

Исследование морфологии поверхности полимера при отсутствии дефектов

© С.В. Осипов, А.В. Максимов, Е.В. Меньшиков, О.Г. Максимова

Череповецкий государственный университет,
Череповец, Россия

E-mail: svosipov@chsu.ru

Поступила в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 13 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Для исследования морфологии поверхности полимерной системы использована динамическая модель, являющаяся дискретным аналогом модели персистентной длины, в которой цепи обладают жесткостью на изгиб. Исследование свободной энергии полимерной системы показало, что межмолекулярное расстояние на поверхности больше, чем внутри, что приводит к образованию морщин на поверхности. Показано, что величина отношения высоты морщины к ее ширине определяется структурой полимера (характеристиками среднего поля, жесткостью цепи на изгиб, константами в потенциале Леннард–Джонса) и температурой формирования.

Ключевые слова: полимерные пленки, структурированные полимерные покрытия, морщинистые интерфейсы, метод среднего поля.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56761.5071k

1. Введение

Уникальные характеристики морщинистых интерфейсов полимерных пленок играют важную роль при создании гибкой электроники, в качестве подставок с контролируемой смачиваемостью, для биологических применений и др. [1]. Сложность теоретического исследования таких поверхностных структур вызвана небольшими различиями параметров, такими как толщина пленки, введение добавок, температура формирования и пр. Существует несколько механизмов образования складок в полимере: наличие разного рода дефектов [2], термические и механические воздействия [3]. Возможно также образование иерархических морщин, когда одновременно присутствует изменение нескольких параметров в полимерной системе [3]. Целью настоящей работы является исследование формирования складок, образовавшихся в результате различия межцепного расстояния на поверхности и в объеме пленки.

2. Модель

Полимерная цепь представляется в виде последовательности аксиально-симметричных кинетических единиц длиной l_{unit} с непрерывным распределением их ориентаций (рис. 1). Термодинамическая жесткость полимерных цепей на изгиб вносит вклад в потенциальную энергию кинетической единицы

$$u_n^{\text{bend}} = -K^{\text{bend}} \cos \Phi_n, \quad (1)$$

где K^{bend} — энергетическая константа жесткости на изгиб, Φ_n — угол между соседними n и $n+1$ кинетическими единицами одной полимерной цепи [4]. Энергия

взаимодействия двух кинетических единиц, расположенных в различных цепях длиной l_{unit} и диаметром d определяется формулой [4]:

$$u_{n,m}^{\text{inter}} = -K_{n,m}^{\text{inter}} \cos \Psi_{n,m}, \quad (2)$$

где константа $K_{n,m}^{\text{inter}}$ была оценена в работе [5] из соотношения Онсагера [6]:

$$K_{n,m}^{\text{inter}} \sim \left(\frac{l_{\text{unit}}}{r_{n,m}} \right)^3 \frac{d}{r_{n,m} - d}, \quad (3)$$

где $r_{n,m}$ — расстояние между соответствующими кинетическими единицами, расположенными в различных полимерных цепях (рис. 1), b — величина межцепного расстояния.

Для упрощенного описания эффектов межмолекулярных ориентационных взаимодействий вводится среднее (молекулярное) поле V [7]. Взаимодействие одной кинетической единицы с кинетическими единицами из других цепей при величине среднего межмолекулярного поля V определяется формулой

$$u_n^{\text{inter}} = -(\mathbf{u}_n^{\text{unit}} \mu \mathbf{V}), \quad (4)$$

где $\mathbf{u}_n^{\text{unit}} = (u_{n,1}, u_{n,2}, u_{n,3})$ — единичный вектор в направлении n -й кинетической единицы, величина

$$\mu = \frac{1}{N} \left| \sum_n \mathbf{u}_n^{\text{unit}} \right| \quad (5)$$

характеризует среднюю ориентацию сегментов цепей и является параметром дальнего ориентационного порядка. Вектор \mathbf{V} направлен в сторону наибольшей ориентации кинетических единиц цепи. N — длина цепи.

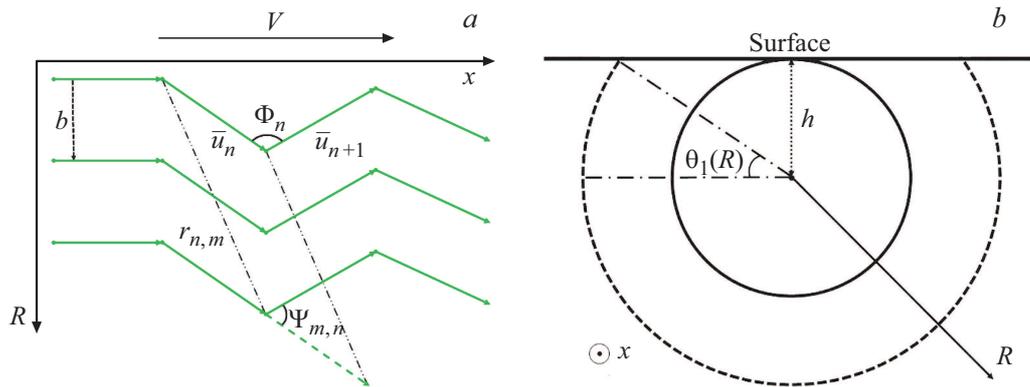


Рис. 1. Модель полимерной системы. Изображение приведено в двух проекциях. Ось x располагается параллельно (a) и перпендикулярно (b) плоскости рисунка θ .

