

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

УДК 620.186

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА ФЛОРИ-ХАГГИНСА ДЛЯ ПАРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

© 2009 г. Е. А. Меньшиков^{1,2}, А. В. Большакова², И. В. Яминский²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет

e-mail: emenshikov@gmail.com

Поступила в редакцию 06.03.2008 г.

Исследована структура тонких пленок триблок-сополимеров полистирол-полибутадиен-полистирол (СБС) и полистирол-полиметилакрилат-полистирол (СМАС). Показано влияние условий формирования пленок на их морфологию. Получены средние размеры доменов этих пленок и период ламеллярной структуры пленок СМАС. Проведена оценка параметра Флори-Хаггинса для пары звеньев полистирола и полиметилакрилата.

PACS: 87.64.Dz

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры находят широчайшее применение в самых различных сферах жизни и деятельности человечества: в промышленности и сельском хозяйстве, в науке и технике, во всех видах транспорта. Наш повседневный быт, немислим без использования широкого круга полимерных материалов. Использование блок-сополимеров может помочь в создании новых материалов с необходимыми технологическими характеристиками. Изучению тонких пленок блок-сополимеров и, в частности, процесса микрофазового расслоения (МФР) в них, в настоящее время уделяется пристальное внимание, поскольку их использование предоставляет широкие возможности для создания наноматериалов.

Блок-сополимеры состоят из двух или более полимерных цепей (блоков) разного химического состава (назовем их *A* и *B*), соединенных ковалентной связью. Если взаимодействие между звеньями различных блоков невыгодно по сравнению со взаимодействиями одноименных звеньев, то в системе происходит микрофазовое расслоение – блоки сегрегируют, образуя индивидуальные фазы, в расположении которых имеется определенный порядок. Микрофазовое расслоение определяется тремя основными факторами: степенью полимеризации *N*, относительными концентрациями *A* и *B* звеньев f_A и f_B соответственно, где $f_A = N_A/N$ и $f_A + f_B = 1$ [1], а также параметром Флори-Хаггинса $\chi(A/B)$, который описывает взаимодействие звеньев *A* и *B* друг с другом [2].

$$\chi(A/B) = \frac{1}{k_B T} \left(\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right),$$

где ϵ_{AA} , ϵ_{BB} , ϵ_{AB} – энергии контактов звеньев *A/A*, *B/B* и *A/B* соответственно. Положительные значения параметра Флори-Хаггинса соответствуют отталкиванию между звеньями, а отрицательные, наоборот, притяжению. В большинстве случаев χ убывает с температурой, поэтому при высоких температурах смешивание может оказаться невозможным, а при уменьшении в системе может возникать микрофазовое расслоение.

В зависимости от величины произведения χN выделяют случай слабой сегрегации МФР ($\chi N \sim 10$) и случай сильной сегрегации МФР ($\chi N \gg 1$). В первом случае модуляция плотности мала. В случае сильной сегрегации наблюдается образование микроструктур с ярко выраженной границей, толщина межфазной границы $\Delta \ll D$ -периода структуры. В данной работе рассматриваются только случаи сильной сегрегации, поскольку этот режим микрофазового расслоения представляет наибольший интерес для нанотехнологических приложений.

Помимо указанных основных параметров существует ряд дополнительных факторов, определяющих структуру микрофазового расслоения. Существенную роль в морфологии микрофазового расслоения играет предыстория получения пленок блок-сополимера: из раствора или из расплава. Отжиг образцов вносит дальнейшие изменения в морфологию фазового разделения [3]. Морфология блок-сополимеров с одинаковым химическим строением может значительно отличаться при формировании пленок под действием различных растворителей (общий или селективный для одного из блоков). Более того, используя специальные растворители, блок-сополимеры с различным химиче-

ским составом могут в результате иметь одинаковую морфологию.

Одной из важных задач при расчете параметров структуры микрофазового расслоения в пленках блок-сополимеров является определение значения параметра Флори-Хаггинса для заданной пары полимерных звеньев. Чаще всего этот параметр получают по расчетной формуле:

$$\chi(A/B) = \frac{V}{RT}(\delta_A - \delta_B)^2,$$

где V – молярный объем полимера, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, δ_A – параметр растворимости полимера A , δ_B – параметр растворимости полимера B .

