

Московский Государственный Университет
Физический Факультет
Кафедра физики полимеров и кристаллов

Курсовая работа Меньшикова Е.А. по теме:

**КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ
ПЛЕНОК БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
СОВРЕМЕННЫМИ МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Научный руководитель: Большакова А.В.

Москва, 2006.

Содержание

Список используемых сокращений.....	3
1. Введение	4
1.1. Актуальность работы	4
1.2. Постановка задачи	4
2. Обзор литературы	5
3. Экспериментальная часть	8
3.1. Блок-сополимеры СБС	8
3.1.1. Приготовление образцов	8
3.1.2. Поиск оптимальных параметров исследования	9
3.1.3. Основные результаты	11
3.2. Блок-сополимеры ПС-ПМА-ПС	16
3.2.1. Приготовление образцов.....	15
3.2.2. Поиск оптимальных параметров исследования.....	16
3.2.3. Основные результаты.....	18
4. Основные итоги работы.....	18
Список литературы	20

Список используемых сокращений

АСМ	атомно-силовая микроскопия
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
МФР	микрофазовое разделение
СБС	блок-сополимер полистирол-полибутадиен-полистирол
СМАС	блок-сополимер полистирол-полиметилакрилат-полистирол

1. Введение

В последнее время не ослабевает интерес к нанотехнологиям, в частности к процессам самоорганизации в материалах. В свете этого становится очевидна необходимость разработки новых нетрадиционных подходов для выявления корреляции “структура-свойства” гетерофазных полимерных систем.

Типичными представителями микрогетерогенных систем являются блок-сополимеры, которые самоорганизуются в микрофазы нанометрического размера, отличающиеся свойствами и химическим составом.

1.1 Актуальность работы. 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, немыслим без использования широкого круга полимерных материалов. Необходимость получения новых материалов с предсказываемыми свойствами является одной из первостепенных задач. Чтобы это стало возможно, необходимо глубоко изучить механизмы, обуславливающие те или иные свойства материалов.

1.2 Цель работы состояла в создании, отработке и применении методики комплексного изучения процессов микрофазового разделения в блок-сополимерах с применением атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Первым этапом работы являлось создание и отработка методики исследования. Ее следовало проводить на хорошо изученном материале с известными свойствами. В качестве объекта исследования был выбран полистирол-полибутадиен-полистирол (СБС) блок-сополимер.

Следующий этап работы состоял в применении методики к образцам неисследованным ранее и выяснении корреляции “структура-свойства” гетерофазных полимерных систем.

2. Обзор литературы

Морфология микрофазового разделения (МФР) блок-сополимеров зависит от многих факторов. В работе [1] показывается за счет каких из них блок-сополимеры самоорганизуются в микрофазы нанометрического размера. Описывается, что системы с химически несовместимыми блоками, как правило, сегрегируют в отдельные структуры. Определяющими из них являются химическая природа мономеров, их молярное соотношение. Варьируя условия полимеризации, молекулярные характеристики блок-сополимера, можно сознательно скорректировать предпочтительный морфологический тип МФР. Существенную роль в морфологии доменов играет и предыстория получения пленок блок-сополимера: из раствора или из расплава. 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 химическим составом могут в результате иметь одинаковую морфологию. Развитые в настоящее время термодинамические и статистические теории микрофазового разделения пытаются учесть указанные факторы. В то же время, экспериментальные данные не всегда можно объяснить в рамках даже трехфазной модели МФР. Отжиг образцов вносит дальнейшие изменения в морфологию фазового разделения [2].

Предлагаемый авторами [3] теоретический подход для микрофазового разделения описывает некоторые интересные закономерности, характерные при формировании тонких пленок на поверхности подложки. Причина

различия заключена во влиянии выбранной подложки, межфазной границей и другими факторами.

Большинство работ по изучению морфологии сополимеров концентрируются на ди- и три- блочных сополимерах с ламеллярной структурой [4]. Несмотря на постоянно растущее количество публикаций в области тонких пленок блок-сополимеров тщательной глубокой дискуссии наблюдаемых эффектов в свете классической науки о поверхностных явлениях все еще недостаточно.

В работе [5] было обнаружено, что морфология тонких пленок блок-сополимеров может существенно отличается от объемной. Основываясь на результаты статьи, было решено использовать сочетание атомно-силовой и просвечивающей микроскопии при изучения морфологии блок-сополимеров

Ранее авторами [6] были предприняты попытки сравнения объемной морфологии гетерофазных полимерных материалов методами АСМ и ПЭМ.

В работе [7] было показано, что рельеф блок-сополимеров «видимый» в АСМ появляется в результате деформации «мягкой» фазы сополимера, тогда как изначально поверхность блок-сополимера является гладкой. Такая модель отображения блок-сополимеров в атомно-силовой микроскопии появилась совсем недавно [8].

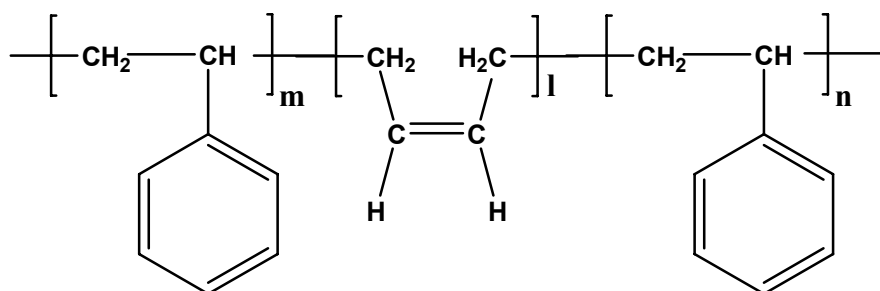
Во многих работах исследование блок-сополимеров методом АСМ проводили в резонансном режиме сканирования (tapping mode) [9]. Это связано с меньшим силовым воздействием сканирующего зонда на образец. Однако, если содержание твердой фазы достаточно большое (>45%), то сканирование в контактном режиме представляется возможным без разрушения образца продолжительное время (30 минут) [10].