Величину среднего поля V можно оценить при интегрировании по объему пленки v при значении межмолекулярного расстояния $b \gg d$ (вычисления производились в цилиндрической системе координат):

$$V \sim \begin{cases} 2\pi \int_b^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{r^4} R dR dx, & \text{если } h \gg b; \\ 2\pi \int_b^h \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{r^4} R dR dx + \pi \int_h^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{r^4} R dR dx + 2 \int_h^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_0^{\theta(R)} \frac{1}{r^4} R dR dx d\theta, & \text{если } h \geq b; \\ \pi \int_b^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{r^4} R dR dx, & \text{если } h = 0. \end{cases} \quad (6)$$

в результате

$$V \sim \begin{cases} \frac{2\pi^2}{b}, & \text{если } h \gg b; \\ \frac{2\pi^2}{b} - \frac{2\pi}{h}, & \text{если } h \geq b; \\ \frac{\pi^2}{b}, & \text{если } h = 0. \end{cases} \quad (7)$$

3. Метод моделирования

Энергия ориентационных взаимодействий U_{or} состоит из двух слагаемых — средних значений жесткости на изгиб и энергии кинетической единицы в среднем молекулярном поле

$$U_{or} = \langle u_n^{bend} \rangle + \langle u_n^{inter} \rangle \quad (8)$$

Расчеты производились с помощью алгоритма Метрополиса. Энтропия вычислялась по формуле Клаузиуса

$$S = \int_0^T \frac{dU_{or}}{T} (b - \text{const}). \quad (9)$$

Так как интеграл (9) несобственный, зависимости $U_{or}(T)$ были аппроксимированы в виде ряда (при вычислениях учитывались указанные три первых члена ряда):

$$U_{or} = \alpha_0 \exp(-\beta_0 T^2) + \alpha_1 T^2 \exp(-\beta_1 T^2) + \alpha_2 T^2 \exp(-\beta_2 T^2) + \dots \quad (10)$$

На рис. 2 приведены температурные зависимости средних значений энергии ориентационных взаимодействий $U_{or}(T)$ и энтропии одной кинетической единицы при различных значениях молекулярного среднего поля V .

4. Результаты моделирования

Вычисления свободной энергии производились стандартным способом по формуле

$$F = U_{or} + U_{LD} - TS, \quad (11)$$

где U_{LD} — потенциальная энергия Леннард-Джонса. Зависимость свободной энергии от средней величины межцепного расстояния b имеет минимум в определенной точке. Уменьшение величины среднего поля в приповерхностных слоях приводит к смещению точки минимума свободной энергии, из-за чего увеличивается значение среднего межцепного расстояния вблизи поверхности. В таком случае удобно ввести параметр $\delta_i = \frac{b_i}{b_V}$, который соответствует отношению межцепного расстояния в i -м слое (b_i) полимерного покрытия к межцепному расстоянию внутри пленки b_V . Как видно из рис. 3, межцепное расстояние вблизи поверхности больше межцепного расстояния внутри объема, что приводит к образованию складок.

Геометрию морщин можно оценить, если представить их в форме синусоиды с полупериодом λ и амплитудой a . Получено соотношение между параметрами