Целью данной работы является экспериментальное определение параметра Флори-Хаггинса для пары звеньев стирол и метилакрилат, на основании обработки изображений тонких пленок полистирол-полиметилакрилат-полистирол, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны триблок-сополимеры полистирол-полибутадиен-полистирол и полистирол-полиметилакрилат-полистирол (СМАС). Полистирол-полибутадиен-полистирол (СБС) относится к ранее хорошо изученному классу блок-сополимеров. Четкое микрофазовое расслоение и его механические характеристики делают его идеальным объектом для АСМ-исследований в контактном режиме, а также проверки области применения теорий, выбранных для расчета параметров Флори-Хаггинса.

По предполагаемым свойствам СМАС является “мягким” образцом и позволяет производить исследование только в резонансном режиме. Относительные концентрации полистирола в исследуемых сополимерах выбирались таким образом, чтобы изучить ламеллярную структуру и доменные структуры двух типов: “мягкие” домены в жесткой матрице и “жесткие” домены в мягкой матрице.

В работе использовали серию образцов СБС с массовым содержанием полистирола 85%. Средневесовая молекулярная масса $\langle M_w \rangle = 100\,000$. Молекулярно-массовое распределение исследуемых блок-сополимеров составляет 1.03–1.04.

Для получения СМАС использовали метод псевдо-живой радикальной полимеризации. Исследовали две серии образцов $M_n = 75\,000$, [ПС] : [ПМА] = 1 : 2 и $M_n = 30\,000$, [ПС] : [ПМА] = 1 : 1 ([ПС] : [ПМА] = 16\,000 : 14\,000). Молекулярно-массовое распределение составляет 1.4–1.5.

Приготовление пленок СБС

Тонкие пленки готовили из 1% раствора полимера в толуоле методом прямой адсорбции на свежесколотой слюде. Для нахождения условий, при которых формируется наиболее термодинамически равновесная структура микрофазового расслоения, пленки формировали при различных условиях:

- Быстрое испарение растворителя на открытом воздухе (~1 мин).
- Медленное испарение растворителя в насыщенных парах толуола (~24 час).
- Медленное испарение растворителя в насыщенных парах толуола с последующим отжигом при температуре 110°C в течение 1, 2, 4 часов.

Тонкие пленки СБС для ПЭМ готовили из 1% раствора полимера в толуоле. Пленку формировали на поверхности воды и затем снимали на сеточки для электронной микроскопии.

Приготовление пленок СМАС

Тонкие пленки готовили из 1% раствора полимера в хлороформе методом прямой адсорбции на свежесколотой слюде. Испарение растворителя производилось в насыщенных парах хлороформа.

Методы исследования

Атомно-силовая микроскопия производилась на приборе Наноскопе-Ша (Digital Instruments, Санта-Барбара, США). Просвечивающая электронная – на LEO 912AB (Карл Цейсс, Германия). Данные АСМ и ПЭМ обрабатывались с помощью программного обеспечения Фемтоскан Онлайн (ООО НПП “Центр перспективных технологий”, Москва). Для расчета среднего размера доменов и периода ламеллярной структуры микрофазового расслоения использовали ранее разработанные алгоритмы [4].

Определение толщины пленок методом АСМ

Для определения толщины пленок использовали совмещенные АСМ-исследования в контактном и резонансном режимах сканирования. Контактный режим сканирования с большими силами сканирования использовался для удаления пленок блок-сополимера с поверхности слюды в области сканирования. Далее производили сканирование области образца, включающей область предыдущего сканирования. Перепад высот между поверхностью пленки и очищенной поверхностью слюды позволил оценить толщину пленок (рис. 1). Полученные значения приведены в таблице 1.