В работе [11] обсуждается связывание блоков полиметилакрилата и полибутилакрилата в блок-сополимер, добавлением затравок полиметилакрилат-полистирол и полистирол-полибутилакрилат. Таким образом получают триблок-сополимер. При фазовом расслоении морфология пленок зависит от процентного содержания полистирола. При малых концентрациях ПС блок образует границу доменов микрофазового расслоения. При больших образует третью фазу в системе. Рассматриваемся микрофазовое расслоение полиметилакрилат-полистирол диблок-сополимеров. Интересным представляется избирательная восприимчивость к воде. При рассмотрении отдельной макромолекулы блок-сополимера [12], можно наблюдать конформационные переходы при различной влажности воздуха.

3. Экспериментальная часть

Атомно-силовая микроскопия производилась на Наноскопе-3а (Диджитал Инструментс, Санта-Барбара, США). Просвечивающая электронная на LEO 912AB (Карл Цейсс, ФРГ). Данные АСМ и ПЭМ обрабатывались с помощью программного обеспечения Фемтоска Онлайн (Центр перспективных технологий, Москва). В ходе работы изучены полистирол-полибутадиен-полистирол и полистирол-полиметилакрилат-полистирол три-блок сополимеры.

3.1 Полистирол-полибутадиен-полистирол



Почему исследования свойств СБС являются важными? Ведь казалось бы СБС хорошо исследованный материал и ничего радикально нового о нем узнать мы не можем. Но без наработанной методики и четкого понимания получаемых изображений нельзя исследовать и анализировать свойства новых образцов. Четкое микрофазовое разделение в СБС блок-сополимере делает его идеальной модельной системой для отработки методики и обработки данных силового картирования. Кроме того, несмотря на большое количество публикаций о СБС, нигде не проводится комплексный анализ его свойств и корреляции структура-свойства.

3.1.1 Приготовление образцов. СБС блок-сополимер выбран с различным массовым содержанием полистирола: 85%, 50%, 30% (что соответствует

модельному переходу от ударопрочного пластика к наполненному каучуку). Блок-сополимеры были предоставлены ВНИСХ, г. Воронеж. Для исследуемого блок-сополимера молекулярно-массовое распределение ММР составляет 1.03-1.04, средне-весовая молекулярная масса - $\langle M_w \rangle = 100\,000$. Тонкие пленки для АСМ и ПЭМ готовили одновременно из 1% раствора полимера в толуоле. Пленку формировали на поверхности воды и затем снимали на мерные сеточки для электронной микроскопии или слюду для атомно-силовой. Толщина пленок при этом оказалась равной 70 нм.

Дополнительно приготовлены пленки на слюде методом центрифугирования (spin coating) и прямой адсорбцией на слюде, кремнии и графите. В этом случае толщина пленок варьировалась от 100 нм до 160 нм. Толщина тонких пленок определена из микроскопических данных.

3.1.2 Поиск оптимальных параметров АСМ исследования. Атомно-силовой микроскоп может работать в нескольких режимах сканирования. Наиболее распространенными из них являются контактный и резонансный. В резонансном режиме силовое воздействие на образец существенно меньше, чем в контактном. В контактном режиме “мягкие материалы” могут увлекаться сканирующим острием, в результате чего получить их изображение не удастся, а пленки растягиваются и рвутся.

Проведено сканирование поверхности образца в резонансном режиме АСМ с различными значениями Setpoint (параметр сканирования, обратный по величине силе воздействия зонда на образец). В качестве характеристических величин выбраны перепад высот и сдвиг фазы сканирования при переходе от “твердой” фазы (стирол) к “мягкой” (бутадиен). На рис.1 участки роста кривых, соответствуют большей деформации мягкой фазы образца при сканировании и увеличению контраста получаемых изображений.

