

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ

И.В. Нератова

Ulm University, Ulm, Germany

Leibniz Institute of Polymer Research, Dresden, Germany

Методом диссипативной динамики частиц моделировался процесс испарения растворителя из раствора симметричного диблоксополимера. Сравнивалась кинетика формирования конечной ламеллярной фазы в расплаве АВ-сополимера и в процессе испарения растворителя из тонкой сополимерной пленки. Показана роль растворителя в формировании структуры в сополимерной пленке при сравнении с самоорганизацией в расплаве АВ-сополимера. Найдено, что растворитель позволяет достичь конечной морфологии, избегая попадания системы в локальные энергетические минимумы, тогда как в расплаве реализуются различные кинетические пути достижения конечной структуры и вероятность попасть в метастабильное состояние в расплаве велика.

Ключевые слова: *диссипативная динамика частиц, пленка диблоксополимера, ламеллярная фаза, процесс испарения.*

Блоксополимеры состоят из химически отличающихся полимеров, ковалентно связанных друг с другом за один конец и способных формировать сферические, ламеллярные, цилиндрические и гироидные фазы в зависимости от объемной доли блоков, формирующих блоксополимер. Их способность самоорганизовываться с образованием многообразных структур различной симметрии с небольшим характеристическим размером отдельных доменов вызывает как теоретический интерес, так и практический. Практический интерес в большей степени представляют наноразмерные пленки блоксополимеров, которые находят свое применение как в микроэлектронике, так и в нанолитографии [1; 2], где основной акцент делается на степень упорядоченности структурных доменов. Были предложены различные способы контроля ориентации блоксополимерной структуры относительно поверхности с формированием дальнего порядка в пленках блоксополимеров, такие, как действие электрического или сдвигового полей [3; 4], температурный градиент [5], графоэпитаксия [6], самоорганизация вблизи химически паттернированной поверхности [7; 8]. Современные технологии основаны на получении наноструктурированных пленок главным образом из растворов: методы «spin coating» и «dip coating».

При этом важным элементом контроля конечной структуры в обеих технологиях оказываются транспортные свойства растворителя в полимерной матрице [9]. Диффузия небольших молекул растворителя в сополимерной пленке или мембране является ключевой во многих приложениях, таких, например, как контроль доставки лекарств, технология мембранной фильтрации. Испарение растворителя из сополимерной пленки можно рассматривать с точки зрения сильно направленного поля. В ряде работ показано, что путем контроля испарения растворителя можно управлять ориентацией и ростом доменов в пленке [10; 11].

Основной вопрос, который ставится в данной работе, какова кинетика формирования ламеллярной фазы в процессе испарения растворителя из тонкой пленки блоксополимера. Проведено сравнение с самоорганизацией расплава блоксополимера.

Метод моделирования

Для моделирования самоорганизации в сополимерных пленках использовался метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [12], который относится к мезоскопическим методам моделирования, т. е. полимерные объекты рассматриваются на уровне крупнозернистых моделей, а в качестве потенциала, описывающего взаимодействия частиц, используется потенциал «мягких» сфер, моделирующий исключительное отталкивание, что позволяет заметно увеличить шаг интегрирования по сравнению с микроскопическими методами моделирования.

Все невалентные взаимодействия описываются тремя силами: $f_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R)$, где \mathbf{F}_{ij}^C – консервативная сила, определяющая химическую природу компонентов полимерной системы и описывающая отталкивание между ДЧ $\mathbf{F}_{ij}^C = a_{ij}(1 - r_{ij}/r_c)\mathbf{e}_{ij}$, $r_{ij} \leq r_c$, где a_{ij} – энергетический параметр, описывающий взаимодействие между i и j частицами; \mathbf{F}_{ij}^D – диссипативная сила, стремящаяся уменьшить относительные скорости соседних частиц и описывающая гидродинамическое трение в системе $\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma\omega^D(r_{ij})(\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij}) \cdot \mathbf{e}_{ij}$, $r_{ij} \leq r_c$, где γ – коэффициент трения, \mathbf{v}_{ij} – относительные скорости частиц i и j , $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$; \mathbf{F}_{ij}^R – случайная сила, характеризующая тепловой шум и действующая вдоль векторов, соединяющих центры масс диссипативных частиц (ДЧ) $\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma\omega^R(r_{ij})\theta_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij}$, $r_{ij} \leq r_c$, где случайная величина, подчиняющаяся распределению Гаусса, с нулевым средним

