

14,13

Корреляции микроструктура—диэлектрические свойства в тонких пленках высокомолекулярного атактического полистирола

© Д.В. Новиков

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dvnovikov65@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 26 апреля 2024 г.

Принята к публикации 29 апреля 2024 г.

Методом электронной микроскопии изучены микрофлуктуации плотности $\delta\rho$ на поверхности тонких пленок, полученных из растворов различной концентрации c высокомолекулярного атактического полистирола в хлороформе. Показано, что величина $\delta\rho$ и диэлектрические свойства пленок — диэлектрическая проницаемость ϵ , а также тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\Delta$ изменяются немонотонно по шкале параметра c . Минимум ϵ , а также максимум $\text{tg}\Delta$ отвечают резкому всплеску микрофлуктуаций и фрактализации надмолекулярной структуры полимера. Обнаруженные корреляции типа „микроструктура—свойства“ объясняются структурными переходами при пленкообразовании — агрегацией макромолекул и самоорганизацией агрегатов частиц.

Ключевые слова: тонкие полимерные пленки, электронная микроскопия, микрофлуктуации плотности, фрактальная структура, структурные переходы.

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58089.112

1. Введение

Изучение корреляций типа „микроструктура—свойства“ в тонких пленках атактического полистирола (*at*-PS) на поверхности твердых тел представляется важным в теоретическом и практическом аспектах [1–3]. Пленки *at*-PS, получаемые обычно осаждением полимера из разбавленных растворов в термодинамически „хороших“ растворителях, обладают низкой диэлектрической проницаемостью, малой анизотропией оптических постоянных в сочетании с высокой прозрачностью в широкой области спектра и применяются, в частности, в качестве защитных и просветляющих покрытий, а также оптических фильтров в ИР-спектроскопии и лазерной технике [4].

В работе [5] было показано, что для тонких пленок *at*-PS, полученных из растворов полимера в хлороформе различной исходной концентрации c , зависимости ряда структурно-релаксационных характеристик от параметра c являются немонотонными. Это касается плотности и полной поверхностной энергии пленок, а также температуры стеклования полимера. В дальнейшем было обнаружено [6] сложное поведение диэлектрической проницаемости ϵ пленок и тангенса угла $\text{tg}\Delta$ диэлектрических потерь при изменении c , причем резкие экстремумы — максимум $\text{tg}\Delta$ и минимум ϵ согласуются друг с другом и максимумом числа полярных центров адсорбции красителя кристаллического фиолетового на поверхности пленок [7]. Указанные эффекты, согласно работам [1,5,6], обусловлены перераспределением внутри- и межцепных контактов ароматических колец в результате взаимодействий между сегментами при

структурных переходах типа клубок-глоб [5] и порядок-беспорядок [8] на масштабном уровне клубков макромолекул *at*-PS. Важно отметить, что в работах [5,6] был использован образец высокомолекулярного *at*-PS с молекулярной массой $M_n = 9.1 \cdot 10^6$ и гидродинамическим радиусом $R_g = 116$ nm [9] макромолекулярного клубка в разбавленном растворе. Для этого образца *at*-PS процессы взаимопроникновения и поджатия клубков в растворе происходят постепенно и независимо друг от друга с ростом концентрации c полимера [1]. Эти процессы приводят к увеличению плотности упаковки цепей, усилению вклада ароматических колец во взаимодействие сегментов макромолекул и обуславливают сложную картину изменения структурно-релаксационных свойств пленок по шкале параметра c .

Сравнительный анализ результатов работ [5,6] показывает, что процессы взаимопроникновения и поджатия клубков макромолекул *at*-PS не позволяют полностью объяснить трансформацию всей совокупности структурно-релаксационных характеристик пленок. Например, с ростом исходной концентрации c пленкообразующего раствора плотность d и полная поверхностная энергия γ пленок изменяются одинаковым образом по кривым с неглубоким минимумом в интервале значений $c = 0.5–0.6$ g/dl и резким максимумом вблизи $c = 0.8$ g/dl (рис. 1). Такое изменение величин d и γ объясняется постепенным перекрытием макромолекулярных клубков и формированием плотных глобов — областей пространства, содержащих клубковые части перепутанных цепей макромолекул [5,10]. Падение d и γ в области $c > 0.8$ g/dl связано с микрофазовым разделением в концентрированных растворах *at*-PS [11].

