.

Волокна ПТТ были вытянуты из расплава и затем разрезаны с помощью микроскальпеля, чтобы получить образцы весом примерно 20-50 нг [22]. С помощью микроманипулятора образцы устанавливались на активной области нано-термоаналитических сенсоров. В экспериментах использовались сенсоры большой площади XEN-39392 производства Xensor Integration. Короткое время пребывания в расплаве около 2 с при 230 °С было использовано для стирания структурной памяти перед изотермической кристаллизацией. Впоследствии полимер быстро охлаждали из расплава до заданной температуры кристаллизации, кристаллизовали при 200 °С в течение 20 минут с последующим быстрым нагревом до температур в диапазоне от 151 °С до 208 °С с использованием скорости нагрева в 1000 °С/с. Образцу давали возможность достичь термического равновесия при указанных температурах в течение 5 мс, а затем закачивали до комнатной температуры.

На Рисунке 20 приведены данные дифракции в больших углах вместе с соответствующими кривыми ДСК и термического анализа на чипе, зарегистрированными во время нагрева ПТТ на разных скоростях. Важно отметить, что все эксперименты проводились на образцах ПТТ, изотермически закристаллизованных из расплава при 150 °С. На рисунке скорости нагрева увеличиваются слева направо. Можно видеть, что вид калориметрических кривых зависит от применяемой скорости нагрева; это означает, что экспериментатор в этом случае сталкивается с проблемой выбора условий для получения адекватных теплофизических данных. Кривая нагрева ДСК, приведенная в левой колонке рисунка, демонстрирует низкотемпературное плавление, за которым следует экзотермическая рекристаллизация и финальный пик плавления. Центральный и правый столбцы содержат данные, измеренные *in situ* с помощью нанотермоанализатора. Скорости нагрева, используемые в этих колонках, очевидно, недостижимы для любого классического прибора ДСК. Кривые широкоугольного рассеяния с временным и температурным разрешением, приведенные в верхнем ряду на Рисунке 20, показывают разницу в поведении самого сильного рефлекса 010 триклинной ячейки ПТТ, расположенного на  $s=0.175 \text{ \AA}^{-1}$ . Так, при самом медленном нагреве (см. верхнюю левую часть рисунка) интенсивность рефлекса несколько снижается в области первого пика плавления, а затем резко возрастает примерно на 200 °С, т. е. непосредственно перед входом в интервал

финального плавления. Температурный интервал, соответствующий этому увеличению интенсивности, совпадает с пиком рекристаллизации, видимым на кривой ДСК. Чтобы лучше оценить поведение рефлекса 010, температурная зависимость его интенсивности и расстояния ( $d_{010}$ ) отображена в нижнем ряду рисунка.

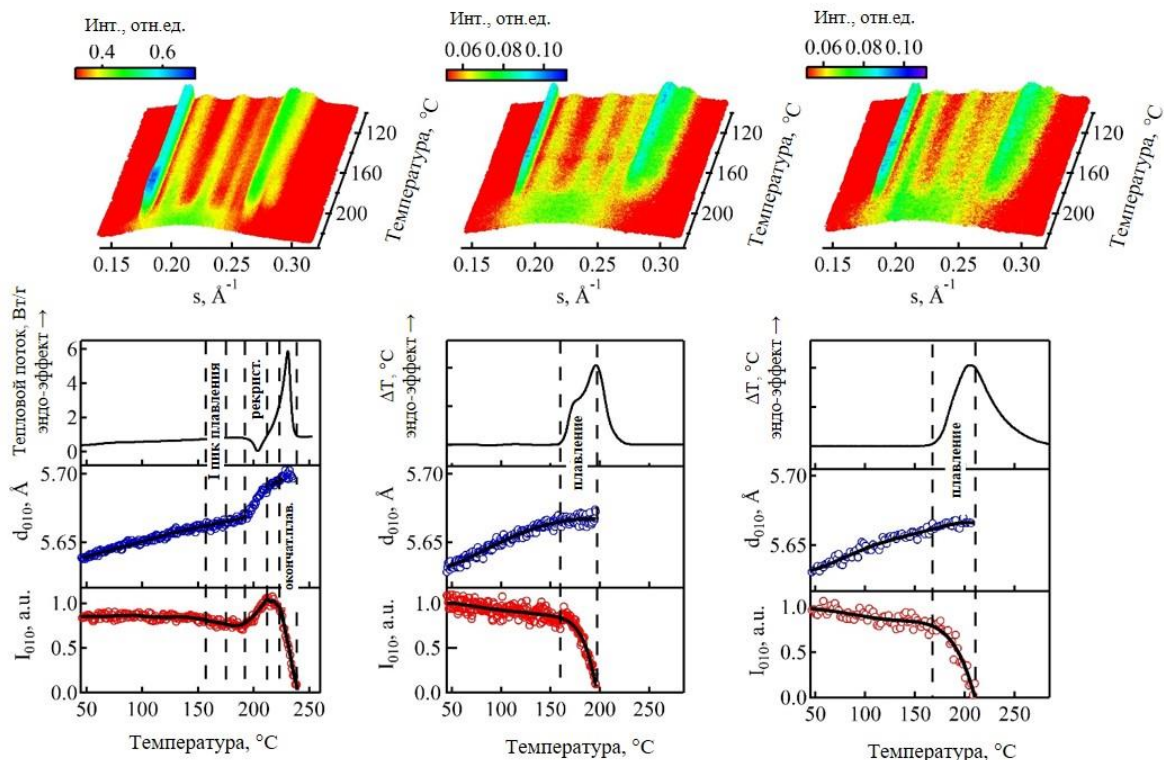


Рисунок 20 - *Верхний ряд*: температурно-зависимые профили дифракции в больших углах, соответствующие нагревам ПТТ, предварительно закристаллизованного из расплава в течение 15 мин при 150 °С. Образец нагревали со скоростью 1.0 °С/с (левый столбец), 500 °С/с (средний столбец) и 1400 °С/с (правый столбец). Соответствующие этим экспериментам интенсивность рассеяния, расстояние  $d_{010}$ , а также тепловая мощность приведены в нижнем ряду графиков. Калориметрическая кривая при 1.0 °С/с была измерена *ex situ* на приборе PerkinElmer DSC 8000 с компенсацией мощности

Можно видеть, что реорганизация, наблюдаемая на кривой ДСК, совпадает с увеличением интенсивности и увеличением расстояния  $d_{010}$ . Ясно, что эти особенности свидетельствуют об образовании новой популяции кристаллов, устойчивых при более высоких температурах, и каждая из них может представлять собой структурный признак процесса реорганизации. Наличие реорганизации при нагреве со скоростью 1.0 °С/с означает, что для  $T_c=150$  °С эта скорость нагрева ниже критической. Напротив, быстрый нагрев при 500 и 1400 °С/с не выявляет признаков реорганизации. Например, при этих скоростях нагрева значения  $d_{010}$  показывают обычное тепловое расширение с последующим выходом на плато в области плавления. Важно отметить, что при скорости нагрева 500 °С/с термоаналитическая кривая проявляет сложную форму, типичную для классического двойного плавления. Низкотемпературный пик плавления в этом

случае виден как плечо основной эндотермы. Поскольку при такой скорости нагрева структурной перестройки не происходит, можно с уверенностью заключить, что сложная форма пика плавления, которая сопровождается наличием двух пиков плавления, необязательно эквивалентна структурной реорганизации. Следует отметить, что при скорости нагрева  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  форма пика плавления остается асимметричной, напоминающей двойное плавление, но более размытой по сравнению с кривой при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Это можно объяснить сверткой сигнала мощности с функцией времени отклика нанотермоаналитического датчика, влияние которой становится более существенным при высоких скоростях нагрева.

Для нахождения критических скоростей нагрева, соответствующих другим  $T_c$ , были проведены дополнительные эксперименты. На Рисунке 21 представлены термоаналитические кривые, измеренные *in situ* для ПТТ, закристаллизованного из расплава при  $120$ ,  $150$  и  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В этих экспериментах использовались скорости нагрева в  $1$ ,  $30$ ,  $60$ ,  $125$ ,  $500$ ,  $1400$  и  $3000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . На нижних панелях рисунка показаны значения  $d_{010}$  для каждой из скоростей нагрева. Для ясности все термоаналитические кривые и зависимости  $d_{010}$  смещены по вертикали относительно кривых, измеренных при самой низкой скорости нагрева.

Для идентификации нагревов, в ходе которых произошла реорганизация, можно использовать критерий быстрого роста  $d_{010}$ . Такое поведение присутствует в трех самых медленных линейных изменениях нагрева для левой колонки и двух самых медленных линейных изменениях среднего столбца. Наконец, только самый медленный нагрев, приведенный в правой колонке, проявляет структурные черты реорганизации. Интересно, что случаи, когда реорганизации не произошло, соответствуют термоаналитическим кривым только с двойным плавлением. Это справедливо для кривых, соответствующих  $T_c=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , на которых два пика плавления расположены близко друг к другу. Напротив, случаи с реорганизацией соответствуют кривым, выявляющим более сложную картину, чем обычное двойное плавление. Однако, поскольку ни одна из термоаналитических кривых не показывает экзотермического пика при нагревании, было бы в любом случае проблематично идентифицировать эксперименты, во время которых действительно происходила реорганизация, в отсутствие дополнительных рентгеновских данных, измеренных *in situ*. Все полученные данные теперь можно объединить на диаграмме реорганизации HR-CT-R (Heating-Rate versus Crystallization-Temperature Reorganization- реорганизация в координатах: скорость нагрева- температура кристаллизации), показанной на Рисунке 22. Полные и пустые символы отмечают зоны диаграммы, где реорганизация в ходе нагрева присутствует и отсутствует, соответственно. Граница между этими двумя зонами выделена сплошной линией, которая представляет собой зависимость критической скорости нагрева от  $T_c$ .

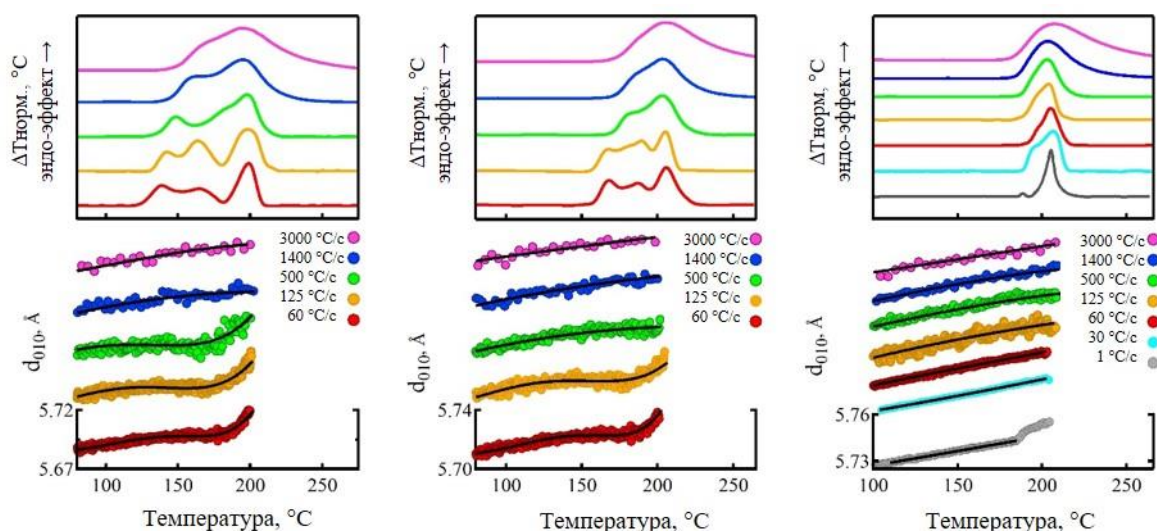


Рисунок 21 - Термоаналитические кривые (верхний ряд), измеренные при нагревании образцов ПТТ, изотермически закристаллизованного из расплава при 120 (слева), 150 (в центре) и 180  $^{\circ}\text{C}$  (справа) при различных скоростях нагрева. Соответствующие температурные зависимости  $d_{010}$  приведены в нижнем ряду. Для ясности термоаналитические кривые и зависимости расстояния  $d_{010}$  смещены по вертикали относительно кривых, измеренных при самой низкой скорости нагрева