$\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0$ и дисперсией $\langle \theta_{ij}^2 \rangle = \gamma k_B T / h$, где h – время корреляции; r_c – радиус обрезания потенциалов; ω^R и ω^D – весовые функции, действующие на расстоянии $r \leq r_c$.

Диссипативная и случайная силы моделируют термостат, который поддерживает постоянной среднюю температуру системы, и связаны линейной зависимостью $\sigma^2 = 2\gamma k_B T$, где σ характеризует уровень теплового шума и в расчетах берется равной 3; T – температура.

Взаимодействия полимерных сегментов, частиц растворителя и взаимодействия с поверхностью описываются энергетическим параметром a_{ij} , который линейно связан с параметром Флори–Хаггинса χ , $a_{ij} = \frac{\chi}{0.286} + a_{ii}$, где a_{ii} описывает взаимодействия между частицами одного сорта.

Характеристическое время выражается в приведенных единицах $\tau = \sigma \sqrt{m/k_B T}$, где σ – диаметр диссипативной частицы (ДЧ); m – масса ДЧ; k_B – константа Больцмана; T – температура. Шаг интегрирования уравнений движения брался равным $\tau = 0.05$. Все вычисления проводились в режиме распараллеливания на суперкомпьютерах.

Модель системы и параметризация

Моделировался расплав и раствор АВ-сополимера, заключенный между асимметричными границами: одной из границ является «свободная поверхность», а другой – твердая гладкая подложка (рис. 1).

Для моделирования эффекта испарения растворителя рассматривалась пленка симметричного АВ-сополимера с композиционным составом $f_A = 0.5$, обеспечивающим формирование ламеллярной фазы.

Полимерный раствор был нанесен на непроницаемую подложку. В процессе моделирования растворитель покидал полимерную фазу, диффундируя в газовую фазу (G). Газовая и полимерная фазы не смешивались друг с другом во всех представленных расчетах. В зоне обмена, которая составляла 10% от объема расчетной ячейки, происходила пересортировка молекул растворителя, т. е. при попадании в зону обмена (см. рис. 1), сорт молекул растворителя менялся на сорт молекул газа. Удаление молекул растворителя, попавших в зону обмена, осуществлялось через каждые 500 шагов интегрирования уравнений движения, другими словами через $t = 25\tau$, что приблизительно соответствует 0.5 нс (оценка времени моделирования была сделана на примере сополимера полиэтиленпропилен-*b*-полиэтилен (ПЭП-*b*-ПЭЭ)). Данный параметр характеризует

скорость испарения растворителя из полимерной пленки, а предложенная компьютерная модель имитирует процесс испарения растворителя в физических экспериментах методом «spin coating».

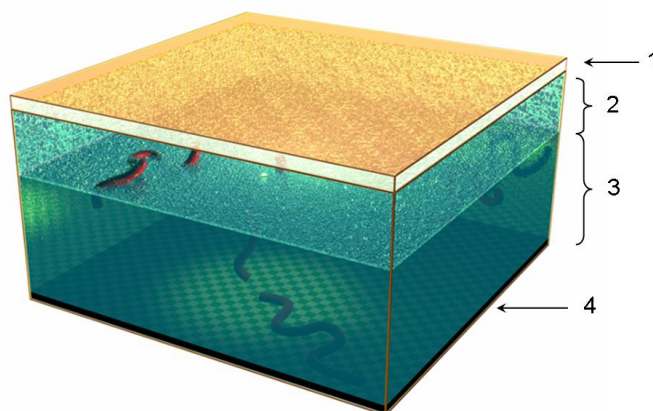


Рис. 1. Схематичное изображение системы, моделирующей испарение растворителя: 1 – зона обмена (сорт молекул растворителя меняется на сорт молекул газовой фазы); 2 – газовая фаза («свободная поверхность»); 3 – полимерный раствор; 4 – подложка