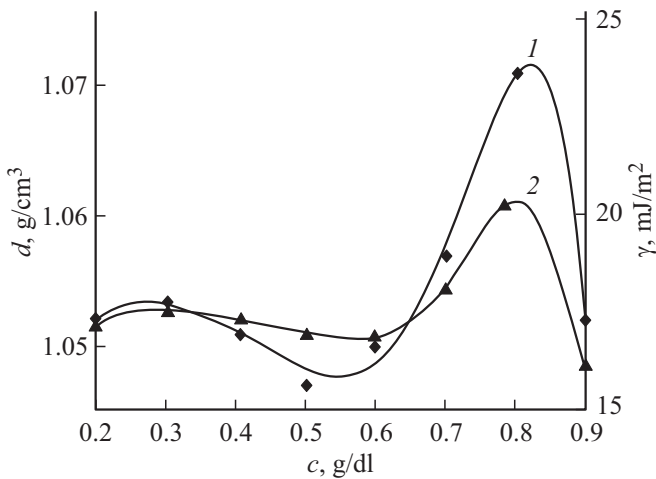


Рис. 1. Зависимости плотности d (1) и полной поверхностной энергии γ (2) пленок *at*-PS от концентрации c полимера в растворе в CHl . По данным работы [5].

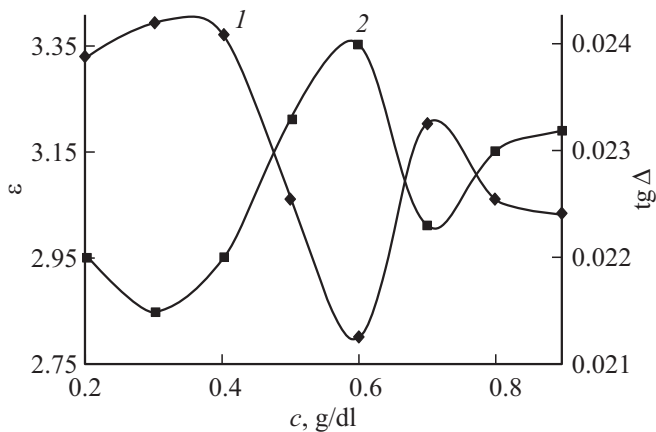


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \Delta$ (2) пленок *at*-PS от концентрации c полимера в растворе в CHl . По данным работы [6].

Однако диэлектрическая проницаемость ϵ пленок и изменяющийся противоположно с ней тангенс угла $\text{tg} \Delta$ диэлектрических потерь ведут себя по шкале параметра c иным образом, достигая резкого экстремума (минимума и максимума соответственно) вблизи $c = 0.6 \text{ g/dl}$ (рис. 2). Разумно предположить, что для объяснения такого поведения ϵ и $\text{tg} \Delta$ следует привлечь представления о микрофлуктуациях плотности полимера на надмолекулярном масштабном уровне.

В работах [9,12] было показано, что в пленках, полученных из концентрированных растворов гибкоцепных полимеров, имеют место флуктуации плотности субмикронного и микронного масштаба. Крупномасштабные флуктуации плотности $\delta\rho$, корреляционная длина ξ которых существенно превышает величину радиуса R_g одиночного клубка, формируются при пленкообразовании за счет взаимодействия агрегатов или иначе кластеров макромолекул [12].

Кластер-кластерная агрегация и самоорганизация кластеров в растворе определяют топологию микрофлуктуаций плотности в пленках, а также зависимость величины $\delta\rho$ от концентрационного режима пленкообразования [12]. А именно, для ряда гибкоцепных полимеров в серии образцов пленок, полученных при увеличении исходной концентрации c раствора, наблюдается усиление эффектов микрофазового разделения. Эти эффекты выражаются в росте анизотропии агрегатов макромолекул, дальнего порядка, значения ξ и образовании, наконец, периодически-неоднородной надмолекулярной структуры полимера. Возникновению периодических осцилляций плотности в пленке предшествует фрактализация ее микроструктуры при условии $c \sim c_{thr}$, где c_{thr} — „пороговая“ концентрация раствора, соответствующая перекрыванию клубков макромолекул [12].