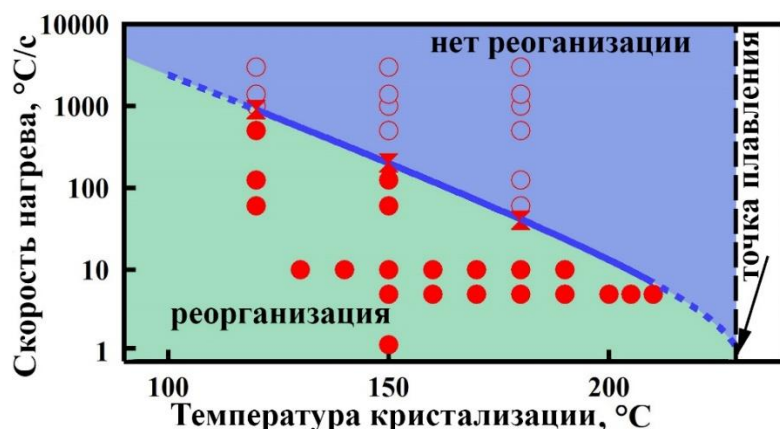


Рисунок 22 - Диаграмма реорганизации HR-CT-R для изотермически кристаллизованного из расплава ПТТ. Граница между зонами, в которых присутствует и отсутствует перестройка, соответствует критической скорости нагрева

Видно, что последняя значительно уменьшается с увеличением  $T_c$ , что можно объяснить существенным замедлением скорости реорганизации по мере приближения к температурному интервалу финального плавления. Понятно, что при самых высоких  $T_c$  реорганизация не произойдет даже при медленных скоростях нагрева, используемых в ДСК. Предлагаемая диаграмма реорганизации HR-CT-R может быть также получена для любого другого частично кристаллического полимера, и сможет использоваться в качестве ориентира при выборе надлежащих условий экспериментов по термическому анализу.

## **2.7. Исследование структуры и термического поведения блок-сополимеров, включающих многолучевые структуры**

Структура и термическое поведение функциональных полимерных систем, включающих нелинейные блок-сополимеры, описаны в работах [26-39]. Так, используя анионную полимеризацию в сочетании с химией хлорсилана, были синтезированы многолучевые блок-сополимерные структуры:  $\text{PS}(\text{PDMS})_n$  и  $(\text{PS})_n\text{PDMS}$  ( $n = 2$  или  $3$ ), включающие блоки полистирола и полидиметилсилоксана [34]. Эксперименты по просвечивающей электронной микроскопии, МУРР и калориметрии помогли понять структурное поведение многолучевых сополимеров и сделать вывод о том, как изменение архитектуры блок-сополимеров  $[\text{PS}(\text{PDMS})_2$  или  $\text{PS}(\text{PDMS})_3$  относительно  $\text{PDMS}(\text{PS})_2$  или  $\text{PDMS}(\text{PS})_3$ ] может оказать влияние на взаимосвязь структура-свойство. Свойства каждого из использованных в сополимерах сегментов, а именно высокая гибкость PDMS, связанная с лабильностью валентного угла в неорганической основной цепи, и жесткость аморфных сегментов PS, играют важную роль в определении равновесной морфологии материала. Поиск таких взаимосвязей особенно важен, когда сложность (количество лучей) системы увеличивается, накладывая дополнительные топологические ограничения. Изучение молекулярной самосборки в тонких пленках таких систем имеет первостепенное значение, поскольку подобные материалы могут быть использованы в нанотехнологиях, учитывая широкое использование полимеров на основе PDMS в аналогичных приложениях.

## **2.8. Изучение структуры, молекулярных механизмов деформации и фазовых переходов в биомиметических блок-сополимерах, включающих щеточный блок**

Взаимосвязь структуры и механических свойств блочных и графт-сополимеров, включающих в себя так называемый щеточный блок, описана в статьях [40-51]. Основная задача данной части работы состоит в создании новых биомиметических материалов, механика которых должна точно воспроизводить таковую для мягких живых тканей. Например, изначально мягкие ткани, такие как кожа, быстро становятся жесткими при деформации. Этот механизм был выработан в ходе биологической эволюции для предотвращения травм внутренних органов. В достаточно небольшом интервале деформации модуль упругости этих материалов увеличивается на несколько порядков, что намного превышает деформационное упрочнение, наблюдаемое для обычных эластомеров, гелей и термопластов. Известно также, что механические и оптические свойства биологических тканей имеют разное физическое происхождение, но действуют согласованно (механохромизм), чтобы служить живым организмам, таким как хамелеоны, головоногие и амфибии. Помимо уникальных механических характеристик эти ткани проявляют

структурное окрашивание, обусловленное рассеянием белого света на периодических или квазипериодических структурах.

Дизайн хромогенных эластомеров, образованных микрофазным разделением линейных триблочных сополимеров **АВА**, включающих в себя симметричные линейные терминальные блоки (А) и средний щеточный блок (В), описан в статье [40]. Описываемые полимеры не содержат растворителей, они обладают сверхнизкими значениями механического модуля (модуль Юнга в недеформированном состоянии  $E_0 \sim 10^3\text{--}10^5$  Па) и высокой упрочняемостью при деформации  $E_0^{-1} \partial \sigma_{true} / \partial \lambda \sim 1 - 10^2$ . Блок-сополимеры, исследованные в работе, состоят из блоков, которые сильно различаются как химически, так и физически: (i) гибкие линейные цепи, которые агрегируют в жесткие застеклованные домены, и (ii) щеточный блок, в котором благодаря стерическому отталкиванию боковых цепей основная цепь становится жесткой, но в исходном, недеформированном состоянии образует сверхмягкую матрицу (см. Рисунок 23). В работе показано, что агрегация линейных блоков приводит к образованию физических сеток, а щеточные блоки, соединяющие физические узлы, обеспечивают рассматриваемым сеткам низкие значения модуля. Эти эффекты позволяют воспроизвести кривые деформации, характерные, например, для кожи свиньи и позволят добиться существенного прогресса в воспроизведении механики кожи человека.

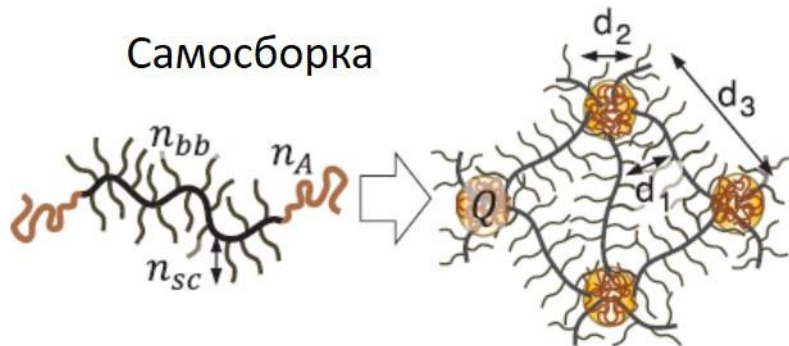


Рисунок 23 - Молекулярная самосборка триблочных архитектуры **АВА** сополимеров (линейный-щеточный-линейный) создает физические сети, включающие в себя домены линейных блоков ПММА, встроенные в непрерывную мягкую матрицу щеточного блока с боковыми цепями из ПДМС. На рисунке  $n_A$ ,  $n_{bb}$  и  $n_{sc}$  обозначают степени полимеризации линейного блока, а также основной и боковых цепей щеточного блока, соответственно. Микрофазово-разделенная структура может быть описана структурными параметрами, включающими межщеточное расстояние ( $d_1$ ), диаметр сферических доменов ПММА ( $d_2$ ) и междоменное расстояние ( $d_3$ )

Для проверки данной концепции, в работе было синтезировано несколько серий триблок-сополимеров **АВА** с разной степенью полимеризации блока **В** ( $n_{bb} \approx 300\text{--}1800$ ) и идентичными степенями полимеризации боковых цепей из полидиметилсилоксана (ПДМС) ( $n_{sc} = 14$ ). Каждая серия содержала молекулы с разными степенями полимеризации линейного блока **А** ( $n_A \approx 80\text{--}$

1200), соответствующие объемным долям блока **A**  $\phi_A$  от 0.03 до 0.3, где в роли блока **A** выступал полиметилметакрилат (ПММА), полибензилметакрилат или поли(олиго(этиленгликоль)метакрилат метилового эфира).

Для физических испытаний тонкие пленки были приготовлены литьем из раствора. При испарении растворителя в результате микрофазового расслоения образуются термопластичные эластомеры (пластомеры) с характерной окраской, обусловленной интерференцией видимого света. Как цвет, так и механические свойства зависят от морфологии пластомера, которая была охарактеризована в том числе методом сверхмалоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Использование сверхмалоуглового рассеяния рентгеновских лучей на синхротронной станции ID02 (ESRF) позволило определить межщеточное расстояние ( $d_1 = 3.4$  нм), диаметр домена, образованного концевым блоком ( $d_2 = 20 - 40$  нм), агрегационное число ( $Q = 300 - 1000$ ) и междоменное расстояние ( $d_3 = 40 - 150$  нм). Кривые истинного напряжения-истинной деформации при растяжении для различных кожных тканей демонстрируют широкий диапазон механических свойств, определяемых низким модулем  $E$  (от 0.4 до 12.0 кПа) и существенным деформационным упрочнением при  $\beta \cong 0.5$  до 0.9 (Рисунок 24, левая панель, и Таблица 3).

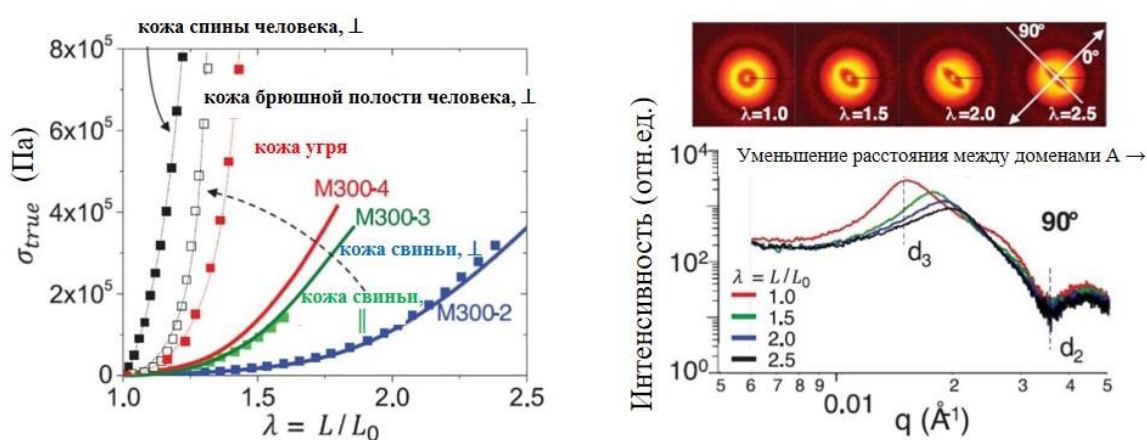


Рисунок 24 - *Левая панель*: кривые истинного напряжения-истинной деформации для различных тканей кожи (спины человека, брюшной полости человека, кожи утря и свиньи) (квадратные символы) и пластомеров M300-х, отлитых из тетрагидрофурана, с одинаковыми значениями  $n_{bb}=302$  и различными значениями степени полимеризации линейного блока ПММА.  $\perp$  - измерение ткани перпендикулярно позвоночнику;  $\parallel$  - ткань измерялась параллельно позвоночнику. *Правая верхняя панель*: двумерные картины сверхмалоуглового рассеяния, соответствующие разным степеням удлинения на примере блок-сополимера M300-2. *Правая нижняя панель*: удлинение смещает основной интерференционный максимум в сторону больших значений  $q$  на угле в  $90^\circ$  град, что свидетельствует об уменьшении расстояния между соседними доменами ПММА. Деформация не влияет на форм-фактор A-домена ( $d_2$ )

Аналогия между образцами кожи и пластомерами иллюстрируется сравнением кривых напряжения-деформации образцов М300-2 и М300-3 с кривыми свиной кожи, измеренными перпендикулярно и параллельно позвоночнику, соответственно. Их точное совпадение демонстрирует то, что пластомеры могут хорошо воспроизводить деформационное поведение определенных тканей. Кроме того, удлинение приводит к синему сдвигу цвета образца из-за соответствующего уменьшения междоменного расстояния ( $d_3$ ). Эта деформация не влияет на размер домена ( $d_2$ ) и свидетельствует о прочности физической сетки.