В результате такого процесса толщина пленки уменьшалась, т. е. происходило ее высушивание. За счет постепенного удаления растворителя из системы в пленке создавался градиент плотности. Твердая поверхность (W) оставалась нейтральной для АВ-сополимера и растворителя, граница раздела раствор АВ-сополимера/газовая фаза не смачивалась блоками А и В, т.е. задавалась сильная несмешиваемость АВ-сополимера и газовой фазы (G). Набор энергетических параметров взаимодействия, используемых в пятикомпонентной системе следующий:

$$a = \frac{k_B T}{\sigma} \begin{pmatrix} i/j & A & B & S & G & W \\ A & 25 & & & & \\ B & 40 & 25 & & & \\ S & 25 & 25 & 25 & & \\ G & 60 & 60 & 30 & 25 & \\ W & 25 & 25 & 25 & 60 & 25 \end{pmatrix}$$

Взаимодействия в расплаве блоксополимера описываются следующей матрицей энергетических параметров:

$$a = \frac{k_B T}{\sigma} \begin{pmatrix} \chi_j & A & B & G & W \\ A & 25 & & & \\ B & 40 & 25 & & \\ G & 60 & 60 & 25 & \\ W & 25 & 25 & 25 & 25 \end{pmatrix}$$

Результаты моделирования

Для понимания эффекта испарения растворителя из сополимерной пленки сравнивалась кинетика самоорганизации симметричного АВ-сополимера в присутствии растворителя с кинетикой сополимера такого же композиционного состава в расплаве. Основной вопрос, который ставился в исследовании кинетики, заключался в следующем, в каком случае (в расплаве или в полимерном растворе) вероятность попасть в метастабильное состояние, т. е. состояние локального минимума, выше; и какое действие оказывает растворитель на кинетику формирования ламеллярной фазы.

Сравнение кинетики строилось на анализе функции параметра порядка в расплаве и в системе с испарением растворителя. Функция параметра порядка представляла собой аналог конфигурационной энтропии в трехмерном пространстве, $S(\varphi) = \int S(\mathbf{k}) \ln S(\mathbf{k}) d^3 \mathbf{k}$, где $S(\mathbf{k}) = \varphi_A(\mathbf{k}) \varphi_A(-\mathbf{k}) / N_A$ (N_A – число звеньев сорта А, φ_A – локальная плотность А сегментов), \mathbf{k} – волновой вектор. На рис. 2 представлена функция параметра порядка для двух систем: расплава АВ-сополимера и полимерного раствора с эффектом испарения растворителя.

Для полимерного раствора наблюдается монотонное изменение параметра порядка по мере испарения растворителя. Монотонность функции объясняется тем, что растворитель создает дополнительную сегментальную подвижность и приводит к большему конформационному набору цепей, обеспечивая равномерный рост ламеллярных доменов в пленке. Данное поведение может служить доказательством того, что под действием растворителя система приходит к конечному состоянию, минуя попадание в многочисленные состояния локального минимума энергии. Рост значений функции параметра порядка является индикатором сегрегации, т. е. роста доменных структур в пленке в процессе испарения растворителя. Выход функции на плато ко времени $\sim 15000\tau$ позволяет утверждать о формировании ламеллярной фазы во всем объеме пленки (рис. 2, кривая 5).