В настоящей работе изучена корреляционная связь между микрофлуктуациями плотности и диэлектрическими свойствами пленок *at*-PS в зависимости от концентрационного режима их получения. Цель работы — использование представлений [12] о самоорганизации кластеров макромолекул в пленкообразующем растворе для объяснения корреляций типа „микроструктура-свойства“ в полимерных пленках.

2. Методика эксперимента

В работе использовался фракционированный образец линейного *at*-PS с молекулярной массой $M_n = 9 \cdot 10^6$ и узким молекулярно-массовым распределением [5]. Пленки толщиной $7\text{--}12 \mu\text{m}$ формировались на плоском стекле из растворов полимера в хлороформе (CHl) при температуре 298 K . Исходная концентрация растворов варьировалась в диапазоне $c = 0.1\text{--}0.9 \text{ g/dl}$.

Микроструктура *at*-PS изучалась с помощью электронной микроскопии по способу декорирования золотом поверхности пленок. Наночастицы золота создавались путем вакуумного термического напыления металла на активированную молекулярным бромом „воздушную“ поверхность пленок [12]. Двумерные изображения декорированных золотом образцов подвергались компьютерному статистическому анализу межчастичных расстояний в ансамблях не менее 8000 декорирующих частиц на площади $1.5\text{--}4 \mu\text{m}^2$. Анализ изображений базировался на топологическом соответствии между флуктуациями плотности ρ пространственного распределения наночастиц золота — с одной стороны, и флуктуациями плотности упаковки макромолекул полимера — с другой [12].

Изучение пространственных корреляций типа плотность — плотность проводилось с использованием радиальных функций $g(R)$ распределения и индикатрис плотности ρ наночастиц по методикам, приведенным в работе [12].

Относительные квадратичные флуктуации числа декорирующих наночастиц $\sigma^2/\langle N \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle / \langle N \rangle$ рас-

