

На правах рукописи

РУДОВ Андрей Андреевич

**ИЗУЧЕНИЕ ДОМЕННЫХ СТРУКТУР В ТОНКИХ И СВЕРХТОНКИХ  
ПЛЕНКАХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

Специальности 02.00.06 — высокомолекулярные соединения,

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Москва – 2014

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов  
физического факультета Московского Государственного Университета  
имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Потемкин Игорь Иванович.**

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, профессор, главный научный  
сотрудник лаборатории теории и моделирования полимеров Института  
высокомолекулярных соединений РАН

**Даринский Анатолий Анатольевич,**

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник  
Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

**Субботин Андрей Валентинович.**

**Ведущая организация:** Национальный исследовательский центр  
“Курчатовский институт”

Защита состоится 15 мая 2014 г. в 17 час. 00 мин. на заседании  
диссертационного совета Д 501.002.01 при Московском государственном  
университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Физический факультет МГУ им. М.В.  
Ломоносова, ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в Отделе диссертаций Научной  
библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27)

Автореферат разослан 18 марта 2014 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.002.01

кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Для целого ряда современных технологических приложений необходимы наноструктурированные покрытия и тонкие пленки с высокоупорядоченной доменной структурой. Их используют при создании мембран для разделения веществ на молекулярном масштабе, шаблонов в литографии, сенсоров, медицинских имплантатов, анизотропных сред с перестраиваемой архитектурой и т.д. Создание таких материалов стандартными методами, например, методом молекулярно-лучевой эпитаксии или с использованием туннельной микроскопии либо невозможно, либо имеет ряд принципиальных ограничений, а сами методы являются сложными и дорогостоящими. Альтернативные, перспективные и активно развивающиеся способы получения пленок с заданной микро- и наноархитектурой основаны на использовании сополимеров, фундаментальным свойством которых является способность к самоорганизации в объеме или вблизи поверхности.

Для создания сверхтонких наноструктурированных пленок сополимеров зачастую используют метод, заключающийся в погружении подложки, на которую наносится пленка, в разбавленный раствор сополимеров. При этом происходит адсорбция мицеллярных агрегатов (селективный растворитель) или одиночных цепей (неселективный растворитель) на поверхность подложки с последующей самоорганизацией и образованием сверхтонкой неоднородной пленки (поверхностных мицелл). Использование молекул диблок-сополимеров приводит к формированию пленок с «простой» структурой: гексагонально-упакованных мицелл или полос, упорядоченных на малых масштабах. Однако одновременное введение в раствор нескольких сортов диблок-сополимеров, с блоками различной химической природы, приводит к формированию более сложных поверхностных структур. Несмотря на ряд экспериментальных работ по данной тематике, механизм самоорганизации мицелл смеси диблок-сополимеров, селективно адсорбированных на поверхности, еще не изучен.

Наиболее простым способом приготовления тонких пленок сополимеров является метод центрифугирования (*spin coating*): растекание капли полимерного раствора на вращающейся подложке за счет центробежных сил, сопровождающееся испарением растворителя. Варьируя концентрацию полимера в исходном растворе, а так же скорость и время вращения капли получают пленки различной толщины. Почти всегда структура сухих пленок, полученных таким способом, находится в «замороженном» состоянии, далеко от состояния полного

термодинамического равновесия. Для «доведения» ее до равновесия, пленку подвергают либо термической обработке, медленно последовательно нагревая и охлаждая (в иностранной литературе такой процесс называют *thermal annealing*), либо выдерживают в парах растворителя с последующей сушкой (*solvent vapor annealing*). Структурные изменения в сухих пленках в процессе термического отжига предсказуемы, в то время как поглощение молекул пара во время экспонирования – сложный и малоизученный процесс. Наличие сконденсированного растворителя делает систему трехкомпонентной, что усложняет ее изучение как теоретическими, так и экспериментальными методами. В результате кинетика набухания пленок, роль межфазных границ и сопровождающие набухание структурные изменения в пленке до сих пор остаются малоизученными явлениями.

Зачастую особыми требованиями, предъявляемыми к тонким пленкам, в частности, для создания высокопроизводительных органических солнечных батарей, являются перпендикулярная (по отношению к поверхности пленки) ориентация нанодоменов и наличие большой площади межфазных границ. Целесообразность использования диблок-сополимеров для создания такого рода устройств подтверждается многочисленными экспериментальными работами. Однако число способов, позволяющих контролировать ориентацию нанодоменов, очень ограничено, и необходим поиск новых, надежных и легко реализуемых способов.

**Цель работы.** Настоящая работа посвящена изучению условий образования новых морфологий в пленках блок-сополимеров, способов контроля ориентации нанодоменов, а также влияния паров растворителя на кинетику набухания и равновесную структуру пленок.

Для достижения этой цели были **поставлены и решены следующие задачи:**

1. Теоретическими методами изучить возможные морфологии и равновесные характеристики сверхтонких пленок, образованных в результате селективной адсорбции и последующей самоорганизации АВ и АС диблок-сополимеров на плоской поверхности при условии, что
  - а. А-блоки, входящие в состав АВ и АС диблок-сополимеров – одинаковые, при этом они сильно адсорбируются на поверхности, формируя тонкий мономолекулярный слой.
  - б. В- и С-блоки агрегируют и образуют различные трехмерные домены.

2. Изучить влияние плотности пришивки диблок-сополимеров к плоской поверхности (планарные щетки) на морфологию тонкой пленки теоретическими методами и методами компьютерного моделирования.
3. Изучить процесс набухания тонких пленок диблок-сополимеров, формирующих ламеллярную структуру, в парах неселективного растворителя методами компьютерного моделирования.

**Научная новизна результатов.** Автором лично получены и выносятся на защиту следующие основные результаты:

1. Впервые была разработана теория микрофазного расслоения в сверхтонких пленках, образованных смесью АВ и АС диблок-сополимеров, полученных в результате их селективной адсорбции на плоской поверхности. В результате работы были построены фазовые диаграммы, описывающие области стабильности различных мицеллярных структур, а также переходы между ними в зависимости от композиции диблок-сополимеров, доли каждого из диблок-сополимеров в смеси и коэффициентов взаимодействия диблок-сополимеров как друг с другом, так и с окружающей средой и поверхностью.
2. Впервые методами компьютерного моделирования было обнаружено и теоретически описано, что в пленках, образованных диблок-сополимерами, привитыми к поверхности за один конец, при высокой плотности пришивки, планарная морфология типа бислой является неустойчивой. Было показано, что за конечное время она перестраивается в пространственно-упорядоченные перпендикулярно-ориентированные домены. Были установлены физические причины перпендикулярной ориентации доменов в такой системе. Найдены и проанализированы все возможные морфологии пленки в зависимости от композиции диблок-сополимеров и качества растворителя.
3. Впервые методами компьютерного моделирования было показано, что в процессе набухания тонких пленок диблок-сополимеров с ламеллярной структурой (параллельными и перпендикулярными ламелями) в неселективном растворителе происходит формирование дополнительных ламелей, имеющих, меньшую толщину, по сравнению с ненабухшими. Было обнаружено, что по мере поступления растворителя в пленку его максимальная концентрация возникала на межфазных границах. Была изучена кинетика набухания пленок и установлено, что скорость набухания в неселективном растворителе зависит от ориентации ламелей и может существенно различаться для

параллельных и перпендикулярных ламелей в зависимости от качества растворителя.

**Практическая значимость.** Полученные результаты могут быть применены для объяснения физических причин поведения той или иной системы, а также для решения конкретных практических задач.

Одним из самых востребованных приложений является использование адсорбированных диблок-сополимеров для создания упорядоченных на поверхности нанокластеров из различных металлов. Для этой цели домены, состоящие из блоков одного типа, загружаются молекулами прекурсора металлов (например,  $\text{HAuCl}_4$ ). В результате химического восстановления металла из прекурсора с последующим удалением сополимера, на поверхности формируются металлические наночастицы, упорядоченные с симметрией нанодоменной структуры пленки. В случае сверхтонких пленок, состоящих из смеси А-В и А-С диблок-сополимеров, образующиеся домены имеют замысловатую, необычную форму, при этом загружая в них прекурсоры различных металлов, можно создавать новые нетривиальные узоры из металлических частиц на поверхности.

Результаты, полученные для пленок диблок-сополимеров, привитых к поверхности, могут быть использованы для оптимизации формирования нанодоменных шаблонов с большой площадью межфазных границ и перколяцией в направлении перпендикулярном подложке. Такие шаблоны могут быть востребованы при создании высокопроизводительных органических солнечных батарей посредством селективного удаления полимерных доменов и замены их донорным и акцепторным материалами. При этом перпендикулярная ориентация доменов способствует достижению максимального тока электронов и дырок, формируемых на донорно-акцепторных межфазных границах, к соответствующим электродам.

Моделирование процессов, происходящих при экспонировании пленок диблок-сополимера в парах растворителей позволяет понять кинетику, роль межфазных границ и структурные перестроения в пленке.

**Личный вклад.** Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все результаты диссертационной работы получены автором лично: разработаны теория и модели систем, усовершенствована программа

для моделирования пленок методом диссипативной динамики частиц, а также проведены все расчеты.

**Апробация работы.** Результаты опубликованы в 10-и работах, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК [1-3] и 7 тезисов к докладам на конференциях [4-10].

**Сруктура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, благодарностей и списка литературы из 110 наименований. Работа изложена на 114 страницах машинописного текста и содержит 48 рисунков и 3 таблицы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражена ее научная новизна и практическая значимость, представлена цель и основные задачи исследования.

**В первой главе** приведён анализ литературных данных по теме диссертации. Представлен обзор современных экспериментальных и теоретических исследований, посвященных тонким и сверхтонким пленкам блок-сополимеров.