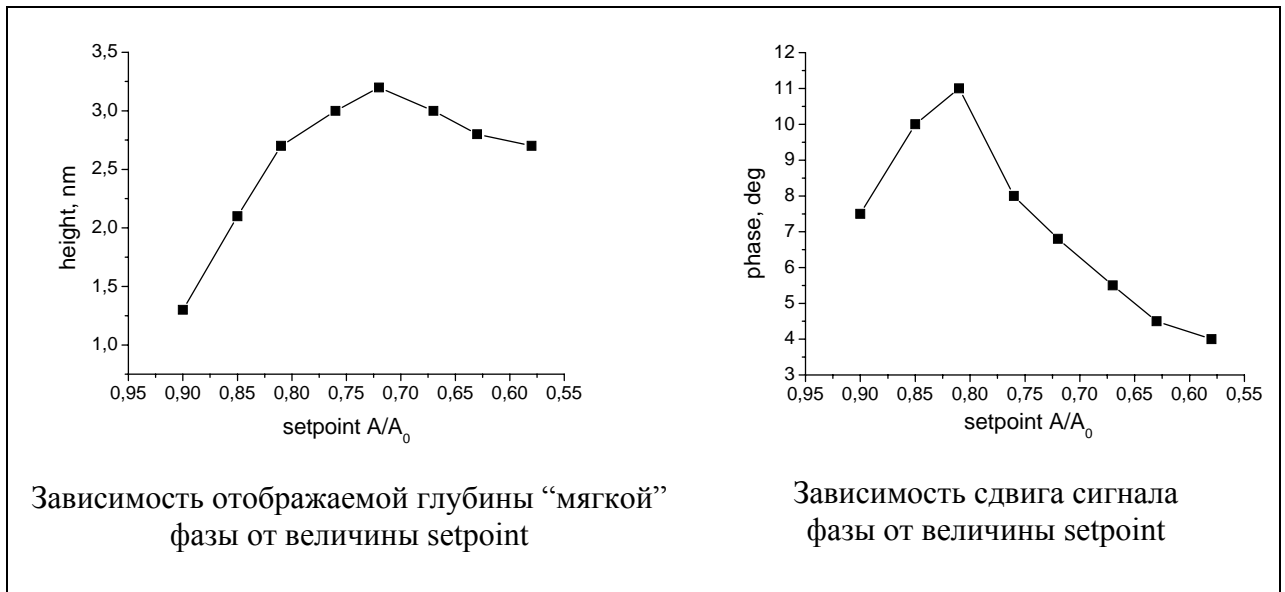


Рис. 1 Зависимости для поиска оптимальных параметров сканирования СБС в резонансном режиме АСМ

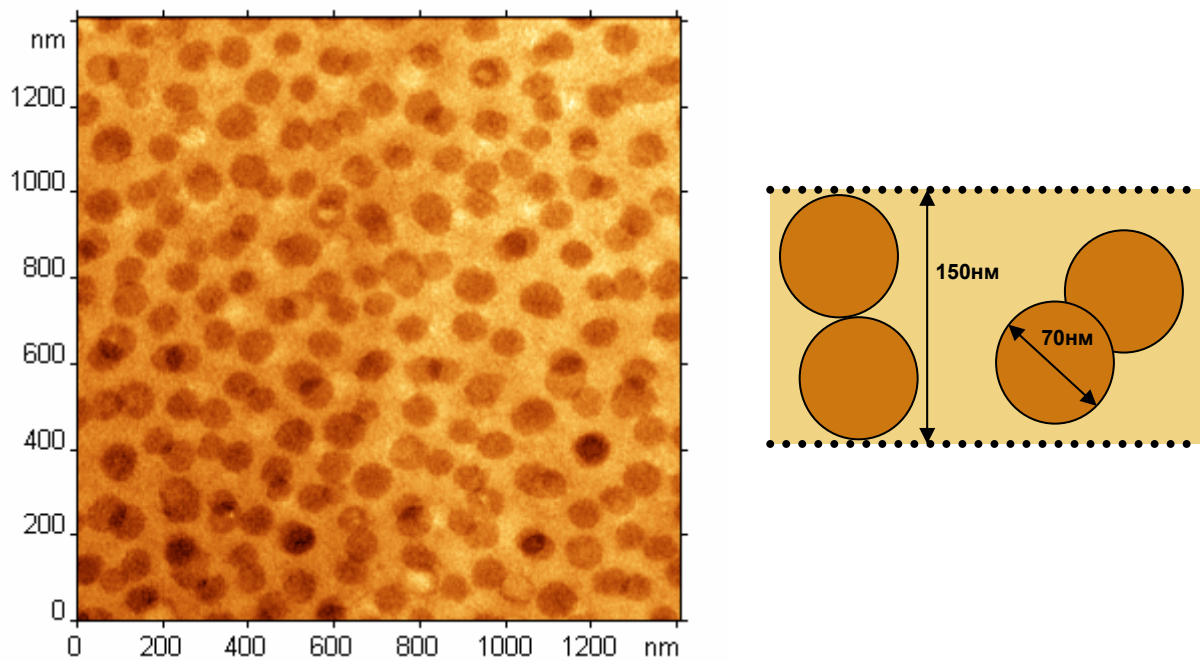


Рис. 2 ПЭМ изображение тонкой пленки блок-сополимера СБС-85

Можно предположить, что участки спада обусловлены внутренней структурой получаемых пленок, из-за которой дальнейшей деформации не происходит, контраст изображений уменьшается.

Выявлено и показано влияние силы воздействия зонда на контрастность получаемого изображения поверхности образца. На рис.1 представлены зависимости отображаемой глубины “мягкой” фазы пленки и сдвига фазы резонансной кривой. Наибольшая контрастность получаемых изображений наблюдалась при величине Setpoint = 0.75 ± 0.05 , что соответствует пикам на полученных кривых.

Проведено сканирование поверхности образца в контактном режиме АСМ. Показано, что даже длительное сканирование при больших значениях силы меняет морфологию пленок незначительно. В связи с чем все дальнейшие измерения СБС проводились в контактном режиме.

3.1.3 Основные результаты. Получены изображения тонкой пленки блок-сополимера СБС-85 (пленки приготовлены методом прямой адсорбции на слюде) на атомно-силовом и просвечивающем электронном микроскопах. По наличию перекрываний доменов на ПЭМ-изображении можно судить о толщине пленки. В виду того, что присутствует довольно большое количество двойных перекрываний (рис.2), а тройные полностью отсутствуют, то толщину пленки можно оценить как 100-160 нм. Аналогичным образом оценена толщина пленки сформированной на поверхности воды в 70 нм.

После отжига при температуре 90°C (выше температуры стеклования полистирола) в течение 1 часа распределение доменов полибутадиена (ПБ) по размерам стало более узким, что говорит о более равновесном состоянии системы.