Просвечивающая электронная микроскопия

Пленки СБС перед исследованием методом просвечивающей электронной микроскопии выдержи-

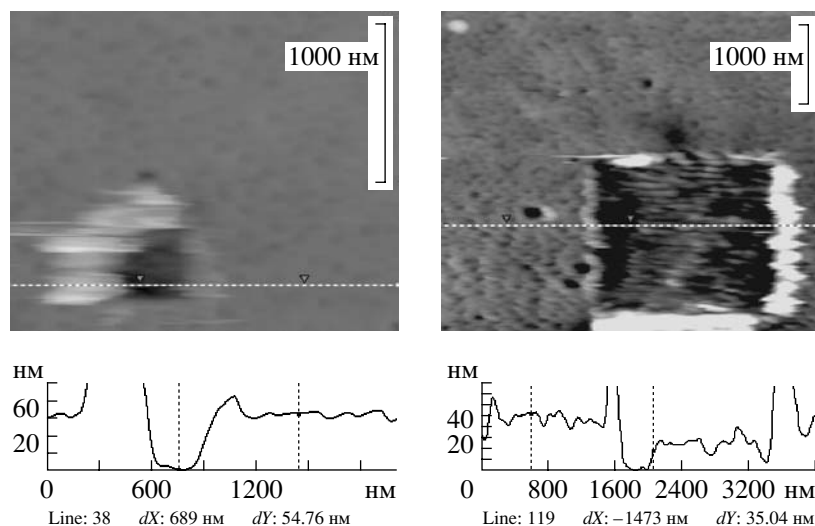


Рис. 1. Определение толщины пленок методом атомно-силовой микроскопии. АСМ-изображения пленок СБС (слева) и СМАС (справа) с областями удаления полимера. Внизу – поперечные сечения.

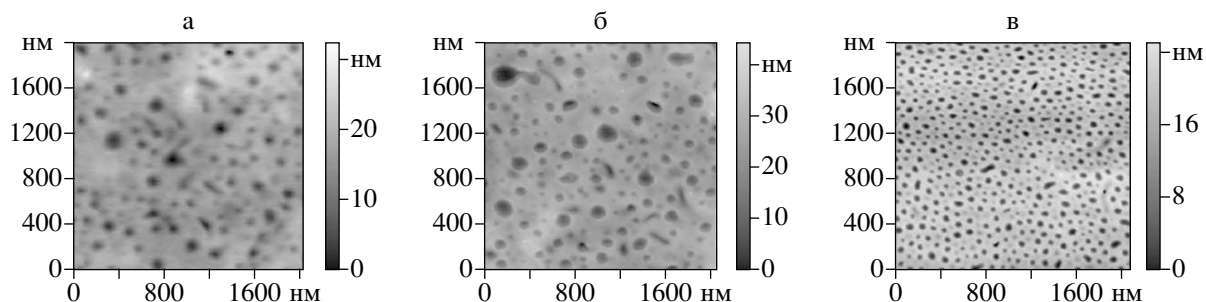


Рис. 2. АСМ-изображения пленок СБС, полученных при различных условиях: а – быстрое испарение растворителя, б – медленное испарение растворителя в насыщенных парах толуола, в – медленное испарение растворителя с последующим отжигом при температуре 110°C в течение 2 часов.

вали в парах тетраоксида осмия (OsO_4). Это позволяло отконтрастировать двойную связь в блок-сополимере на микрофотографиях, тем самым выделить фазу полибутадиена. Были получены микрофотографии пленок СБС с относительным содержанием полистирола 85%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В контактном режиме сканирования получены АСМ-изображения пленок триблок-сополимера полистирол-полибутадиен-полистирол. При этом даже длительное сканирование при больших значениях силы меняет морфологию пленок незначительно. Было проведено сканирование серии пленок СБС, полученных при различных условиях. Наиболее термодинамически равновесная структура МФР образуется в пленках, сформировавшихся в насыщенных парах растворителя, после отжига в течение 2 часов (рис. 2). Дальнейший отжиг не вносил дальнейших существенных изменений в морфологию пленок. Все описанные далее пленки СБС

формировали в насыщенных парах растворителя, с последующим отжигом в течение 2 часов.

