

Ансамбли "островков" алюминия на поверхности деформированных пленок полиэтилентерефталата

© В.И. Веттегрень, Е.А. Бакулин, Ю.В. Коваленко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 13 июня 2001 г.

В окончательной редакции 16 июля 2001 г.)

Изучено распределение по размерам "островков" алюминия, образовавшихся при растяжении алюминированной пленки полиэтилентерефталата. Показано, что они образуют четыре статистических ансамбля, распределение в каждом из которых термодинамически оптимизировано и описывается выражением для канонического распределения термодинамической вероятности.

Работа поддержана Министерством образования РФ (грант № E00-4.0-21).

В работах [1–5] было обнаружено, что распределение $n(y)$ по размерам y в ансамблях неравновесных объектов (агрегатов сажи в наполненных резинах, нанодфектов на поверхности нагруженных металлов, бактерий, дрожжевых грибов, длин протеиновых молекул в бактериях, флуктуаций плотности на поверхности полиметилметакрилата) описывается выражением для канонического распределения термодинамической вероятности [6]

$$n(y) = n_0 y^2 \exp(-\beta y \Delta U_0), \quad (1)$$

где ΔU_0 — энергия образования объекта, $\beta \equiv 1/k_B T$, k_B — константа Больцмана, T — температура, n_0 — нормировочная постоянная. Это означает, что распределение таких объектов термодинамически оптимизировано, т.е. энтропия их расположения имеет максимальное значение.

Настоящая работа продолжает цикл этих исследований. В ней изучено распределение "островков" алюминия, образовавшихся на поверхности алюминированной пленки полиэтилентерефталата при ее растяжении.

1. Методика эксперимента

Образцы представляли собой ориентированные пленки полиэтилентерефталата толщиной $5 \mu\text{m}$, длиной 15 mm и шириной 4 mm , на поверхность которых был напылен слой алюминия толщиной 30 nm . Пленки растягивали вдоль оси ориентации и фиксировали удлинение. Было изучено два образца: первый был растянут в 1.33 раза при температуре 323 K , а второй — в 1.55 раза при 373 K . При растяжении слой алюминия растрескивался и образовывались "островки" алюминия (рис. 1). Распределение "островков" по размерам анализировали при помощи оптического микроскопа Neophot 32 (Karl Zeiss, Jena). Число "островков" на анализируемой поверхности составляло ≈ 1000 – 1500 , что обеспечило получение достаточно достоверных статистических распределений.

2. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 участок поверхности алюминированной пленки полиэтилентерефталата после растяжения при 373 K в 1.53 раза. Ось растяжения направлена горизонтально. Видно, что на поверхности образовались "островки" алюминия, длинная ось которых перпендикулярна, а короткая — параллельна направлению растяжения. Линейный размер островка оценивался как среднее из двух измерений: параллельно и перпендикулярно направлению растяжения.

Распределение "островков" по размерам для одного из образцов показано на рис. 2. Такой же асимметричный вид имело распределение $n(y)$ для второго образца. Анализ показал, что распределения могут быть описаны как сумма четырех выражений (1) с различными значениями энергии ΔU_{0i} (рис. 2).

$$n(y) = \sum_{i=1}^4 n_{0i} y_i^2 \exp(-\beta y_i \Delta U_{0i}). \quad (2)$$

Следовательно, "островки" алюминия образуют четыре статистических ансамбля. Значения энергии

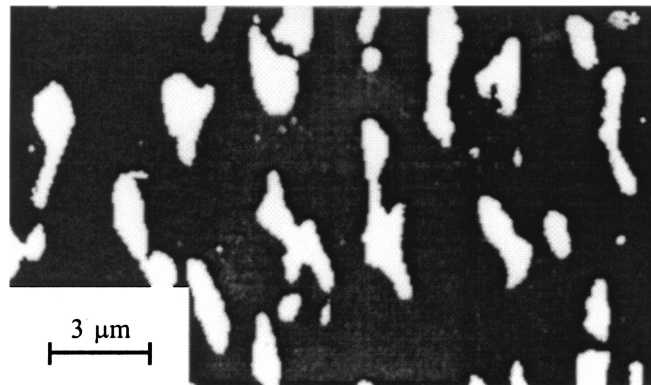


Рис. 1. Изображение "островков" алюминия на поверхности пленки полиэтилентерефталата, растянутой в 1.53 раза при 373 K .