Таблица 3 - Структурные и механические свойства блок-сополимеров АВА

| Образец          | $n_{bb}^1$ | $n_A^2$ | $\phi_A^3$ | $E$ (кПа) <sup>4</sup> | $\beta^4$       | $\lambda_{fit}^5$ | $E_0^6$<br>(кПа) | $\lambda_{max}^7$ |
|------------------|------------|---------|------------|------------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|
| PMMA-bbPDMS-PMMA |            |         |            |                        |                 |                   |                  |                   |
| М300-1           | 302        | 57      | 0.03       | $4.5 \pm 0.3$          | $0.48 \pm 0.02$ | 1.75              | 12.8             | 2.7               |
| М300-2           |            | 117     | 0.06       | $5.5 \pm 0.5$          | $0.56 \pm 0.04$ | 1.40              | 20.4             | 2.5               |
| М300-3           |            | 181     | 0.09       | $5.6 \pm 0.5$          | $0.69 \pm 0.02$ | 1.40              | 41.5             | 2.0               |
| М300-4           |            | 369     | 0.17       | $6.6 \pm 0.2$          | $0.76 \pm 0.02$ | 1.30              | 77.4             | 1.8               |

<sup>1-2</sup>) Среднечисловая степень полимеризации щеточного блока с боковыми цепями ПДМС и линейного блока ПММА, определенные с помощью <sup>1</sup>Н-ЯМР, <sup>3</sup>) Объемная доля блока А:  $\rho_{PMMA} = 1.15 \text{ g/ml}$ ,  $\rho_{PDMS} = 0.96 \text{ g/ml}$ . <sup>4</sup>) Структурный модуль  $E \sim \frac{1}{n_{bb}(n_{sc}+1)}$  и деформационное упрочнение  $\beta$  являются параметрами аппроксимации в уравнении (6). <sup>5</sup>) Диапазон удлинения, используемый для аппроксимации. <sup>6</sup>) Кажущийся модуль Юнга, который определяется либо как тангенс кривой напряжения-деформации при  $\lambda=1$ , либо из уравнения подгонки при  $\lambda=1$  как  $E_0 = E(1 + 2(1 - \beta)^{-2})/3$ . <sup>7</sup>) Удлинение при разрыве.

Важно отметить, что ни один из синтетических эластомеров не мог воспроизвести упомянутый эффект упрочнения, так как энтропийная природа эластичности не позволяет достигать высоких коэффициентов упрочнения, характерных для живых тканей (например, порядка 700-1000 для кожи). Такое поведение живых тканей выработано эволюцией как защитный механизм живых существ. Щеточная архитектура полимера играет важную роль в определении механики данных систем, так как энтропийное отталкивание боковых цепей вызывает вытяжку основной цепи блока даже при отсутствии макроскопической деформации. В этом случае коэффициент предварительной вытяжки,  $\beta$ , определяемый как:

$$\beta = \langle R_{in}^2 \rangle / R_{max}^2 \quad (5)$$

представляет собой отношение среднеквадратичного размера цепи в исходном состоянии к квадрату длины контура полностью вытянутой цепи  $R_{max} = n_x l$ , где  $n_x$  и  $l$  обозначают число и длину полимерных сегментов. Деформация полимерной сетки, подвергающейся одноосной деформации, может быть описана следующим уравнением, связывающим напряжение с коэффициентом удлинения  $\lambda$ :

$$\sigma_{true} = \frac{G}{3} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \left( 1 + 2 \left( 1 - \frac{\beta I_1(\lambda)}{3} \right)^{-2} \right) \quad (6)$$

где  $I_1(\lambda) = \lambda^2 + 2/\lambda$  является первым деформационным инвариантом.

В уравнении (6) в дополнение к классическому уравнению для эластомеров добавлен член, учитывающий предварительную вытяжку полимерной цепи. Эта принципиально важная добавка позволяет описать более высокий коэффициент упрочнения для щеточных сеток, что сближает их с биологическими тканями и делает уникальными среди всех ранее изученных синтетических полимерных систем. Таким образом, в зависимости от величины  $\beta$  возможно управлять режимом деформации щеточного блока, который будет достигать режима полной вытяжки ранее, чем это произошло бы для изначально изотропной гауссовой конформации линейной цепи. В случае, когда свободная энергия триблок-сополимера **АВА** включает в себя три вклада, а именно удлинение линейного **А**-блока, удлинение щеточного **В**-блока и межфазную энергию между **А**- и **В**-доменами, можно получить следующее выражение для коэффициента  $\beta$ :

$$\beta = \frac{\langle R_{in}^2 \rangle}{R_{max,B}^2} \approx \frac{n_A^{2/3}}{n_{bb}^{4/3} \varphi^{2/3}} \quad (7),$$

где  $\varphi = n_g / (n_g + n_{sc})$ ,  $n_g$  и  $n_{sc}$  обозначают плотность пришивки и длину боковых цепей, а  $n_A$  и  $n_{BB}$  – степень полимеризации терминального и щеточного блоков, соответственно. Таким образом видно, что молекулярная архитектура сетки однозначно определяет величину коэффициента  $\beta$ , который в свою очередь контролирует деформационное поведение. Зная механическую кривую биологической ткани, можно на основании чисто аналитического скейлингового подхода подсчитать структурные параметры щеточного сополимера, которые позволят ее точно воспроизвести.

Продолжение исследования структуры блочных щеточных сополимеров и сравнение экспериментальных структурных параметров с предсказаниями скейлинговых моделей представлено в работе [41]. В этом исследовании проведен анализ серии триблок-сополимеров **АВА**, включающих центральный щеточный блок с боковыми цепями ПДМС и концевыми

блоками ПММА. Избранные кривые МУРР показаны на Рисунке 25. На левой панели показаны кривые рассеяния, соответствующие образцам с одним и тем же щеточным блоком ( $n_{bb} = 938$ ) и переменной длиной концевых блоков из ПММА ( $n_A = 190, 325, 656$  и  $1235$ ). На правой панели показаны кривые, соответствующие образцам **АВА** с приблизительно неизменной длиной  $n_A$  блока РММА и переменной длиной  $n_{bb}$  щеточного блока. Эти кривые имеют несколько характерных особенностей: (i) интенсивный интерференционный максимум в области МУРР, соответствующий пространственному расположению сфер из ПММА ( $d_3$ ), (ii) серия осцилляций ( $d_2$ ), соответствующих форм-фактору сфер из ПММА, и (iii) одиночный пик ( $d_1$ ) из-за рассеяния от щеточного блока, вызванного контрастом электронной плотности между основной и боковыми цепями.

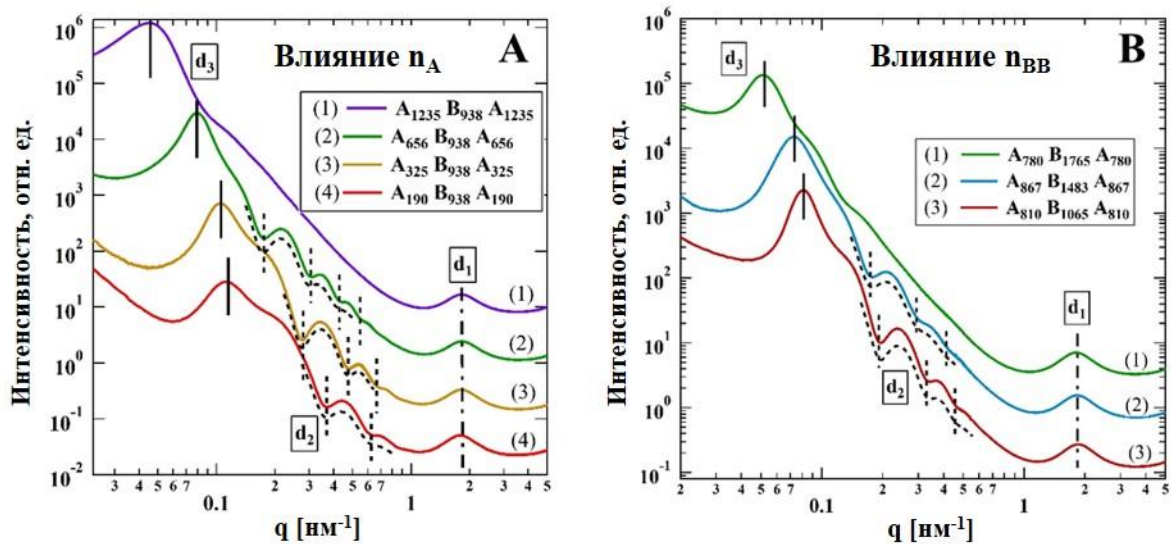


Рисунок 25 - Кривые МУРР, соответствующие разным сериям сополимеров **АВА**, содержащих неизменный щеточный блок **В** (А) и приблизительно неизменный блок **А** (В). Аппроксимации форм-фактором сфер показаны пунктирными линиями.

Примечание: образец  $A_{1235}B_{938}A_{1235}$  с самым длинным блоком **А** не имеет четко выраженных осцилляций форм-фактора сфер, что обусловлено переходом к несферической морфологии, подтвержденной данными АСМ

Для количественного анализа кривых МУРР интенсивность рассеяния  $I(q)$  может быть записана как:

$$I(q) \sim P^2(q)S(q) \quad (8)$$

где  $S(q)$  — структурный фактор, а  $P(q)$  — форм-фактор сферических доменов, который для однородных монодисперсных шаров имеет следующий вид:

$$P(q) = 3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]/(qR)^3 \quad (9).$$

Эффект полидисперсности шаров был включен путем свертки уравнения (9) с гауссовскими функциями распределения шаров по размерам. После подсчета диаметра шаров ПММА ( $D_A$ ) и и

их полидисперсности были проанализированы функции  $S(q)$ . Полученные кривые  $S(q)$  с хорошо выраженным основным интерференционным максимумом свидетельствуют об отсутствии дальнего порядка в расположении шаров из ПММА. В дальнейшем кривые  $S(q)$  были описаны с использованием модели Kinning и Thomas, которая учитывает как потенциалы жесткого ядра, так и потенциалы мягкого взаимодействия в жидкоподобных системах. Аппроксимации экспериментальных данных хорошо воспроизводят как основной малоугловой пик, так и, в некоторых случаях, вторичный пик. Полученный эффективный радиус частиц включает твердую сферу (например, ПММА), а также размер окружающей мягкой оболочки. Толщина оболочки варьируется от 7.7 до 16.8 нм, что коррелирует с длиной щеточных блоков.