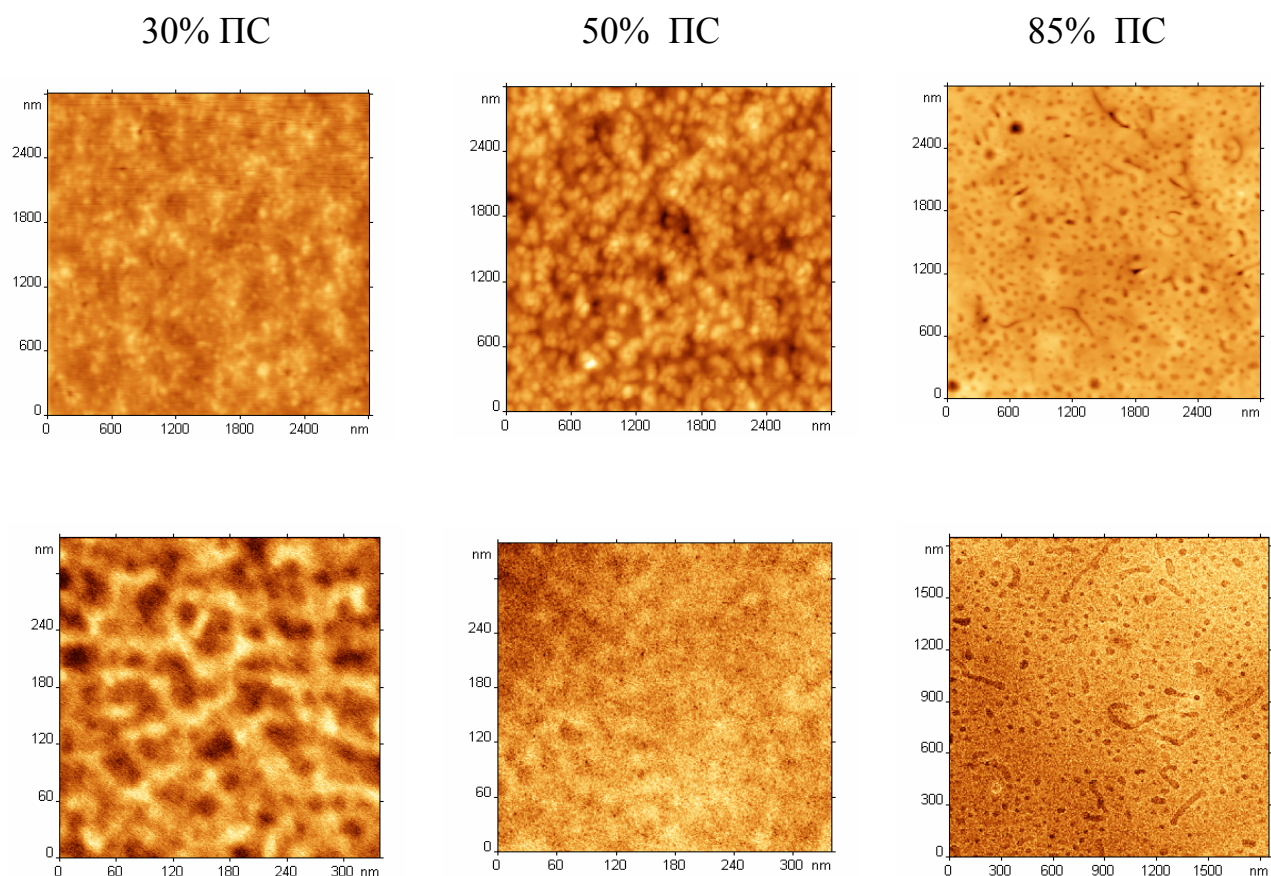


Рис. 3 АСМ и ПЭМ изображения СБС блок-сополимеров с различным массовым содержанием фаз. Вверху АСМ, внизу ПЭМ изображения. Изображения ПЭМ взяты из статьи [13]

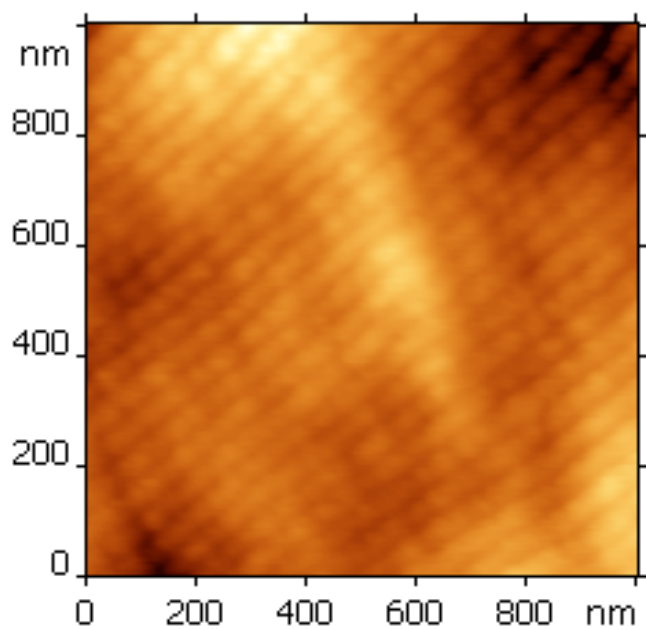


Рис. 4 АСМ изображение блочного СБС-50 блок-сополимера.

На рис. 3 показаны изображения поверхности блок-сополимеров с различным массовым содержанием фаз, полученные методами АСМ и ПЭМ. Тонкие сформированные пленки полимеров снимали с поверхности воды. Как видно, изображения тонких пленок, полученные разными методами, соответствуют друг другу, однако в случае блок-сополимеров СБС-30 и СБС-50 не наблюдается классической картины микрофазового разделения. Как известно, в тонких пленках механизм МФР существенно отличается от ситуации в блочном образце. Можно предположить, что при диспергировании фаз до наноуровня изменяются их характеристики (в частности T_g). В подтверждение этого на рис. 4 приводится изображение поверхности блочного образца СБС-50, на котором четко различается ламеллярная структура.

