

УДК 544.72

ГРНТИ 31.15.35

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ПОЛИМЕРНАЯ ЩЕТКА/РАСТВОРИТЕЛЬ

О.А. Гуськова^{1,2}

¹Leibniz-Institute of Polymer Research, Dresden

²Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam

Обсуждается самоорганизация наночастиц (НЧ) на структурированной поверхности АВ-диблок-сополимерной щетки (альтернирующие сольвофильные А- и сольвофобные В-полосы), смоделированная методом диссипативной динамики частиц. В композитных системах, наполненных частицами, поверхность которых покрыта В-полимером, НЧ агрегируются внутри В-полос, следуя морфологии щетки. Для композитов с НЧ, несовместимыми с В-блоком, было показано, что сольвофобность частиц, задаваемая параметром a_{ps} , является определяющим фактором растекания нанок капель по полосам. Показано, что полимерная щетка, экспонированная в селективный растворитель (т.е. со структурированной поверхностью), может выступать как шаблон для получения упорядоченных структур НЧ (нанопроводов), а также описаны некоторые правила дизайна новых полимерных нанокомпозитов.

Ключевые слова: *диссипативная динамика частиц, полимерная щетка, наночастица, самоорганизация, микрофазное расслоение, растекание/смачивание*

При получении упорядоченных ансамблей металлических или наночастиц (НЧ) полупроводников необходимо не только регулировать их плотность упаковки в кластерах (моно-, бислои и т.д.), но также и создавать на подложке двумерную структуру с четко определенной геометрией. Наиболее многообещающим является метод блоксополимерной литографии, основанный на использовании тонких пленок блок-сополимеров (см. обзорную статью [1]). Для таких систем уже известны факторы, влияющие на размер, форму и ориентацию доменов, экспериментально и теоретически описаны правила получения целого ряда двух- и трехмерных структур [2;3]. Впоследствии такие шаблоны используются для создания упорядоченных ансамблей НЧ по механизму их селективной адсорбции [4–6].

Сополимерные щетки, состоящие из полимерных цепей блочного строения (два несмешивающихся блока), привитых к подложке, также претерпевают микрофазное расслоение, формируя структуры на поверхности [7] и соответственно потенциально могут использоваться в методе блоксополимерной литографии. В недавних исследованиях было показано, что геометрия поверхностного узора зависит в основном от соотношения длин привитого и свободного блоков, а также от

селективности применяемого растворителя [8–11]. По нашему мнению, только два шаблона доступны для организации частиц на полимерной щетке – гексагонально расположенные сферические сайты (рис. 1, а,в) или полосы (рис. 1б) [11]. В настоящей статье мы сконцентрируемся только на морфологии, представляющей собой чередующиеся полосы А и В-блоков как на наиболее интересной с точки зрения получения непрерывных агрегатов НЧ, а в перспективе – нанопроводов и рассмотрим организацию НЧ на поверхности такой наноструктурированной щетки.

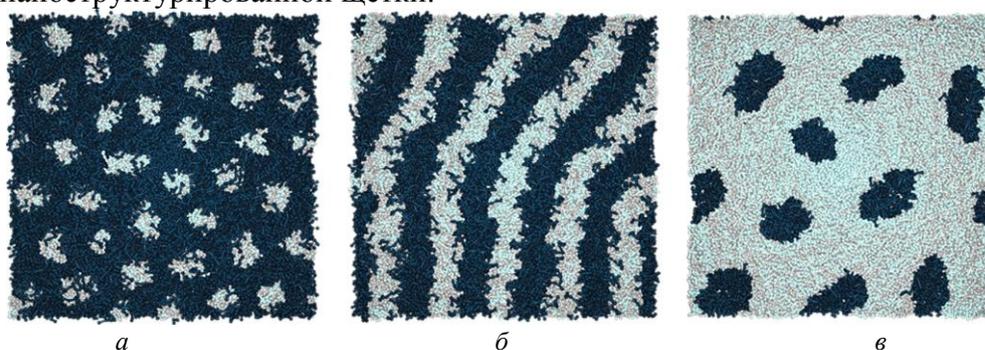


Рис 1. Морфологии диблок-сополимерных щеток в зависимости от соотношения длин блоков: *а* – гексагонально расположенные сферические мицеллы В-блока (показаны серым цветом), находящиеся в матрице А-привитого блока (черный цвет); *б* – полосатая морфология, состоящая из альтернирующих А и В-полос; *в* – перфорированная ламель; детали модели подробно описаны в [11]