Пространственная организация щеточного блока на границе раздела фаз **A-B** аппроксимировалось форм-фактором полидисперсных твердых шаров, что напрямую дает число агрегации  $Q = \pi D_A^3 / (6 v_A n_A)$  и среднюю площадь на молекулу ( $S_{\text{interf}}$ ) на поверхности доменов ПММА как:

$$S_{\text{interf}} = \frac{\pi D_A^2}{Q} = \frac{6 v_A n_A}{D_A} \quad (10),$$

где  $v_A$  обозначает объем мономера. В рамках скейлингового подхода, основанного на балансе межфазной и свободной энергий растяжения блока, диаметр шаров ПММА связан со степенью полимеризации блока соотношением:

$$D_A \cong (n_{bb} n_A v_A)^{1/3} \quad (11)$$

Подставляя уравнение (10) в (11), можно легко получить следующее скейлинговое соотношение для молекулярной площади на границе раздела **A-B**:

$$S_{\text{interf}} \sim n_A^{2/3} n_{bb}^{-1/3} \quad (12).$$

Соотношения (11) и (12) выполняются в пределах 18% для всех исследованных систем (Рисунок 26). Отметим, что основной источник ошибки в данном случае связан с неопределенностью молекулярно-весовых параметров изучаемых пластомеров.

Сравнивая среднюю площадь на молекулу в объеме с площадью молекулы на границе раздела **A-B**, возможно идентифицировать системы **ABA** с локально возмущенной конформацией щеточного блока. Это показано на Рисунок 26В пунктирной линией  $S_{\text{interf}} \sim S_{\text{bulk}}$ . Для **ABA** с более длинными **A**-блоками и, соответственно, большими размерами доменов  $D_A$ ,  $S_{\text{interf}}$  приближается, а затем становится больше, чем объемное значение  $S_{\text{interf}} \sim S_{\text{bulk}} \approx 8.5 \div 15 \text{ nm}^2$ . Однако системы с более короткими **A**-блоками (меньшие домены с более высокой кривизной) демонстрируют монотонное уменьшение площади щеточного блока на границе раздела **A-B** до  $4.1 \text{ nm}^2$ . Это приводит к дополнительному локальному растяжению основной цепи щеточного

блока, включая растяжение и ориентацию боковых цепей в радиальном направлении по отношению к центру шара ПММА.

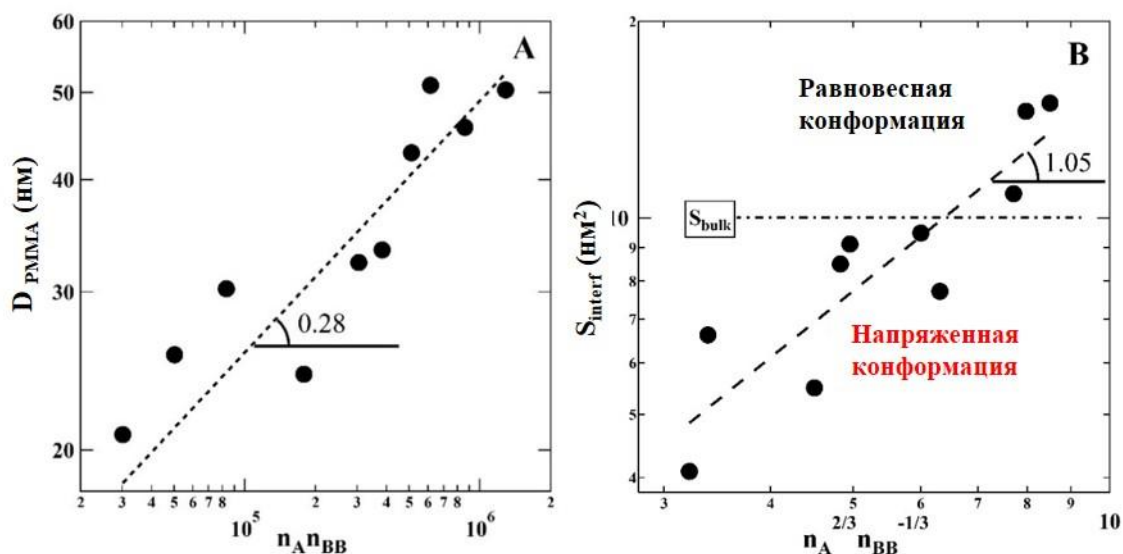


Рисунок 26 - (А) Скейлинговые зависимости для диаметра  $D_A$  домена РММА и (В) молекулярной площади на границе раздела  $AB$   $S_{\text{interf}}$  в зависимости от степени полимеризации линейного блока РММА ( $n_A$ ) и длины щеточного блока ( $n_{BB}$ )

Молекулярные механизмы механической деформации блок-сополимеров были изучены на сериях пластимеров со щеточным блоком, содержащем боковые цепи длиной 14 и 70 мономеров [42]. Эксперименты проводились в режиме *in situ* деформации с одновременной регистрацией малоугловых двумерных картин рассеяния на станции ID02 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF). Экспериментальная установка показана на Рисунке 27.

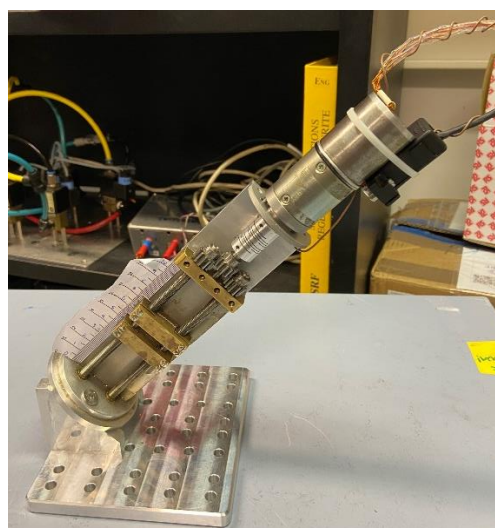


Рисунок 27 - *Левая панель*: общий вид экспериментальной установки для проведения *in situ* деформационных экспериментов на станции ID02 (ESRF), совмещенных с регистрацией двумерных картин мало- и широкоугольного рассеяния. *Правая панель*: отдельное изображение самодельной установки для одноосного симметричного растяжения образцов

Самодельная установка для симметричной одноосной деформации с дистанционным контролем фиксируется на входе малоугловой камеры, в которой расположен моторизованный детектор для записи двумерных картин рассеяния. Угол наклона деформационной ячейки выбран таким образом, чтобы наиболее информативные части картин рассеяния не перекрывались с тенью от держателя шторки.

Результаты сравнительного изучения структуры пластомеров **АВА** с разной длиной боковых цепей  $n_{sc}$  щеточного блока **В** показывают [42], что уже в изотропном состоянии, т.е. перед началом деформации, цепи блока **В** растянуты из-за сильной микрофазовой сегрегации, о чем свидетельствует четко определенный размер микродоменов ( $d_2$ ) и периодичность ( $d_3$ ).

Для заданных  $\phi_A$  и  $n_{bb}$  увеличение  $n_{sc}$  приводит примерно к двукратному ( $2,2 \pm 0,2$ ) увеличению  $R_{in} \approx d_3 - D_A$ , что соответствует повышенным значениям коэффициента деформационной упрочняемости ( $\beta_{70}/\beta_{14} = 1,7 \pm 0,1$ ), где  $D_A$  — диаметр сферических доменов ПММА, определяемый из соответствующего форм-фактора. Во время деформации удлинение образца является продуктом трех механизмов, действующих при разных напряжениях, о чем свидетельствует малоугловой сдвиг интерференционного пика, соответствующего расстоянию  $d_3$  (Рисунок 28, левая панель) и большеугловой сдвиг щеточного пика, соответствующего расстоянию  $d_1$  (Рисунок 28, правая панель). Сдвиг в большие углы  $d_1$  указывает на удлинение основной цепи щеточного блока, связанное с ограничением (условием) постоянной плотности упаковки.

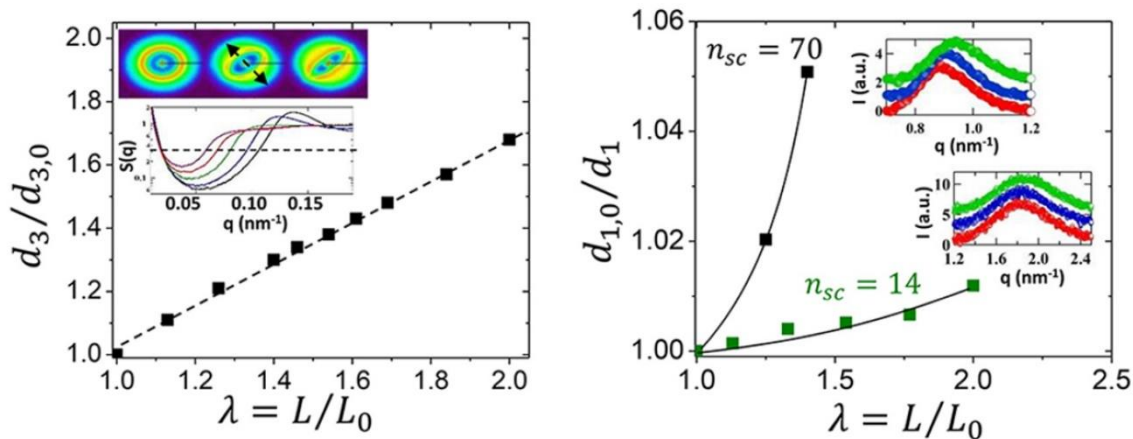


Рисунок 28 - *Левая панель:* одноосное растяжение пластомера приводит к увеличению  $d_3$ , полученному из in situ изменения структурного фактора  $S(q)$  в направлении растяжения (стрелка на вставке).  $S(q)$  рассчитывали путем деления интенсивности малоуглового рассеяния на соответствующий форм-фактор полидисперсных твердых шаров. Приведенные на вставке двумерные картины МУРР соответствуют значениям  $\lambda$ , равным 1,0, 1,4 и 2,0 (слева направо). *Правая панель:* относительное уменьшение расстояния  $d_1$  во время удлинения, подсчитанное из сдвига щеточного пика (см. врезки)

Телескопическая модель механической деформации щеточных блок-сополимеров представлена на Рисунке 29. На рисунке параметр  $R_{sc}$  обозначает радиус щеточного блока.

В соответствии со скейлинговыми представлениями при небольших нагрузках сначала происходит разворачивание складок щеточного блока, что соответствует силам порядка пиконьютона:  $f_{unfold} < k_B T / b_K \cong k_B T / R_{sc} \cong 0,5$  пН. В приведенной формуле  $b_K$  обозначает длину куновского сегмента. На следующей стадии начинается вытяжка основной цепи щеточного блока, что соответствует более высоким значениям силы:  $k_B T / R_{sc} < f_{stretch} < k_B T / l_0 \cong 20$  пН. Из-за более низкого порога удлинения нагруженных фрагментов щеточного блока  $\sim (k_B T) / R_{sc}$  пластомеры с  $n_{sc}=70$  претерпевают более сильное удлинение основной цепи до начала вытяжки.