Известно, что подложка влияет на морфологию получаемой пленки. Для количественного описания этого эффекта необходимо разработать универсальный алгоритм для подсчета среднего размера доменов. Необходимость создания универсального алгоритма возникает в связи сильным расхождением значений, получаемых различными методиками расчета. На рис. 5 представлены изображения тонких пленок СБС-85, получаемых прямой адсорбцией из 1% раствора в толуоле и гистограммы распределения по размерам ПБ-доменов. Для расчета размеров доменов необходимо разделить область снимка на две фазы. На полученных изображениях фазе ПБ соответствуют более глубокие (темные) участки, а фазе ПС более высокие (светлые) области снимка, поэтому мы использовали разделение фаз по высоте. Нами выбирался уровень, относительно которого все области ниже считались “мягкой” фазой и заменялись нулем высоты, а все области выше соответственно твердой и заменялись максимальным уровнем высоты (рис. 6).

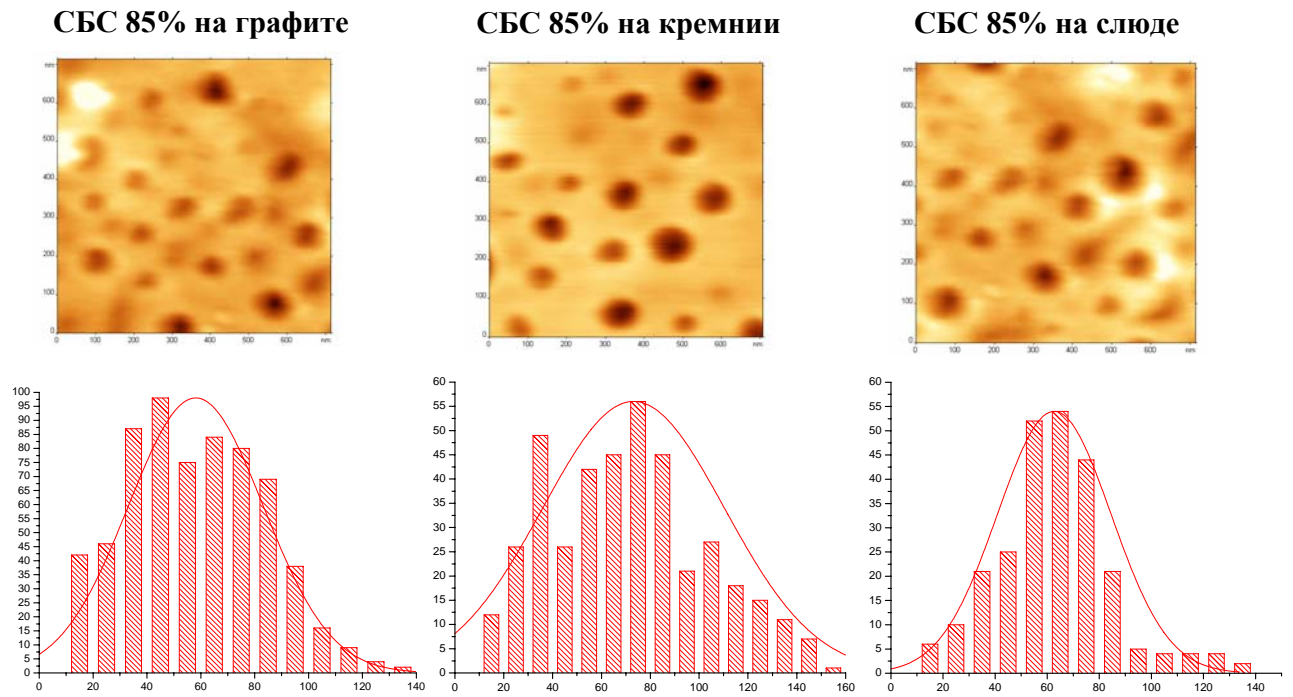


Рис. 5 Влияние подложки на морфологию пленки и размер доменов полибутадиена

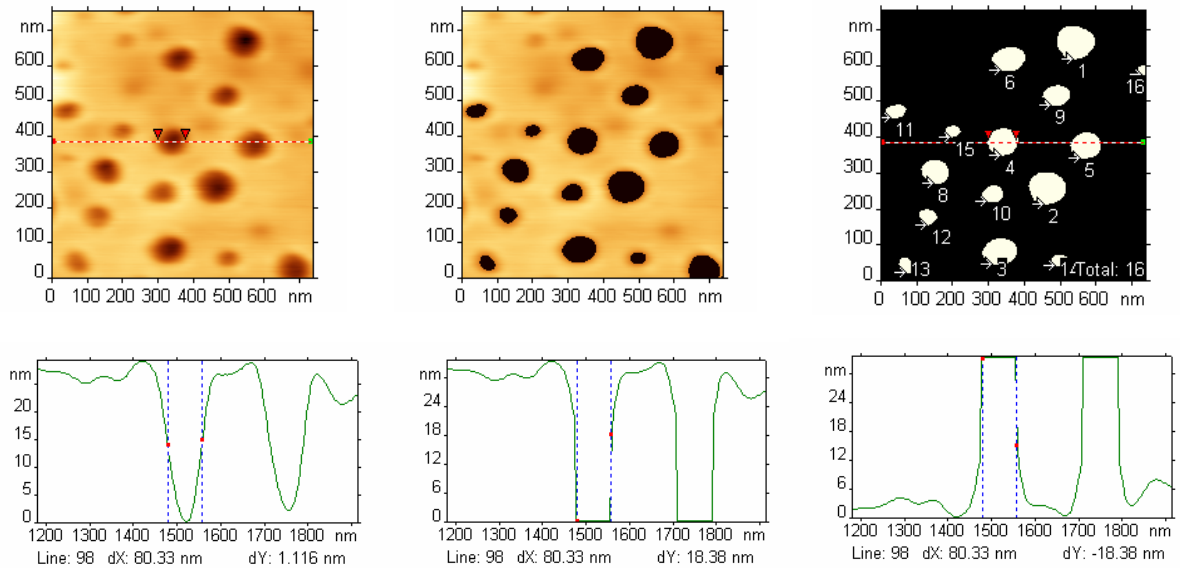