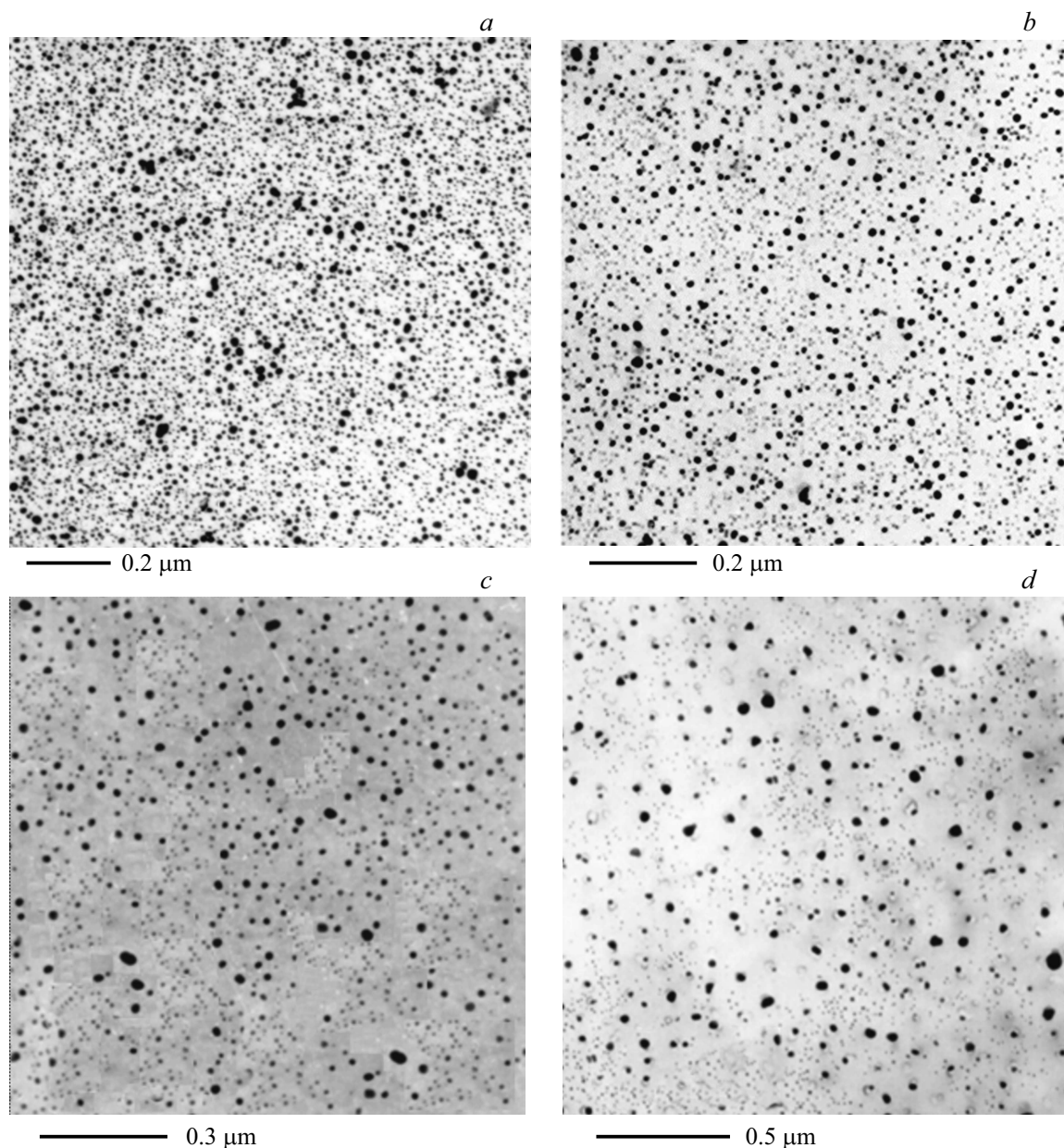


Рис. 3. Электронные микрофотографии декорированной золотом поверхности пленок *at*-PS. Концентрация раствора: $c = 0.1$ (a), 0.3 (b), 0.6 (c) и 0.8 (d) g/dl.

считывались с помощью функций $g(R)$ по методике, изложенной в работе [13].

3. Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические изображения декорированных золотом образцов пленок *at*-PS представлены на рис. 3. Наиболее вероятное расстояние между наночастицами составляет 30–40 nm, что более чем в два раза меньше величины R_g клубка в пленкообразующем растворе и примерно соответствует радиусу глоба [5]. Этот факт свидетельствует о достаточно высокой разрешающей способности выбранной методики исследования,

позволяющей получить количественную информацию о структурных параметрах отдельных клубков макромолекул, а также агрегатов частиц в пленках.

Визуальный анализ изображений (рис. 3) выявляет в ряду образцов пленок тенденцию к увеличению микрофлуктуаций плотности полимера с ростом параметра c . Наночастицы золота размером 15–30 nm на поверхности всех образцов формируют единый ансамбль в виде бесконечного кластера, непрерывно заполняющего поверхность. Этот кластер соответствует более плотно упакованным макромолекулам [12], а занимаемая им доля пространства с ростом c уменьшается и приближается к величине ~ 0.3 . Отдельные крупные частицы

золота, размер которых превышает 100 nm, маркируют менее плотные области поверхности [12]. Общая площадь участков поверхности с крупными частицами при увеличении c возрастает.