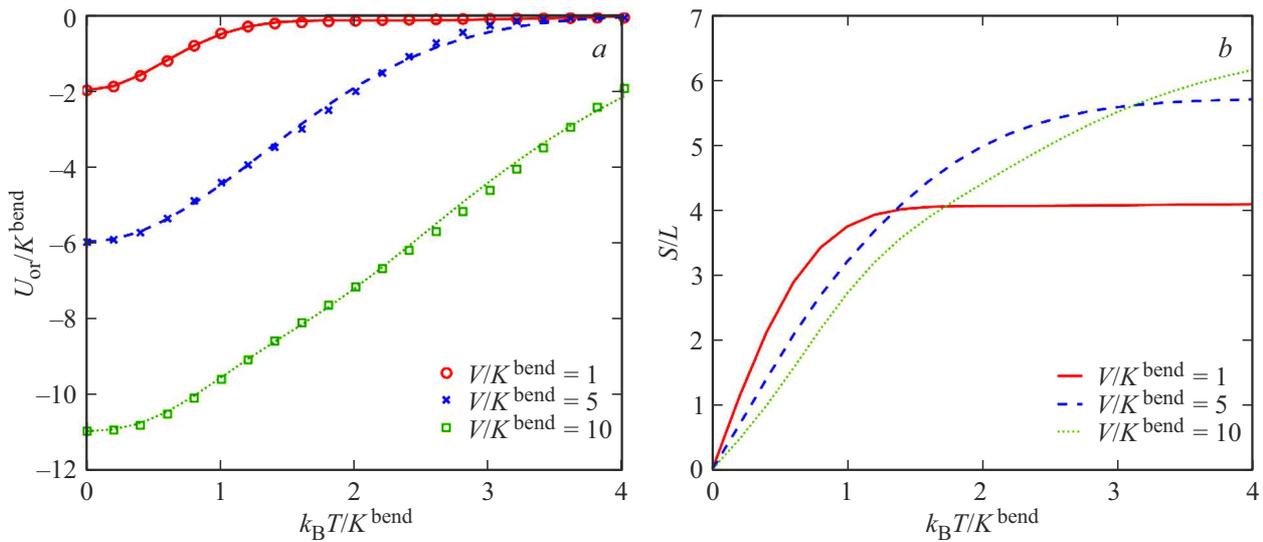


Рис. 2. Температурные зависимости средних значений энергии ориентационных взаимодействий a — $U_{or}(T)$ и b — энтропии при различных значениях молекулярного среднего поля V .

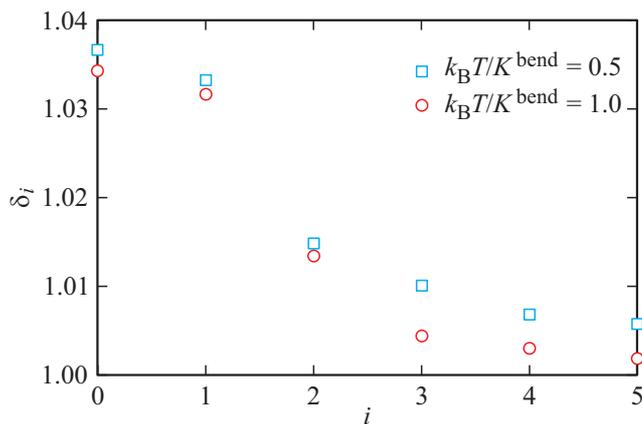


Рис. 3. Зависимость параметра δ от номера слоя i .

морщин и изменением межцепного расстояния при приближении к поверхности:

$$\delta_0 = \frac{2}{\pi} (1 + z^2 \pi^2) E \left(\frac{z^2 \pi^2}{1 + z^2 \pi^2} \right), \quad (12)$$

где E — полный эллиптический интеграл второго рода, $z = a/\lambda$. Расчеты показали, что величина z увеличивается при уменьшении температуры. Ранее было показано, что величина λ при увеличении температуры уменьшается, поэтому размеры мелких морщин уменьшаются [2].

5. Заключение

Обычно причиной образования достаточно крупных складок на поверхности полимера являются дефекты, наличие подложки и пр. Но кроме них, существуют и небольшие морщины на поверхности полимерной

пленки, которые возникают вследствие различного значения межцепного расстояния внутри объема и вблизи поверхности. Возможна также иерархическая структура морщин, где одна складка перекрывает другую.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Rodriguez-Hernandez. Prog. Polymer Sci. **42**, 1 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.07.008>
- [2] O.G. Maksimova, V.V. Smirnov, S.V. Osipov, E.V. Menshikov, V.I. Egorov, A.V. Maksimov. J. Phys.: Conf. Ser. **1697**, 1, 012252 (2020). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012252>
- [3] C.-M. Chen, S. Yang. Polymer Int. **61**, 7, 1041 (2012). <https://doi.org/10.1002/pi.4223>
- [4] A.A. Gurtivenko, Y.Y. Gotlib. Macromolecules **33**, 17, 6578 (2000). <https://doi.org/10.1021/ma991685u>
- [5] А.В. Максимов, Ю.Я. Готлиб, В.Г. Баранов. Высокомолекулярн. соединения **26**, 12, 2521 (1984). [A.V. Maksimov, Y.Y. Gotlib, V.G. Baranov. Polymer Sci. USSR **26**, 12, 2825 (1984). [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(84\)90423-4](https://doi.org/10.1016/0032-3950(84)90423-4)].
- [6] L. Onsager. Ann. N.Y. Acad. Sci. **51**, 4, 627 (1949). <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x>
- [7] W. Maier, A. Saupe. Z. Naturforschung A **13**, 7, 564 (1958). <https://doi.org/10.1515/zna-1958-0716>

Редактор Е.В. Толстякова