Рис. 6 Иллюстрация метода разделения области снимка на две фазы

Затем, используя встроенную функцию EnumFeatures “FemtoScan Online”, мы получили массив площадей областей ПБ-фазы из которого рассчитаны диаметры доменов, в предположении, что они сферические. Построив гистограмму размеров ПБ-доменов и статистическую кривую нормального распределения, получали средний размер доменов и его дисперсию (рис 4). Чтобы исключить влияние неровностей поверхности пленки на результаты обрабатывали Фурье спектр. Обрезали область около нуля, после чего макрорельеф пленки сглаживался, а микрорельеф (домены) оставался неизменным.

Используя метод силового картирования атомно-силового микроскопа, проведено исследование распределения локальных упругих характеристик поверхности пленок СБС блок-сополимера. Видно строгое соответствие топографии поверхности и локальных механических свойств полимерной системы (рис. 7).

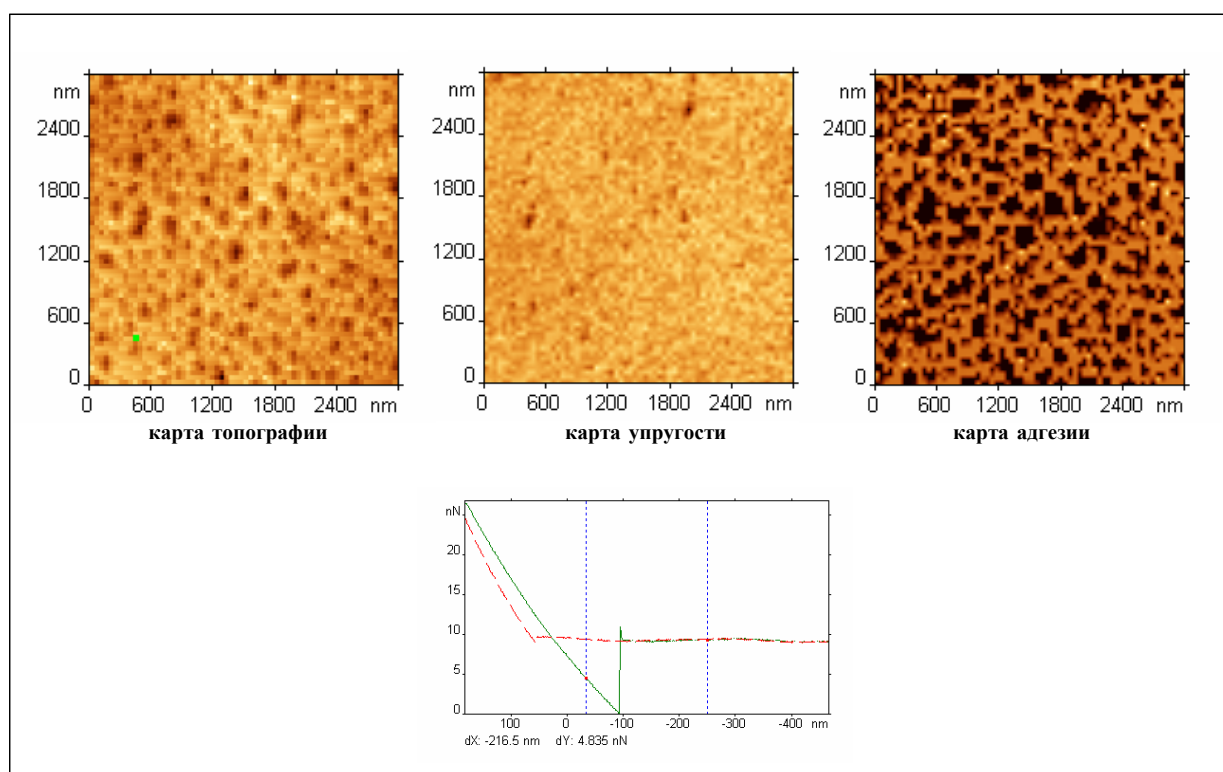
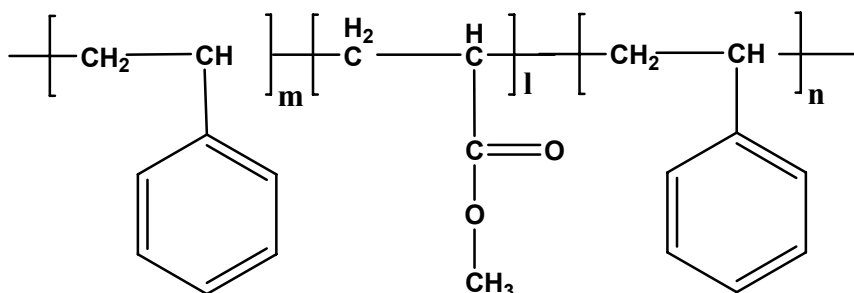


Рис 7 Силовое картирование СБС 85%

3.2 Полистирол-полиметилакрилат-полистирол

В качестве объекта исследования изучены СМАС блок-сополимеры.