Метод диссипативной динамики частиц, применяемый для исследования системы, был впервые описан в 1992 г. [12] и с тех пор активно применяется для моделирования самых разных объектов, в том числе и полимерных щеток [11;13]. Суть метода заключается в описании поведения системы частиц с учетом законов макроскопической гидродинамики и диссипации. Полная сила, действующая на *i*-частицу (r_c – радиус частицы), записывается в следующем виде: $\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R)$, где первое слагаемое

описывает консервативные силы взаимодействия частиц, второе слагаемое – диссипативные силы (силы трения, в первую очередь вязкость) и, наконец, третье слагаемое является силой, отвечающей за случайные блуждания (броуновское движение). На расстоянии $r_{ij} < r_c$ слабо меняющаяся консервативная сила описывается следующим уравнением: $\mathbf{F}_{ij}^C = a_{ij} (1 - r_{ij}/r_c) \hat{\mathbf{r}}_{ij}$ (при $r_{ij} > r_c$ значение силы равно нулю), где отталкивание между частицами задается параметром a_{ij} (таблица). Здесь обозначения А, В, S и W соответствуют полимерным

частицам (А и В), растворителю и частицам непроницаемой стенки соответственно.

Подробное описание метода, а также деталей модели читатель найдет в статьях [11–13], а здесь мы лишь кратко опишем некоторые параметры, которыми будем оперировать в ходе изложения материала. Первое, что необходимо отметить: невалентные взаимодействия в системе носят исключительно отталкивательный характер. Чем больше значение a_{ij} , тем сильнее отталкивание между соответствующими частицами. Значения, перечисленные в табл. 1, подобны тем, что были предложены в работе [14]. Во-вторых, параметр $a_{AB}=40$ был выбран таким образом, чтобы блоки сополимера не смешивались между собой. В-третьих, параметр a_{ij} связан с параметром Флори–Хаггинса χ_{ij} , и, пользуясь феноменологическими соотношениями [14], можно всегда соотнести модельные параметры с параметрами реальных полимеров.

Таблица 1.

Параметры взаимодействия a_{ij} , используемые в моделировании
(в единицах $k_B T/r_c$)

i\j	A	B	S	P	W
A	25	40	25	40	25
B	40	25	40	a_{PB}	25
S	25	40	25	a_{PS}	25
P	40	a_{PB}	a_{PS}	25	25
W	25	25	25	25	0

Примечание. Параметр a_{PS} во всех расчетах принимался равным 40, за исключением моделирования растекания/смачивания, описанного в заключительной части статьи.

Система представляла собой тетрагональную ячейку моделирования ($L_x=L_y=25r_c$, $L_z=40r_c$). Цепи блок-сополимеров были пришиты одним концом к непроницаемой неподвижной стенке, состоящей из частиц W ($z=0$). Длина полимерной цепи составляла 30 звеньев. Считая с привитого конца цепи, первые $N_A=f_A N$ звенья были сорта А, последующие $N_B=(1-f_A)N=f_B N$ – сорта В. В данной работе описывается поведение НЧ вблизи поверхности щетки, имеющей морфологию чередующихся полос А и В-блоков (рис. 1б). Этой морфологии, как было показано в работе [11], соответствует доля В-блока $f_B=0.37$. Общее число цепей в щетке $M=362$, плотность пришивки цепей составляла $0.58 r_c^{-2}$. Селективный (по отношению к блоку А) растворитель в системе задавался в явном виде и моделировался как сферические частицы. Необходимо отметить, что нет общего подхода к моделированию НЧ. В литературе можно встретить множество примеров, начиная от сферы и заканчивая вирусными частицами. В нашей работе НЧ представляла собой агрегат, составленный из девяти сфер радиуса r_c , связанных между собой гамоническим потенциалом. Радиус инерции такого агрегата составлял $R_g=0.75r_c$. Степень