*Первая часть* рассмотрены основные теоретические и экспериментальные исследования в области изучения микрофазного расслоения линейных блок-сополимеров.

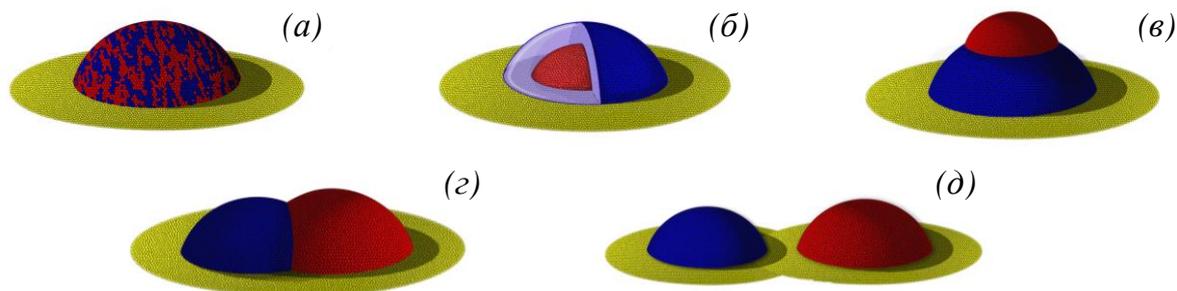
*Во второй части* представлены особенности самоорганизации диблок-сополимеров в сверхтонких пленках, в том числе при наличии смеси диблок-сополимеров разного химического строения.

*В третьей части* отражены проблемы самоорганизации блок-сополимеров в тонких пленках. Рассмотрены основные способы контроля ориентации нанодоменов в пленках, а также основные методы доведения морфологии тонких пленок до равновесия.

*Четвертая часть* содержит описание использованных методов, в частности метода диссипативной динамики частиц (ДДЧ).

Далее следуют главы, в которых представлены оригинальные результаты исследований по теме диссертационной работы.

**Вторая глава** посвящена разработке теоретической модели, описывающей морфологии сверхтонких пленок, образованных в результате селективной адсорбции АВ и АС диблок-сополимеров на плоской поверхности.



**Рисунок 1.** Поверхностные мицеллы а) со смешанным ядром (HMC) б) с сегрегированным ядром типа концентрических полусфер (BEC) в) с ядром типа «глазунья» (FEC) г) с янусоподобным ядром (JC) д) мицеллы с «чистыми» ядрами (PM).

Была рассмотрена сухая сверхтонкая пленка из смеси АВ и АС линейных диблок-сополимеров. Предполагалось, что число макромолекул на поверхности фиксировано и что площадь этой поверхности больше, чем полная площадь адсорбированных сегментов. Также считалось, что все блоки в сополимерах гибкие и имеют одинаковую длину статистического сегмента  $a$ .  $N_A$ ,  $N_B$  и  $N_C$  – число сегментов в блоках А, В и С, соответственно ( $N = N_B = N_C$ ).  $\varphi_{AB}$  и  $\varphi_{AC}$  – отношение количества макромолекул АВ и АС к общему числу молекул на поверхности,  $\varphi_{AB} + \varphi_{AC} = 1$ . Предполагалось, что блоки А – сильно адсорбированы на поверхности и формируют тонкий мономолекулярный слой, обеспечивая минимум нежелательных контактов с воздухом (рис. 1., блоки А обозначены желтым цветом). В тоже время блоки В и С – несовместимы ни с блоками А, ни с воздухом (рис. 1., блоки В и С обозначены синим и красным цветом соответственно). Однако, находясь в контакте с подложкой, они образуют трехмерное ядро. Выбор описанной системы обусловлен тем, что широкой спектр диблок-сополимеров на правильно подобранной поверхности ведет себя аналогично, например, блоки P2VP в PS-P2VP диблок-сополимерах на поверхности слюды образуют практически мономолекулярный слой, в то время как блоки PS, формируют трехмерное ядро. Учитывая, что такие поверхностные структуры как полосы и бислои в экспериментах появляются только при очень длинных блоках В и С, рассмотрение наиболее вероятных структур ограничивалось анализом лишь грибоподобных мицелл, проявляющих стабильность в широком диапазоне композиций сополимеров. А именно рассматривались поверхностные мицеллы с однородно перемешанными блоками В и С в ядре (рис. 1а); мицеллы с пространственно-разделенными (сегрегированными)

блоками В и С в ядре, вследствие чего ядро напоминает концентрические полусферы (рис. 1б), «глазунью» (рис. 1в) или имеет янусоподобную форму (рис. 1г); а также «чистых» АВ и АС мицелл, ядра которых сформированы либо блоками сорта В, либо сорта С (рис. 1д).

За формирование того или иного типа поверхностных мицелл отвечают следующие параметры: взаимодействия блок-сополимеров как с окружающей средой (подложка и воздух), так и друг с другом; композиция сополимеров  $f$  (доля звеньев одного сорта в блок-сополимере), а также доля АВ и АС макромолекул в исходной смеси. Для определения равновесных параметров мицеллярных структур, таких как агрегационное число, размер доменов, а также условий их стабильности, рассчитывалась свободная энергия системы, приходящаяся на одну цепь, в приближении сильной сегрегации. Свободная энергия записывалась в виде суммы  $\bar{F}_{int}$  - поверхностной энергии, характеризующейся коэффициентами поверхностного натяжения и пропорциональной площади межфазных границ,  $\bar{F}_{el}$  - упругой энергии растяжения блоков в ядре и короне мицелл, а также  $\bar{F}_{mix}$  - энергии объемных взаимодействий в ядре, характеризующихся параметром Флори-Хаггинса  $\chi_{BC}$ . После чего производилась ее минимизация.

В первой, второй и третьей части подробно описаны особенности расчётов свободной энергии системы для каждого из типов поверхностных мицелл.

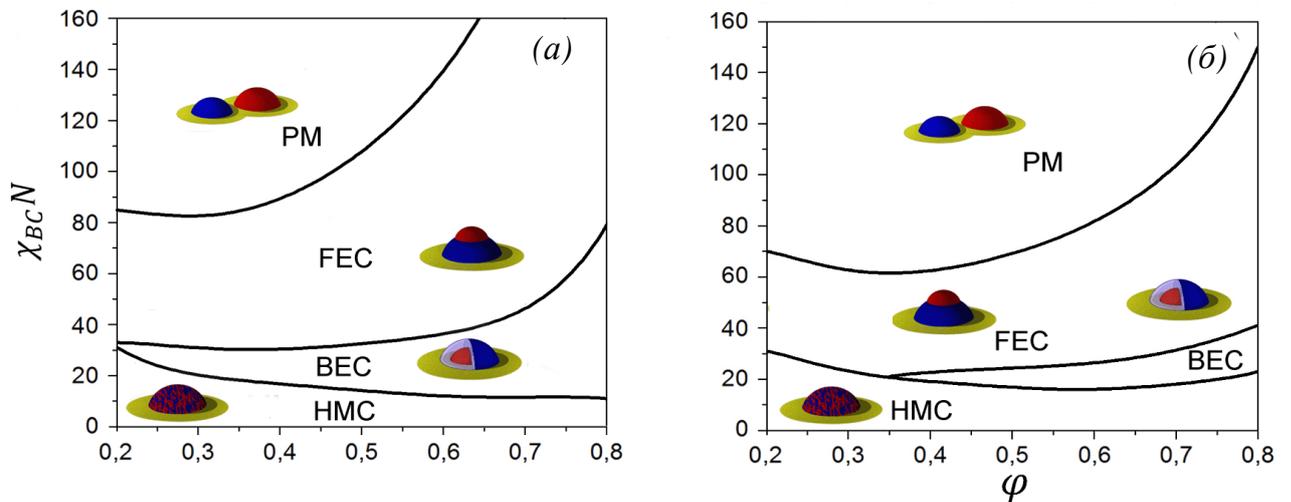
Следует акцентировать внимание на следующих моментах. Во-первых, предполагалось, что коэффициент поверхностного натяжения границы раздела: (смесь блоков В и С) / (i), выражается  $\bar{\gamma}_{BC i} = \frac{\gamma_{BC} a^2}{k_b T} = \varphi \bar{\gamma}_{B i} + (1 - \varphi) \bar{\gamma}_{C i}$ , где  $i$  - воздух, подложка или блоки А. Во-вторых, параметр Флори-Хаггинса,  $\chi_{BC}$ , связан с коэффициентом поверхностного натяжения  $\bar{\gamma}_{BC}$  следующим соотношением  $\bar{\gamma}_{BC} = \frac{\gamma_{BC} a^2}{k_b T} = \sqrt{\chi_{BC}/6}$ . В-третьих, вклад в упругую энергию за счет растяжения блоков В и С в ядре пренебрежимо мал по сравнению с вкладом за счет растяжения блоков А в короне. В результате фазовое поведение системы зависело от следующих параметров:  $\bar{\gamma}_{AB}$ ,  $\bar{\gamma}_{AC}$ ,  $\bar{\gamma}_{Aair}$ ,  $\bar{\gamma}_{Bair}$ ,  $\bar{\gamma}_{Cair}$ ,  $\chi_{BC}$ ,  $\bar{S}_B$ ,  $\bar{S}_C$ ,  $\varphi$ , и  $f$  (где  $\bar{S}_B$  и  $\bar{S}_C$  коэффициенты растекания).