На рис. 3 приведены изображения морфологии тонких пленок СМАС, полученные в резонансном режиме сканирования. В пленках $M_n = 75000$, $[\text{ПС}] : [\text{ПМА}] = 1 : 2$ наблюдается доменная структура микрофазового расслоения. В пленках $M_n = 30000$, $[\text{ПС}] : [\text{ПМА}] = 1 : 1$ наблюдается ламеллярная структура. К полученным АСМ-изображениям были применены ранее разработанные алгоритмы расчета значений среднего размера доменов и периода ламеллярной структуры. Средний размер доменов полибутадиена для пленок СБС составил $d = 40 \pm 17$ нм. Средний размер доменов полибутади-

Таблица 1. Толщины пленок СБС и СМАС, полученные методом АСМ

Образец	СБС	СМАС ([ПС] : [ПБ] = 1 : 1)	СМАС ([ПС] : [ПБ] = 1 : 2)
Толщина	60–90 нм	30–60 нм	30–60 нм

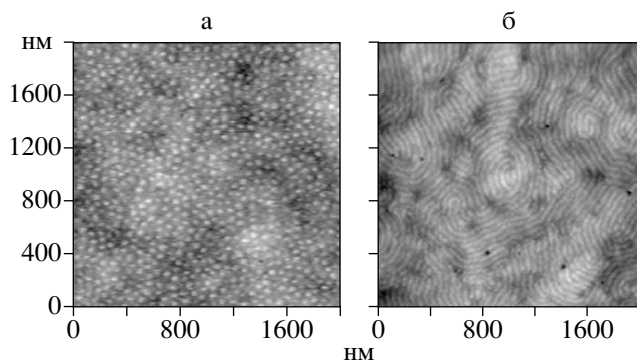


Рис. 3. АСМ – изображения пленок СМАС при [ПС] : [ПМА]=1 : 2 – доменная структура (слева) и [ПС] : [ПМА] = 1 : 1 – ламеллярная структура (справа).

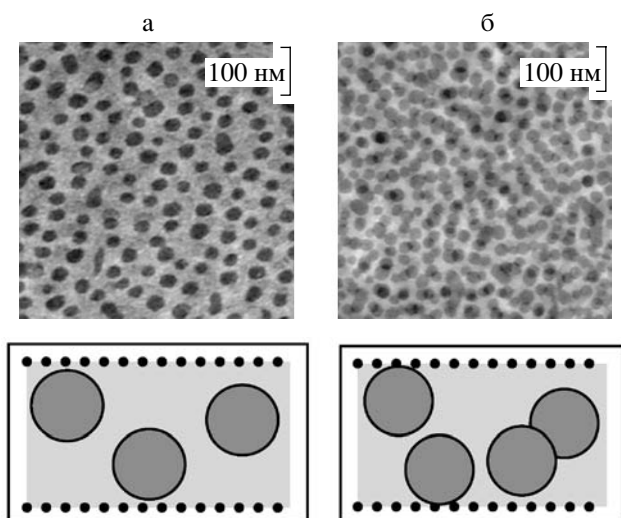


Рис. 4. ПЭМ-изображения различных областей пленки СБС (вверху) и описывающие их модели расположения доменов (внизу).

ена для пленок СМАС составил $d = 27 \pm 5$ нм. Период ламеллярной структуры составил $D = 45 \pm 5$ нм.

В различных областях пленок на ПЭМ микрофотографиях встречались области с одиночными доменами без перекрываний (рис. 4а), области с большим количеством двойных перекрываний (рис. 4б). Области с тройными перекрываниями доменов отсутствовали. Анализ микрофотографий с одиночными доменами позволил определить средний размер доменов (31 ± 6 нм). Анализ ПЭМ-изображений с двойными перекрываниями позволил

Таблица 2. a – сегмент Куна, S – число мономерных звеньев в сегменте, M_m – относительная молекулярная масса мономерного звена

Полимер	a , нм	S	M_m
Полистирол	2.00 [6]	7.9 [6]	104
Полибутадиен	0.69 [7]	4.3	54
Полиметилакрилат	2.00	7.9	86

оценить толщину пленок. Толщина пленок СБС была оценена по наличию перекрываний доменов на микрофотографиях в интервале от одного до двух диаметров доменов (50–100 нм).

