

14,13,16

Переходы порядок—беспорядок в пленках атактического полистирола

© Д.В. Новиков¹, А.Н. Красовский²¹ Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: anton1ck@mail.ru, alex-krasovski@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 4 марта 2011 г.)

В окончательной редакции 15 апреля 2011 г.)

Представлены результаты электронно-микроскопического изучения топологии поверхности пленок, полученных из растворов линейного атактического полистирола в хлороформе. Показано, что распределение флуктуаций плотности в пленках может быть описано с помощью модели фрактального перколяционного кластера клубков макромолекул. Уменьшение локальной плотности упаковки частиц при переходе от θ -клубков к блокам связано с взаимопроникновением клубков. Рост флуктуаций плотности, снижение относительной площади и фрактальной размерности кластера частиц вызваны снижением ближнего порядка, обусловленного образованием перколяционного кластера, отображающего участки цепей, не включенных вbloбы.

В работе [1] с использованием электронно-микроскопической методики декорирования золотом исследована топология поверхности пленок линейного атактического полистирола (at-PS), полученных из растворов в хлороформе (Chl) и декалине. При этом обнаружены флуктуации плотности надмолекулярного масштаба или фрактальные кластеры макромолекулярных клубков. Возникновение в пленках at-PS масштабно-инвариантных флуктуаций плотности, корреляционный радиус ξ которых возрастает с увеличением концентрации раствора, трактуется в работе [1] как результат ассоциации макромолекул в растворе, приводящей к формированию кластерной структуры [2] физической сетки макромолекул при переходе от раствора к твердому состоянию аморфного полимера.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния показано [3], что в пленках, полученных из растворов at-PS в Chl с концентрацией, превышающей критическое значение c_1^* [4], реализуется переход от θ -клубка (фрактальная размерность $D = 2$) к блобу ($D = 3$) [5], сформированному при случайном перепутывании цепей. Образование блобов в результате перекрывания и поджатия клубков может приводить к росту локальной плотности на масштабе радиуса клубка и снижению плотности на масштабе порядка корреляционного радиуса ξ за счет возникновения протяженных областей, включающих участки цепей, не вошедшие вbloбы [6,7]. Такая трансформация кластерной структуры аморфного полимера должна сопровождаться переходами типа порядок—беспорядок при различных масштабах.

В продолжение [1,3] в настоящей работе исследована взаимосвязь ближнего и дальнего порядков в распределении клубков в пленках at-PS соответственно на масштабе, меньшем и превышающем величину ξ . Цель работы — обоснование основных закономерностей

трансформации кластерной структуры at-PS в твердом состоянии при изменении локальной плотности упаковки клубков.

1. Методика эксперимента

В работе изучен образец линейного at-PS (молекулярная масса $M_n = 9.1 \cdot 10^6$, $M_w/M_n = 1.1$, характеристическая вязкость $[\eta]$ в растворе в Chl — $8.3 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$, 298 К). Пленки толщиной 7–12 μm получены на стекле из растворов at-PS в Chl (298 К). Критическая концентрация перекрывания набухших клубков at-PS в растворе составляет $c_1^* \approx 0.3 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$, а пороговая концентрация c_2^* [4], при которой θ -клубки плотно заполняют объем раствора, равна $0.8 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$.

Условия декорирования „воздушной“ поверхности пленок при вакуумном термическом напылении золота приведены в работе [1].

Пространственное распределение декорирующих наночастиц золота неоднородно (рис. 1): наночастицы размером 5–10 nm формируют плотные скопления, которые соответствуют флуктуациям повышенной плотности на поверхности полимера. Такие скопления можно рассматривать в качестве решеточных кластеров [1]. При этом расстояние между узлами решетки приравнивается к наиболее вероятному расстоянию r между наночастицами, определяемому по положению первого пика радиальной функции распределения $g(R)$, а координационное число решетки задается средним числом $\langle m \rangle$ частиц, попадающих в первую „координационную сферу“ радиусом r_s (рис. 2). Для расчета флуктуаций δm координационного числа используется соотношение [8] $\delta m = (\Delta m^2)^{1/2} \langle m \rangle$, где Δm^2 — дисперсия распределения вероятности значений m по числу наночастиц.