В четвертой части были построены и проанализированы фазовые диаграммы состояний системы на основании сравнения минимальных значений свободной энергии мицелл с различной структурой ядра. Для обеспечения выполнения начальных условий задачи были зафиксированы следующие параметры:  $\bar{S}_B = -0.8$ ,  $\bar{S}_C = -1$ ,  $\bar{\gamma}_{AB} = 0.2$ ,  $\bar{\gamma}_{AC} = 0.4$ ,  $\bar{\gamma}_{Aair} =$

0.4, и  $\bar{\gamma}_{Cair} = 1$ . Отрицательные значения коэффициентов растекания обеспечивают частичное смачивание для мицелл, как с «чистым», так и со «смешанным» ядром (рис. 1а, е). В последнем случае,  $\bar{S}_{BC}$  также отрицательно, поскольку определяется как линейная комбинация  $\bar{S}_B$  и  $\bar{S}_C$ . Неравенство  $\bar{\gamma}_{AB} < \bar{\gamma}_{AC}$  обеспечивает возможность покрывания доменов состоящих из блоков С (красные) блоками В (синие) в ядре FEC и BEC мицелл (рис. 1. б, в). В обратном случае образуются инверсные структуры с внешним красным слоем. Наконец, специальный выбор  $\bar{\gamma}_{Aair} < \bar{\gamma}_{Cair}, \bar{\gamma}_{Bair}$  способствует дестабилизации структур типа бислой, запрещая проникновение блоков сорта В и С поверх короны из блоков А.

Таким образом, диаграммы состояний построены в зависимости от следующих параметров: (1) коэффициента поверхностного натяжения границы раздела (блоки В/воздух),  $\bar{\gamma}_{Bair}$ , который характеризует несовместимость блоков В (синие) с воздухом; (2) параметра  $\chi_{BC}N$ , контролирующего взаимодействие блоков В и С в ядре; (3) доли АВ блок-сополимеров,  $\phi$  и (4) композиции диблок-сополимеров,  $f$ .

На рисунке 2 представлены  $\chi_{BC}N$ - $\phi$  диаграммы состояний, рассчитанные при  $\bar{\gamma}_{Bair} = 0.9$ ,  $f=0.5$  (а) и 0.7 (б).

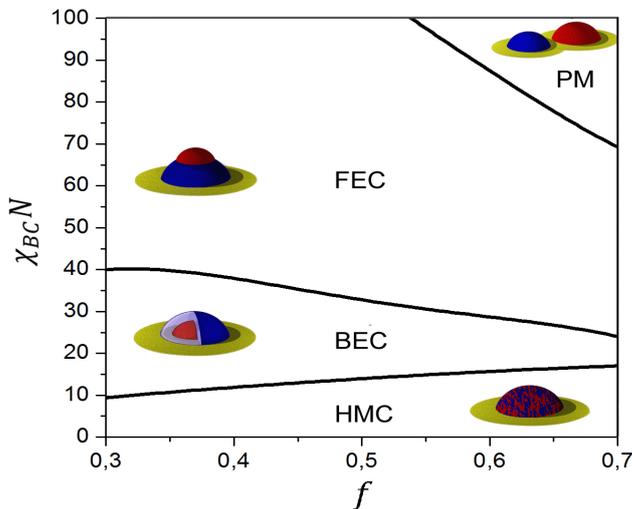


**Рисунок 2.**  $\chi_{BC}N$ - $\phi$  диаграммы состояний при  $\bar{\gamma}_{Bair} = 0.9$ ,  $f=0.5$  (а) и 0.7 (б). HMC – поверхностные мицеллы с однородным ядром; BEC – мицеллы с сегрегированным ядром типа концентрических полусфер; FEC – мицеллы с ядром типа «глазунья»; PM – мицеллы с «чистыми» ядрами.

Диаграммы отражают последовательность морфологических переходов при изменении  $\chi_{BC}N$  (степень несовместимости блоков В и С). Хорошо известно, что короткие цепи смешиваются лучше, чем длинные, вот почему при небольших значениях  $\chi_{BC}N$  блоки В и С формируют смешанное ядро HMC мицелл. Увеличение несовместимости между блоками В и С приводит

к внутренней сегрегации в ядре и образованию ВЕС мицелл. При этом блоки С (красные) полностью изолированы от воздуха, поскольку  $\bar{\gamma}_{Bair} < \bar{\gamma}_{Cair}$ . Дальнейшее увеличение  $\chi_{BC}N$  способствует тому, что блоки С прорывают слой В, образуя «глазунью» (FEC). При такой структуре ядра, несмотря на проигрыш в поверхностной энергии за счет контактов блоков С с воздухом, уменьшается площадь невыгодной межфазной границы между блоками В и С. В конце концов, сильная несовместимость блоков В и С ведет к разделению мицеллы и образованию двух «чистых» АВ и АС мицелл.

Кроме того, по диаграммам (рис. 2) легко проследить, как влияет доля АВ сополимеров в смеси,  $\phi$ , на морфологию пленок. Зафиксировав параметр  $\chi_{BC}N$  будем увеличивать  $\phi$ , начав с области «чистых» мицелл для перехода РМ-FEC, рис. 2. Число АВ (синих) мицелл начинает расти, и слияние ядер «чистых» В и С мицелл становится энергетически выгодным. Во-первых, образование структуры FEC дает выигрыш в энергии с точки зрения контакта блоков С с воздухом: в «глазунье» этот контакт частично экранирован более предпочтительными контактами полимера В с воздухом,  $\bar{\gamma}_{AB} < \bar{\gamma}_{AC}$ . Во-вторых, с ростом  $\phi$  площадь межфазной границы ВС, приходящейся на одну цепь в «глазунье» уменьшается за счет увеличения относительного объема слоя В. Другими словами, при стремлении объема домена С к нулю, площадь межфазной границы так же стремиться к нулю. Аналогичные рассуждения справедливы и для перехода от FEC к ВЕС при увеличении  $\phi$ .

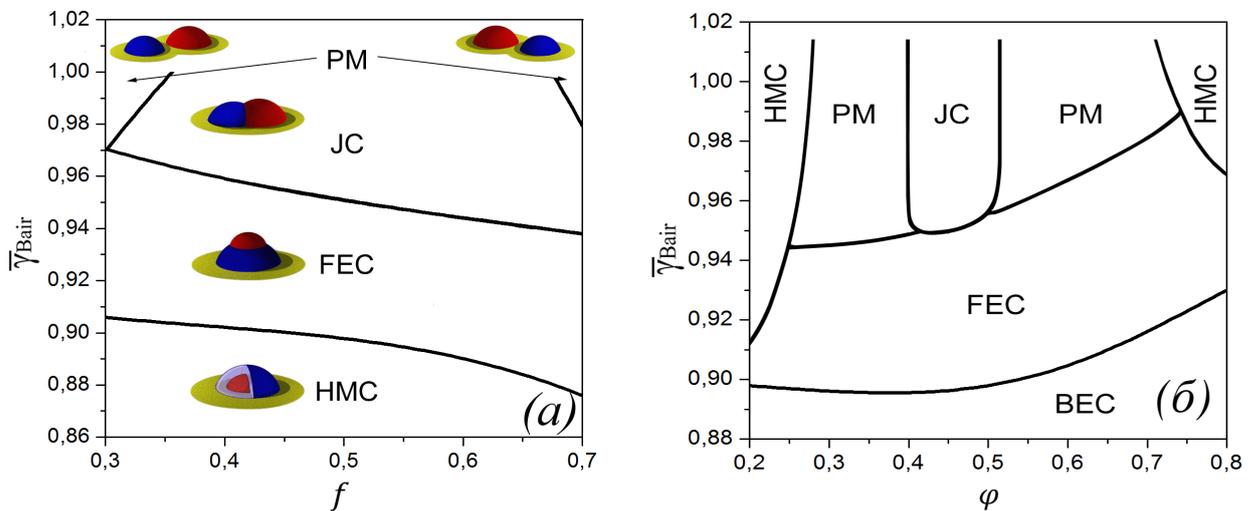


**Рисунок 3.**  $\chi_{BC}N$ - $f$  диаграмма состояния при  $\bar{\gamma}_{Bair} = 0.9$  и  $\phi = 0.5$ . НМС – поверхностные мицеллы с однородным ядром; ВЕС – мицеллы с ядром типа концентрических полусфер; FEC – мицеллы с ядром типа концентрических полусфер; РМ – мицеллы с «чистыми» ядрами.

Также было изучено влияние композиции,  $f$ , диблок-сополимеров на морфологию сверхтонких пленок. Фазовая диаграмма в переменных  $\chi_{BC}N$ - $f$  изображена на рис. 3. Области стабильности мицелл с ядром типа «глазунья» и концентрических полусфер уменьшаются с увеличением длины блоков А ( $f$ ), что объясняется увеличением свободной энергии упругости сильно

адсорбированных цепей с ростом  $N_A$ . Зафиксировав  $\chi_{BC}N$  и увеличивая  $N_A$  ( $f$ ), наблюдается трансформация структуры ФЕС в «чистые» мицеллы. ФЕС мицеллы характеризуются относительно низкой энергией поверхностного натяжения и значительно большей энергией упругости короны по сравнению с РМ мицеллами. Это связано с наличием контактов блоков В с блоками А вследствие геометрических особенностей в структурах ВЕС и ФЕС. Поэтому увеличение длины блоков (энергии упругости) дестабилизирует ФЕС-структуру и переводит ее в мицеллы с чистыми ядрами. Таким образом для того чтобы в эксперименте наблюдать мицеллы с двойными ядрами (ВЕС или ФЕС), необходимо использовать диблок-сополимеры с достаточно короткими коронообразующими блоками.

Из рисунков 2 и 3 видно, что мицеллы с ядрами Януса нестабильны при данном выборе параметров. Причина заключается в достаточно большой разнице между коэффициентами поверхностного натяжения блоков В и С с воздухом ( $\bar{\gamma}_{Cair} = 1$ ,  $\bar{\gamma}_{Bair} = 0.9$ ). В самом деле, чем больше это различие, тем больше выигрыш от экранировки блоками В нежелательных контактов блоков С с воздухом. Поэтому структуры ВЕС и ФЕС более стабильны. Однако, устремляя  $\bar{\gamma}_{Bair}$  к  $\bar{\gamma}_{Cair}$ , резко увеличивается вероятность образования стабильных мицелл с янусоподобным ядром (JC). Это наглядно продемонстрировано на фазовой диаграмме в переменных  $\bar{\gamma}_{Bair} - \varphi$  (рис. 4б).