наполнения системы частицами Р варьировалась и определялась величиной поверхностной концентрации $\varphi = n_{NP}/L_x L_y$, где n_{NP} – общее число частиц Р в ячейке ($\varphi_1=0.112$, $\varphi_2=0.224$, $\varphi_3=0.336$). Кроме числа НЧ параметром в моделировании выступало значение a_{PB} . Этот параметр определяет характер взаимодействия между частицей и В-доменом. Если $a_{PB}=25$, то на языке химии это означает, что частица покрыта тем же самым полимером В, содержащимся в блок-сополимере (назовем их «частицы с В-оболочкой»). Если параметр $a_{PB}>25$, тогда частицы не смешиваются с В-блоком («нерастворимые частицы») и их организация зависит от соотношения параметров a_{PB} и a_{PS} .

На рис. 2 изображены мгновенные фотографии системы, иллюстрирующие, как изменяется форма В-полос при селективной адсорбции частиц с В-оболочкой. Нетрудно заметить, что наполнитель аккумулируется в В-доменах, следуя их форме и образуя вытянутые агрегаты при всех трех рассмотренных концентрациях частиц. Детальный анализ структур показывает, что полосы растут именно в латеральном направлении, раздвигая границы В-полос на поверхности щетки, а не в вертикальном направлении. Причина этому – высокое сродство частиц именно В-блоку и стремление избежать контактов с растворителем и блоком А. Данные о геометрии полос приведены в таблице 2. Ширина полос и расстояние между ними увеличиваются с ростом концентрации НЧ. Подобное поведение было обнаружено в расплавах симметричных диблок-сополимеров и НЧ [15,16].

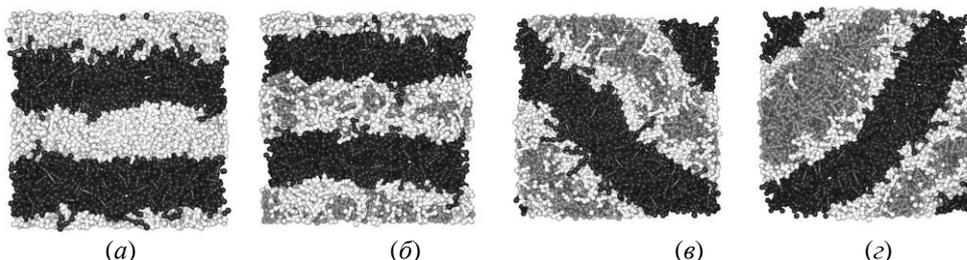


Рис 2. Изменение формы В-доменов на свободной поверхности щетки при селективной адсорбции НЧ; полосатая морфология диблок-сополимерной щетки (а) и наполненные системы с концентрацией НЧ φ_1 (б), φ_2 (в), φ_3 (г). $a_{PB}=25$. Цветовая гамма аналогична рисунку 1. НЧ показаны темно-серым цветом внутри В-доменов

При $a_{PB}>25$ (рис. 3) растворимость частиц Р в В-блоке уменьшается. Для $25 < a_{PB} < 40$, то есть $a_{PB} < a_{PA}$, a_{PS} , НЧ по-прежнему предпочитают быть в контакте с В-блоком, но при этом локализуются не в В-доменах, а на их поверхности. С увеличением a_{PB} число наночастиц на поверхности уменьшается (рис. 3(1)), что в конечном счете ведет к формированию одной капли на поверхности щетки.

Таблица 2.

