

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА, НАБУХШИХ В ПАРАХ НЕСЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Гумеров Р.А., Половников К.Е., Потемкин И.И.

кафедра физики полимеров и кристаллов,
лаборатория теории полимерных систем и мягких сред

polovnikov@poly.phys.msu.ru,
gumerov@poly.phys.msu.ru



Физический факультет,
МГУ им. М.В. Ломоносова

Введение

Экспонирование тонких пленок диблок-сополимеров в парах растворителя - важный процесс для получения наноструктурированных полимерных материалов. Однако, наличие сконденсированного растворителя делает систему трехкомпонентной, что может привести к значительным изменениям изначальной морфологии-увеличению количества доменов, изменению ориентации упорядочивания и т.д.. Кроме того, известно, что в таких системах распределение растворителя будет неоднородным. В настоящий момент, в аналитических описаниях подобных систем рассматривалось только однородное распределение. Данная работа посвящена теоретическому изучению распределения неселективного растворителя в тонких пленках диблок-сополимеров.

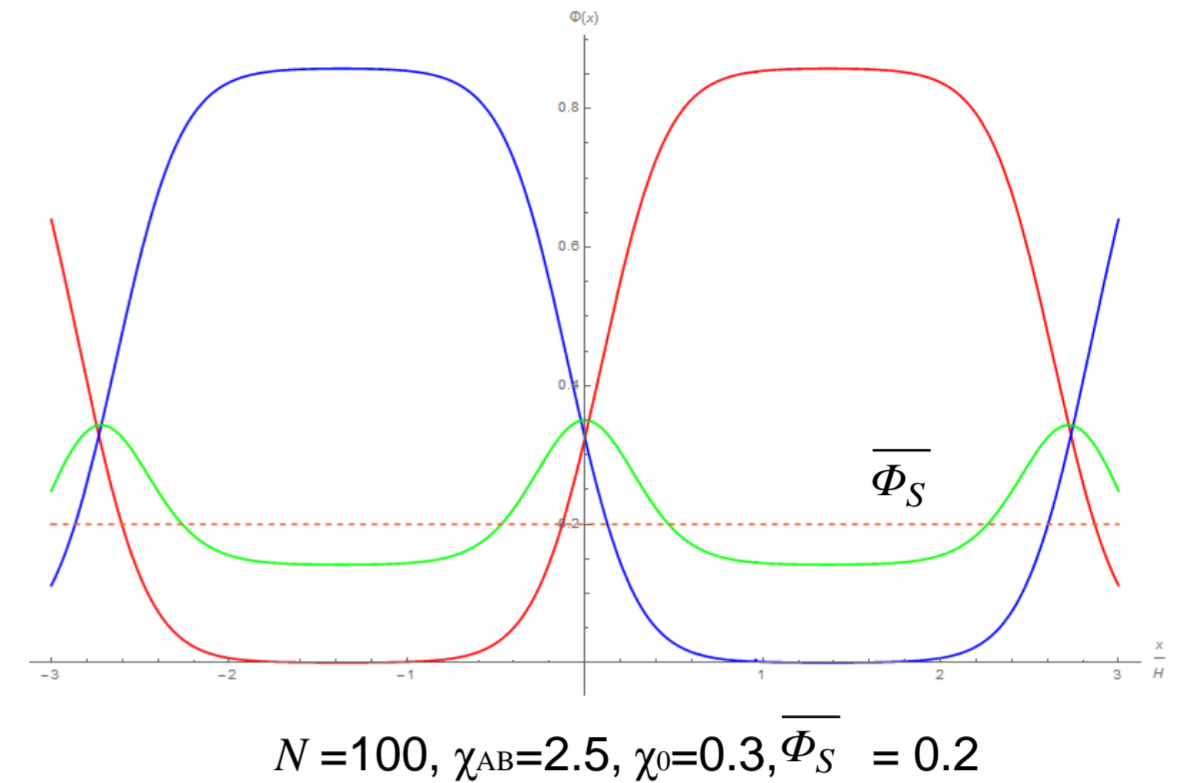
Система уравнений