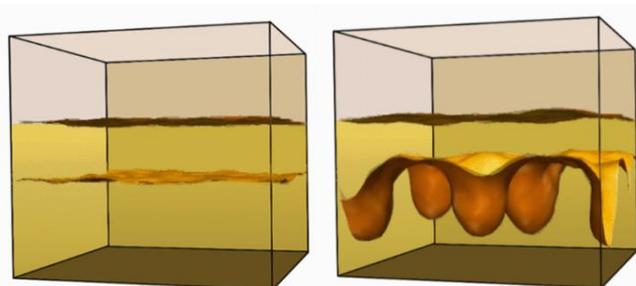


**Рисунок 4.**  $\bar{\gamma}_{Bair} - f$  (а) и  $\bar{\gamma}_{Bair} - \varphi$  (б) диаграммы состояний поверхностных мицелл при  $\chi_{BC}N = 35$ ,  $\varphi = 0,5$  (а) и  $f = 0,5$  (б). HMC – поверхностные мицеллы с однородным ядром; ВЕС – мицеллы с ядром типа концентрических полусфер; ФЕС – мицеллы с ядром типа «глазунья»; JC – мицеллы с ядром януса; РМ – мицеллы с «чистыми» ядрами.

В случае симметричной композиции и приблизительно равных долях АВ и АС диблок-сополимеров появляются JC мицеллы, однако, как только

разница,  $(\bar{V}_{Cair} - \bar{V}_{Bair})/\bar{V}_{Cair}$ , становится больше 5% морфология поверхностных мицелл меняется и становится ФЕС. Из фазовой диаграммы в переменных  $\bar{V}_{Bair} - f$  (рис. 4а) следует, что в системе с примерно равным соотношением АВ и АС сополимеров JS мицеллы наблюдаются в довольно широком диапазоне композиций сополимеров  $f$  (рис. 4а). Следует отметить, что в случае  $\bar{V}_{Bair} > \bar{V}_{Cair}$  наблюдаются аналогичные инверсные структуры.

**В третьей главе** методом компьютерного моделирования (диссипативной динамики частиц) изучена морфология тонких плёнок диблок-сополимеров, полученных путем пришивки концевых групп цепей к подложке. Было обнаружено, что морфология типа бислоя, при высоких значениях плотностей пришивки, является неравновесной и за конечные времена перестраивается в пространственно-упорядоченные перпендикулярно ориентированные нанодомены (рис. 5). В зависимости от композиции сополимера,  $f$ , образующего пленку, были получены следующие виды морфологий: гексагонально-упорядоченные «лунки» и «сталактиты», а также параллельно ориентированные «овраги» (рис. 6). Кроме того были установлены физические причины перпендикулярной ориентации доменов в такой системе.

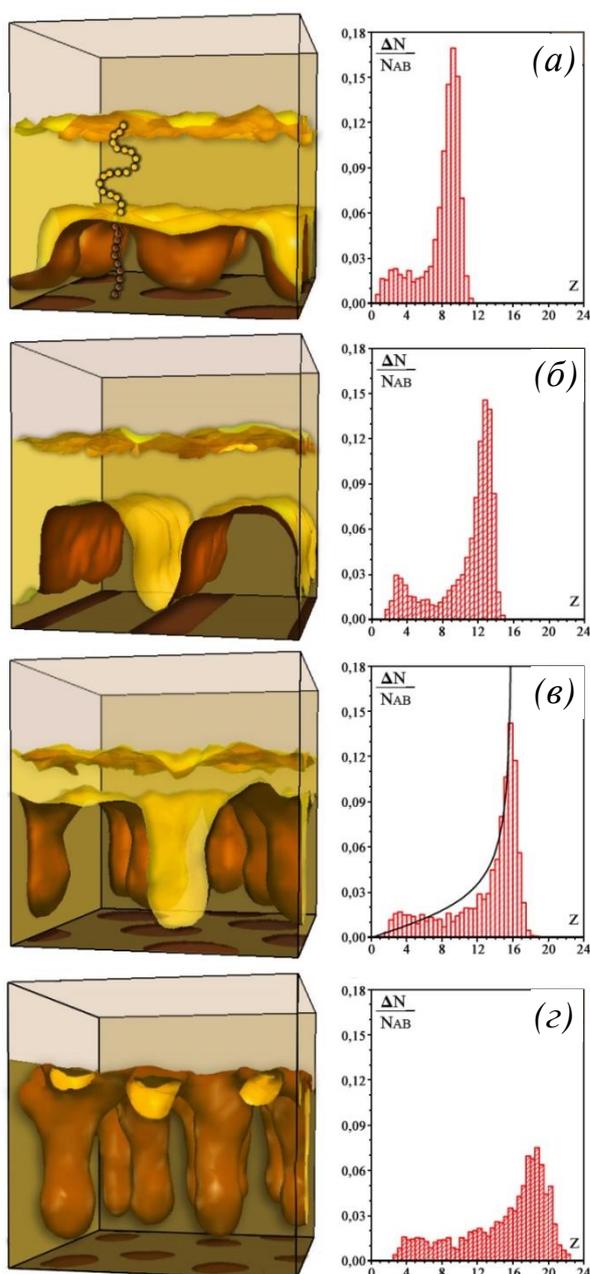


*Рисунок 5. Слева – бислой, образованный сополимерами, у которых концевые группы плотно пришиты к нижней поверхности. Справа – сталактитоподобная структура с перпендикулярно-ориентированными нанодоменами, образующаяся из бислоя.*

В первой части дано описание исследуемых систем. Изучаемые системы представляли собой тонкие пленки, образованные А-В блок-сополимерами фиксированной длины  $N = 30$  звеньев. Концевые звенья одного из блоков (А, коричневые) были физически пришиты к поверхности (свобода перемещения в плоскости ОХУ и невозможность оторваться от нижней стенки). Кроме того, в системе присутствовал неселективный растворитель, качество которого варьировалось в пределах от хорошего,  $a_s = 25$ , до плохого,  $a_s = 40$ . Моделирование проводилось при постоянной температуре и фиксированном числе частиц, в прямоугольной ячейке постоянного объема  $V$  с периодическими граничными условиями в направлениях ОХ и ОУ. Плотность пришивки концевых звеньев

определялась как  $\sigma_s = N_{AB} / \rho^{2/3} L_x L_y$ , где  $N_{AB}$  – число полимерных цепей в боксе,  $\rho$  – плотность частиц в системе.

Во второй части представлены полученные результаты. В зависимости от композиции диблок-сополимеров,  $f$ , были найдены три вида «нетривиальных» равновесных структур. В случае относительно коротких блоков А (коричневых) и длинных блоков В (желтых)  $f=0,33$  образуются гексагонально-упорядоченные «лунки» (рис. 6а). Вследствие того, что длина привитого блока меньше длины свободного, нанодомены располагаются в непосредственной близости от подложки. Увеличивая длину пришитых блоков А,  $f=0,46$ , происходит изменение морфологии в области взаимопроникновения. Начинают формироваться «овраги» (рис. 6б).



**Рисунок 6.** Типы равновесных структур, формируемых в плотных полимерных щетках. Конец блока А, (коричневый) физически пришит к подложке, а конец блока В (желтый) – свободен.

(а) гексагонально-упорядоченные «лунки»,  $10_A-20_B$ ; (б) параллельные «овраги»,  $14_A-16_B$ ; гексагонально-упорядоченные «сталактиты»,  $18_A-12_B$  (в) и  $22_A-8_B$  (г).

Коричневые круги и полосы на подложке (в нижней части ячейки) – проекции соответствующих доменов. Плотность пришивки  $\sigma_s = 0.7$ . Размер ячейки  $L_x = L_y = L_z = 32$ . Хороший растворитель для обоих блоков,  $a_{AS} = a_{BS} = 25$ .

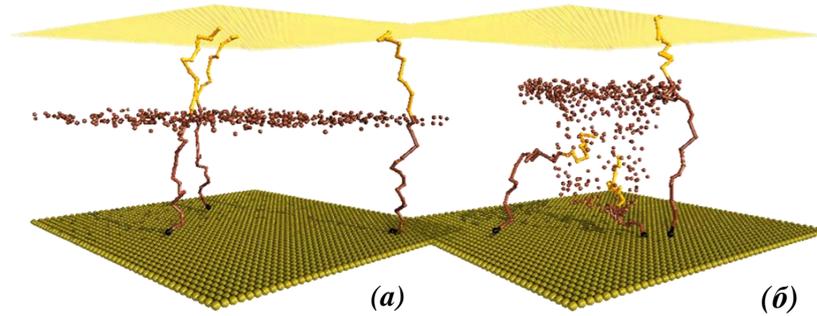
В правой части представлены распределения относительного числа точек сшивки блоков А и В по высоте  $Z$ . Черная сплошная линия на гистограмме соответствует функции распределения концов цепей в случае щетки на основе гомополимера длиной 16. Частицы растворителя, которые находятся в верхней области и не показаны.

Несмотря на почти симметричную композицию, расстояние от нижней части оврага до подложки гораздо меньше по сравнению с расстоянием от верхней части оврага до поверхности пленки. Дальнейшее увеличение относительной длины блоков ( $f = 0,6$ ) приводит к трансформации квазиодномерной структуры оврагов в почти цилиндрические «сталактиты», образованные блоками В (рис. 6в). Последующее увеличение длины блока А ( $f = 0,73$ ) способствует вытягиванию и утоньшению сталактитов (рис. 6г) при этом практически исчезает верхний плоский слой. Две другие тривиальные структуры (не представлены на данном рисунке), образованы сильно асимметричными сополимерами. Так в случае очень короткого пришитого блока, формируется плоский бислой, а в случае очень короткого свободного блока сталактиты распадаются и образуют почти сферические мицеллы.