3.2.1. Приготовление образцов Образцы были приготовлены Борисовой Ольгой в лаборатории полимеризационных процессов под руководством Заремского М.Ю. кафедры ВМС химического факультета МГУ. Для получения образцов использовался метод псевдо-живой радикальной полимеризации. Полученное значение полидисперсности $1.4 \div 1.5$

Тонкие пленки готовили из 1% раствора полимера в хлороформе методом прямой адсорбции на слюде.

Исследовались образцы с соотношением ПС:ПМА 16 000:14 000 и 25 000:50 000.

3.1.2 Поиск оптимальных параметров АСМ исследования

Чтобы выявить изменяет ли морфологию пленки сканирование АСМ в контактном режиме, сначала провели сканирование на области образца размером $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}$, а затем на области большего размера. На рис. 8 наблюдается характерное “размазывание” области первичного сканирования. Полученные пленки решено было отнести к “мягким” и все дальнейшие исследования проводить в резонансном режиме АСМ.

Проведено сканирование поверхности образца в резонансном режиме АСМ с различными значениями Setpoint (параметр сканирования, обратный по величине силе воздействия зонда на образец).

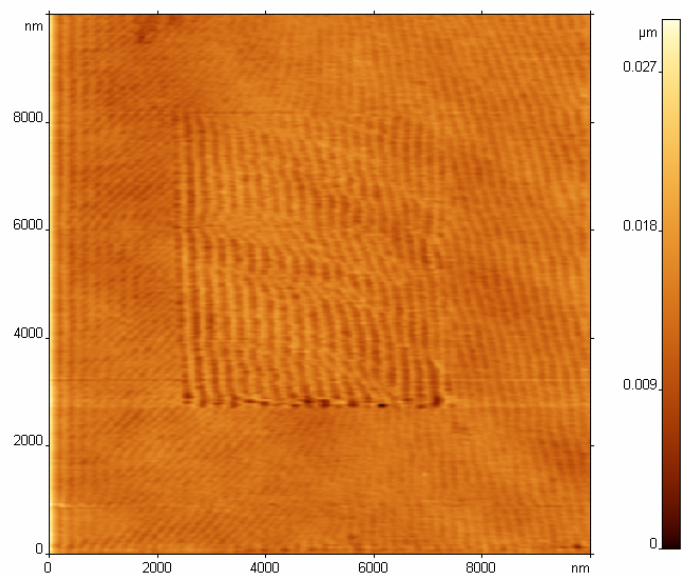


Рис. 8. Изменение морфологии при контактном режиме сканирования.

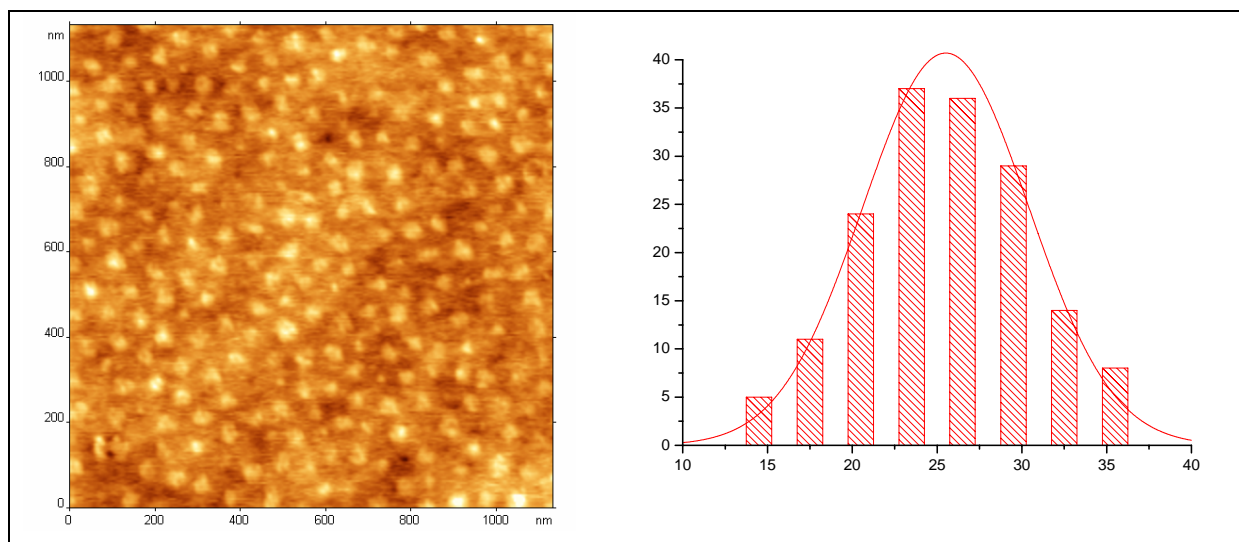


Рис 9 Расчет размера доменов СМАС (соотношение блоков 1:2)

Показано, что с изменением параметра Setpoint от 0,90 до 0,60 контрастность увеличивается в 2 раза. Размытия изображения не происходит, поскольку воздействие зонда на образец незначительно, даже при маленьком значении Setpoint.

3.2.3 Основные результаты

Выявлено и показано влияние силы воздействия зонда на контрастность получаемого изображения поверхности образца. В качестве оптимального параметра сканирования был выбран $setpoint = 0.60 \pm 0.05$, т.к. с его уменьшением $setpoint$ контраст увеличивается, но дальнейшее уменьшение параметра может пагубно сказаться как на исследуемой поверхности, так и на резонансном зонде.