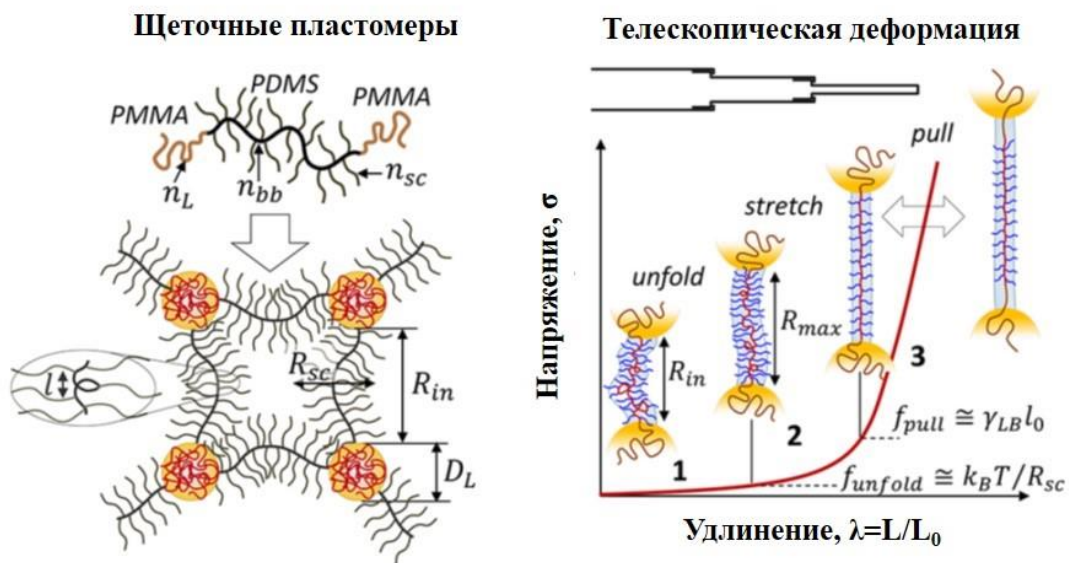


Рисунок 29 - *Левая панель* — самосборка триблок-сополимеров регулируется молекулярными ( $n_{bb}$ ,  $n_{sc}$ ,  $n_L$ ) и морфологическими ( $R_{sc}$ ,  $D_L$ ,  $R_{in}$ ,  $l$ ) параметрами, где  $R_{sc}$  — радиус щетки,  $D_L$  — диаметр домена терминального L-блока,  $l$  — расстояние между соседними боковыми цепями щеточного блока. *Правая панель*: каскад механизмов деформации при одноосном растяжении сетей LBL: (1) разворачивание щеточного блока, ограниченное силами  $f_{unfold} < k_B T / b_K \cong k_B T / R_{sc} \cong 0,5$  пН (для  $n_{sc} = 70$ ), (2) растяжение основной цепи щеточного блока в пределах  $k_B T / R_{sc} < f_{stretch} < k_B T / l_0 \cong 20$  пН, где  $l_0 = 0,25$  нм — длина проекции мономера, и (3) вытягивание линейных цепей из микродоменов терминального блока, создание новой межфазной границы между открытыми участками линейных блоков и щеточным блоком. Напряжение имеет порядок  $f_{pull} \cong \gamma_{LB} l_0 \cong 2,5$  пН, где  $\gamma_{LB} \cong 10$  мН — поверхностная энергия интерфейса L–В. Фактическое значение  $f_{pull}$  может быть выше из-за кинетических барьеров, создаваемых стеклообразными доменами терминального блока

Это приводит к более сильной зависимости  $d_1$  от деформации - ок. 5% по сравнению с 1%, показанным пластомерами с  $n_{sc}=14$  (Рисунок 28, правая панель). Хотя оба варианта незначительны по отношению к общей деформации 50-100%, они вызывают значительное увеличение силы из-за нелинейной эластичности предварительно растянутых основных цепей.

Отметим также, что диапазон нагрузок, характерных для вытяжки щеточного блока может перекрываться с силами, способными вырвать сегменты терминального блока из соответствующих доменов:  $f_{\text{pull}} \cong \gamma L B l_0 \cong 2,5 \text{ пН}$ , где величина  $\gamma$  обозначает поверхностную энергию межфазной границы. Однако в эксперименте изменение размеров или формы шаров терминального блока обычно либо не наблюдается, либо незначительно, что может объясняться застеклованным состоянием этих доменов.

Введение в полимерную архитектуру кристаллизующихся боковых цепей позволяет получить термопластические материалы с резким переходом от твердого состояния к сверхмягкому, где модуль упругости падает в некоторых случаях на 6 порядков с  $\sim 1 \text{ ГПа}$  до  $\sim 1 \text{ кПа}$ , что беспрецедентно для обычных термопластов [43]. Кроме того, контроль длины боковой цепи делает возможным настройку температуры плавления, позволяя, например, создавать конструкции из микроигл, которые размягчаются при введении в тело, становясь неотличимыми по своим механическим характеристикам от окружающих мягких тканей. Имея в виду потенциальный интерес таких систем для биомедицины, было проведено исследование фазовых переходов (в данном случае, кристаллизации) для щеточных эластомеров с кристаллизующимися боковыми цепями [47].

Эксперименты по *in situ* кристаллизации из расплава были осуществлены на синхротронной станции ID02 для серии щеточных эластомеров с боковыми цепями из поли( $\epsilon$ -капролактона) с длиной от 7 до 13 мономеров. На Рисунке 30 представлены кривые рассеяния в малых и больших углах для образца PCL\_13, включающего боковые цепи длиной 13 мономеров. В ходе эксперимента образец кратковременно доводили до расплавленного состояния при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , после чего охлаждали до температуры кристаллизации со скоростью  $80 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ . Картины рассеяния регистрировались каждые 6 секунд с экспозицией в 6 мс. Результаты, представленные на Рисунке 30, показывают, что быстрая стадия кристаллизации завершается в течение нескольких минут. Постепенное увеличение интенсивности основного интерференционного пика  $L_p$  в малоугловой области происходит одновременно с усилением интенсивности кристаллических пиков в больших углах. Параллельно изменения происходят и в области щеточного пика. Представляется интересным проследить более детально изменение интенсивности рассеяния в этой малоугловой области.

На Рисунке 31 показано, что по мере кристаллизации щеточный пик уширяется и сдвигается в большие углы. Чтобы привести более количественное описание процесса кристаллизации на основе изменения щеточного пика, интенсивность в этой  $q$ -области была аппроксимирована линейной комбинацией начальной и конечной интенсивностей следующим образом:

$$I(q, t) = \alpha(t)I_{melt}(q, t) + \beta(t)I_{sc}(q, t) + I_{bckgr}(q, t) \quad (13),$$

где  $I_{melt}$ ,  $I_{sc}$  и  $I_{bckgr}$  обозначают интенсивности исходного расплава до начала кристаллизации, интенсивность конечного полукристаллического состояния и интенсивность фона. Функции  $\alpha(t)$  и  $\beta(t)$  отражают доли исходной (т.е. объемно-аморфной) и конечной (т.е. полукристаллической) фаз, содержащихся в образце в момент времени  $t$ .

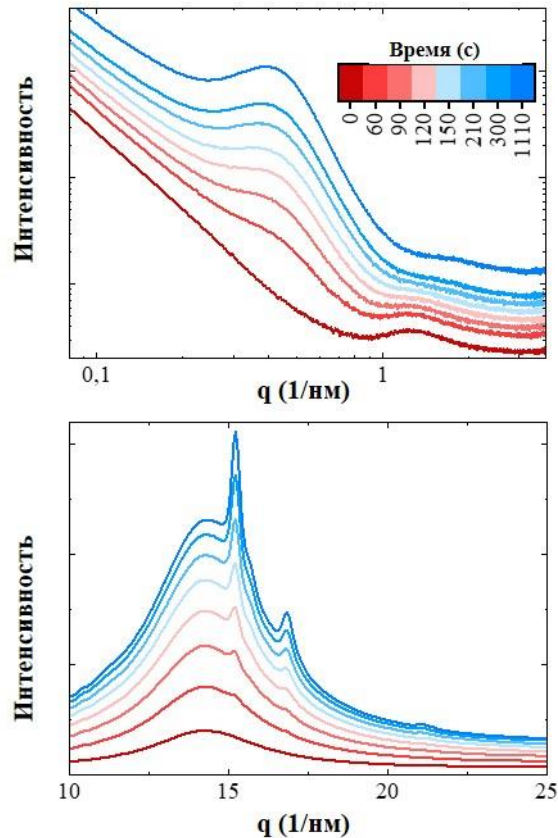


Рисунок 30 - Избранные кривые малоуглового (вверху) и широкоугольного рассеяния (внизу) образца PCL\_13, измеренные во время изотермической кристаллизации расплава при 20 °C. Цвета кривых обозначают соответствующее время кристаллизации

Результаты разложения интенсивности МУРР согласно уравнению (13) приведены на Рисунке 32. Вычисленные  $\alpha(t)$  и  $\beta(t)$  варьируются от 1 до 0, как и ожидалось. Процесс кристаллизации приводит к уменьшению  $\alpha(t)$  при одновременном увеличении  $\beta(t)$ . Более того, сумма двух функций всегда остается близкой к единице, что означает, что интенсивность щеточного пика может быть хорошо аппроксимирована линейной комбинацией начального и конечного состояний, то есть функциями  $I_{melt}$  и  $I_{sc}$ . Функции  $\alpha(t)$  и  $\beta(t)$  выходят на плато, когда израсходована вся исходная аморфная фаза (Рисунок 32). В рассматриваемом случае это происходит примерно через 300 с кристаллизации, что соответствует стадии соприкосновения растущих сферолитов, т.е. моменту, когда вся аморфная фаза в образце становится

пространственно-ограниченной. Таким образом, ясно, что щеточный пик предоставляет возможность измерения доли объемной аморфной фазы и ее постепенного замещения аморфными областями, ограниченными соседними кристаллами. Эта информация в чем-то аналогична той, которая в наших более ранних работах была получена путем наблюдения за интенсивностью пика  $\alpha$ -релаксации во время кристаллизации<sup>14</sup>. Однако структурные данные по кристаллизующимся щеточным сополимерам, дают более количественное описание конфигурации полимерных цепей в исходной объемной и пространственно-ограниченной аморфных фазах.

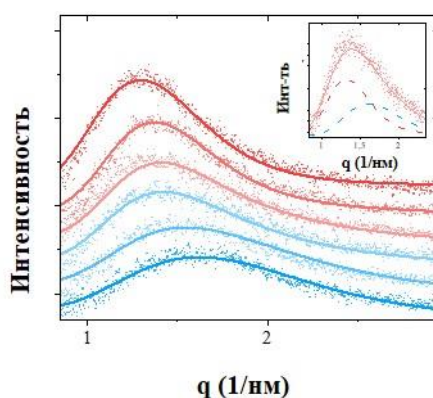


Рисунок 31 - Изменение щеточного пика во время кристаллизации образца PCL\_13 на 20°C. Цветовой код такой же, как на Рисунке 30. Экспериментальные измерения обозначены точками, сплошные линии соответствуют аппроксимациям согласно уравнению (13). Вставка: промежуточное состояние щеточного пика при  $t = 220$  с. Кривая разложена на сумму интенсивности расплава с  $\alpha = 0.41$  и частично-кристаллического состояния с  $\beta = 0.59$

Представленные данные позволяют сделать вывод о многостадийности процесса кристаллизации. На первом этапе боковые цепи щеточных эластомеров постепенно вовлекаются в процесс роста кристаллов, тогда как основные цепи сегрегируют в межкристаллитные аморфные области. Это схематически изображено на Рисунке 33, показывающем возможную упаковку основных щеточных цепей внутри межламеллярных аморфных областей. Полное израсходование объемной аморфной фазы происходит примерно через 450 с, что соответствует концу стадии I. С морфологической точки зрения это соответствует контакту растущих сферолитов.

<sup>14</sup> The crystallization of poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK). Interdependence between the evolution of amorphous and crystalline regions during isothermal cold-crystallization / D.A. Ivanov; R. Legras; A.M. Jonas // *Macromolecules*. - **1999**. - V. 32. - P. 1582-1592.