Полосатая морфология диблок-сополимерной щетки

при $f_B=0.37$ и $a_{PB}=25$.

ϕ	0.0	0.112	0.224
W/r_c	6.0 ± 0.6	6.9 ± 0.6	10.4 ± 0.8
D/r_c	12.4 ± 0.5	12.8 ± 0.4	16.9 ± 0.2

Примечание. Здесь ширина полос W и периодическое расстояние между центрами полос D показаны как функция концентрации ϕ . Отметим, что довольно сложно получить значимые характеристики для ϕ_3 , поскольку в этом случае полосы деформированы (рис. 2г).

Анализ профилей плотности частиц относительно плоскости $z=0$ показал, что капли с увеличением a_{PB} растут в направлении z . Таким образом, с увеличением несовместимости частиц с В-блоком, поверхностный узор теряет свое значение как шаблон для организации частиц.

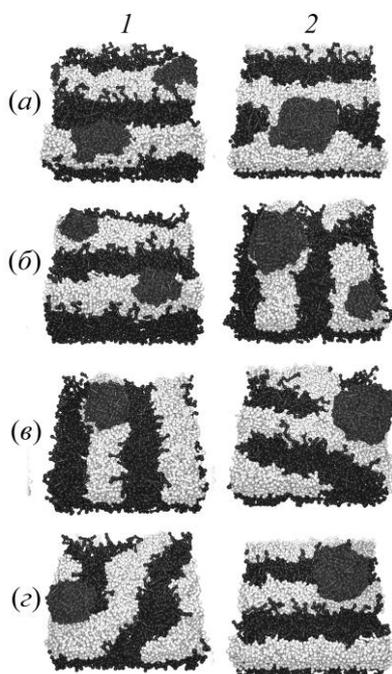


Рис 3. Образование агрегатов из нерастворимых частиц на полосатой морфологии при концентрациях НЧ $\phi_1(1)$, $\phi_2(2)$ и параметрах $a_{PB}=30(a)$, $35(б)$, $40(в)$ и $45(г)$. Цветовая гамма аналогична рис. 2

Для нерастворимых частиц с параметрами взаимодействия $\{a_{ij}\}$, моделируемыми до сих пор (см. таблицу 1), мы всегда наблюдали одно и то же: НЧ собираются в одну каплю, которая находится или на В-полосе, или между ними (рис. 3) в зависимости от конкретных параметров. Смачивание химически структурированных плоских субстратов, также построенных по принципу чередования лиофильных и лиофобных полос, рассматривалось в [17]. Было обнаружено, что

контактный угол Θ лиофильной полосы характеризуется пороговым значением $\Theta^* = \arccos(\pi/4) \approx 38^\circ$, которое разделяет два режима смачивания. Если полоса характеризуется контактным углом $\Theta < \Theta^*$, смачивающий слой формирует канал, длина которого растет с увеличением количества смачивающего компонента. Для случая $\Theta > \Theta^*$ растекание вдоль лиофильного темплата подавляется, и каналы пошагово трансформируются в локализованные капли. Рассматривая две жидкие фазы α и β , контактирующие с плоской поверхностью σ , контактный угол определяется уравнением Юнга $\cos\Theta = (\Sigma_{\sigma\alpha} - \Sigma_{\sigma\beta}) / \Sigma_{\alpha\beta}$, где Σ_{ij} – соответствующие поверхностные натяжения. В противоположность теоретической модели для плоской поверхности, описанной в [17], в данной работе рассматривается структурированная, но мягкая поверхность полимерной щетки, а двумя жидкими фазами, контактирующими с таким «субстратом», являются НЧ и растворитель. Несмотря на то что теоретические выводы, упомянутые выше, нельзя непосредственно применять для описания системы (поскольку вместо уравнения Юнга следует использовать более сложные уравнения Ноймана [18]), они все же дают дополнительную информацию. В нашем случае межфазное натяжение $\Sigma_{\alpha\beta} = \Sigma_{PS}$ связано с параметром взаимодействия a_{PS} , а разность $\Sigma_{\sigma\alpha} - \Sigma_{\sigma\beta} = \Sigma_{BS} - \Sigma_{BP}$ – с разностью $a_{BS} - a_{BP}$. Таким образом, растекание капли по В-полосе (т.е. малые контактные углы) будет наблюдаться при слабом P-S отталкивании (a_{PS}), а также при существенном контрасте в параметрах взаимодействия между P-S и P-B. Чтобы проверить, будет ли растекание по В-полосе подавляться относительно высоким поверхностным натяжением Σ_{PS} ($a_{PS}=40$), были выполнены дополнительные расчеты при варьировании a_{PS} ($a_{PB}=27$ и 35 , концентрация НЧ φ_2). Θ -точка для В-полимера соответствовала $a_{BS} \approx 27.3$ [11], т.е. при $a_{PB}=27$ НЧ действуют как хороший растворитель для блока В, а при $a_{PB}=35$ – как осадитель. Результаты моделирования показаны на рис. 4 и 5 при $26 < a_{PS} < 40$. С ростом значения a_{PS} наблюдалось три режима, которые мы определяем как слабо сольвофильный, слабо сольвофобный и сильно сольвофобный, границы которых определяются двумя характеристическими значениями $a_{PS}^{(1)}$ и $a_{PS}^{(2)}$.