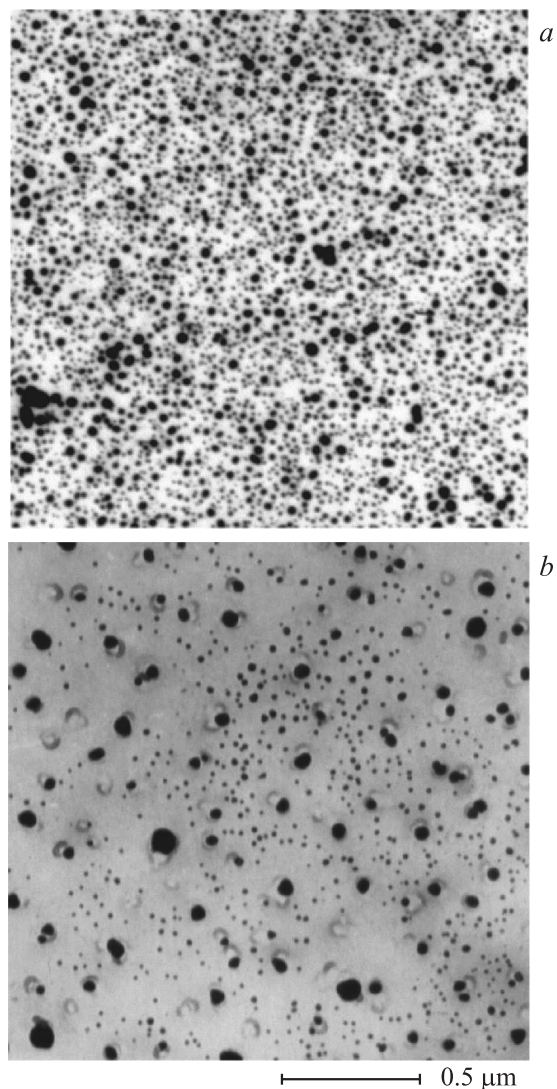


Рис. 1. Электронные микрофотографии декорирующих наночастиц золота на поверхности пленок at-PS, полученных из растворов в CHl. Концентрация $c = 0.1$ (a), $0.8 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (b).

Для оценки доли поверхности Ω , приходящейся на флуктуации повышенной плотности, использована модель перколяции по связанным окружностям с центрами в декорирующих частицах [9]. С увеличением радиуса R происходит перекрывание окружностей с образованием кластеров из связанных окружностей, при этом параметр Ω рассчитывается как

$$\Omega = S_c/S, \quad (1)$$

где S_c — площадь, занятая окружностями радиуса $R = r_s/2$, S — площадь микрофотографии. Действительно, две ближайшие друг к другу частицы можно отнести к одному кластеру, если они находятся на расстоянии $\leq r_s$. Принятая модель перколяции не требует информации о типе пространственной решетки и позволяет более точно по сравнению с решеточной моделью рассчитать степень заполнения поверхности

кластерами декорирующих частиц. Соответственно для вероятности P протекания по кластерам имеем

$$P = S_{\text{max}}/N, \quad (2)$$

где N — число декорирующих наночастиц на микрофотографии, S_{max} — число окружностей радиуса $r_s/2$ в кластере максимального размера.

Для определения величины корреляционного радиуса ξ использована зависимость средней решеточной плотности ρ_s кластеров декорирующих наночастиц в окружности с центром в частице от радиуса окружности R . Величина ρ_s рассчитывается как плотность распределения наночастиц, отнесенная к плотности узлов квазирешетки [1]. Для фрактального кластера выполняется степенной закон $\rho_s(R) \sim R^{D-2}$ [10], а абсцисса точки излома кривой $\rho_s(R)$ в логарифмических координатах соответствует величине ξ (рис. 3).