Получен средний размер доменов для СМАС (соотношение блоков 1:2) $d = 25 \pm 10 \text{ nm}$ (рис. 9).

4. Основные итоги работы

Получены и исследованы модельные пленки полистирол-полибутадиен-полистирол (СБС) блок-сополимеров с различным содержанием ПС фазы (от 30 до 85 массовых %) методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии. Использовали различные методы получения тонких пленок: прямая адсорбция, центрифугирование, и формирование пленок на поверхности воды с переносом на подложку. Оценена толщина получаемых пленок. В качестве подложек применяли слюду, кремний и графит. Показано влияние подложек на морфологию пленок. Оценена толщина получаемых пленок. Исследовано распределение локальных упругих характеристик поверхности получаемых пленок СБС блок-сополимера. Создана методическая база для выявления корреляции “структура-свойства” гетерофазных полимерных систем.

Получены первые результаты по исследованию пленок полистирол-полиметилакрилат-полистирол (СМАС) блок-сополимеров.

Требуется дальнейшее комплексное изучение процессов микрофазового разделения, морфологии фаз, локальных и макроскопических механических характеристик блок-сополимеров, что позволит установить общие принципы формирования функциональных материалов с микрогетерогенной структурой с заданными физико-химическими свойствами.

Выводы

1. Была создана и отработана методика комплексного анализа структуры пленок блок-сополимеров на модельном образце СБС.
2. Данная методика была применена к новым образцам СМАС.

По результатам работы опубликована статья [14] и тезисы [15], [16] на двух конференциях.

Планы на будущее

Продолжить комплексный анализ свойств СМАС. Гидролизовать блоки полиметилакрилата, исследовать поведение пленок с избирательной растворимостью в воде.

Список литературы.

1. Magonov S.N., Cleveland J., Elings V., Denley D., Whangbo M.-H. Tapping-mode atomic force microscopy study of the near-surface composition of a styrene-butadiene-styrene triblock copolymer film// *Surface Science* 1997, 389, pp. 201-211.
2. Leonard D.N. et al. Topological coarsening of low-molecular-weight block copolymer ultrathin films by environmental AFM // *Polymer* 2002. V. 43, P. 6719.
3. Potemkin I. I. et al.// *Langmuir* 1999. V. 15, P. 7290.
4. Wang Y., Song R., Li Y., Shen J. Understanding tapping-mode atomic force microscopy data on the surface of soft block copolymers// *Surface Science* 2003, 530, pp. 136-148.
5. Konrad M., Knoll A., Krausch G., Magerle R. Volume imaging of an ultrathin SBS triblock copolymer film// *Macromolecules*, 2000, 33, pp. 5518-5523.
6. Ott H., Abetz V., Altstadt V., Thomann Y., Peau A. Comparative study of a block copolymer morphology by transmission electron microscopy and scanning force microscopy// *Journal of microscopy* 2002, v.205, pt. 1, pp. 106-108.
7. Knoll A., Magerle R., Krausch G. Tapping mode atomic force microscopy on polymers: Where is the true sample surface?// *Macromolecules* 2001, 34, pp. 4159-4165.
8. Dubourg F., Kopp-Marsaudon S., Leclere Ph., Lazzaroni R., Aime J.P. Experimental determination of the viscosity at the nanometer scale on a block copolymer with an oscillating nanotip// *The European Physical Journal E* 2001, 6, pp.387-397.
9. Puskas J.E., Antony P., El Fray M., Altstadt V. The effect of hard and soft segment composition and molecular architecture on the morphology and mechanical properties of polystyrene-polyisobutylene thermoplastic elastomeric block copolymers// *European Polymer Journal* 2003, 39, pp. 2041-2049.

10. Большакова А.В., Голутвин И.А., Насикан Н.С., Яминский И.В. Определение механических свойств поверхности блок-сополимеров методами атомно-силовой микроскопии // Высокомолекулярные соединения А, том 46, №. 9, 2004, сс. 1511–1518.
11. M. Stenert, A. Döring, F. Bander mann. Poly(methyl methacrylate)-block-polystyrene and polystyrene-block-poly(n-butyl acrylate) as compatibilizers in PMMA/PnBA blends // e-Polymers 2004, no. 015, 1-16.
12. J. Kumaki, T. Hashimoto. Conformational Change in an Isolated Single Synthetic Polymer Chain on a Mica Surface Observed by Atomic Force Microscopy // J. AM. CHEM. SOC. 2003, 125, 4907-4917
13. Варганова А.А., Семёнова Е.В., Большакова А.В., Никонорова Н.И. Изучение процессов микрофазового разделения в блок-сополимере методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии // статья в сборнике "Структура и динамика молекулярных систем" выпуск XII, 2005, ч.1, сс. 105-108.
14. Варганова А.А., Меньшиков Е.А., Семёнова Е.В., Филонов А.С., Большакова А.В., Никонорова Н.И., Яминский И.В. Комплексный анализ структуры пленок блок-сополимеров современными микроскопическими методами // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Сборник научных трудов. Выпуск 12. Тверь 2006. сс.7-12.
15. Меньшиков Е.А., Варганова А.А., Большакова А.В. Изучение процессов микрофазового разделения компонентов в блок-сополимере методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии // Малый полимерный конгресс. Сборник тезисов. Москва 2006. с.106.
16. Меньшиков Е.А., Варганова А.А., Большакова А.В. Использование резонансного режима атомно-силового микроскопа для изучения блок-сополимеров // Современные науки о полимерах II Санкт-Петербургская конференция молодых ученых. Санкт-Петербург 2006. Ч.3 с.17.