Сольвофильные НЧ ($a_{PS} < a_{PS}^{(1)}$) образуют неструктурированный и относительно толстый слой вблизи поверхности щетки (рис. 4 и 5). Профили плотности показывают, что при $a_{PB}=27$ и 35 большое число наночастиц находится за пределами первичного адсорбционного слоя. Поведение системы, демонстрируемое этими рисунками, указывает на зависимость $a_{PS}^{(1)}$ от соотношений $a_{PS}-a_{PB}$ и $a_{PS}-a_{SS}$. Эту зависимость

можно определить как $a_{PS}^{(1)} \cong \min(a_{PB}, a_{SS} + \Delta)$, где Δ зависит от набора $\{a_{ij}\}$. При $a_{PB}=27$ структурирование слоя наночастиц начинается при $a_{PS}=28$. Таким образом, $a_{PS}^{(1)} = a_{PB}$. Необходимо отметить, что хотя НЧ и локализуются в основном вблизи В-доменов, некоторая их часть по-прежнему находится за пределами поверхности щетки. При большей несовместимости $a_{PB}=35$ заметное структурообразование наблюдается при $a_{PS} < a_{PB}$. При $a_{PS} > 28$ растворитель заставляет НЧ локализоваться вблизи поверхности щетки, и структурообразование происходит вследствие селективного взаимодействия с А- и В-блоками. Таким образом, $\Delta \approx 0.1 a_{SS}$.