Анализ влияния концентрационного режима пленкообразования на микроструктуру полимерных пленок следует начать с обзора гидродинамического поведения макромолекул высокомолекулярного образца *at*-PS в растворе ChI. По данным работы [1] с ростом концентрации с раствора гидродинамический объем частиц [14] резко изменяется при двух значениях параметра c . Речь идет о первой „пороговой“ концентрации $c_{thr1} \sim 0.3$ g/dl, при которой начинается перекрывание гидродинамических сфер набухших клубков [15], и второй „пороговой“ концентрации $c_{thr2} \sim 0.8$ g/dl, соответствующей образованию в растворе бесконечного кластера поджатых или так называемых θ -клубков [15]. Величины c_{thr1} и c_{thr2} задают различные концентрационные режимы пленкообразования и предопределяют особенности пространственных корреляций типа плотность — плотность в полимерных пленках. Отметим, что в растворах *at*-PS в θ -растворителе (декалине) клубки макромолекул уже изначально поджаты, и поэтому фиксируется только одно значение c_{thr} „пороговой“ концентрации, удовлетворяющее условию $[\eta]c_{thr} \sim 2.5$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимера в растворе [9].

На рис. 4 представлены „крупнозернистые“ [12] радиальные функции $g(R)$ распределения плотности ρ ансамблей декорирующих наночастиц золота на поверхности образцов полимерных пленок. Плотность ρ флуктуирует, и ее флуктуации приводят к немономонному изменению функций $g(R)$ с ростом масштаба R . На начальном участке функции $g(R)$ спадают по степенному закону $g(R) \propto R^{D-2}$ для фрактальных объектов с фрактальной размерностью D [12].

В пленках *at*-PS, сформированных при условии $c \leq c_{thr1}$, размеры самоподобного участка поверхности ограничены величиной гидродинамического радиуса $R_\theta = 80$ nm θ -клубка [9] (рис. 4, кривые 1 и 2). При этом фрактальная размерность структур составляет $D = 1.92 \pm 0.02$ и близка к значению $D = 2$ для θ -клубка [16]. Поэтому можно заключить, что цепи макромолекул практически не перекрываются, и клубки сохраняют свою индивидуальность. При этом корреляционная длина ξ флуктуаций плотности соответствует гидродинамическому радиусу R_c кластеров в растворе [9].

Переход к режиму пленкообразования, отвечающему условию $c_{thr1} < c \leq c_{thr2}$, приводит к изменениям в микроструктуре пленок на масштабном уровне клубков макромолекул. Начальный самоподобный участок функций $g(R)$ значительно расширяется (рис. 4, кривые 3 и 4) до эффективной величины R_c кластеров макромолекул в растворе, а значение фрактальной размерности D составляет 1.75 ± 0.02 . Такое же значение D , согласно данным вискозиметрии, характерно для кластеров в растворе [1,9]. Полученные данные указывают на