Для каждой из морфологий было получено распределение точек сшивки блоков А и В друг с другом вдоль вертикальной оси Z. (рис. 6 справа). Средняя доля сшивок  $\Delta N/N_{AB}$  определялась как число сшивок в слое  $dz$ , находящихся на расстоянии  $z$  от подложки,  $\Delta N$ , поделённое на полное число полимерных цепей в системе,  $N_{AB}$ . Основной чертой всех гистограмм является наличие выраженного пика, соответствующего высокой концентрации точек сшивки на нижней стороне верхнего слоя. Чтобы сформировать эти области межфазной границы АВ, блоки А должны быть сильно вытянуты (при этом площадь межфазной границы, приходящаяся на такие вытянутые блоки, мала). Напротив, менее вытянутые блоки образуют межфазную границу во взаимопроникающих областях пленки (лунки, овраги и сталактиты), поэтому концентрация сшивок здесь меньше. Максимум на гистограмме распределение точек сшивки спадает по мере относительного укорачивания блока В, это особенно заметно в случае структуры с отсутствующим верхним слоем (рис. 6г).

Было показано, что физической причиной взаимопроникновения А и В доменов друг в друга, даже в случае симметричных сополимеров является выигрыш в упругой энергии, связанный со значительным уменьшением вытяжки большинства блоков в сталактитоподобной структуре по сравнению с бислоем. Визуализируя конформации отдельных цепочек для двух состояний: начального – плоского бислоя (рис 7а) и финального (после моделирования) – равновесных сталактитов (рис 7б), можно видеть, что в случае плоского бислоя все как А, так и В блоки сильно вытянуты. Напротив, большинство блоков в сталактитоподобной структуре становятся менее растянутыми, за исключением блоков А, которые располагаются в областях между соседними сталактитами (крайняя правая цепь, рис.7б). Такое

одновременное растяжение (цепочка справа, рис.7б) и сжатие (цепочка посередине и слева, рис.7б) блоков А приводит к значительному уменьшению суммарной упругой свободной энергии, по сравнению со случаем бислоя, где происходит одинаковое растяжение всех цепей. Более того, очевидно, что в случае сталактитов вытяжка всех блоков В - уменьшается. Таким образом, несмотря на увеличение межфазной границы между блоками А и В, упругость цепей приводит к неустойчивости плоской границы раздела фаз.



**Рисунок 7.** (а) Изображения конформаций отдельных сополимеров в плоском бислое (исходная морфология щетки). (б) Те же макромолекулы в сталактитоподобной структуре (финальная морфология после уравнивания). Коричневые точки - точки шивки А и В блоков друг с другом. Нижняя и верхняя поверхности соответствуют подложке и свободной поверхности щетки соответственно.  $18_A-12_B$ ,  $\sigma_S=0.7$ ,  $a_{AS}=a_{BS}=25$ .

Приведенные выше соображения были количественно описаны. Свободная энергия, приходящаяся на одну цепь в случае бислоя, с плоской границей раздела АВ, имеет следующий вид:

$$\frac{F_b}{k_B T} = C_1 \frac{q^2 n}{\phi^2} + \frac{\gamma}{q k_B T} \quad (1)$$

где первое и второе слагаемое соответствует упругому ( $\sim H^2/a^2 n$ ) и межфазному вкладам;  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения (энергия взаимодействия с подложкой, со свободной поверхностью и объемный вклад опущены);  $q$  – число полимеров, приходящихся на единицу площади (характеризует плотность пришивки). Неустойчивость плоской границы раздела приводит к тому, что блоки А наклоняются (рис 7б левая цепь), при этом горизонтальная проекция вытяжки блоков контролирует латеральное упорядочение нанодоменов. В режиме сильной сегрегации, свободная энергия наноструктур (лунки, овраги и сталактиты) имеет вид:

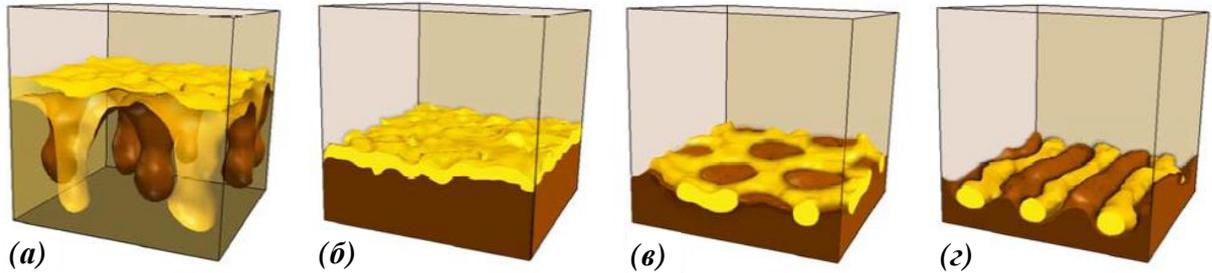
$$\frac{F_n}{k_B T} = C_2 \frac{q^2 n}{\phi^2} + C_3 (n \gamma^2)^{1/3}, \quad (2)$$

где первое слагаемое соответствует растяжению блоков А вдоль вертикальной оси, а второе – включает в себя как упругую свободную энергию бокового растяжения блоков, так и энергию межфазной границы АВ.  $C_1 > C_2$  вследствие более широкого распределения точек сшивок А и В блоков вдоль вертикальной оси  $z$ . Коэффициент  $C_3 \sim 1$ . Он определяется композицией сополимеров, симметрией структуры, объемной долей сополимеров и др., но не зависит от  $n$ . Таким образом, если цепи диблок-сополимеров достаточно длинные,  $n \gg 1$ , и они плотно пришиты к поверхности,  $q \sim 1$ , то  $F_b > F_n$ , а значит морфология щетки с взаимопроникающими доменами, является более выгодной. Только очень высокая несовместимость между блоками А и В,  $\gamma \sim n$ , может стабилизировать плоскую структуру при  $q \sim 1$ .

Причина перпендикулярной ориентации сталактитоподобных доменов в плотных щетках также обусловлена растяжением пришитых блоков А. Хорошо известно, что свободные концы цепей в щетки на основе гомополимера расположены не эквидистантно относительно подложки. Их распределение вдоль оси  $z$  (для случая щетки, длина полимеров в которой совпадает с длиной блоков А в исследуемой системе) описывает черная кривая на рисунке 6в. Это обусловлено тем, что щетка гомополимера, в которой все цепи вытянуты не одинаково, обладает меньшей свободной энергией (приближение Семенова<sup>1</sup>), по сравнению с аналогичной щеткой, в которой все цепи имеют равную вытяжку, за счет того что их свободные концы находятся на одной поверхности (приближение Александра-де Жена<sup>2,3</sup>). На рисунке 6с видно, что кривая распределения свободных концов цепей в случае щетки на основе гомополимера (длина цепей в которой такая же, как и длина блока А) хорошо ложится на распределение сшивок А-В блоков в щетке диблок-сополимеров. Таким образом, перпендикулярная ориентация доменов способствует широкому распределению растяжений блоков А.

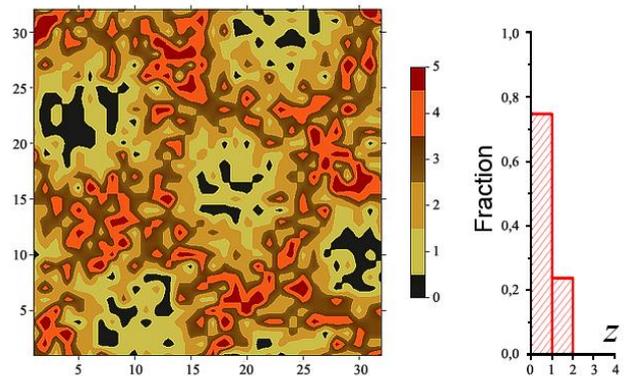
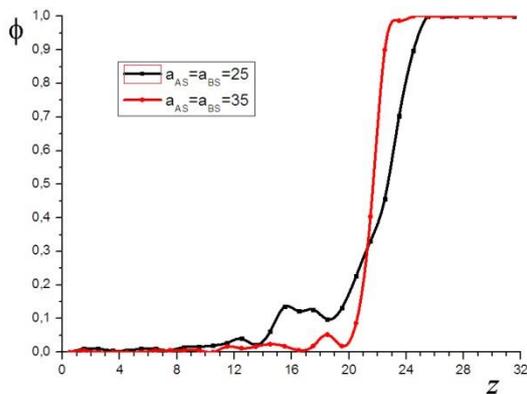
Было исследовано влияние плотности пришивки на морфологию щетки (рис. 8). С уменьшением плотности пришивки «сталактиты» (рис. 8а) преобразуются в плоский бислой (рис. 8б). Этот переход происходит при  $q \sim (\gamma/n)^{1/3}$ , когда первый член в уравнении 2 становится одного порядка со вторым, при этом  $F_b < F_n$ . Затем верхний слой становится перфорированным и появляется цилиндрический мотив (рис. 8в). Дальнейшее уменьшение

плотности приводит к образованию параллельных цилиндрических полос (рис. 8г). Последние два морфологических перехода хорошо согласуются с результатами других авторов, изучающих щетки диблок-сополимеров методами SCFT и DPD <sup>4,5</sup>.



**Рисунок 8.** Влияние плотности пришивки на морфологию щетки;  $22_A-8_B$ ;  $\sigma_S=0.7$  (а), 0.4 (б), 0.3 (в) и 0.2 (г). Случай плохого растворителя,  $a_{AS}=a_{BS}=27$ .