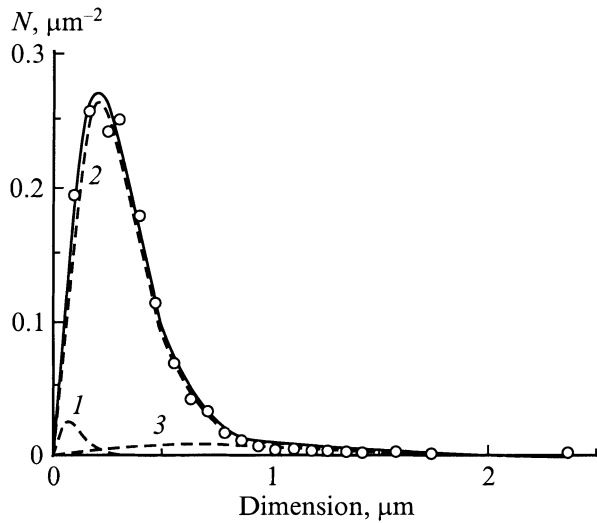


Рис. 2. Распределение "островков" алюминия на поверхности пленки полиэтилентерефталата, растянутой в 1.53 раза при 373 К. Сплошная линия — аппроксимация распределения при помощи выражения (2), штриховая — распределения "островков" для 1, 2 и 3 ансамблей.

формирования ансамблей "островков" составили: для первого ансамбля — $\Delta U_{01} \approx 0.098$, второго — $\Delta U_{02} \approx 0.033$, третьего — $\Delta U_{03} \approx 0.01$ и четвертого — $\Delta U_{04} \approx 0.003$ kJ/mole. Средний размер "островков" в первом ансамбле равен $\langle y_1 \rangle = 0.05$, во втором — $\langle y_2 \rangle = 0.15$, в третьем — $\langle y_3 \rangle = 0.45$ и четвертом — $\langle y_4 \rangle \approx 1.40$ μm.

Таким образом, энергия образования и средний размер "островков" в соседних ансамблях различаются в 3 раза

$$\frac{\Delta U_{01}}{\Delta U_{02}} = \frac{\Delta U_{02}}{\Delta U_{03}} = \frac{\Delta U_{03}}{\Delta U_{04}} = \frac{\langle y_2 \rangle}{\langle y_1 \rangle} = \frac{\langle y_3 \rangle}{\langle y_2 \rangle} = \frac{\langle y_4 \rangle}{\langle y_3 \rangle} = 3. \quad (3)$$

В работах [2,5] было найдено, что отношение средних размеров и энергий формирования ансамблей из нанодфектов на поверхности нагруженных металлов также равно 3.

Значения $\beta \Delta U_{0i}$ при комнатной температуре не превышает 0.03. Это гарантирует, что ансамбли "островков" на поверхности полиэтилентерефталата сформировались под действием термических флуктуаций.

Выражение для предэкспоненциального множителя в (1) в условиях равновесия имеет вид [1]

$$n_{0i} = \frac{(1 - p_i)^3}{2}, \quad (4)$$

где $p_i \equiv \exp(-\beta \Delta U_{0i})$. Поскольку $\frac{\Delta U_{0i}}{\Delta U_{0i+1}} \approx 3$, в состоянии равновесия отношение предэкспоненциальных множителей $\gamma_i \equiv \frac{n_{0i+1}}{n_{0i}}$ для двух следующих друг за другом ансамблей должно быть равно $\gamma_0 = 1/27$. Однако в действительности значения γ_i варьировали от 0.01 до 29, и, следовательно, равновесие между ансамблями "островков" алюминия в исследованных образцах отсутствует. Аналогичный результат был обнаружен для

ансамблей нанодфектов на поверхности нагруженных металлов [2,5]: равновесие между ансамблями дефектов не достигалось и "расстояние от него" зависело от условий эксперимента (величины нагрузки и времени ее действия).

Несмотря на отсутствие равновесия, форма распределения "островков" по размерам описывается как сумма канонических распределений вероятностей (1), каждое из которых определено максимальным значением энтропии [6]. По-видимому, термодинамически оптимизированная форма распределения устанавливается значительно быстрее, чем время растяжения образца (в наших условиях оно равно приблизительно 10 min).

Таким образом, установлено, что "островки" алюминия, образовавшиеся при растяжении алюминированной пленки полиэтилентерефталата, образуют четыре статистических ансамбля. Распределение "островков" по размерам в каждом из ансамблей термодинамически оптимизировано и описывается выражением для канонического распределения термодинамической вероятности.

Список литературы

- [1] H.G. Kilian, R. Metzler, B. Zink. J. Chem. Phys. **107**, 12, 8697 (1997).
- [2] X.Г. Килиан, В.И. Веттегрень, В.Н. Светлов. ФТТ **42**, 11, 2024 (2000).
- [3] H.G. Kilian. Rubber Chem. Techn. (2002), in press.
- [4] H.G. Kilian, M. Koepef, V.I. Vettegren. Prog. Coll. & Polym. Sci. (2002), in press.
- [5] X.Г. Килиан, В.И. Веттегрень, В.Н. Светлов. ФТТ **43**, 11, 2107 (2001).
- [6] B.L. Lavenda. Statistical Physics. A Probabilistic Approach. J. Wiley & Sons, Inc., N. Y. (1991). 432 p.