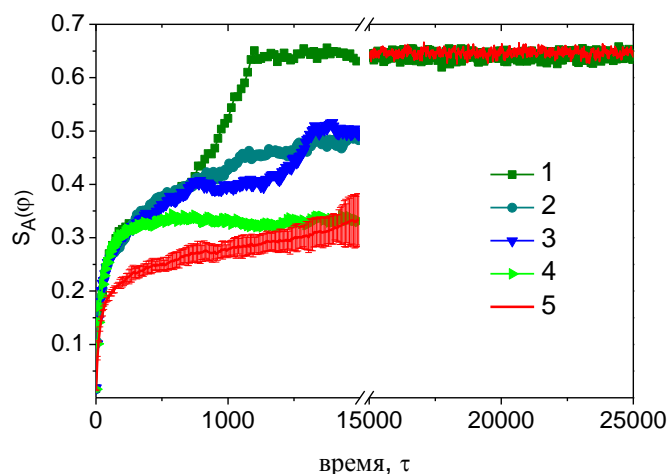


Рис. 2. Функция параметра порядка, рассчитанная для АВ-сополимера в расплаве и в системе, моделирующей испарение растворителя. Кривые 1–4 соответствуют расплаву блоксополимера, кривая 5 характеризует систему с эффектом испарения и представляет собой усреднение по 5 независимым расчетам. Для кривой 5 показан доверительный интервал. Для расплава представлена серия кривых с целью наглядного отображения различий кинетических путей достижения конечной ламеллярной морфологии

При этом наблюдается соответствие значений параметра порядка в пленке с растворителем и в расплаве. Данное поведение объясняется тем, что конечные состояния в обеих системах одинаковы при условии испарения всего растворителя из сополимерной пленки, и может свидетельствовать о достижении равновесного состояния в обеих системах.

Чтобы убедиться в степени упорядоченности формируемой ламеллярной фазы и подтвердить визуальное поведение функции параметра порядка, была рассмотрена временная эволюция ламеллярной морфологии в процессе испарения растворителя, которая показала, что к моменту времени $t \sim 500\tau$ в пленке существуют многочисленные домены, оказывающиеся протяженными вблизи границы раздела полимерная пленка/газ (см. рис. 3а). В начальный момент времени, когда пленка насыщена растворителем, наиболее подвижной система оказывается на границе раздела полимер/газ, где и осуществляется диффузия растворителя в газовую фазу. При возникновении достаточного градиента концентрации в пленке дальнейшее испарение растворителя приводит к формированию перпендикулярно ориентированной ламели в объеме пленки (рис. 3 б) и искаженным ламеллярным доменам вблизи подложки, где пленка еще

остается набухшей. Искажение ламелей вызвано тем, что в набухшей пленке конформация цепей приближается к клубкообразной.

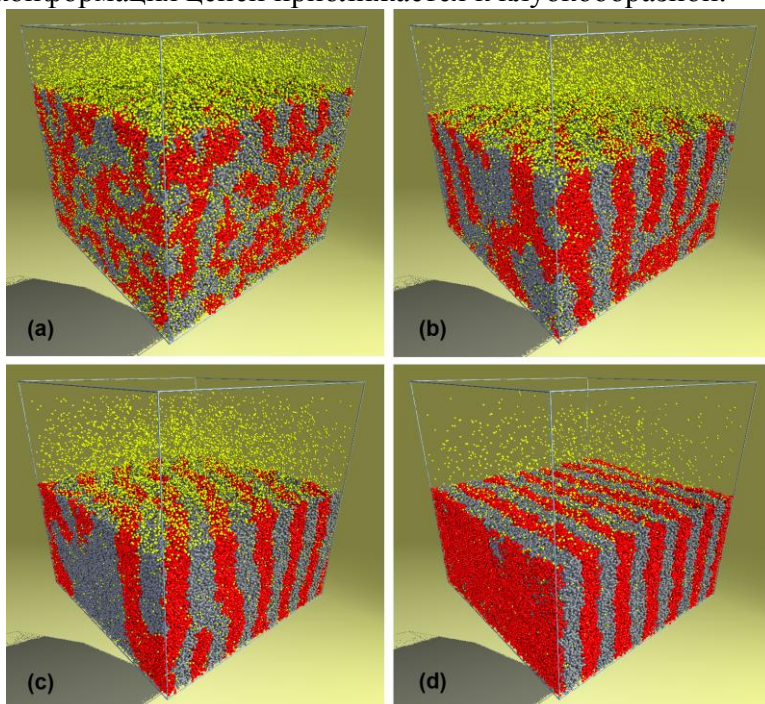


Рис. 3. Временная эволюция ламеллярной морфологии в процессе испарения неселективного растворителя: $t = 500\tau$ (a); $t = 7500\tau$ (b); $t = 15000\tau$ (c); $t = 25000\tau$ (d)