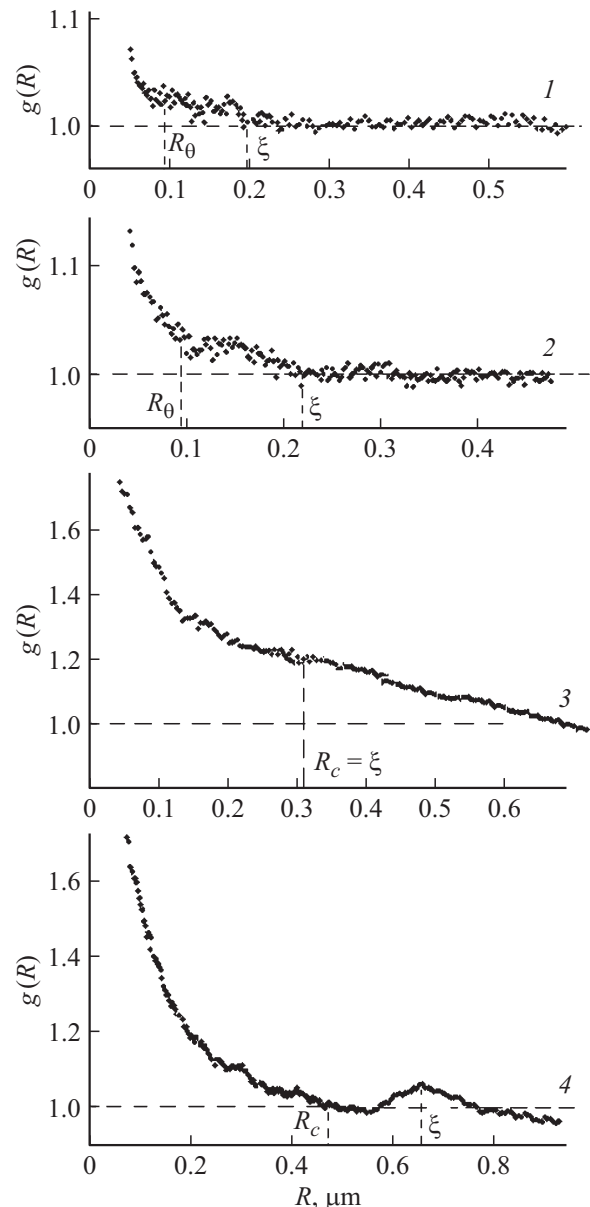


Рис. 4. „Крупнозернистые“ радиальные функции $g(R)$ типа плотность–плотность для ансамблей декорирующих наночастиц на поверхности образцов пленок. Шаг сканирования изображения поверхности равен 40–50 nm. Концентрация раствора $c = 0.1$ (1), 0.3 (2), 0.6 (3) и 0.8 (4) g/dl.

перепутывание клубков и потерю ими своей индивидуальности вследствие образования блобов. Плотные блобы — квазичастицы с фрактальной размерностью $D = 3$ выявляются в пленках методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [5].

Концентрация $c_{thr2} = 0.8$ g/dl полимера в растворе приводит к образованию в пленке периодически-неоднородной микроструктуры. При этом функция $g(R)$ имеет максимум при значении $R = \xi \sim 650$ nm, которое превышает в полтора раза величину R_c кластеров в растворе (рис. 4, кривая 4). Периодически-неоднородный

по плотности бесконечный кластер макромолекул в пленке возникает в результате самоорганизации частиц при пленкообразовании [12]. Важным признаком самоорганизации кластеров является фрактализация [17,18] надмолекулярной структуры *at*-PS в пленке, полученной при $c = 0.6$ g/dl, что по шкале c предшествует режиму $c = c_{thr2}$. В этом случае пространственные корреляции типа плотность — плотность на масштабе $R > R_c$ описываются функцией $g(R)$, спадающей по закону $g(R) \propto R^{-0.2}$ для бесконечного фрактального ($D \sim 1.8 \pm 0.02$) кластера плотноупакованных макромолекул (рис. 4, кривая 3).

Формирование масштабно-инвариантной [19] надмолекулярной структуры *at*-PS сопровождается всплеском микрофлуктуаций плотности полимера. Об этом свидетельствуют результаты расчета флуктуаций $\sigma^2/\langle N \rangle$ числа декорирующих наночастиц на поверхности пленок, полученных в различных концентрационных режимах пленкообразования (рис. 5). Резкий всплеск микрофлуктуаций в пленках, сформированных при $c = 0.6$ g/dl, следует связать с образованием менее компактной и менее однородной фрактальной микроструктуры полимера. Это согласуется с уменьшением плотности d пленок (рис. 1), ростом числа поверхностных центров адсорбции [6,7] и достижением диэлектрической проницаемостью ϵ и тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg} \Delta$ экстремальных значений (рис. 2). Установленные корреляции типа „микроструктура–диэлектрические свойства“ подтверждаются результатами работы [20], в которой было обнаружено аналогичное поведение параметров ϵ и $\text{tg} \Delta$ при вариации концентрации c частиц наполнителя сегнетоэлектрика титаната бария в полимерно-неорганическом композите. Было показано, что резкий минимум ϵ и максимум $\text{tg} \Delta$ соответствуют значению $c = 30$ vol.% [20]. Концентрация $c \sim 30$ vol.% соответствует порогу перколяции [19], при котором формируется бесконечный фрактальный кластер частиц наполнителя в композитном материале. Таким образом, результаты настоящей работы, как и результаты рабо-