Варьирование качества растворителя не привело к значительным изменениям в структуре щетки, что связано с неоднородным распределением растворителя вдоль нормали в щетке, рисунок 9. Из рисунка видно, что и в случае хорошего ( $a_{AS}=a_{BS}=25$ ), и в случае плохого ( $a_{AS}=a_{BS}=35$ ) растворителя нижняя часть щетки практически не набухает и предопределяет ее морфологию. Набухание обнаруживается лишь в верхней части щетки.



**Рисунок 9.** Распределение растворителя вдоль оси OZ (черная кривая – хороший растворитель; красная кривая – плохой растворитель)

**Рисунок 10.** Латеральное (слева) и вертикальное (справа) распределение пришитых к поверхности концов блоков  $18_A-12_B$ ,  $a_{AS}=a_{BS}=25$ , и  $\sigma_S=0.7$ . Цвет соответствует количеству концов находящихся в ячейке  $1 \times 1$  в плоскости  $xy$ .

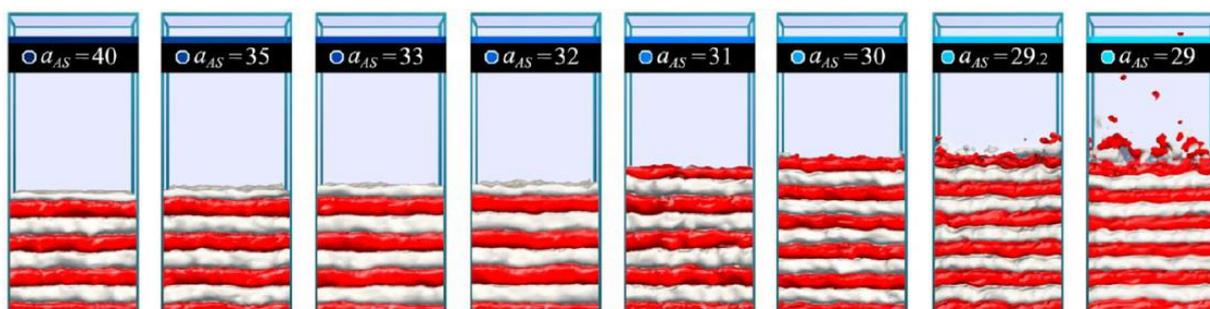
Графики распределения растворителя  $\phi(z)$  (рисунок 9) построены для областей между сталактитами (на периферии ячейки Вигнера-Зейтца). Немонотонное поведение профиля обусловлено наличием границы раздела:

локальный пик на каждой кривой соответствует положению межфазной границы. Кроме того, построена функция распределения пришитых концов (рис. 10). Максимум функции достигается на границах ячеек Вигнера-Зейтца, в то время как минимум наблюдается в областях под сталактитами.

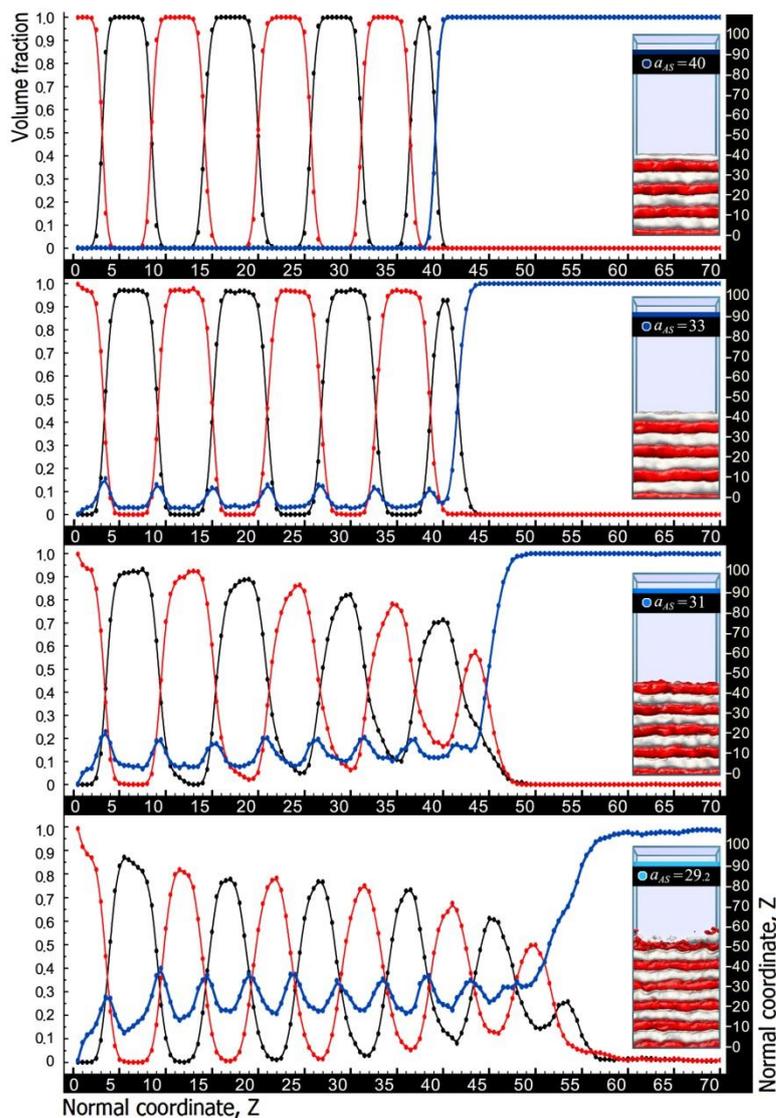
**В четвертой главе** методом диссипативной динамики частиц исследовался вопрос управления микроструктурой пленок путем контролируемого набухания в парах растворителя.

*В первой части* дано описание исследуемых систем. Они представляли собой тонкие пленки с параллельно и перпендикулярно ориентированными ламелями, образованными симметричными АВ диблок-сополимерами фиксированной длины ( $N = 20$  звеньев). Ориентация нанодоменов в тонких пленках блок-сополимеров, прежде всего, обусловлена взаимодействием с твердой поверхностью. Теоретические работы показывают<sup>5</sup>, что параллельные ламели в таких пленках образуются в том случае, когда присутствует асимметрия во взаимодействии блоков с подложкой, в то время как перпендикулярные ламели формируются на нейтральной, по отношению к обоим блокам, поверхности. Исходя из этого, были выбраны соответствующие параметры взаимодействия блоков с поверхностью для изучения набухания параллельных ламелей ( $a_{A\ wall} = 25$ ;  $a_{B\ wall} = 50$ ) и перпендикулярных ламелей ( $a_{A\ wall} = 25$ ;  $a_{B\ wall} = 25$ ). Кроме того, в системе над пленкой присутствовал неселективный растворитель, качество которого варьировалось от  $a_S = 40$  (не проникает в пленку) до  $a_{B\ wall} = 29$  (приводит к полному растворению пленки). Моделирование проводилось в (N,V,T) условиях в прямоугольной ячейке постоянного объема V с периодическими граничными условиями в направлениях OX и OY.

*Во второй части* исследовались особенности набухания параллельных ламелей. Было обнаружено, что при увеличении количества растворителя в пленке во время набухания происходит перестроение ее структуры с образованием дополнительных ламелей, имеющих меньшую толщину, по сравнению с сухими. На рисунке 11 представлены снимки различных равновесных состояний пленки в зависимости от качества растворителя. На всех снимках нижний ("красный") полуслой сформирован из блоков А ( $a_{AW} < a_{BW}$ ). Крайний левый снимок (рис. 11) соответствует сухой пленке ( $a_{AS} = 40$ ). Шесть последовательно сменяющих друг друга полных слоев сорта В и А, завершаются полуслоем сорта В. Растворитель при данном значении  $a_{AS}$  не проникает в пленку, о чем свидетельствует функция распределение растворителя внутри пленки отображенная на рисунке 12 (синяя кривая).

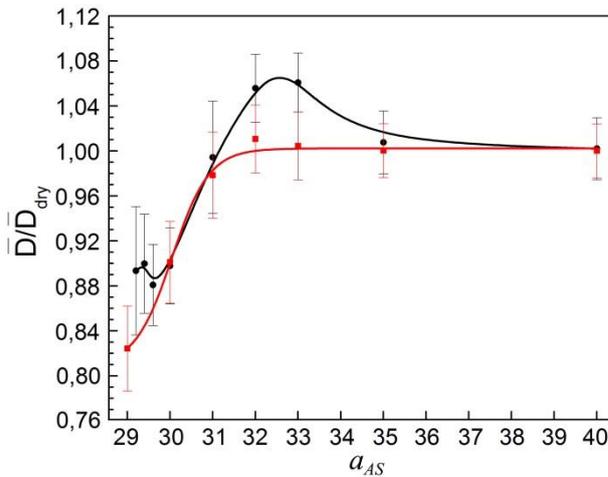


**Рисунок 11.** Изображения структур равновесных пленок симметричных А-В диблок-сополимеров, полученных при различных параметрах  $a_s = a_{AS} = a_{BS}$ , которые определяют степень их набухания: сухая пленка ( $a_s = 40$ ), афинное набухание ( $a_s = 40 - 32$ ), набухание с увеличением числа слоев ( $a_s = 31 - 29.2$ ), растворение пленки ( $a_s = 29$ ). Красным и белым цветом показаны ламели, сформированные блоками А и В соответственно. Частицы растворителя не показаны.



**Рисунок 12.** Зависимости объемных долей мономеров сорта А (красные кривые), сорта В (черные кривые) и растворителя (синие кривые) внутри пленки с параллельной ориентацией доменов вдоль оси OZ при разном значении  $a_s$ . На снимках справа изображены структуры пленки, для которых построены соответствующие профили. Числа в вершине снимков отражают соответствующие значения параметра  $a_s = a_{AS} = a_{BS}$ .