Радиальная функция $g(R)$ распределения плотности фрактального кластера в двумерном пространстве имеет вид [1]

$$g(R) = (D/2\Omega)(R/R_0)^{D-2}, \quad (3)$$

где R_0 — радиус „простой“ частицы кластера. Расчет функции $g(R)$ флуктуаций плотности осуществляется

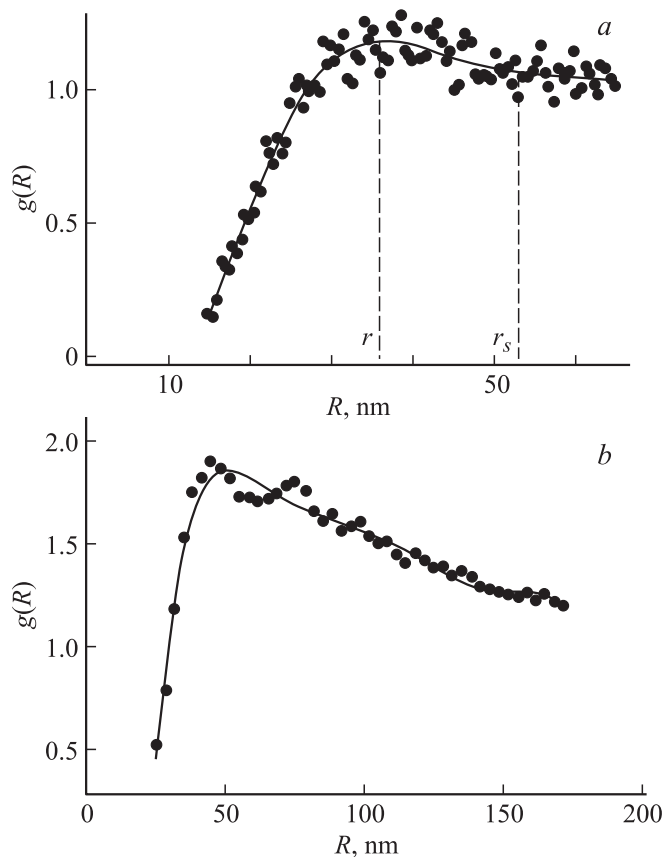


Рис. 2. Функции $g(R)$ декорирующих наночастиц на поверхности пленок at-PS, полученных из раствора в CHl концентрацией $c = 0.1$ (a) и $0.8 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (b).

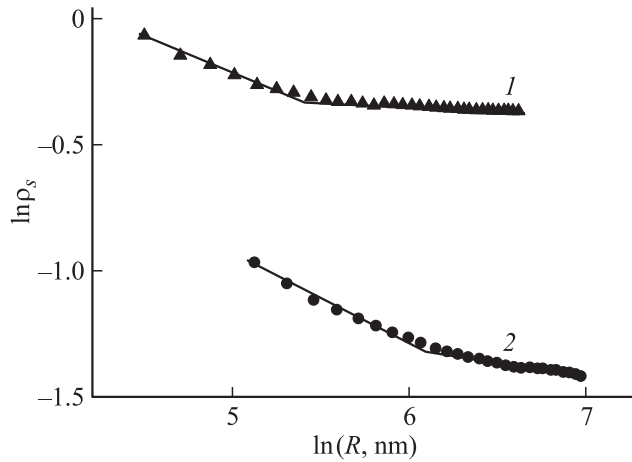


Рис. 3. Зависимости решеточной плотности ρ_s кластеров от масштаба R в двойных логарифмических координатах. Пленки at-PS получены из растворов при $c = 0.3$ (1) и $0.8 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (2). Фрактальная размерность при $R < \xi$: $D = 1.73 \pm 0.02$ (1) и 1.70 ± 0.02 (2); при $R > \xi$: $D = 1.92 \pm 0.02$ (1) и 1.89 ± 0.02 (2).

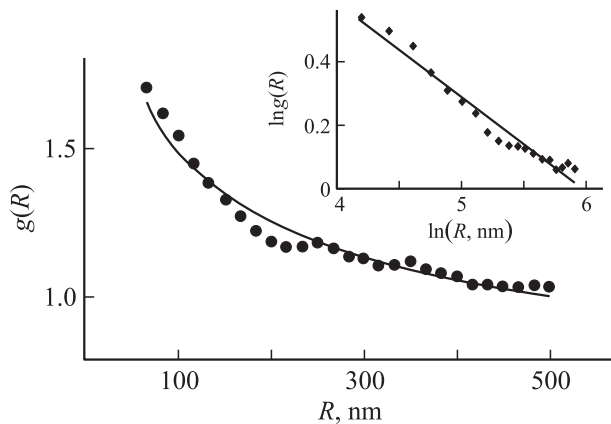


Рис. 4. Функция $g(R)$ распределения флуктуаций плотности в обычных и двойных логарифмических координатах для пленки at-PS, полученной при $c = 0.8 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$. Фрактальная размерность $D = 1.68 \pm 0.03$.