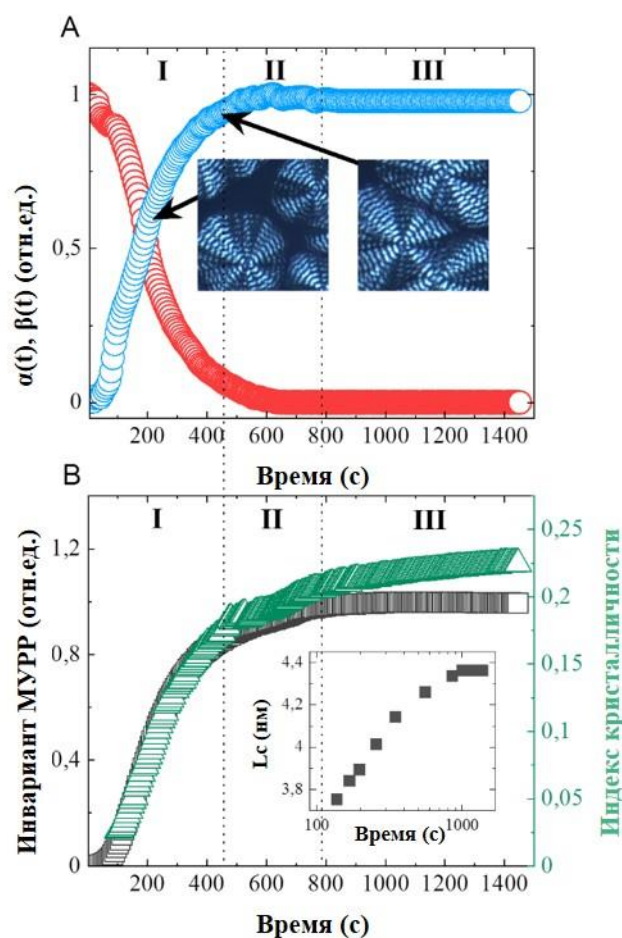


Рисунок 32 - А: Зависимости  $\alpha(t)$  и  $\beta(t)$  при изотермической кристаллизации PCL<sub>13</sub> на 20°C. Оптические микрофотографии в скрещенных поляризаторах показывают рост и соприкосновение кольцевых сферолитов. В: Временные зависимости инварианта МУРР (черные символы) и индекса кристалличности из широкоугольного рассеяния (зеленые символы). На врезке показано изменение толщины кристаллов, рассчитанное по данным МУРР с использованием одномерной корреляционной функции

На II стадии (до 780 с) все процессы структурообразования происходят внутри уже выросших сферолитов. Инвариант малоугловой интенсивности еще продолжает заметно расти, что, вероятно, связано с некоторыми посткристаллизационными процессами. Некоторые из этих процессов продолжаются и после ~780 с (стадия III), когда инвариант выходит на плато, но индекс кристалличности из широкоугольного рассеяния продолжает увеличиваться (третья стадия кристаллизации). Важно отметить, что толщина кристалла  $L_c$  показывает логарифмическое увеличение от времени на протяжении всего процесса, что согласуется с нашими более ранними структурными исследованиями смесей линейного поли( $\epsilon$ -капролактона) и поливинилхлорида <sup>15</sup>.

<sup>15</sup> Evolution of the lamellar structure during crystallization of a semicrystalline-amorphous polymer blend: time-resolved hot-stage SPM study / C.Basire, D.A. Ivanov // Physical Review Letters. – 2000. – V. 85. – P. 5587-5590.

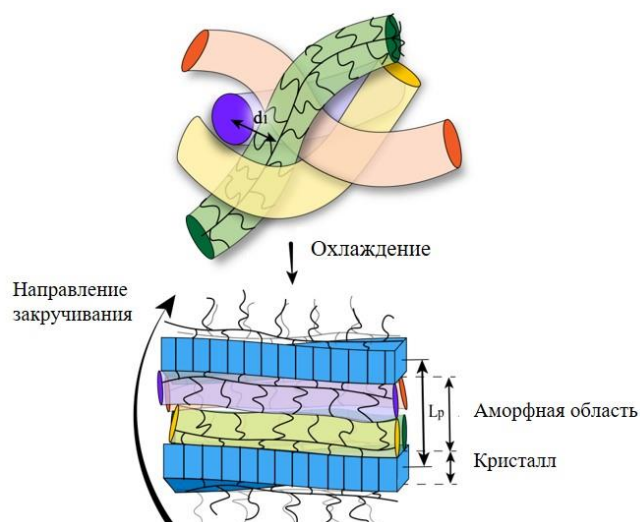


Рисунок 33 - Конфигурации основной и боковых цепей в расплавленном и полукристаллическом состояниях щеточного эластомера с кристаллизующимися боковыми цепями

Влияние так называемого «мягкого» ограничения боковых цепей поли( $\epsilon$ -капролактона), вызванного присутствием основных цепей щеточного блока, можно сравнить с «жестким» ограничением, которое возникает, например, при инфильтрации линейного поли( $\epsilon$ -капролактона) в шаблоны из нанопористого оксида алюминия (ААО) <sup>16</sup>.

Стенки пор ААО полностью изолируют каждый полимерный домен и могут вызвать резкое снижение температуры кристаллизации поли( $\epsilon$ -капролактона). Напротив, кристаллизация щеточных эластомеров, изученных в настоящей работе, не показывает такого влияния на  $T_c$ . Поэтому в отличие от «жесткого» ограничения, механизм нуклеации кристаллов, вероятно, идентичен таковому для объемного линейного полимера. В этом случае образующаяся морфология кольцевых сферолитов типична для кристаллизации полимера при малых и умеренных степенях переохлаждения и свидетельствует о том, что растущие кристаллы прорывают фазовые границы, созданные «мягкими» ограничениями.

Таким образом, синхротронные методы малоуглового и широкоуглового рассеяния с временным и температурным разрешением в сочетании с поляризационной оптической микроскопией позволяют эффективно изучать иерархическую организацию щеточного эластомера с кристаллизующимися боковыми цепями. Наличие структурного фактора щеточного блока дает уникальный инструмент для наблюдения за конфигурацией цепей в аморфных областях. Использование этого пика в качестве маркера аморфной фазы дает возможность проследить расход объемной аморфной фазы материала во время кристаллизации и определить

<sup>16</sup> Reexamining the Crystallization of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Isotactic Polypropylene under Hard Confinement: Nucleation and Orientation /G. Shi, Liu, G.; Su, C.; Chen, H.; Chen, Y.; Su, Y.; Müller, A. J.; Wang, D. // *Macromolecules*.- **2017**. – V. 50. - P. 9015–9023.

состояние щеток в межламеллярных аморфных областях. Однако более детальное изучение структуры таких кристаллизующихся щеток, по-видимому, станет возможным на основе экспериментов по дифракции наноразмерных рентгеновских пучков на кольцевых сферолитах, выращенных из этих материалов.

### 3. Заключение

Разработанные в работе *in situ* физико-химические методы могут быть использованы для изучения структуры, а также термических и механических свойств самого широкого класса органических и гибридных систем. Ожидается, что структурная информация, получаемая в реальном времени в ходе механического эксперимента или во время сверхбыстрых термоаналитических измерений, позволит достичь углубленного понимания процессов, происходящих в системе в широком временном интервале, начиная с единиц миллисекунд. В заключение, следует отметить, что миниатюризация измерительных ячеек и использование сверхбыстрых нагревов и охлаждений является полностью научно оправданными поскольку, как показано в настоящей работе на примере коммерчески доступных пластиков, характерные критические скорости нагрева, позволяющие избежать структурной перестройки, находятся в диапазоне тысячи градусов в секунду. Автор выражает надежду, что все предложенные экспериментальные методы будут реализованы на новых российских объектах мегасайенс, которые в настоящий момент находятся в стадии строительства.

### 4. Выводы

1. Создан комплекс методов, сочетающих синхротронное рентгеновское рассеяние с термическим анализом на чипе, а также с возможностью *in situ* воздействия на образец внешних факторов, таких как температура, влажность, присутствие паров растворителя и механическая нагрузка. С помощью созданных методов изучены механизмы фазовых переходов в частично кристаллических полимерах, жидкокристаллических системах на основе клинообразных мезогенов, а также молекулярные процессы, сопровождающие механическую деформацию в термопластичных эластомерах и биомиметических блок-сополимерах, включающих щеточный блок.
2. Создан нанотермоанализатор, позволяющий проводить калориметрические исследования образцов весом от 1 до 100 нг на высоких скоростях нагрева и охлаждения (до 10 000 °C/с).
3. Проведена интеграция нанотермоанализатора в инфраструктуру микро- и нанофокусных лабораторий ЕН2 и ЕН3 на станции ID13 Европейского центра синхротронного излучения

(ESRF). В настоящее время нанотермоанализатор установлен на синхротронной станции и функционирует как часть инфраструктуры, доступная все пользователям.

4. Созданная установка для *in situ* термоаналитических экспериментов на высоких скоростях нагрева применена для изучения феномена множественного плавления для модельного частично кристаллического полимера, политриметилтерефталата. Показано, что сочетание термического анализа на высоких скоростях нагрева и рентгеновского рассеяния позволяет идентифицировать термические переходы, связанные с реорганизацией структуры полимера в ходе нагревов.

5. Для систематизации и обобщения данных, полученных в ходе *in situ* термоаналитических и дифракционных экспериментов на частично кристаллических полимерах, в дополнение к известным подходам, описывающим корреляцию между температурами кристаллизации и плавления полимеров, предложена диаграмма реорганизации в координатах: скорость нагрева-температура кристаллизации.

6. Для серии сегментированных полиэфирамидов показано, что толщина кристаллов жесткого сегмента монодисперсна и не зависит от термической предыстории образца. При этом жесткие сегменты демонстрируют такое же поведение при кристаллизации, что и соответствующий мономер на основе бисоксаламида.

7. Для анализа текстуры частично кристаллических полимеров разработан метод анализа, основанный на микро- и нанофокусной синхротронной дифракции. В работе проведено исследование кольцевых полимерных сферолитов, в ходе которого определены параметры хиральности полимерных кристаллов и их трехмерная форма.

8. Использование одноосной механической деформации, совмещенной с одновременным малоугловым рентгеновским рассеянием, позволило изучить механизмы деформационного поведения для серии биомиметических сополимеров, имеющих в своей химической структуре щеточный блок.

