

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  $\epsilon$ , а также тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\Delta$  изменяются немонотонно по шкале параметра  $c$ . Минимум  $\epsilon$ , 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

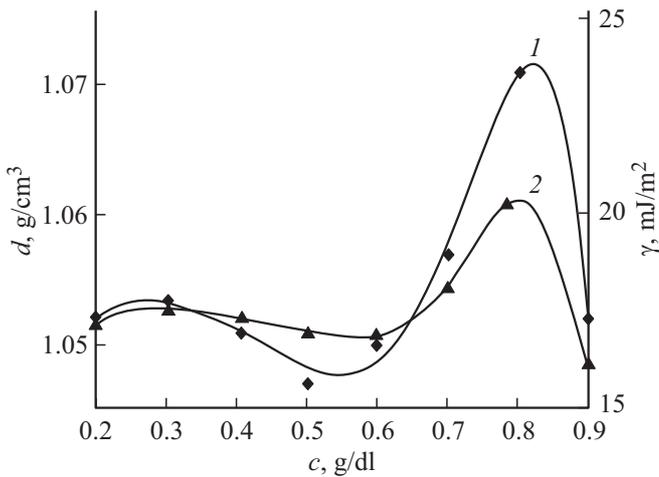
### 1. Введение

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].

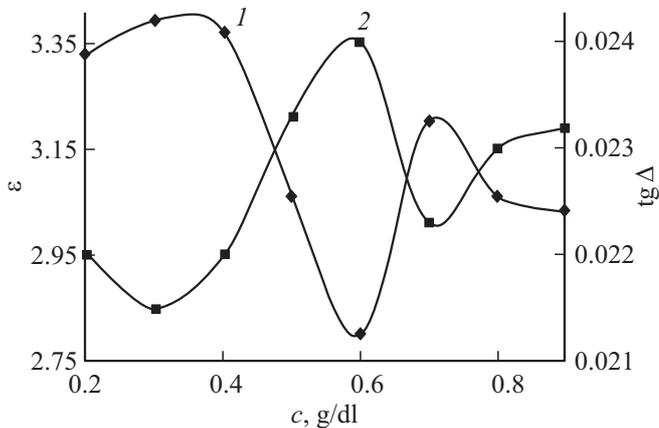
В работе [5] было показано, что для тонких пленок *at*-PS, полученных из растворов полимера в хлороформе различной исходной концентрации  $c$ , зависимости ряда структурно-релаксационных характеристик от параметра  $c$  являются немонотонными. Это касается плотности и полной поверхностной энергии пленок, а также температуры стеклования полимера. В дальнейшем было обнаружено [6] сложное поведение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  пленок и тангенса угла  $\text{tg}\Delta$  диэлектрических потерь при изменении  $c$ , причем резкие экстремумы — максимум  $\text{tg}\Delta$  и минимум  $\epsilon$  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-блоб [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  $\gamma$  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  $\gamma$  объясняется постепенным перекрытием макромолекулярных клубков и формированием плотных блоков — областей пространства, содержащих клубковые части перепутанных цепей макромолекул [5,10]. Падение  $d$  и  $\gamma$  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  $\gamma$  (2) пленок *at*-PS от концентрации  $c$  полимера в растворе в  $\text{CHl}$ . По данным работы [5].



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

Однако диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\xi$  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  $\xi$  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.