при сканировании плотности распределения декорирующих наночастиц с шагом, равным значению r . Из графика функции $g(R)$ (рис. 4) по уравнению (3) определяется R_0 .

Средняя плотность ρ_0 распределения „простых“ частиц и плотность ω упаковки частиц в кластере рассчитаны по выражениям

$$\rho_0 = \rho/n, \quad (4)$$

$$\omega = \rho_0 \pi R_0^2 / \Omega, \quad (5)$$

где ρ — плотность распределения декорирующих наночастиц на микрофотографии, n — среднее число частиц в „координационной сфере“ радиусом $R = R_0$ вокруг произвольно выбранной частицы.

2. Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены характеристики квазирешеток декорирующих наночастиц золота и параметры ближнего порядка, а в табл. 2 — топологические параметры флуктуаций повышенной плотности (фрактальных кластеров) на поверхности пленок в зависимости от концентрации c at-PS в растворе.

В пленках, полученных из растворов at-PS при условии $c < c_1^*$, значение R_0 радиуса „простой“ частицы соответствует гидродинамическому радиусу θ -клубка ($R_g \approx 80 \text{ nm}$ [1]), а плотность упаковки частиц $\omega \approx 1$ близка к плотной упаковке твердых сфер ($\omega = 0.91$, $\rho_0 = 4.53 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$, табл. 1). Отметим, что θ -клубки практически однородно заполняют пространство: относительная площадь Ω и вероятность протекания P кластера клубков близки к единице (табл. 2).

В пленках, полученных вблизи критической концентрации c_1^* , величина R_0 существенно меньше R_g , а плотность распределения ρ_0 клубков увеличивается за счет частичного взаимопроникновения θ -клубков, при этом сохраняется тип плотной упаковки частиц (табл. 1).

Функция $\rho_s(R)$ характеризуется различными значениями фрактальной размерности D кластеров на масштабе меньше и больше корреляционного радиуса ξ (рис. 3). Структура фрактальных кластеров в пленке при $R < \xi$ определяется неоднородностями флуктуационной сетки зацеплений в растворе at-PS. В пленке при $R > \xi$ в результате кооперативного взаимодействия клубков формируется перколяционный кластер. В согласии с представлениями [11] в пленке, полученной из раствора at-PS при c_1^* , корреляционный радиус ξ флуктуаций

Таблица 1. Параметры квазирешетки декорирующих наночастиц золота и ближнего порядка в пленках at-PS

c , $\text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$	r , nm	r_s , nm	$\langle m \rangle$	δm	R_0 , nm	$\rho_0 \cdot 10^5$, nm^{-2}	ω
0.1	36	52	4.1	0.39	83	4.4	≈ 1
0.3	55	80	3.4	0.53	51	6.8	0.98
0.8	50	94	2.7	0.67	30	6.2	0.45

* Значение R_0 отображает участки цепей, не включенные в блобы.

Таблица 2. Параметры кластерной структуры пленок at-PS

c , $\text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$	Ω ± 0.02	ξ , nm ($\pm 10\%$)	D $R < \xi$ (± 0.02)	D $R > \xi$ (± 0.02)	P
0.1	0.92	165	1.93	1.99	0.97
0.3	0.57	240	1.73	1.92	0.6
0.8	0.39	430	1.70	1.89	0.2
	0.60*	420*	1.87*	1.94*	0.96*

* Значения относятся к кластеру, отображающему участки цепей, не включенные в блобы.

плотности и величина D кластера при $R < \xi$ совпадают с гидродинамическим радиусом и фрактальной размерностью ассоциатов макромолекул в растворе на пороге протекания [1].

С ростом концентрации c at-PS происходит перепутывание клубков и образование блобов [5], которое завершается в пленках при концентрации макромолекул в растворе, близкой к $c_2^* = 0.8 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ [1]. Переход θ -клубок \rightarrow глоб приводит к уменьшению величины R_0 до 30 nm и снижению ближнего порядка в пленках: плотность ω упаковки клубков уменьшается до значения $\omega = 0.45$ (табл. 1). На снижение ближнего порядка указывают уширение первого пика функции $g(R)$ (рис. 2), падение среднего значения $\langle m \rangle$ и рост флуктуаций δm координационного числа квазирешетки наночастиц золота (табл. 1).