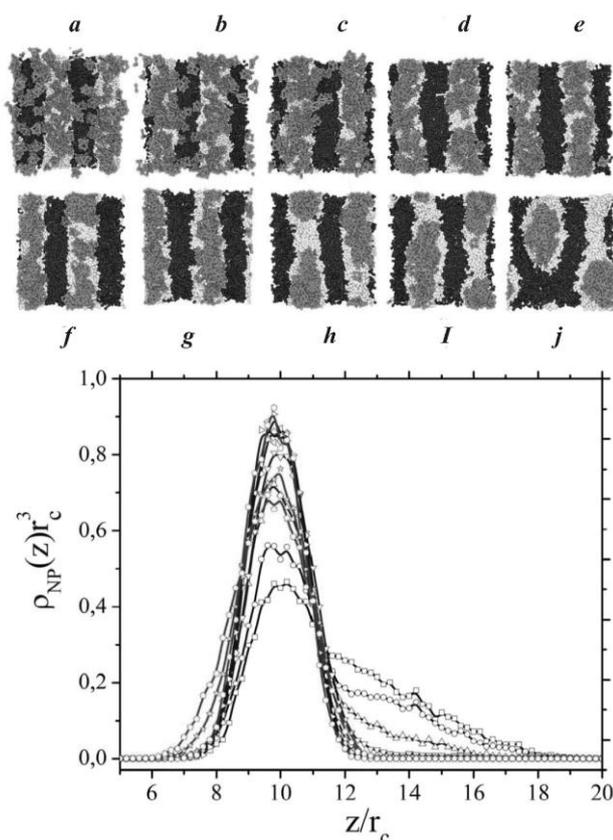


Рис 4. Смачивание В-полос и нарушение морфологии щетки наночастицами (фотографии систем и профили плотности) при $f_B=0.37$, ϕ_2 , $a_{AB}=a_{PA}=40$, $a_{PB}=27$ при $a_{PS}=26$ (a, квадраты), 27 (b, кружки), 28 (c, треугольники вверх), 29 (d, треугольники вниз), 30 (e, ромбы), 31 (f, треугольники влево), 32 (g, треугольники вправо), 33 (h, шестиугольники), 35 (i, звезды), 37 (j, пятиугольники)

При $a_{PB}=27$ в слабо сольвофобном режиме $27 < a_{PS} < 33$ обнаружено растекание капли наночастиц по В-полосам. По достижении сильно

сольвофобного режима ($a_{PS} \geq 33$) адсорбционные слои сжимаются, и агрегаты НЧ приобретают эллипсоидальную форму, с ориентацией длинной главной оси эллипса вдоль В-полосы. Чтобы уменьшить поверхность контакта с растворителем, с увеличением a_{PS} капли становятся сферическими. Поскольку поверхность полимерной щетки достаточно мягкая, этот процесс сопровождается ростом числа локальных дефектов в морфологии щетки. В-полосы разрываются, и в конечном счете при $a_{PS}=37$ (рис. 4) наблюдаются выпуклости на В-полосах, в которые погружена капля НЧ.