Уменьшение параметра  $a_S$  приводит к набуханию пленки. Были выделены два режима ламеллярного набухания: (I) Аффинное набухание пленки (набухание всех ламелей, при этом число ламелей не изменяется) наблюдается при уменьшении  $a_S$  до значения, равного 32 (рис. 11-13). (II) Ниже  $a_S = 32$  происходит одновременное уменьшение толщины ламелей и увеличение их числа. Последнее обусловлено уменьшением несовместимости между мономерами сорта А и В при наличии растворителя. Блоки становятся менее вытянутыми, при этом площадь межфазной границы АВ на каждую молекулу увеличиваются, так как конформация цепей приближается к клубковой. Первоначальное аффинное набухание ламелей (рис. 13) обусловлено конечными размерами системы в направлении по оси  $z$ . Образование террас (незаполненного верхнего слоя) приводило бы к увеличению поверхностной энергии. Следовательно, в том случае, когда доля поглощенного растворителя мала и увеличивающаяся площадь межфазной границы недостаточна для формирования дополнительного полного АВ-слоя, единственной возможностью является аффинный процесс набухания пленки с постоянным числом ламелей. Рис. 13 подтверждает вышеупомянутые рассуждения (В пределе бесконечного числа ламелей, этот эффект исчезает).



**Рисунок 13.** Зависимость усредненной, приведенной толщины ламелей от качества растворителя для пленок с параллельной (черный цвет) и перпендикулярной (красный цвет) ориентаций. Усреднение производилось по полному числу слоев блоков А и В.

В рамках данной диссертации, аналитически, в режиме сильной сегрегации, было также продемонстрировано уменьшение толщины ламелей по мере набухания пленки. Свободная энергия системы, приходящаяся на одну цепь, представлена суммой упругого и поверхностного вкладов:

$$\frac{F_{lam}}{k_B T} = C \frac{D_{lam}^2}{4a^2 n} + \frac{2\gamma(\phi)a^3 n}{k_B T D_{lam} \phi}, \quad (3)$$

здесь опущены эффекты влияния подложки и свободной поверхности на доменную структуру (справедливо для достаточно толстых пленок).  $a$  - размер звена цепочки, предполагался одинаковым для обоих блоков,  $n$  -

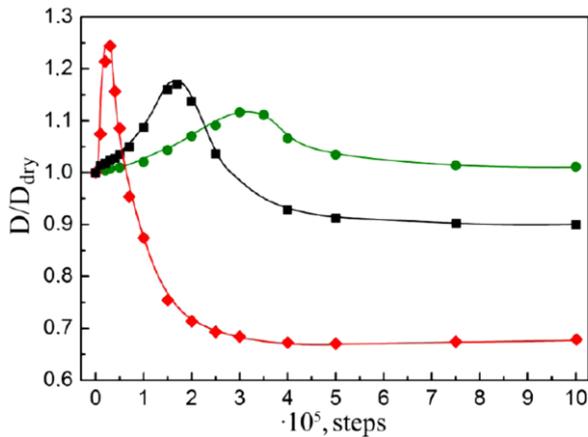
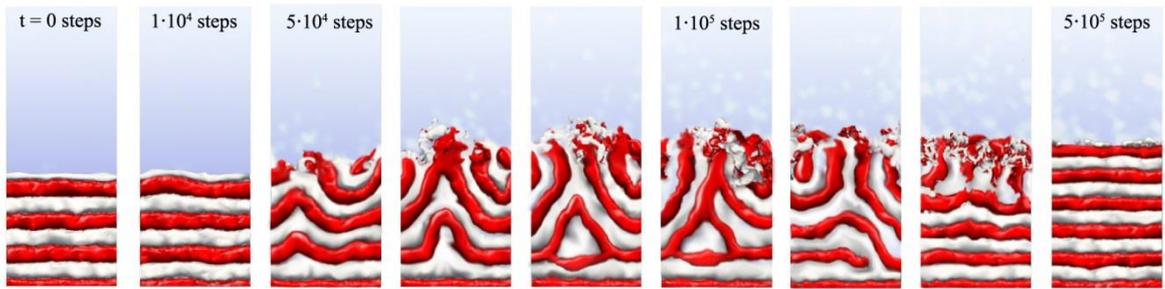
длина цепи. Период ламеллярной структуры  $D_{lam}$  включает в себя два полных слоя сорта А и В. Численный множитель  $C$  зависит от используемой модели распределения концов. Второе слагаемое в уравнении (3) записано при условии, что растворитель – неселективный и равномерно распределен по пленке. Средне полевые вычисления (случай тета- и плохого растворителя) в пределе однородного распределения растворителя и скейлинговые оценки (хороший растворитель) дают одинаковую зависимость  $\bar{\gamma} = \gamma(\phi)a^2/k_B T = \sqrt{\chi_{AB}/6} \phi^{3/2}$  от  $\phi$ . Таким образом, минимизация уравнения (3) относительно параметра  $D_{lam}$  приводит к уравнениям:

$$D_{lam} = \left(\frac{8\chi_{AB}}{3C^2}\right)^{1/6} \phi^{1/6} aN^{2/3}; \quad D_{lam}/D_{lam}^{dry} = \phi^{1/6} \quad (4)$$

Видно, что при набухании пленки происходит уменьшение толщины ламелей.

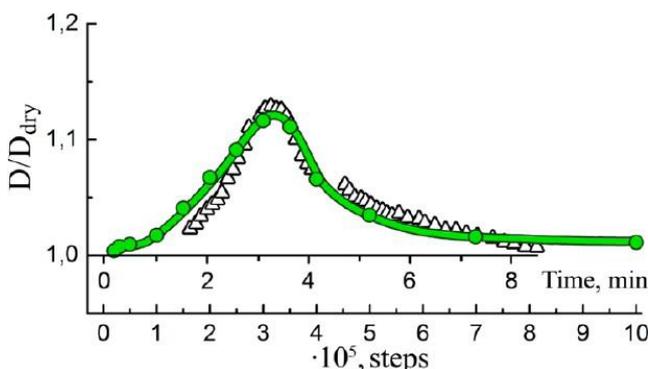
Несмотря на сложную картину набухания отдельных слоев, было показано, что общее набухание пленки является одномерным (в направлении оси  $z$ ) и описывается простым выражением:  $H/H^{dry} = 1/\phi$ , где  $H$  и  $H^{dry}$  - толщины набухшей и сухой пленок соответственно.

Также была изучена кинетика набухания пленки параллельных ламелей. Эволюция изменения структуры пленки во времени показаны на рисунке 14. Показано, что в течение начального интервала времени происходит аффинное набухание ламелей, отражая тот факт, что диффузия низкомолекулярного растворителя в пленку происходит быстрее по сравнению с сжатием (уменьшением растяжения) полимерных цепей в результате экранировки невыгодных контактов между блоками А и В. Цепи начинают сжиматься только через  $3 \times 10^5$  шагов по времени. Поначалу, это ведет к уменьшению толщины ламелей при фиксированном числе цепей в каждой из них. Однако сжатие цепей в вертикальном направлении приводит к их растяжению в латеральном направлении. При этом площадь межфазных границ увеличивается, что приводит к возникновению андуляций, разрыву ламелей и формированию новых, более тонких ламелей с меньшим агрегационным числом (по сравнению с "сухими" ламелями) (рис. 14).



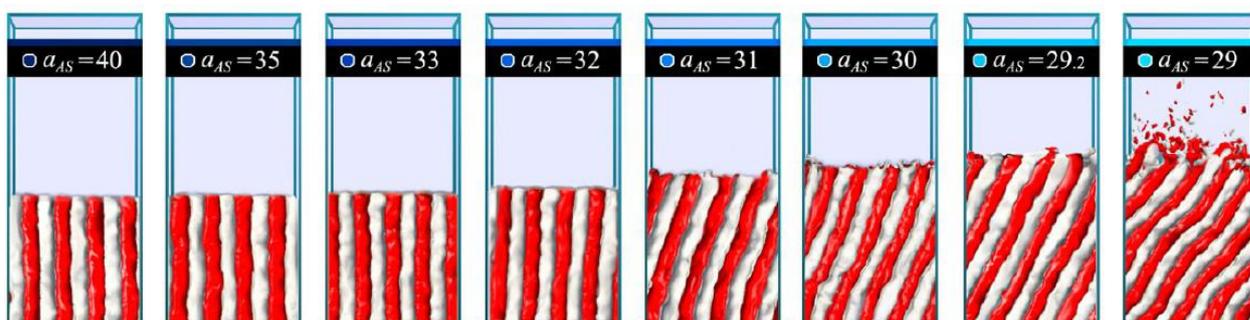
**Рисунок 14.** Эволюция во времени параллельной ламеллярной структуры в процессе набухания при  $a_{AS} = 29$  (снимки сверху). Ниже представлена приведенная толщина ламелей (среднее значение) как функция шагов по времени при различном качестве растворителя:  $a_{AS} = 29$  (красные ромбики),  $30$  (черные квадратики) и  $31$  (зеленые кружки).

В пятой части результаты компьютерного моделирования были сравнены с экспериментальными данными, полученными методом GISAXS (рис. 15). В эксперименте изучалась пленка из полистирол-полибутадиена (PS-*b*-PB) с молярной массой 22.1 кг/моль, объемной долей PB равной  $0.49 \pm 0.01$  и толщиной ламелей  $D^{\text{bulk}} = 18.9 \text{ нм}$ . Пленка была получена из раствора толуола на силиконовой подложке, покрытой слоем оксида кремния  $\text{SiO}_x$ , и выдерживалась в вакууме при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. Толщина пленки в "приготовленном" состоянии равнялась 100 нм и содержала в среднем 5.7 ламелей. После введения паров растворителя, толщина ламелей в пленке примерно в течение 3,5 минут росла, а затем уменьшалась. Такое поведение хорошо воспроизводится в компьютерном моделировании (рис. 15).