## 5. Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Y. Odarchenko. Primary chemical sequence ultimately determines crystal thickness in segmented all-aliphatic co-polymers / Y. Odarchenko, D. Doblas, M. Rosenthal, R. Broos, J. Hernandez, M. Soloviev, D. Anokhin, L. Vidal, J. Feijen, N. Sijbrandi, E. Mes, A. Kimenai, G. Bar, P. Dijkstra, **D. Ivanov** // *Macromolecules*. – **2014**.- V. 47. –P. 7890–7899. DOI: 10.1021/ma501545b.  
Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
2. V. Litvinov. Molecular Structure, Phase Composition, Melting Behavior and Chain Entanglements in the Amorphous Phase of High-Density Polyethylenes / V. Litvinov, R. Deblieck, C. Clair, W. van den Fonteyne, A. Lallam, R. Kleppinger, **D.A. Ivanov**, M. Ries, M. Boerakker // *Macromolecules*. – **2020**.- V. 53. – P. 5418–5433. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c00956.  
Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
3. F. Christakopoulos. Melting-Induced Evolution of Morphology, Entanglement Density and Ultra-Drawability of Solution-Crystallized Ultra-High Molecular Weight Polyethylene / F. Christakopoulos, E. Bersenev, S. Grigorian, A. Brem, **D.A. Ivanov**, T. Tervoort, V. Litvinov // *Macromolecules*.- **2021**. - V. 54. – P. 5683–5693. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00667.  
Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
4. D. Zeng. Intertwined lamello-columnar co-assemblies in liquid-crystalline side chain  $\pi$ -conjugated polymers: towards a new class of nanostructured supramolecular organic semiconductors / D. Zeng, I. Tahar-Djebbar, Y. Xiao, F. Kameche, M. Brinkmann, D. Guillon, B. Heinrich, B. Donnio, **D.A. Ivanov**, E. Lacaze, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias // *Macromolecules*. – **2014**. – V. 47. – P. 1715–1731. DOI: 10.1021/ma4020356.  
Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
5. Y. Chen. Humidity-Modulated Phase Control and Nanoscopic Transport in Supramolecular Assemblies / Y. Chen, M.D. Lingwood, M. Goswami, B.E. Kidd, J.J Hernandez, M. Rosenthal, **D.A. Ivanov**, J. Perlich, H. Zhang, X. Zhu, M. Möller, L.A. Madsen. - *Journal of Physical Chemistry B*.- **2014**.- V. 118. – P. 3207–3217. DOI: 10.1021/jp409266r.  
Импакт-фактор: 3,466. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
6. A. Dolgoplov. Humidity-induced formation of water channels in supramolecular assemblies of wedge-shaped amphiphiles: effect of molecular architecture on channel topology / A. Dolgoplov, K.N. Grafksaia, D.V. Anokhin, D. E. Demco, X. Zhu, **D.A. Ivanov**, and M. Möller // *Physical Chemistry Chemical Physics*.- **2017**.- V. 19. – P. 7714-7720. DOI: doi:10.1039/c6cp08087a.  
Импакт-фактор: 3,676. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
7. K.N. Grafksaia. An “on-off” switching cubic phase with exceptional thermal stability and water sorption capacity / K.N. Grafksaia, D.V. Anokhin, B.I. Zimka, I.A. Izdelieva, X. Zhu, **D. A. Ivanov** // *Chemical Communications*. - **2017**. – V. 53. – P. 13217-13220. DOI: 10.1039/c7cc08003d.  
Импакт-фактор: 6,065. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.
8. K.N. Grafksaia. Bicontinuous gyroid phase of a water-swollen wedge-shaped amphiphile: studies with in-situ grazing-incidence X-ray scattering and atomic force microscopy / K.N. Grafksaia, A.F. Akhkiamova, D.V. Vashurkin, D.S. Kotlyarskiy, D. Pontoni, D.V. Anokhin, X. Zhu, **D.A. Ivanov** // *Materials*. – **2021**. – V. 14. – P. 2892. DOI: 10.3390/ma14112892.  
Импакт-фактор: 3,748. Квартиль: **Q2**. Квартиль: **K1**.

9. J. Jing. Efficient 3D charge transport in bi-triazatruxene-based crystalline molecular semiconductors / J. Jing, B. Heinrich, A. Prel, E. Steveler, T. Han, I. Bulut, S. Méry, Y. Leroy, N. Leclerc, P. Lévêque, M. Rosenthal, **D.A. Ivanov**, T. Heiser // *Journal of Materials Chemistry A*. – **2021**. – V. 9. – P. 24315-24324. DOI: 10.1039/D1TA06300F.

Импакт-фактор: 14,511. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

10. J.J. Hernandez Rueda. Polymerizable Wedge-Shaped Ionic Liquid Crystals for Fabrication of Ion-Conducting Membranes: Impact of the Counter Ion on the Phase Structure and Conductivity / J.J. Hernandez Rueda, H. Zhang, M. Rosenthal, M. Möller, X. Zhu, **D.A. Ivanov**. *European Polymer Journal*. – **2016**. – V. 81. – P. 674-685. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.03.033.

Импакт-фактор: 3,862. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

11. J.J. Hernandez. Bottom-Up Fabrication of Nanostructured Bicontinuous and Hexagonal Ion-Conducting Polymer Membranes / J.J. Hernandez, H. Zhang, M. Rosenthal, M.D. Lingwood, M. Goswami, Y. Chen, X. Zhu, M. Moeller, L. Madsen, **D.A. Ivanov** // *Macromolecules*. – **2017**. – V. 50. – P. 5392–5401. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02674.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

12. O.A. Ibraikulov. Face-on orientation of fluorinated polymers conveyed by long alkyl chains: a prerequisite for high photovoltaic performances / O.A. Ibraikulov, B. Heinrich, N. Leclerc, P. Chavez, I. Bulut, C. Ngov, O. Boyron, N. Brouckaert, S. Swaraj, K.L. Gerasimov, **D.A. Ivanov**, S. Mery, P. Lévêque, T. Heiser // *Journal of Materials Chemistry A*. – **2018**. – V. 6. – P. 12038-12045. DOI: 10.1039/C8TA04127J.

Импакт-фактор: 14,511. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

13. Y. Odarchenko. One Methylene Group in the Side Chain Can Alter by 90 Degrees the Orientation of a Main-Chain Liquid Crystal on an Unidirectional Substrate / Y. Odarchenko, M. Defaux, A.F. Akhkiamova, P.V. Bovsunovskaya, A.P. Melnikov, A.I. Rodygin, A.A. Rychkov, K.L. Gerasimov, D.V. Anokhin, X. Zhu, M. Rosenthal, **D.A. Ivanov** // *ACS Macro Letters*. – **2018**. – V. 7. – P. 453–458. DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00044.

Импакт-фактор: 7,015. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

14. S. Breakspear. Nanomechanical properties of Monilethrix affected hair are independent of phenotype / S. Breakspear, **D.A. Ivanov**, B. Noecker, C. Popescu // *Journal of Structural Biology*. – **2021**. – V. 46. – P. 107679. DOI: 10.1016/j.jsb.2020.107679

Импакт-фактор: 3,000. Квартиль: **Q2**. Квартиль: **K1**.

15. **D.A. Ivanov**. Micro-Structure of Banded Polymer Spherulites: New Insights from Synchrotron Nano-Focus X-ray Scattering / **D.A. Ivanov**, M. Rosenthal // *Advances in Polymer Science*. – **2016**. – V. 277. – P. 299-326. DOI: 10.1007/12\_2016\_352.

Импакт-фактор: 10,125. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

16. M. Rosenthal. Switching Chirality of Hybrid Left–Right Crystalline Helicoids Built of Achiral Polymer Chains: When Right to Left Becomes Left to Right / M. Rosenthal, M. Burghammer, G. Bar, E.T. Samulski, **D.A. Ivanov** // *Macromolecules*. – **2014**. – V. 47. – P. 8295–8304. DOI: 10.1021/ma501733n.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

17. A. Jouane. Morphological and structural interface characterization in multilayer inverted polymer solar cells / A. Jouane, R. Moubah, G. Schmerber, R. Lard, Y. Odarchenko, **D.A. Ivanov**, H. Lassria, Y.

-A, Chapuise, Y. Jouane // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – **2018.** – V. 180. – P. 258-265. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.06.044.

Импакт-фактор: 7,305. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

18. M. Rosenthal. Design of an in-situ setup combining nanocalorimetry and nano- or micro-focus X-ray scattering to address fast structure formation processes / M. Rosenthal, A.P. Melnikov, A.A. Rychkov, D. Doblas, D.V. Anokhin, M. Burghammer, **D.A. Ivanov** // In: *Fast Scanning Calorimetry* ed. by C. Schick and V. Mathot, Springer International Publishing, Switzerland. – **2016.** ISBN 978-3-319-31327-6.

19. A.P. Melnikov. Re-exploring the Double-Melting Behavior of Semirigid-Chain Polymers with an in-situ Combination of Synchrotron Nano-Focus X-ray Scattering and Nanocalorimetry / A.P. Melnikov, M. Rosenthal, A.I. Rodygin, D. Doblas, D.V. Anokhin, M. Burghammer, **D.A. Ivanov** // *European Polymer Journal.* – **2016.** – V. 81. P. 598-606. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.12.031.

Импакт-фактор: 3,862. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

20. M. Rosenthal. Reorganization of semicrystalline polymers on heating: analyzing common misconceptions in the interpretation of calorimetric data. Response on the "Comment on "Re-exploring the double-melting behavior of semirigid-chain polymers with an in-situ combination of synchrotron nanofocus X-ray scattering and nanocalorimetry" by Dimitri A. Ivanov et al. [*European Polymer Journal* 81 (2016) 598–606.] / M. Rosenthal, A.P. Melnikov, M. Burghammer, **D.A. Ivanov** // *European Polymer Journal.* – **2017.** – V. 94. – P. 517-523. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2017.06.036.

Импакт-фактор: 3,862. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

21. M. Rosenthal. High-Resolution Thermal Imaging with a Combination of Nano-Focus X-ray Diffraction and Ultra-Fast Chip Calorimetry / M. Rosenthal, D. Doblas, J.J. Hernandez, Ya.I. Odarchenko, M. Burghammer, E. Di Cola, D. Spitzer, A.E. Antipov, L.S. Aldoshin, **D.A. Ivanov** // *Journal of Synchrotron Radiation.* – **2014.** – V. 21. – P. 223-228. DOI: 10.1107/S1600577513024892.

Импакт-фактор: 2,557. Квартиль: **Q2**. Квартиль: **K1**.

22. A.P. Melnikov. What Thermal Analysis Can Tell Us About Melting of Semicrystalline Polymers: Exploring the General Validity of the Technique / A.P. Melnikov, M. Rosenthal, **D.A. Ivanov** // *ACS Macro Letters.* – **2018.** – V. 7. – P. 1426–1431. DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00754.

Импакт-фактор: 7,015. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

23. Y.I. Odarchenko. Assessing Fast Structure Formation Processes in Isotactic Polypropylene with a Combination of Nanocalorimetry and In-Situ Nanofocus X-ray Diffraction / Y.I. Odarchenko, M. Rosenthal, J.J. Hernandez, M. Burghammer, M. Soloviev, **D.A. Ivanov**. – *Nanomaterials.* – **2021.** – V. 11. – P. 2652. DOI: 10.3390/nano11102652.

Импакт-фактор: 5,364. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

24. R.K Verma. Good Laboratory Practice in Thermal Analysis and Calorimetry / R.K Verma, I.M. Szilagyi, K. Pielichowska, K.N. Raftopoulos, P. Šimon, A.P. Melnikov, **D.A. Ivanov** // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* – **2023.** – V. 148. – P. 2211–2231. DOI: 10.1007/s10973-022-11877-5.

Импакт-фактор: 4,755. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

25. E.V. Komov. Topochemical polymerization in microparticles of crystalline triazine-based monomers: Study by conventional and ultra-fast chip calorimetry / E.V. Komov, A.P. Melnikov, A.A. Piryazev, A.V. Maryasevskaya, A.O. Petrov, G.V. Malkov, A.V. Shastin, D.V. Anokhin, **D.A. Ivanov** // *Thermochimica Acta.* – **2023.** – V. 728. – 179577. DOI: 10.1016/j.tca.2023.179577

Импакт-фактор: 3,500. Квартиль: **Q2**. Квартиль: **K1**.

26. D. Moschovas. Alternating gyroid network structure in an ABC Miktoarm terpolymer comprised of polystyrene and two polydienes / D. Moschovas, G.-M. Manesi, A. Karydis-Messinis, G. Zapsas, K. Ntetsikas, N.E. Zafeiropoulos, A.A. Pirayez, E.L. Thomas, N. Hadjichristidis, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // *Nanomaterials*. – **2020**. – V. 10. – P. 1497. DOI:10.3390/nano10081497.

Импакт-фактор: 5,719. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

27. C. Miskaki. Self-Assembly of Low Molecular Weight Asymmetric Linear Triblock-Terpolymers. How Low Can We Go? / C. Miskaki, I. Moutsios, G.-M. Manesi, K. Artopoiadis, C.-Y. Chang, D. Moschovas, E.A. Bersenev, **D.A. Ivanov**, R.-M. Ho, A. Avgeropoulos // *Molecules*. – **2020**. – V. 25. – P. 5527. DOI: 10.3390/molecules25235527.