Снижение ближнего порядка сопровождается уменьшением относительной площади Ω , фрактальной размерности D и вероятности протекания P кластера клубков (табл. 2). Величины D и P падают соответственно до критических значений 1.89 и 0.2 для внутреннего перколяционного кластера клубков на пороге протекания [10]. Доля площади поверхности, приходящаяся на клубки, равна $\rho_0 \pi R_0^2$ и принимает значение 0.18, что заметно меньше критической величины 0.45, соответствующей порогу протекания [9]. Это обстоятельство объясняется тем, что блобы содержат плотно упакованные цепи и связаны между собой протяженными и неупорядоченными участками цепей аналогично кристаллитам и проходным цепям в аморфно-кристаллических полимерах [6].

В пленках, полученных из растворов at-PS в CHl вблизи c_2^* , обнаружен перколяционный кластер, отображающий участки цепей, не включенные в блобы. На микрофотографии (рис. 1, *b*) такому кластеру соответствуют области локализации крупных частиц золота размером 50–100 nm. В этом случае для описания топологии кластера использовали наложенную на микрофотографию плоскую решетку и в расчет принимали узлы решетки, находящиеся от скоплений мелких наночастиц золота на расстоянии $\geq r_s/2$.

Полученные данные указывают (табл. 1 и 2), что в этом случае блобы и участки цепей, не включенные в блобы, формируют соответственно два взаимодополняющих фрактальных перколяционных кластера. При этом радиусы „простых“ частиц в кластерах различаются примерно в 2 раза. Кластерная структура такой пленки at-PS характеризуется двумя прямолинейными участками логарифмической зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от длины вектора рассеяния s в области $s \approx 0.06\text{--}0.1 \text{ nm}^{-1}$ [3].

3. Заключение

Обнаружено два перехода типа порядок–беспорядок в пленках at-PS, происходящие по мере увеличения средней плотности распределения сегментов. Первый

переход наблюдается на масштабе „простой“ частицы — макромолекулярного клубка — и заключается в резком уменьшении плотности упаковки частиц в результате взаимопроникновения θ -клубков и образования блобов. При этом блобы и участки цепей, не включенные в блобы, формируют два взаимодополняющих фрактальных перколяционных кластера.

Рост флуктуации плотности, а также уменьшение фрактальной размерности и вероятности P протекания кластера клубков до критических значений $D = 1.89$, $P = 0.2$ можно связать со вторым переходом типа порядок–беспорядок при корреляционном радиусе ξ . Распад перколяционного кластера клубков в пленке является следствием аналогичного распада бесконечного кластера макромолекул в растворе at-PS при $c \geq 0.9 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$.

Список литературы

- [1] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, Н.А. Осмоловская, В.И. Ефремов. ФТТ **49**, 364 (2007).
- [2] T.G. Fox. In: Unsolved problems in polymer science / Ed. V.Carrol, D. Marcell. Academic Press, Washington (1962). P. 164.
- [3] А.Н. Красовский, В.К. Лаврентьев, Д.В. Новиков, Н.А. Осмоловская. ФТТ **52**, 806 (2010).
- [4] В.Н. Цветков, В.Э. Эскин, С.Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. Наука, М. (1964). 719 с.
- [5] П.Де Женн. Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. под ред. И.М. Лифшица. Мир, М. (1982). 368 с. [P.-G. De Gennes. Scaling concepts in polymer physics. Cornell Univ. Press, Ithaca (1979). 330 p.]
- [6] R.F. Boyer. In: Polymer yearbook. Michigan Molecular Institute, Michigan (1984). P. 343.
- [7] Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Химия, Л. (1990). 432 с.
- [8] А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. Наука, М. (1980). 328 с.
- [9] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). 529 с. [J.M. Ziman. Models of Disorder. Cambridge Univ. Press, London (1979). 480 p.]
- [10] Е. Федер. Фракталы / Пер. с англ. Ю.А. Данилова, А.М. Шукурова. Мир, М. (1991). 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y.–London (1988). 260 p.]
- [11] Б.М. Смирнов. Физика фрактальных кластеров. Наука, М. (1991). 134 с.