Полученный функционал необходимо проминимизировать по переменным и параметрам. Обозначив $\Phi_A = y_A^2$ и $\Phi_B = y_B^2$, мы получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \int_{-H}^H dx \left(\frac{a^2}{3} \dot{y}_A^2 + \frac{a^2}{3} \dot{y}_B^2 \right) = \frac{3v^2 q^2}{a^2} \int_{-H}^H \frac{dx}{y_A^2 + y_B^2} \\ \frac{1}{qv} \int_{-H}^H dx y_A^2 = N = \frac{1}{qv} \int_{-H}^H dx y_B^2 \\ \frac{3q^2 v^2}{2a^2} \frac{y_A}{(y_A^2 + y_B^2)^2} - \frac{a^2}{6} \ddot{y}_A + \frac{\partial F}{\partial (y_A^2)} y_A + \mu y_A = 0 \\ \frac{3q^2 v^2}{2a^2} \frac{y_B}{(y_A^2 + y_B^2)^2} - \frac{a^2}{6} \ddot{y}_B + \frac{\partial F}{\partial (y_B^2)} y_B + \mu y_B = 0 \\ H = \frac{qvN}{1 - \Phi_S} \end{cases}$$

Данная система не имеет аналитического решения и может быть решена численно.

Решение



$N=100, \chi_{AB}=2.5, \chi_0=0.3, \bar{\Phi}_S = 0.2$

Как видно из профиля, растворитель действительно распределен неравномерно вдоль линии упорядочения ламелей. Наибольшая концентрация наблюдается на межфазной границе

Моделирование набухания пленок в неселективном растворителе*

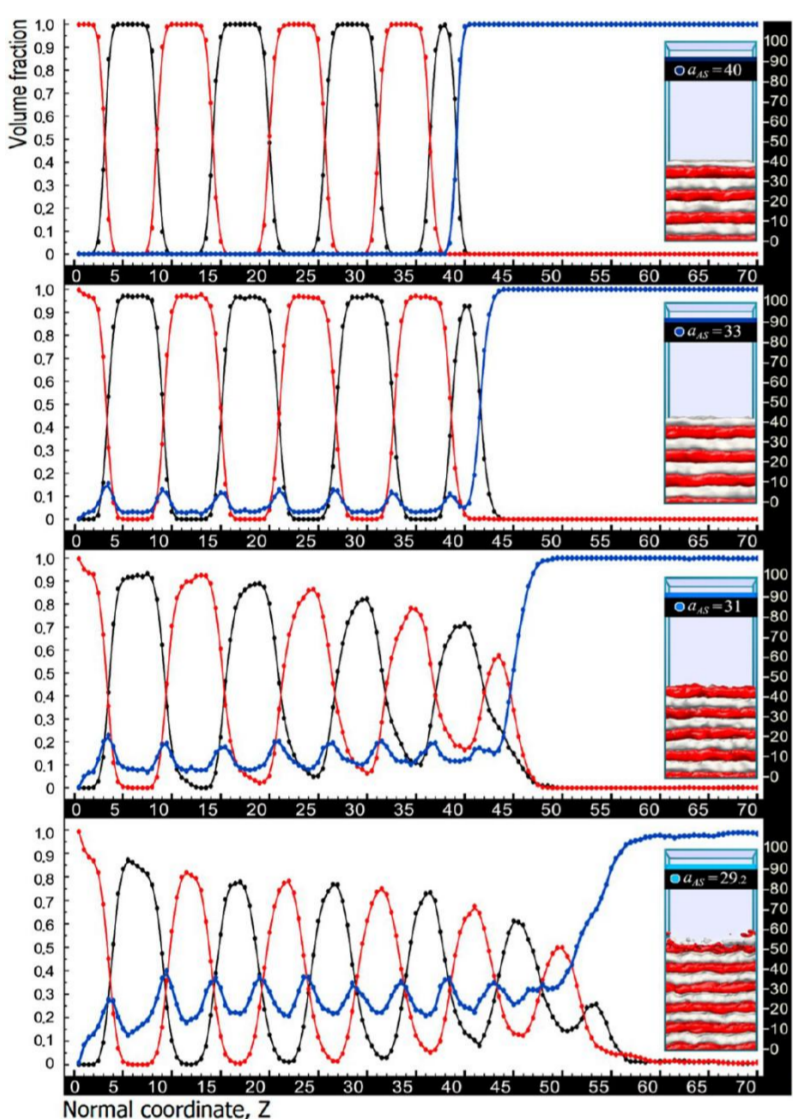


Рис. Сухая и набухающая пленки в случае параллельных ламелей, а также их функции распределения плотности.