Теоретические расчеты параметров микрофазового расслоения

На основании измеренных средних размеров доменов и периода ламеллярной структуры могут быть получены величины определяющие структуру микрофазового расслоения, в частности параметр Флори-Хаггинса.

В работе [5] описан теоретический подход к расчету периода ламеллярной структуры и размеру доменов для блок-сополимеров. Предполагается, что блоки имеют одинаковое число сегментов, размеры сегментов A и B одинаковы и точки соединения блоков A и B находятся в узком слое. Энергия взаимодействия звеньев A и B является поверхностной, поскольку контакт звеньев происходит только вблизи поверхности раздела фаз. Свободная энергия складывается из энергии взаимодействия звеньев и энергии растяжения блоков. Характерное значение периода структуры микрофазового расслоения определяется по формуле $L = c a N^{2/3} \chi^{1/6}$, где a – длина сегментов Куна каждого из блоков, N – число сегментов в каждом из блоков, χ – параметр Флори-Хаггинса, описывающий характер взаимодействия звеньев A и B , c – коэффициент зависящий от типа структуры микрофазового расслоения. В частности, для диаметра доменов $c = 4.36$, а для периода ламеллярной структуры $c = 8(3/\pi^2)^{1/3}$.

Теоретическое определение размера доменов полибутадиена в пленках триблок-сополимера полистирол-полибутадиен-полистирол

Для проверки значений, получаемых в рамках этой теории, вычислили размеры доменов полибутадиена в пленках СБС. Значения параметров каждого их блоков исследуемых макромолекул, необходимые для теоретических расчетов, приведены в таблице 2.

Поскольку молекулярная масса макромолекулы $M_n = 100000$ и относительная массовая доля полистирола $f_{ПС} = 0.85$, то молекулярная масса блоков разных типов $M_{нПС} = 85000$, $M_{нПБ} = 15000$. Размер доменов определяется выражением $d = 4.36 a N_{ПБ}^{2/3} \chi^{1/6}$. Из литературных данных [8] параметр Флори-Хаггинса для пары звеньев полистирол–полибутадиен (ПС/ПБ) = 0.045. Число звеньев полистирола в макромолекуле

$$N_{ПБ} = \frac{M_{нПБ}}{S_{ПБ} M_{мПБ}} = 64.6.$$

Таким образом, размер доменов $d = 4.36 \times 0.69 \text{ нм} \times (64.6)^{2/3} \times 0.045^{1/6} = 31 \text{ нм}$.

Полученное теоретическое значение среднего размера доменов хорошо согласуется с экспериментально полученными значениями (таблица 3).

Теоретическое определение параметра Флори-Хаггинса χ (ПС/ПМА) взаимодействия полистирол-полиметилакрилат

Значение параметра Флори-Хаггинса χ (ПС/ПМА) для пары звеньев полистирол-полиметилакрилат в литературе не описано. Однако разработанные теоретические работы [5] и экспериментально полученные средний размер доменов и период ламеллярной структуры в пленках СМАС позволили произвести оценку данной величины.

Обработка доменной структуры

Молекулярная масса блоков разных типов $M_{\text{ПС}} = 25000$, $M_{\text{ПМА}} = 50000$. Размер доменов определяется выражением $d = 4.36 a N_{\text{ПС}}^{2/3} \chi^{1/6}$, где a – длина сегмента Куна звеньев, образующих домен, N – число сегментов в каждом из блоков, χ – параметр Флори-Хаггинса, описывающий характер взаимодействия звеньев полистирола (ПС) и полиметилакрилата (ПМА). Число звеньев полистирола в макромолекуле

$$N_{\text{ПС}} = M_{\text{ПС}} / (S_{\text{ПС}} M_{\text{ПС}}) = 30.4.$$

Для получения дисперсии от величины $d_{\text{ПС}}^6$ величины набора диаметров доменов возвели в шестую степень и по построенной гистограмме, рассчитали средний размер значения $d_{\text{ПС}}^6$ и его дисперсию. $d^6 = (1.13-10.74) \times 10^8 \text{ нм}^6$.