В такой конформации объем, приходящийся на полимерную цепь, больше, чем в случае расплава. По мере испарения растворителя толщина набухшего слоя пленки уменьшается быстрее, чем успевает измениться число цепей, приходящихся на ламеллярный домен. Чтобы подстроиться под толщину набухшего слоя, ламеллярные домены начинают изгибаться. Остаточная диффузия молекул растворителя из пленки вызывает самоорганизацию блоксополимера вблизи подложки (рис. 3c). На рис. 3d представлена сухая пленка с четко выраженной перпендикулярной ламеллярной фазой.

Пластифицирующее действие растворителя увеличивает конформационный набор цепей, т.е. их степень свободы, уменьшая энергетические барьеры на пути формирования равновесной морфологии. В результате процесса испарения растворителя структурообразование в пленке протекает по определенному механизму – от границы раздела полимер/газ в глубь пленки. Тогда как в полимерном расплаве определенной закономерности в формировании структуры не наблюдается – система может быстро достичь равновесного состояния или оказаться в энергетической ловушке с высоким энергетическим барьером, преодолеть который порой не удастся.

Список литературы

1. Hamley I. W. // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. P. 1161 – 1210.
2. Jeong S.-J., Kim J.Y., Kim B.H., Moon H-S, Kim S.O. // Mat. Today. 2013. V. 16. P. 468 – 476.
3. Thurn-Albrecht T., Schotter J., Kästle G.A., Emley N., Shibauchi T., Krusin-Elbaum L., Guarini K., Black C.T., Tuominen M.T., Russell T.P. // Science. 2000. V. 290. P. 2126.
4. Villar M.A., Rueda D.R., Ania F., Thomas E.L. // Polymer. 2002. V. 43. P. 5139.
5. Bodycomb J., Funaki Y., Kimishima K., Hashimoto T. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 2075.
6. Segalman R.A., Yokoyama H., Kramer E.J. // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 1152.
7. Kriksin Y.A., Khalatur P.G., Neratova I.V., Khokhlov A.R., Tsarkova L.A. // J. Chem. Phys. C. 2011. V. 115. P. 25185 – 25200.
8. Xu J., Russel T.P., Ockob B.M., Checco A. // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 3915 – 3919.
9. Kim S.H., Misner M.J., Russell T.P. // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 2119 – 2123.
10. Ham J., Sibener S. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 4766.
11. Kimura M., Misner M.J., Xu T., Kim S.H., Russel T.P. // Langmuir. 2003. V. 19. P. 9910.
12. Groot R.D., Warren P.B. J. // Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 4423 – 4335.

SELF-ASSEMBLY IN THIN BLOCK COPOLYMER FILMS

I. Neratova

Ulm University, Ulm, Germany

Leibniz Institute of Polymer Research, Dresden, Germany

Solvent evaporation from symmetric diblock copolymer solution was simulated by dissipative particle dynamics. The kinetics of lamella phase formation upon solvent evaporation process was compared with the self-assembly in a diblock copolymer melt. The role of a solvent during the evaporation process is discussed. It was found that during the solvent evaporation process the equilibrium morphology is reached escaping local energy minima, whereas the self-assembly of diblock copolymers in a melt is following different kinetic paths with many metastable states.

Keywords: *dissipative particle dynamics, diblock copolymer film, lamellar phase, solvent evaporation.*

Об авторах:

НЕРАТОВА Ирина Владиславовна – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Ляйбниц институт полимерных исследований, Дрезден, Германия, e-mail: irina.neratova@gmail.com