Импакт-фактор: 4,927. Квартиль: **Q2**. Квартиль: **K1**.

28. S. Rangou. Dendrons and Dendritic Terpolymers: Synthesis, Characterization and Self-Assembly Comparison / S. Rangou, D. Moschovas, I. Moutsios, G.-M. Manesi, K. Tsitoni, P.V. Bovsunovskaya, **D.A. Ivanov**, E.L. Thomas, A. Avgeropoulos // *Molecules*. – **2020**. – V. 25. – P. 6030. DOI: 10.3390/molecules25246030.

Импакт-фактор: 4,927. Квартиль: **Q2**. Квартиль: **K1**.

29. K. Ntetsikas. Synthesis, Characterization and Self-Assembly of Linear and Miktoarm Star Copolymers of Immiscible Polydienes / K. Ntetsikas, D. Moschovas, G. Zapsas, I. Moutsios, K. Tsitoni, G.-M. Manesi, A.F. Nabiullin, N. Hadjichristidis, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // *Polymer Chemistry*. – **2021**. – V. 12. – P. 2712-2721. DOI: 10.1039/D1PY00258A.

Импакт-фактор: 5,364. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

30. N. Politakos. Molecular and Structure/Properties Relationship Comparison of a Pristine Anionically Synthesized Diblock Copolymer with Chemically Modified Derivatives / N. Politakos, G.-M. Manesi, I. Moutsios, K. Tsitoni, D. Moschovas, D.V. Vashurkin, D.S. Kotlyarskiy, G. Kortaberria, **D.A. Ivanov**, A.T. Avgeropoulos // *Polymers*. – **2021**. – V. 13. – P. 4167. DOI: 10.3390/polym13234167.

Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

31. N. Politakos. Synthesis, characterization and structure properties of biobased hybrid copolymers consisting of polydiene and polypeptide segments / N. Politakos, I. Moutsios, G.-M. Manesi, D. Moschovas, A.F. Abukaev, E.A. Nikitina, G. Kortaberria, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos. *Polymers*. – **2021**. – V. 13. – P. 3818. DOI: 10.3390/polym13213818.

Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

32. D. Katsigiannopoulos. Structure/properties relationship of anionically synthesized diblock copolymers “grafted to” chemically modified graphene / D. Katsigiannopoulos, E. Grana, K. Tsitoni, I. Moutsios, G.-M. Manesi, E.A. Nikitina, N. Chalmpes, D. Moschovas, D. Gournis, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // *Polymers*. – **2021**. – V. 13. – P. 2308. DOI: 10.3390/polym13142308.

Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

33. E. Kasapis. Self-assembly behavior of ultra-high molecular weight in-situ anionically synthesized polymer matrix composite materials “grafted from” single- or multi-wall CNTs / E. Kasapis, K. Tsitoni, G.-M. Manesi, I. Moutsios, D. Moschovas, D.V. Vashurkin, D.S. Kotlyarskiy, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // *Polymer*. – **2021**. – V. 235 - P. 124243 DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124243.

Импакт-фактор: 4,432. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

34. G. Lontos. Synthesis, Molecular Characterization and Phase Behaviour of Miktoarm Star Copolymers of the AB<sub>n</sub>=2,3 and BA<sub>n</sub>=2,3 Sequences where A is Polystyrene and B is Poly(dimethylsiloxane) / G. Lontos, G.-M. Manesi, I. Moutsios, D. Moschovas, A. Pirayazev, E. Bersenev, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // *Macromolecules*. – **2022**. – V. 55. – P. 88–99. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01863.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

35. P.P. Angelopoulou. Designing high  $\chi$  copolymer materials for nanotechnology applications: A systematic bulk vs. thin films approach / P.P. Angelopoulou, I. Moutsios, G.-M. Manesi, **D.A. Ivanov**, G. Sakellariou, A. Avgeropoulos // *Progress in Polymer Science*. – **2022**. – V. 135. - Article number 101625. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101625.

Импакт-фактор: 31,281. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

36. A.Ch. Lazanas. Synthesis and Characterization of Hybrid Materials Derived from Conjugated Copolymers and Reduced Graphene Oxide / A.Ch. Lazanas, A. Katsouras, M. Spanos, G.-M. Manesi, I. Moutsios, D.V. Vashurkin, D. Moschovas, C. Gioti, M.A. Karakassides, V.G. Gregoriou, **D.A. Ivanov**, C.L. Chochos, A. Avgeropoulos // *Polymers*. – **2022**. – V. 14. – P. 5292. DOI: 10.3390/polym14235292.

Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

37. K. Artopiadis. Thermal and Bulk Properties of Triblock Terpolymers and Modified Derivatives towards Novel Polymer Brushes / K. Artopiadis, C. Miskaki, G.-M. Manesi, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // *Polymers*. – **2023**. - V. 15. – P. 848. DOI: 10.3390/polym15040848.

Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

38. G.-M. Manesi. Synthesis and Structural Insight into poly(dimethylsiloxane)-b-poly(2-vinylpyridine) Copolymers / G.-M. Manesi, I. Moutsios, D. Moschovas, G. Papadopoulos, C. Ntaras, M. Rosenthal, L. Vidal, G.G. Ageev, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // *Polymers*. – **2023**. – V. 15. – P. 4227. DOI: 10.3390/polym15214227

Импакт-фактор: 4,967. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

39. I. Moutsios. Defining Morphological Transformations of “Soft Nature” Diblock Viscoelastic Structured Polymers / I. Moutsios, K. Ntetsikas, G.-M. Manesi, G. Lontos, E.A. Nikitina, C.-Y. Chang, L. Vidal, N. Hadjichristidis, R.-M. Ho, **D.A. Ivanov**, A. Avgeropoulos // *Macromolecules*. – **2023**. - V. 56. – P. 6232–6246. DOI: 10.1021/acs.macromol.3c00659

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

40. M. Vatankhah-Varnosfaderani. Chameleon-like elastomers with molecularly encoded strain-adaptive stiffening and coloration / M. Vatankhah-Varnosfaderani, A.N. Keith, Y. Cong, H. Liang, M. Rosenthal, M. Sztucki, C. Clair, S. Magonov, **D.A. Ivanov**, A.V. Dobrynin, S.S. Sheiko // *Science*. – **2018**. – V. 359. – P. 1509–1513. DOI: 10.1126/science.aar5308.

Импакт-фактор: 63,832. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

41. C. Clair. Strained Bottlebrushes in Super-Soft Physical Networks / C. Clair, A. Lallam, M. Rosenthal, M. Sztucki, M. Vatankhah-Varnosfaderani, A.N. Keith, Y. Cong, H. Liang, A.V. Dobrynin, S.S. Sheiko, **D.A. Ivanov** // *ACS Macro Letters*. – **2019**. – V. 8. – P. 530–534. DOI: 10.1021/acsmacrolett.9b00106.

Импакт-фактор: 7,015. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

42. A. Keith. Bottlebrush bridge between soft gels and firm tissues / A. Keith, M. Vatankhah-Varnosfaderani, C. Clair, F. Fahimipour, E. Dashtimoghadam, A. Lallam, M. Sztucki, **D.A. Ivanov**, H.

Liang, A. Dobrynin, S. Sheiko // ACS Central Science. – 2020. – V. 6. – P. 413-419. DOI: 10.1021/acscentsci.9b01216.

Импакт-фактор: 18,728. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

43. D. Zhang. Tissue-adaptive materials with independent modulus and transition temperature control / D. Zhang, E. Dashtimoghadam, F. Fahimipour, X. Hu, Q. Li, E.A. Bersenev, **D.A. Ivanov**, M. Vatankhah-Varnoosfaderani, S.S. Sheiko // Advanced Materials. – 2020. – V. 32. - Article number 202005314. DOI: 10.1002/adma.202005314.

Импакт-фактор: 32,086. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

44. A. Keith. Independently tuning elastomer softness and firmness through architectural modulation and self-assembly of bottlebrush network strands / A. Keith, C. Clair, A. Lallam, E. Bersenev, **D.A. Ivanov**, Y. Tian, A. Dobrynin, S.S. Sheiko // Macromolecules. – 2020. – V. 53. –P. 9306–9312. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c01725.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

45. F. Vashahi. Injectable hydrogels with tissue-adaptive gelation and mechanical properties / F. Vashahi, M. Martinez, Y. Cong, E. Dashtimoghadam, F. Fahimpour, A.N. Keith, E.A. Bersenev, **D.A. Ivanov**, E.B. Zhulina, K. Matyjaszewski, M. Vatankhah-Varnosfaderani, S.S. Sheiko // Science Advances. – 2022. – V. 8. DOI: 10.1126/sciadv.abm2469.

Импакт-фактор: 14,136. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

46. M. Maw. Brush architecture and network elasticity: Path to the design of mechanically diverse elastomers / M. Maw, B. Morgan, E. Dashtimoghadam, Y. Tian, E. Bersenev, A. Maryasevskaya, **D.A. Ivanov**, K. Matyjaszewski, A. Dobrynin, S. Sheiko // Macromolecules. – 2022. – V.55. – P. 2940–2951. DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00006.

Импакт-фактор: 6,057. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

47. E.A. Bersenev. Bottlebrush Elastomers with Crystallizable Side Chains: Monitoring Configuration of Polymer Backbones in the Amorphous Regions during Crystallization / E.A. Bersenev, E.A. Nikitina, S.S. Sheiko, **D.A. Ivanov** // ACS Macro Letters. - 2022. - V. 11.- P. 1085–1090. DOI: 10.1021/acsmacrolett.2c00394.

Импакт-фактор: 7,015. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

48. E. Dashtimoghadam. Super- soft, firm, and strong elastomers toward replication of tissue viscoelastic response / E. Dashtimoghadam, M. Maw, A.N. Keith, F. Vashahi, Y.D. Gordievskaya, E.Yu. Kramarenko, A. Lallam, E.A. Bersenev, **D.A. Ivanov**, Y. Tian, A.V. Dobrynin, M. Vatankhah-Varnosfaderani, S.S. Sheiko // Materials Horizons. - 2022. - V. 9. - P. 3022-3030. DOI: 10.1039/D2MH00844K.

Импакт-фактор: 14,356. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

49. M. Maw. Sticky Architecture: Encoding Pressure Sensitive Adhesion in Polymer Networks / M. Maw, E. Dashtimoghadam, A.N. Keith, B.J. Morgan, A.K. Tanas, E. Nikitina, **D.A. Ivanov**, M. Vatankhah-Varnosfaderani, A.V. Dobrynin, S.S. Sheiko // ACS Central Science. – 2023. – V. 9. – P. 197–205. DOI: 10.1021/acscentsci.2c01407

Импакт-фактор: 18,728. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

50. M.R. Maw. Bottlebrush Thermoplastic Elastomers as Hot-Melt Pressure-Sensitive Adhesives / M.R. Maw, A.K. Tanas, E. Dashtimoghadam, E.A. Nikitina, **D.A. Ivanov**, A.V. Dobrynin, M. Vatankhah-Varnosfaderani, S.S. Sheiko // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2023. – V. 15. – P. 41870–41879. DOI: 10.1021/acsaami.3c07821

Импакт-фактор: 9,500. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.

51. A.V. Dobrynin. Forensics of polymer networks / A.V. Dobrynin, Y. Tian, M. Jacobs, E.A. Nikitina, **D.A. Ivanov**, M. Maw, F. Vashahi, S.S. Sheiko // Nature Materials. – **2023**. - V. 22. – P. 1394–1400.  
DOI: 10.1038/s41563-023-01663-5

Импакт-фактор: 41,200. Квартиль: **Q1**. Квартиль: **K1**.