**Рисунок 15.** График зависимости изменения приведенной толщины ламелей  $D/D_{\text{dry}}$  от времени.  $a_{AS} = 31$  случай параллельных ламелей. Черные треугольники экспериментальные данные; зеленые кружки – результаты моделирования.

В третьей части были исследованы особенности набухания пленки с перпендикулярными ламелями (рис. 16). Показано, что набухание пленки с перпендикулярными доменами происходит иначе. Прежде всего, для перпендикулярных ламелей не характерен режим утолщения ламелей: отношение  $D/D_{dry}$  монотонно падает с уменьшением  $a_{AS}$  (рис. 13). Более того не наблюдается увеличение числа ламелей, при этом процесс набухания пленки сопровождается лишь утончением и наклоном ламелей. Угол наклона  $\theta$  (отклонение плоскости доменов от нормали подложки), удовлетворяют уравнению  $\cos \theta \approx D/D_{dry}$ .

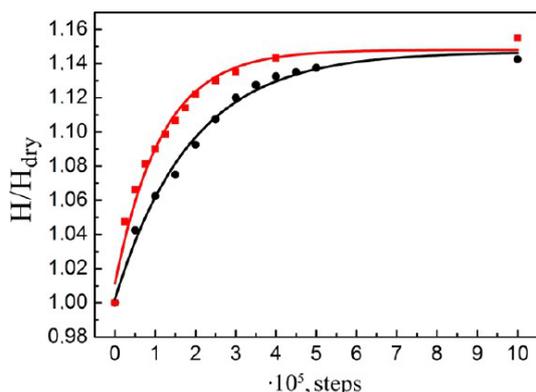


**Рисунок 16.** Снимки перпендикулярных ламелей, наклоняющихся в процессе поглощения растворителя:  $a_{AS} = 40$  - сухая пленка,  $a_{AS} = 35$  -29 - набухающая пленка. Растворение пленки начинается при  $a_{AS} \sim 29$ .

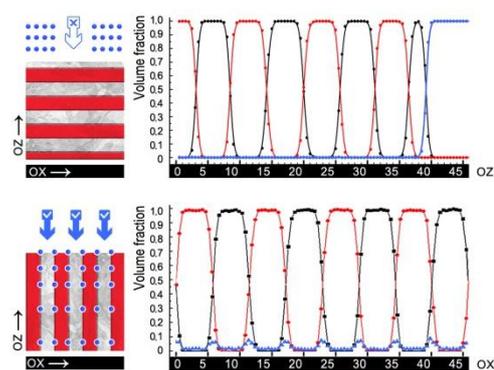
Было установлено (путем растворения всей пленки и ее конденсации на поверхность), что перпендикулярная ориентация доменов в набухом состоянии более выгодна и соответствует абсолютному минимуму свободной энергии (по сравнению с наклонными ламелями). Однако процесс разрыва доменов во время набухания пленки маловероятен, поскольку требует крупномасштабных перемещений массы. Вместо этого, более быстрым процессом будет уменьшение толщины ламелей до истинно равновесного значения (для равновесных перпендикулярных доменов) сопровождающееся их наклоном. Можно ожидать, что подобный сценарий будет справедлив и в реальном эксперименте.

В четвертой части было показано, что распределение растворителя в пленке, как в случае с параллельными, так и в случае с перпендикулярными ламелями – неоднородно, с максимумами на межфазных границах. Этот эффект является следствием экранировки невыгодных контактов блоков А и В. Чем выше несовместимость блоков, тем больше разница между концентрациями растворителя на границе и внутри доменов. Более того, было обнаружено, что основная масса растворителя диффундирует в пленку вдоль межфазных границ. Кроме этого было показано, что скорости

набухания пленок с различной ориентацией доменов различаются. Так, пленка с перпендикулярными ламелями, набухает примерно в два раза быстрее, чем аналогичная пленка с параллельными ламелями (рис. 17). В последнем случае ламели выступают в роли потенциального барьера. Более того, было показано, что растворитель может проникать даже в пленки, состоящие из диблок-сополимеров, блоки в которых не абсорбируют растворитель при данных условиях. При этом морфология пленки должна иметь перпендикулярную ориентацию доменов (рис. 18).



**Рисунок 17.** Зависимость приведенной толщины пленки от времени моделирования при  $a_s = 31$ : Черные круги соответствуют параллельной ориентации ламелей, красными квадраты соответствуют перпендикулярной ориентации ламелей



**Рисунок 18.** Функция распределения растворителя в пленках ( $a_s = 40$ ), состоящих из сильно несовместимых блоков ( $a_{AB} = 45$ ). Объемные доли полимера сорта А обозначены – красным, сорта В – черным, растворителя – синим цветом.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Построена теория сверхтонких пленок смеси двух типов диблок-сополимеров, полученных путем селективной адсорбции блоков на поверхности. Предсказаны условия стабильности различных типов структур: мицелл со смешанным ядром (блоки сорта В и С однородно распределены внутри ядра), с сегрегированным ядром типа концентрических полусфер и типа глазуньи, с янусоподобным ядром, а также мицелл с «чистыми» ядрами (сформированными либо блоками сорта В, либо сорта С. В частности было показано, что для того чтобы получить мицеллы с сегрегированным ядром (например, концентрические полусферы или «глазунья»), необходимо использовать сополимеры с короткими коронообразующими блоками, при этом их длина должна быть достаточной, для образования

мицеллярной структуры пленки. Более того было показано, что мицеллы с янусоподобным ядром стабильны в довольно широком диапазоне изменения композиции блок-сополимеров, однако при этом коэффициенты поверхностного натяжения блоков В и С с воздухом должны быть примерно равны  $\bar{\gamma}_{Bair} \approx \bar{\gamma}_{Cair}$ .

2. Проведено компьютерное моделирование тонких пленок диблок-сополимеров, полученных путем пришивки концевых групп цепей к подложке. Была предсказана стабильность перпендикулярно-ориентированных доменов различной формы, которые отделены от свободной поверхности и подложки однородными слоями. Были найдены условия образования таких доменов. Рассмотрены режимы хорошего и плохого неселективного растворителя. Предложено объяснение наблюдаемой ориентации нанодоменов.
3. Проведено теоретическое изучение и компьютерное моделирование тонких пленок симметричного диблок-сополимера, набухающих в парах неселективного растворителя. Продемонстрирован эффект уменьшения толщины ламелей и увеличение их числа при набухании пленки. Получено хорошее соответствие экспериментальных и теоретических результатов.
4. Продемонстрирован эффект локализации растворителя на межфазных границах в набухших наноструктурированных пленках диблок-сополимеров. Построены профили плотности растворителя в толще пленки. Впервые было показано, что кинетика набухания пленок в неселективных растворителях существенно зависит от ориентации доменов.

#### **Список работ, опубликованных по теме диссертации:**

1. Rudov AA, Khalatur PG, Potemkin II. Perpendicular domain orientation in dense planar diblock copolymer brushes. // *Macromolecules*, 2012, vol. 45 (11), p. 4870–4875
2. Rudov AA, Potemkin II. Surface micelles obtained by selective adsorption of AB and AC diblock copolymers. // *Soft Matter*, 2013, vol. 9, p. 896-903
3. Rudov AA, Patyukova ES, Neratova IV, Khalatur PG, Posselt D, Papadakis CM, Potemkin II. Structural changes in lamellar diblock copolymer thin films upon swelling in nonselective solvents. // *Macromolecules*, 2013, vol. 46 (14), p. 5786–5795.
4. Рудов АА, Потемкин ИИ. Поверхностные мицеллы, полученные путем адсорбции АВ и АС диблок-сополимеров. // Тезисы для Третьей Всероссийской школы-конференции для молодых ученых

- «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», 2011
5. Рудов АА, Потемкин ИИ. Перпендикулярно ориентированные домены в плотных диблок-сополимерных щётках. // Тезисы для Четвертой Всероссийской школы-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», 2012
  6. Rudov AA, Tsarkova LA, Potemkin II. Responsive structural behavior of lamella microdomains upon swelling of block copolymer films. // Theses of the IV international conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics, 2013.
  7. Rudov AA, Potemkin II. Perpendicular domain orientation in dense planar brushes of diblock copolymers. // Theses of the ICONO 10: Symposium on Organic Photovoltaic, 2013
  8. Potemkin II, Rudov AA. Morphology Control in Thin Block Copolymer Films. // Theses of the 12th Annual UNESCO/IUPAC Conference on Macromolecules & Materials, Stellenbosch, South Africa, 2013.
  9. Potemkin II, Rudov AA. Control of nanodomains orientation in block copolymer films. // Theses of the European Polymer Congress, EPF2013, 2013.
  10. Potemkin II, Rudov AA. Nanodomain orientation in block copolymer films and planar brushes. // Theses of the 12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, 2013.

#### Список литературы:

- <sup>1</sup> Семёнов АН. К теории микрофазного расслоения в расплавах блок-сополимеров. // *ЖЭТФ* 1985, 88, 1242-1256.
- <sup>2</sup> Alexander S. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description. // *J. Phys. (Paris)* 1977, 38, 983-987.
- <sup>3</sup> de Gennes PG. Conformations of Polymers Attached to an Interface. // *Macromolecules* 1980, 13, 1069-1075.
- <sup>4</sup> Zhulina EB, Singh C, Balazs AC. Self-Assembly of Tethered Diblocks in Selective Solvents. // *Macromolecules* 1996, 29, 8254-8259.
- <sup>5</sup> Guskova OAI, Seidel C. Mesoscopic Simulations of Morphological Transitions of Stimuli-Responsive Diblock Copolymer Brushes. // *Macromolecules* 2011, 44, 671-682