Таким образом,

$$\chi(\text{ПС/ПМА}) = \frac{d_{\text{ПС}}^6}{(4.36 a M_{\text{ПС}})^6 N_{\text{ПС}}^4} = (0.3-3) \times 10^{-3}.$$

Обработка ламеллярной структуры

Молекулярная масса блоков разных типов $M_{\text{ПС}} = 16000$, $M_{\text{ПМА}} = 14000$. Период ламеллярной структуры определяется выражением $D = 8(3/\pi^2)^{1/3} a N^{2/3} \chi^{1/6}$. Общее число звеньев в макромолекуле $N = N_{\text{ПС}} + N_{\text{ПМА}} = 40$. Период ламеллярной структуры $D = 45 \pm 5 \text{ нм}$.

Таким образом,

$$\begin{aligned} \chi(\text{ПС/ПМА}) &= \left(\frac{D}{8(3/\pi^2)^{1/3} a N^{2/3}} \right)^6 = \\ &= \frac{D^6}{8^6 \left(\frac{3}{\pi^2} \right)^2 a^6 N^4} = (1-4) \times 10^{-3}. \end{aligned}$$

Значения параметра Флори-Хаггинса, полученные на основе доменной и ламеллярной структуры, хорошо согласуются между собой.

Таблица 3. Сравнительная таблица теоретического значения среднего размера доменов с полученными экспериментально на основе анализа изображений атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии

АСМ	ПЭМ	Теория
$40 \pm 17 \text{ нм}$	$31 \pm 6 \text{ нм}$	31 нм

По химической природе пара звеньев полистирол-полиметилметакрилат (ПММА), наиболее близка к исследуемой паре полистирол-полиметилакрилат. Из литературных данных [8] параметр Флори-Хаггинса $\chi(\text{ПС/ПММА}) = 4.4 \times 10^{-3}$. Полученные нами значения $\chi(\text{ПС/ПМА})$ меньше $\chi(\text{ПС/ПММА})$, это означает, что эффективные силы отталкивания пары звеньев полистирол-полиметилметакрилат больше, чем пары полистирол-полиметилакрилат.

Такое поведение параметра Флори-Хаггинса можно объяснить двумя эффектами:

1. Мономерные звенья полиметилметакрилата более гидрофобные, чем звенья полиметилакрилата, а, следовательно, их отталкивание от гидрофобных звеньев полистирола больше.
2. Дополнительный вклад в силы отталкивания, обусловлен поляризацией звеньев полистирола под действием соседних звеньев. Под действием полиметилакрилата звенья полистирола поляризуются сильнее, чем под действием полиметилметакрилата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом показано наличие микрофазового расслоения в пленках триблок-сополимера полистирол-полиметилакрилат-полистирол при различных относительных концентрациях полистирола. Показано влияние условий формирования пленок на их морфологию. Получены период ламеллярной структуры и размеры доменов этих пленок. Впервые проведена оценка параметра Флори-Хаггинса для пары звеньев полистирола и полиметилакрилата: $\chi(\text{ПС/ПМА}) = (1-4) \times 10^{-3}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leibler L. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. P. 1602.
2. Bates F.S., Fredrickson G.H. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. P. 525.
3. Donovan N. Leonard, Richard J. Spontak et al. // *Polymer*. 2002. V. 43. P. 6719.
4. Меньшиков Е.А., Борисова О.В., Большакова А.В. и др. // Сб. статей "Структура и динамика молекулярных систем". 2006. Вып. 13. Т. 1. С. 20.
5. Семенов А.Н. // *ЖЭТФ*. 1985. Т. 88. С. 1242.
6. Энциклопедия полимеров / Под. ред. Каргина В.А. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 617.
7. Bates F.S., Dierker S.B. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. P. 1938.
8. Stadler R., Auschra C., Beckmann J. et al. // *Macromolecules*. 1996. V. 28. P. 3080.