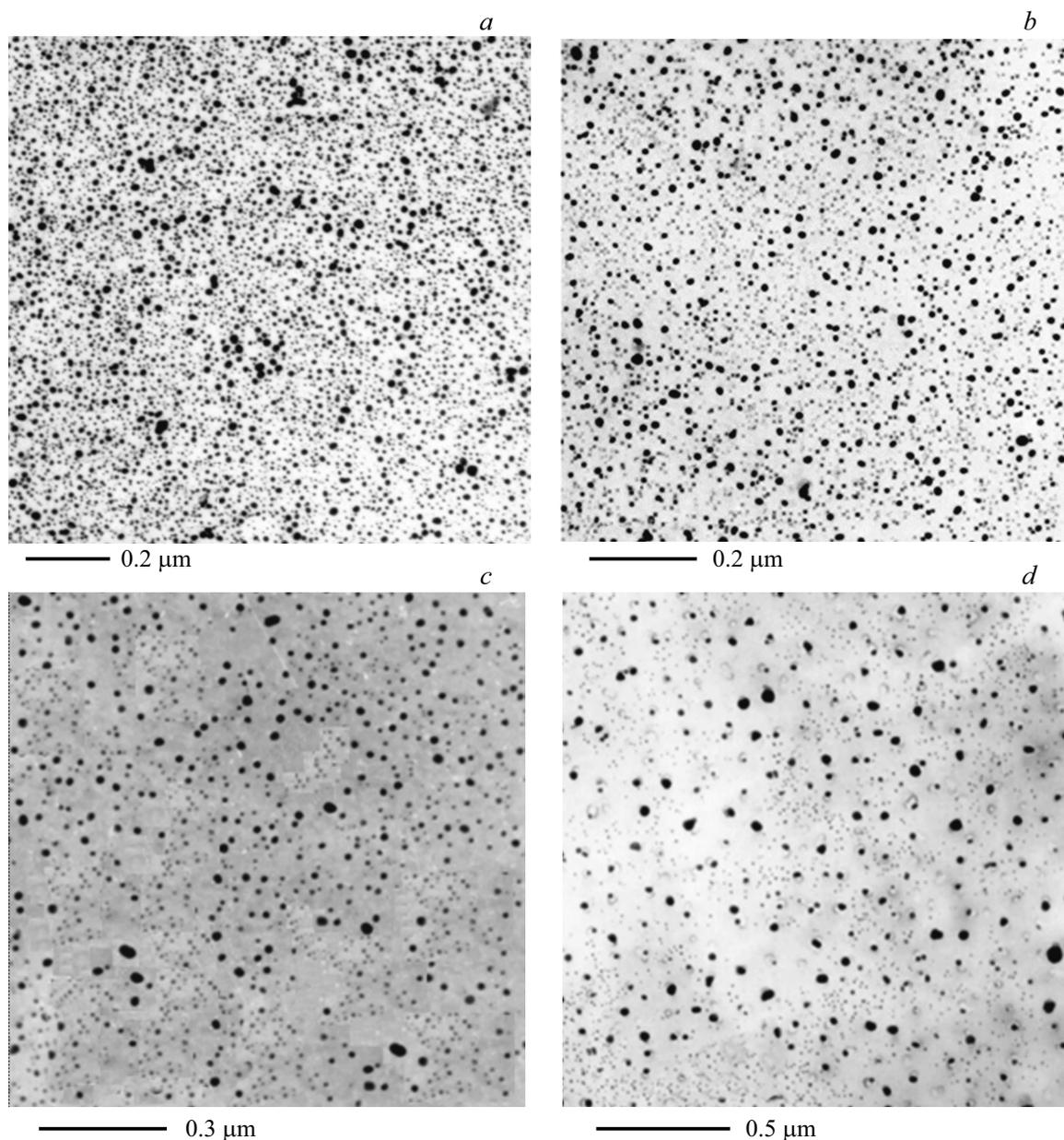
## 2. Методика эксперимента

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 ( $\text{CHl}$ ) при температуре 298 К. 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  $\rho$  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  $\rho$  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  $\sim 0.3$ . Отдельные крупные частицы

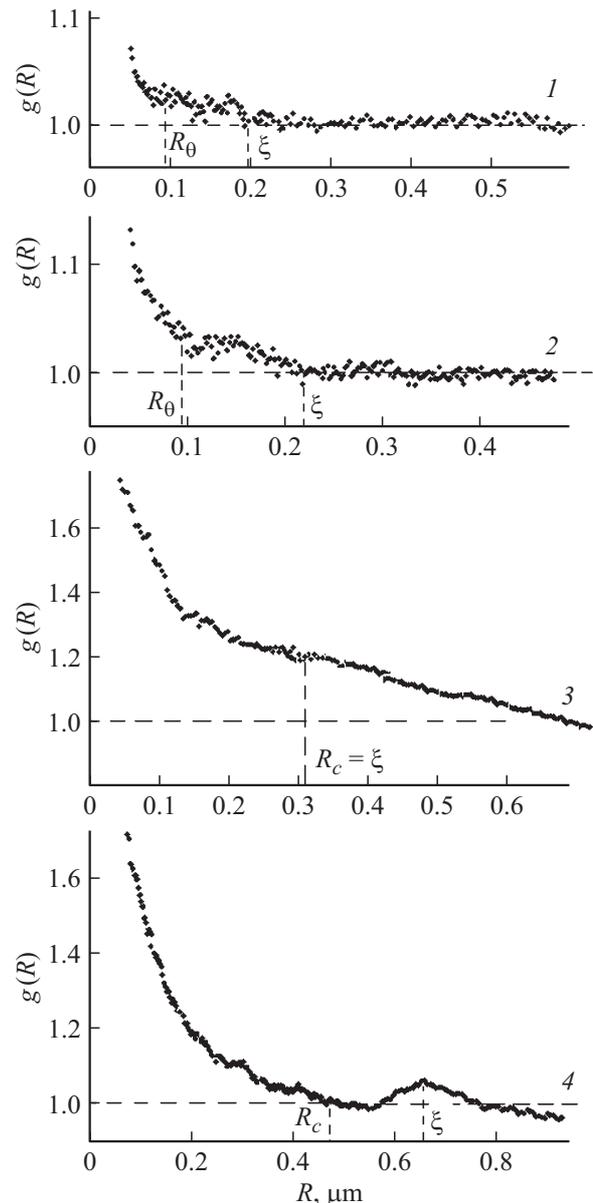
золота, размер которых превышает 100 nm, маркируют менее плотные области поверхности [12]. Общая площадь участков поверхности с крупными частицами при увеличении  $c$  возрастает.