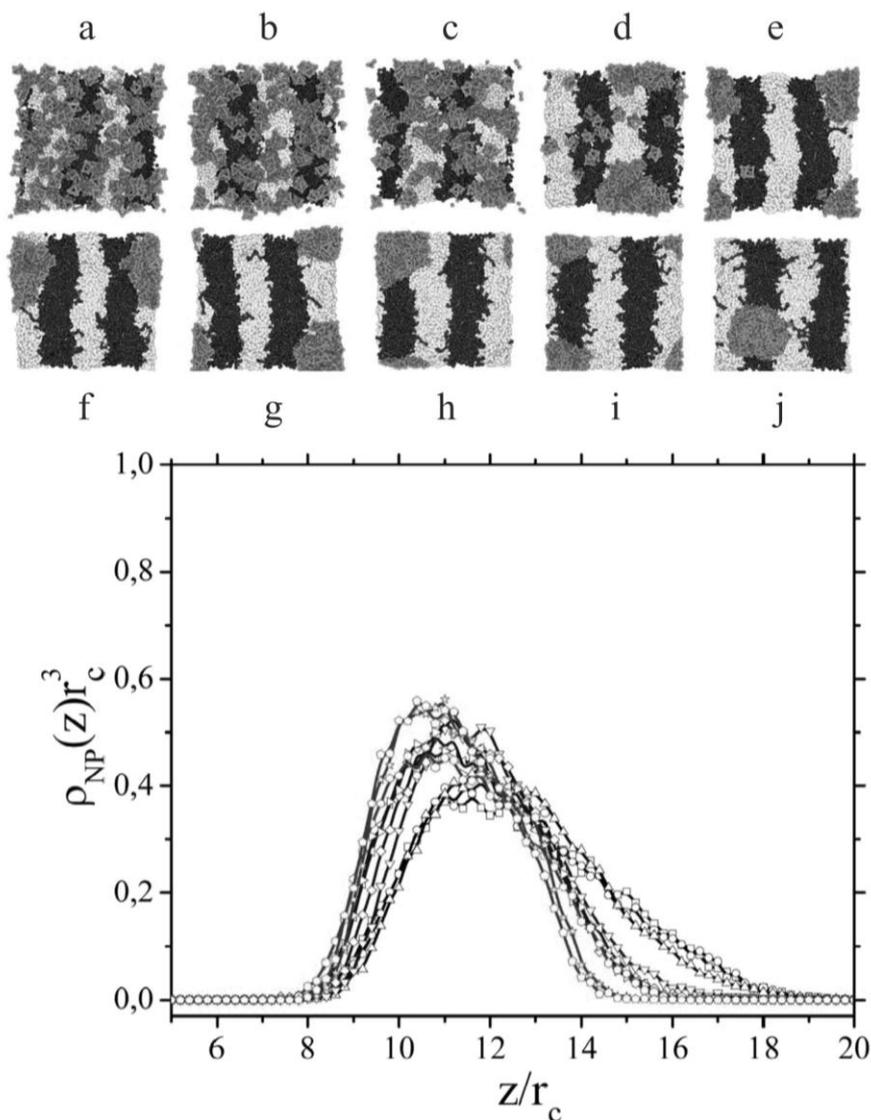


Рис 5. Организация НЧ, несовместимых с В-сегментами (фотографии систем и профили плотности), $a_{PB}=35$ (остальные параметры и обозначения см. рис. 4).

Рассматривая НЧ, несовместимые с обоими блоками сополимера ($a_{PA}=40$, $a_{PB}=35$), было обнаружено совершенно иное поведение на поверхности щетки (рис. 5). Наиболее ярко эта разница проявляется при $a_{PS} \geq 29$ – полное отсутствие растекания капли по В-полосе, то есть отсутствие смачивания как такового. С дальнейшим ростом a_{PS} все НЧ формируют только одну сферическую каплю. Изначально капля находится на В-полосе, а при $a_{PS} \geq 33$ она смещается, располагаясь между двух В-полос. Возможно этот переход связан с уменьшением контраста взаимодействия НЧ с блоками А или В. Несмотря на то, что мы не наблюдали возникновения каких-либо дефектов в морфологии щетки, мы предполагаем, что изменение в положении капли относительно полос указывает на переход от слабо к сильно сольвофобному режиму ($a_{PS}^{(2)}=33$).

Сопоставляя два набора профилей плотности (рис. 4 и 5), нетрудно заметить несколько фактов. Во-первых, максимум в распределении плотности (рис. 5) сдвигается с 10 до $10.5-12r_c$, в зависимости от a_{PS} . Во-вторых, в сольвофобном режиме ширина пиков существенно больше, что указывает на различие между смачивающим слоем и каплей. В-третьих, профили плотности являются асимметричными, то есть при несмачивании капля по своей форме напоминает агрегат из двух линз – форму, предсказанную в теоретической работе [19].

Таким образом, в статье описываются результаты моделирования организации НЧ на паттернированной поверхности полимерной щетки. НЧ с В-лигандами на поверхности организуются в непрерывные агрегаты, находящиеся в центре В-полосы. Таким способом они повторяют топологию щетки. Поскольку в статье рассматривается только одна морфология щетки – полосы, было показано формирование линейных “проводов” с конечным сечением. Однако с ростом концентрации наночастиц изменяется морфология самой щетки. Как правило, В-полосы сначала утолщаются, а затем деформируются в большей степени. Если НЧ несовместимы с В-блоком, но взаимодействие с ним предпочтительнее взаимодействию с А-блоком и с растворителем, наблюдался рост капли на щетке. В соответствии с теоретическими предсказаниями смачивания структурированных плоских поверхностей было продемонстрировано, что растекание капли по В-полосе возможно только если поверхностное натяжение на границе НЧ-растворитель невелико, а также при значительном контрасте в параметрах взаимодействия между НЧ и В-блоком и В-блоком и растворителем.