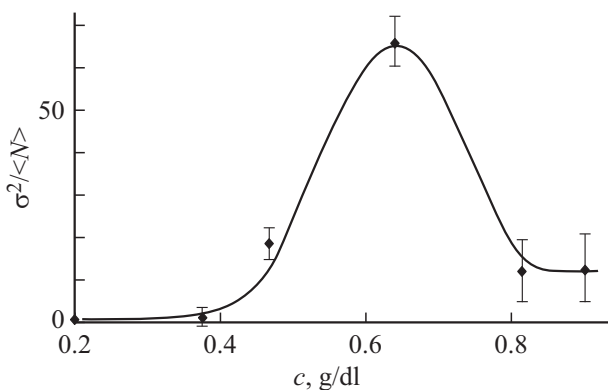


Рис. 5. Зависимость флуктуаций $\sigma^2/\langle N \rangle$ числа декорирующих наночастиц золота на поверхности пленок от концентрации c раствора.

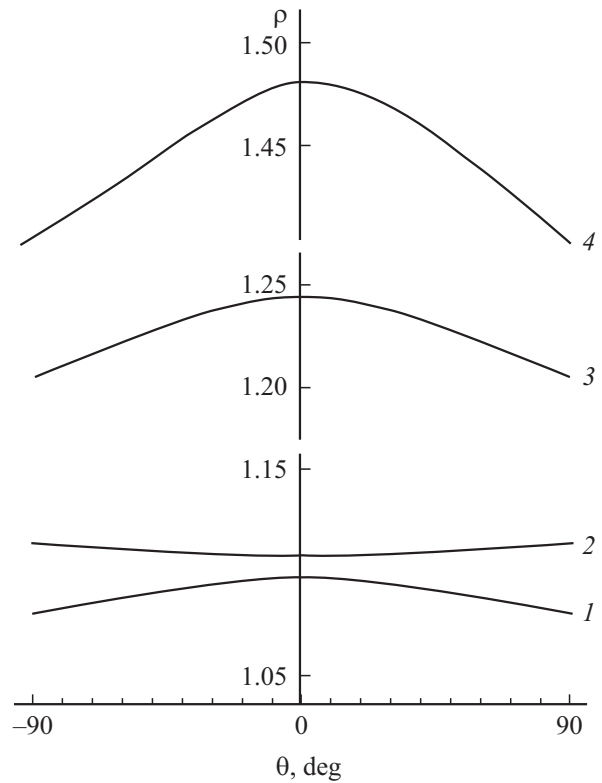


Рис. 6. Индикатрисы относительной (по отношению к средней по поверхности) плотности ρ распределения наночастиц золота на поверхности пленок. Концентрация раствора: $c = 0.1$ (1), 0.3 (2), 0.6 (3) и 0.8 (4) g/dl. Ось ординат ($\theta = 0$ градусов) соответствует оси текстуры пленок — направлению с максимальным значением ρ .

ты [20], однозначно связывают экстремальные значения диэлектрических параметров с фрактализацией микроструктуры материала.

С ростом исходной концентрации c раствора в пленках увеличивается анизотропия [1] пространственного распределения плотности агрегатов макромолекул, что является следствием усиления эффектов микрофазового разделения. В результате диэлектрическая проницаемость ϵ (рис. 2) и плотность d (рис. 1) образцов падают в области $c > 0.7-0.8$ g/dl. Индикатрисы относительной плотности ρ распределения декорирующих наночастиц демонстрируют тенденцию к усилению одноосной текстуры поверхности в ряду образцов пленок с ростом c (рис. 6). При этом наиболее изотропная микроструктура полимера отвечает значению $c = c_{thr1}$, что подтверждается по данным IR-спектроскопии ATR отсутствием анизотропии оптических постоянных *at*-PS в поверхностном слое тонких пленок [1].

4. Заключение

Концентрационный режим пленкообразования, задаваемый исходной концентрацией c раствора, предопреде-

ляет как состояние отдельных клубков макромолекул, так и топологию агрегатов частиц в тонких пленках *at*-PS. В серии пленок, полученных при вариации параметра c , изменяется плотность упаковки макромолекул в результате структурных переходов типа порядок–беспорядок на различных масштабных уровнях. Для высокомолекулярного образца *at*-PS эти переходы четко фиксируются с разрешением $\sim 30\text{--}40\text{ nm}$ с помощью декорирования поверхности пленок наночастицами золота.