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  $\theta$ -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  $\theta$ -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  $\rho$  ансамблей декорирующих наночастиц золота на поверхности образцов полимерных пленок. Плотность  $\rho$  флуктуирует, и ее флуктуации приводят к немонотонному 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  $\theta$ -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  $\theta$ -клубка [16]. Поэтому можно заключить, что цепи макромолекул практически не перекрываются, и клубки сохраняют свою индивидуальность. При этом корреляционная длина  $\xi$  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  $1.75 \pm 0.02$ . Такое же значение  $D$ , согласно данным вискозиметрии, характерно для кластеров в растворе [1,9]. Полученные данные указывают на



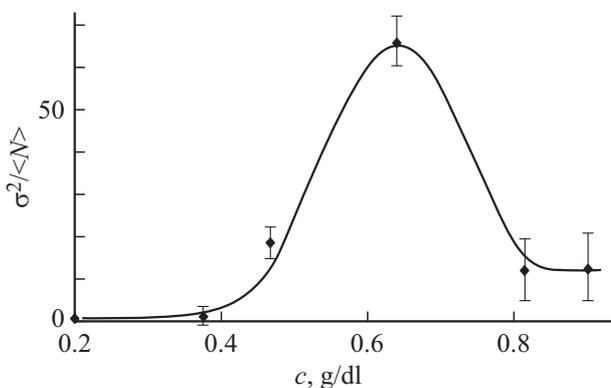
**Рис. 4.** „Крупнозернистые“ радиальные функции  $g(R)$  типа плотность–плотность для ансамблей декорирующих наночастиц на поверхности образцов пленок. Шаг сканирования изображения поверхности равен 40–50 nm. Концентрация раствора  $c = 0.1$  (1), 0.3 (2), 0.6 (3) и 0.8 (4) g/dl.

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].

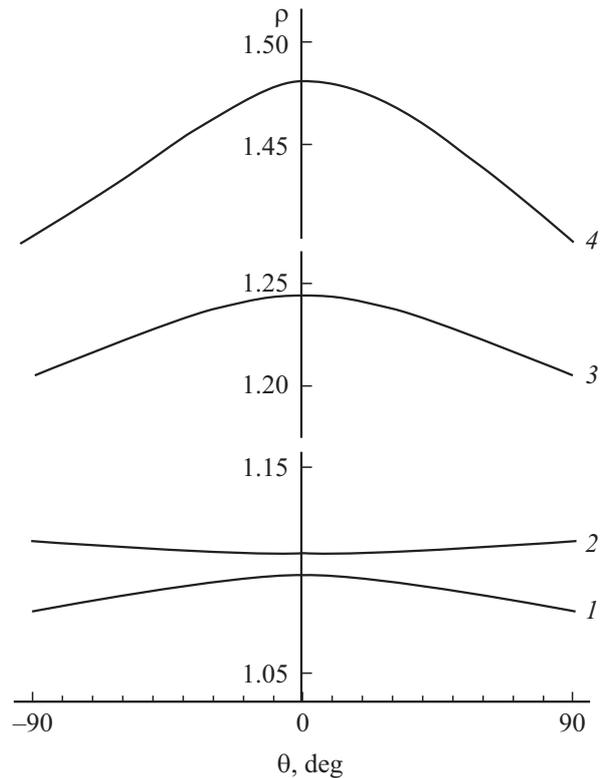
Концентрация  $c_{thr2} = 0.8$  g/dl полимера в растворе приводит к образованию в пленке периодически-неоднородной микроструктуры. При этом функция  $g(R)$  имеет максимум при значении  $R = \xi \sim 650$  nm, которое превышает в полтора раза величину  $R_c$  кластеров в растворе (рис. 4, кривая 4). 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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  и  $\text{tg} \Delta$  при вариации концентрации  $c$  частиц наполнителя сегнетоэлектрика титаната бария в полимерно-неорганическом композите. Было показано, что резкий минимум  $\epsilon$  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  $\rho$  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  $\rho$ .

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  $\epsilon$  (рис. 2) и плотность  $d$  (рис. 1) образцов падают в области  $c > 0.7-0.8$  g/dl. Индикатрисы относительной плотности  $\rho$  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  $\theta$ -состоянии и не перекрываются, сохраняя свою индивидуальность. При этом корреляционная длина  $\xi$  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  $\xi$ . По шкале параметра  $c$  рост  $\xi$  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