В заключение необходимо отметить, что результаты моделирования организации частиц на полимерной щетке возможно являются некой мотивацией для последующих экспериментальных

работ, нацеленных на проверку применимости полимерных щеток как шаблонов для топологического структурирования НЧ агрегатов.

Работа выполнена в Институте коллоидов и границ раздела (МРИКГ) в группе Dr. Christian Seidel (г. Потсдам).

Список литературы

1. Терехин В.В., Дементьева О.В., Рудой В.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80, №5. P. 477–497.
2. Lodge T.P. // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. P. 265–273.
3. Leibler L. // *Macromolecules*. 1980. V. 13, №6. P. 1602–1617.
4. Horechyy A., Zafeiropoulos N.E., Nandan B., Formanek P., Simon F., Kiriya A., Stamm M. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 7734–7741.
5. Hamley I.W. // *Nanotechnology*. 2003. V. 14. P. 39–54.
6. Lin Y., Böker A., He J., Sill K., Xiang H., Abetz C., Li X., Wang J., Emrik J., Long S., Wang Q., Balazs A.C., Russell T.P. // *Nature*. 2005. V. 434. P. 55–59.
7. Minko S. // *J. Macromol. Sci. C* 2006. V. 46. P. 397–420.
8. Zhulina E.B., Singh C., Balazs A.C. // *Macromolecules*. 1996. V. 29, №19. P. 6338–6348.
9. Matsen M.W., Griffiths G.H. // *Eur. Phys. J. E* 2009. V. 29. P. 219–227.
10. Wang J., Müller M. // *Macromolecules*. 2009. V. 42, №6. P. 2251–2264.
11. Guskova O.A., Seidel C. // *Macromolecules*. 2011. V. 44, №3. P. 671–682.
12. Hoogerbrugge P.J., Koelman J.M.V.A. // *Europhys. Lett.* 1992. V. 19. P. 155–160.
13. Malfreyt P., Tildesley D.J. // *Langmuir*. 2000. V. 16, №10. P. 4732–4740.
14. Groot R.D., Warren P.B. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107, №11. P. 4423–4435.
15. Schultz A.J., Hall C.K., Genzer J. // *Macromolecules*. 2005. V. 38, №7. P. 3007–3016.
16. Huh J., Ginzburg V.V., Balazs A.C. // *Macromolecules*. 2000. V. 33, №7. P. 8085–8096.
17. Brinkmann M., Lipowsky R. // *J. App. Phys.* 2002. V. 92, №8. P. 4296–4306.
18. Spelt J.K., Neumann A.W. // *Langmuir*. 1987. V. 3, №4. P. 588–591.
19. Kim J.U., O’Shaughnessy B. // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. P. 238301(1–4).

SIMULATION OF NANOPARTICLE ORGANIZATION AT THE POLYMER BRUSH/SOLVENT INTERFACE

O.A. Guskova^{1,2}

¹Leibniz-Institute of Polymer Research, Dresden

²Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam

The self-assembly of nano-particles (NPs) at the surface of microphase-separated AB diblock copolymer brushes (stripe morphology) in a selective solvent by means of dissipative particle dynamics (DPD) simulations is studied. For composites with B-like nano-particles, i.e., NPs that are covered by polymer B ligands, we observe the NP accommodation inside the B-strips. For B-unlike NPs, it is found that the solvophobicity of the particles set by a_{PS} is crucial for the spreading of nano-droplets. We show that in principle microphase separated diblock copolymer brushes can be used to create ordered nano nano-wires and deduce some rules which should facilitate the design of such novel polymer nano-composites.

Keywords: *dissipative particle dynamics, polymer brush, nanoparticle, self-organization, microphase separation, spreading/wetting.*

Сведения об авторе:

ГУСЬКОВА Ольга Александровна -канд. хим. наук, Dr. Reg. Nat., научный сотрудник Института полимерных исследований (IPF) Общества Лейбница, Лаборатория теории полимеров (г. Дрезден), guskova@ipfdd.de