*A.A. Rudov, E.S. Patyukova, I.V. Neratova, P.G. Khalatur, D. Posselt, C.M. Papadakis, I.I. Potemkin, *Macromolecules* 2013, 46 (14), 5786-5795

**A. Stenbock-Fermor, A.A. Rudov, R.A. Gumerov, L.A. Tsarkova, A. Böker, M. Müller, I.I. Potemkin, *ACS Macro Letters*, 2014, 3, 803-807.

В наноструктурированных пленках межфазная граница играет существенную роль в процессе набухания пленок. При этом абсорбция растворителя происходит преимущественно вдоль межфазных границ**.

Теоретическая модель

Рассмотрим систему состоящую из симметричных блок-сополимеров и неселективного растворителя. Длина каждого из блоков $N \gg 1$, а размер сегментов одинаков и равен a . Полагаем, что доля поглощенного растворителя достаточно мала и цепи находятся в режиме сильной сегрегации. Среднюю концентрацию растворителя считаем фиксированной. Свободная энергия такой системы будет включать в три основные компоненты:

1) Упругий вклад от вытяжки цепей

$$\frac{F_{el}}{k_B T} = \frac{3}{2a^2} \int_{-N}^N dn \left(\frac{dx}{dn} \right)^2 = \frac{3}{2a^2} \int_{-H}^H dx \frac{dx}{dn} = \frac{3}{2a^2} \int_{-H}^H dx \frac{qv}{\Phi_A(x) + \Phi_B(x)}$$

2) Энтропийные потери цепей на межфазной границе из-за градиента концентрации

$$\frac{F_{inh}}{k_B T} = \frac{1}{qv} \int_{-H}^H dx \left(\frac{a^2 (\nabla \Phi_A)^2}{24 \Phi_A} + \frac{a^2 (\nabla \Phi_B)^2}{24 \Phi_B} \right), v \approx a^3; q = Q/S$$

3) Энергия взаимодействия мономерных звеньев меж собой и с молекулами растворителя

$$\frac{F_{int}}{k_B T} = \frac{1}{qv} \int_{-H}^H dx (F(\Phi_A, \Phi_B))$$

$$F(\Phi_A, \Phi_B) = (1 - \Phi_A - \Phi_B) \ln(1 - \Phi_A - \Phi_B) + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B + \chi_0 (\Phi_A + \Phi_B) (1 - \Phi_A - \Phi_B)$$

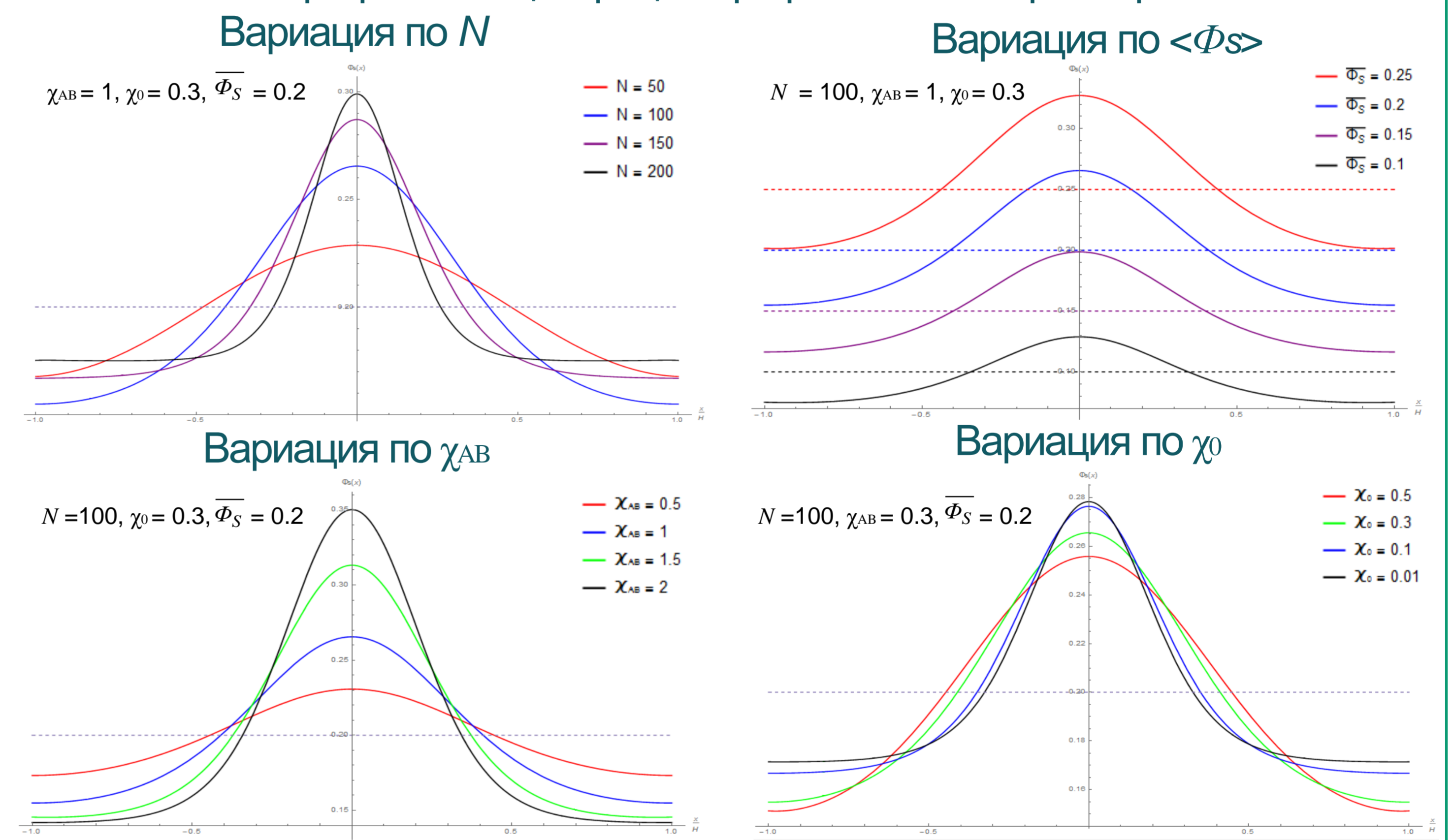
Полный функционал свободной энергии будет иметь следующий вид:

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{3}{2a^2} \int_{-H}^H dx \frac{qv}{\Phi_A(x) + \Phi_B(x)} + \frac{1}{qv} \int_{-H}^H dx \left(\frac{a^2 (\Phi_A)^2}{24 \Phi_A} + \frac{a^2 (\Phi_B)^2}{24 \Phi_B} + F(\Phi_A, \Phi_B) \right) + \mu_A \left(\frac{1}{qv} \int_{-H}^H dx \Phi_A - N \right) + \mu_B \left(\frac{1}{qv} \int_{-H}^H dx \Phi_B - N \right) + p \left(\frac{H}{qv} - \frac{N}{1 - \Phi_S} \right)$$

Последние три члена отвечают за выполнения условия несжимаемости и за связь между толщиной домена $2H$ и числом цепей на единицу площади q . μ_A, μ_B, p - множители Лагранжа

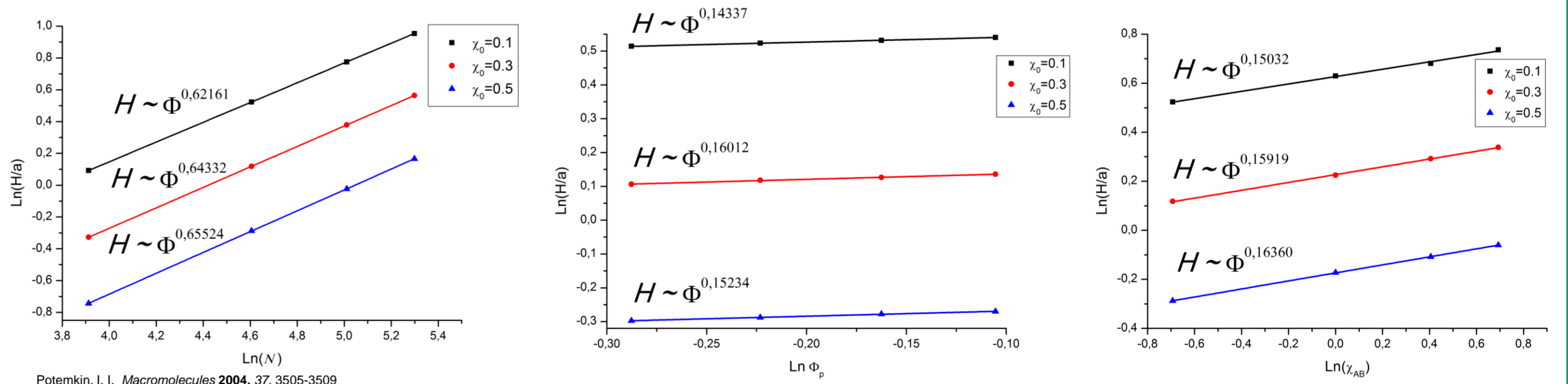
Результаты

Профили концентрации при различных параметрах



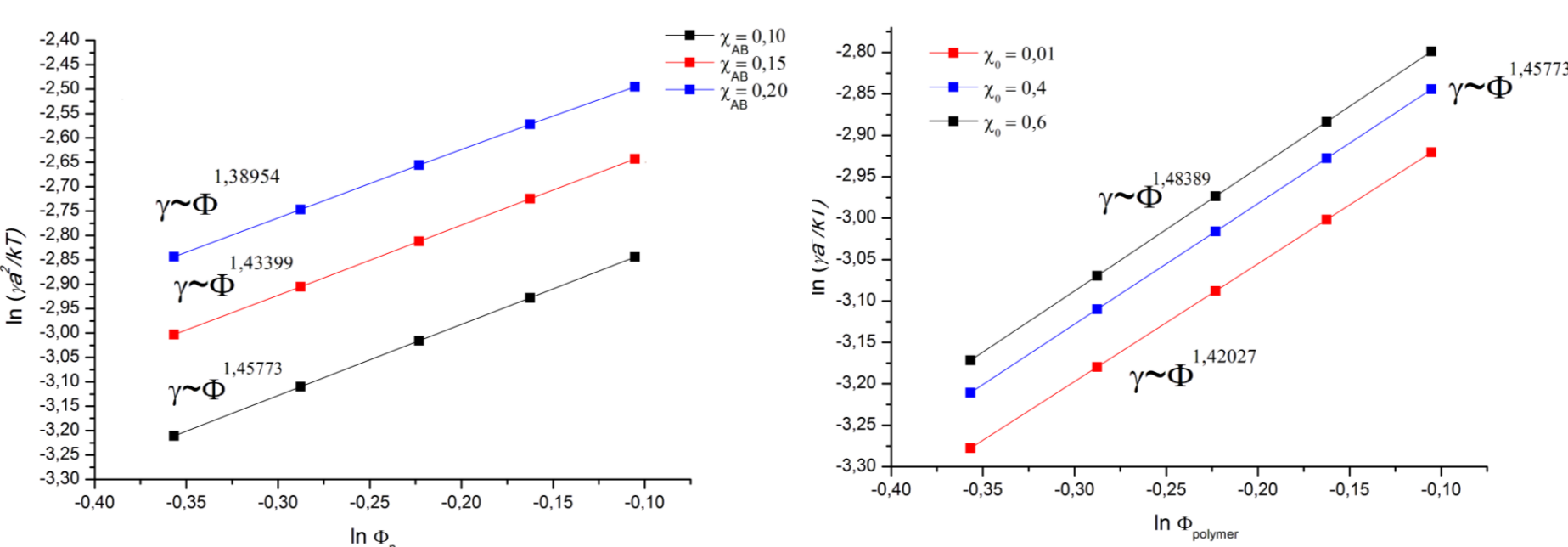
Зависимость периода H от различных параметров

Известно, что в рамках среднеполевой теории период ламелярной структуры H с имеет следующую зависимость от параметров системы***: $D_{lam} \sim \Phi_p^{1/6} N^{2/3} \chi_{AB}^{1/6} a$. Однако, в случае неравномерного распределения растворителя, степенная



Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от параметров системы

В случае равномерного распределения растворителя, поверхностное натяжение будет зависеть от объемной доли полимера как $\gamma \sim \Phi_{polymer}^{3/2}$. В рамках нашего подхода, зависимость будет варьироваться



Выводы

- 1) Теоретический подход, предложенный нами, показал наличие неоднородности в распределении растворителя вдоль линии упорядочения ламелей в пленках симметричного диблок-сополимера.
- 2) Было изучено, что такая неоднородность будет более выраженной, если взаимная совместимость блоков ухудшится, и / или если пленка набухла в лучшем растворителе.
- 3) Степенные зависимости периода наноструктуры от параметров системы (степень полимеризации, объемная доля полимера, параметр взаимодействия Флори-Хаггинса между сегментами блоков А и В) будет меняться в случае изменения качества растворителей.
- 4) Показано, что коэффициент поверхностного натяжения на границе доменов зависит от концентрации полимера. Чем больше будет разница между количеством растворителя в объеме и на границе, тем слабее будет зависимость.