В пленках *at*-PS, сформированных при условии $c \leq c_{thr1}$, клубки макромолекул находятся в θ -состоянии и не перекрываются, сохраняя свою индивидуальность. При этом корреляционная длина ξ флуктуаций плотности не более чем в два раза превышает радиус R_g клубка в растворе, а микроструктура пленок достаточно изотропна.

Переход к режиму пленкообразования, отвечающему условию $c_{thr1} < c \leq c_{thr2}$, приводит к перекрыванию клубков и резкому увеличению корреляционной длины ξ . По шкале параметра c рост ξ сопровождается сначала фрактализацией поверхности пленок, а затем возникновением периодических пространственных осцилляций плотности полимера. Такая трансформация микроструктуры объясняется самоорганизацией кластеров макромолекул при пленкообразовании вследствие нарастающих эффектов микрофазового разделения в растворе. Формирование масштабно-инвариантной надмолекулярной структуры полимера сопровождается всплеском микрофлуктуаций плотности и экстремальным изменением диэлектрических свойств в ряду образцов пленок.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Н. Красовский, Д.В. Новиков, Н.А. Осмоловская, С.В. Борисова. Высокомолекулярн. соединения **54A**, 851 (2012).
- [2] А.М. Скворцов, Т.М. Бирштгейн. Высокомолекуляр. соединения **18A**, 2479 (1976).
- [3] З.В. Широкина. Опт.-мех. промышленность **3**, 74 (1978).
- [4] Справочник технолога-оптика / Под ред. С.М. Кузнецова. Машиностроение, Л. (1983). 432 с.
- [5] А.Н. Красовский, В.К. Лаврентьев, Д.В. Новиков, Н.А. Осмоловская. ФТТ **52**, 806 (2010).
- [6] А.Н. Красовский, С.В. Мякин, Н.А. Осмоловская, А.Ю. Шмыков, Д.В. Новиков, В.Е. Курочкин, Н.Т. Сударь. В сб.: Тез. докл. XIII междунар. конф. „Физика диэлектриков“ („Диэлектрики-2014“). Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, СПб (2014). С. 178.
- [7] В.Е. Курочкин, А.Н. Красовский, И.В. Васильева, С.В. Мякин, А.Л. Заграничек, А.Ю. Шмыков. Научное приборостроение **18**, 3 (2008).
- [8] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **53**, 2242 (2011).
- [9] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, Н.А. Осмоловская, В.И. Ефремов. ФТТ **49**, 364 (2007).
- [10] А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. Статистическая физика макромолекул. Наука, М. (1989). 328 с.
- [11] А.А. Тагер. Физикохимия полимеров. Химия, М. С. 443 (1978).
- [12] Д.В. Новиков. ФТТ **63**, 146 (2021).
- [13] Д.В. Новиков. ФТТ **66**, 122 (2024).
- [14] В.Г. Баранов, Ю.В. Бресткин, В.И. Поддубный, С.А. Агранова, В.Н. Пинкевич. Высокомолекуляр. соединения **29A**, 2516 (1987).
- [15] В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. Наука, М. 719 с. (1964).
- [16] В.Г. Баранов, С.Я. Френкель, Ю.В. Бресткин. ДАН СССР **290**, 369 (1986).
- [17] В.Л. Гиляров. ФТТ **47**, 808 (2005).
- [18] Д.В. Новиков, Г.К. Ельяшевич, В.К. Лаврентьев, И.С. Курьиндин, А. Anzlovar, V. Bukoshek. ФТТ **56**, 390 (2014).
- [19] Е. Федер. Фракталы / Пер. с англ. Ю.А. Данилова и А.М. Шукурова. Мир, М. (1991). 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y., London (1988). 260 p.]
- [20] С.В. Мякин, Н.А. Бубис, Л.М. Кузнецов, М.В. Жуков, А.Ю. Шмыков. ФТТ **64**, 746 (2022).

Редактор К.В. Емцев