

13,14

Эффекты микрофазового разделения и корреляции типа плотность—плотность в аморфных полимерных пленках

© Д.В. Новиков

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

E-mail: dvnovikov65@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 1 сентября 2020 г.

Принята к публикации 13 сентября 2020 г.

По данным электронной микроскопии в субмикронном и микронном масштабных диапазонах изучена топология флуктуаций плотности на поверхности тонких аморфных пленок, полученных из растворов некоторых гибкоцепных полимеров. Показано, что с ростом исходной концентрации растворов в пленках усиливаются эффекты микрофазового разделения за счет самоорганизации агрегатов (кластеров) макромолекул: увеличиваются анизотропия, дальний порядок и корреляционная длина ξ флуктуаций плотности. Самоорганизация завершается образованием бесконечного кластера частиц, периодически—неоднородного по плотности и занимающего $\sim 30\%$ поверхности пленок. Корреляционная функция типа плотность—плотность такого кластера на масштабе $\sim \xi$ имеет универсальный вид, не зависящий от состава и молекулярной массы полимера.

Ключевые слова: тонкие полимерные пленки, электронная микроскопия, микрофлуктуации плотности, микрофазовое разделение.

DOI: 10.21883/FTT.2021.01.50413.180

1. Введение

К настоящему времени достаточно подробно изучены полимерные материалы с пространственно-модулированной (периодической) надмолекулярной структурой, образующейся за счет микрофазового разделения. Например, можно отметить пленочные материалы на основе блок-сополимеров [1,2], а также полимерных смесей в состоянии спиноподобного распада [3,4].

Особый случай микрофазового разделения, названный в работе [2] псевдофазовым, реализуется в аморфных пленках, полученных из концентрированных растворов гибкоцепных полимеров. В таких пленках также обнаруживаются периодические флуктуации плотности субмикронного и микронного масштаба [2]. Крупномасштабные флуктуации плотности, корреляционная длина которых существенно превышает гидродинамический радиус R_g макромолекулярного клубка в растворе, объясняются моделью ССА кластер-кластерной агрегации. Эта модель учитывает образование ассоциатов (кластеров) макромолекул в растворе, их необратимую агрегацию при испарении растворителя и формирование физической сетки зацеплений цепей в пленке [5,6]. Кластеры обладают низкой диффузионной подвижностью, поэтому построенная из них сетка зацеплений имеет плотный каркас и микрообласти с меньшей локальной плотностью упаковки частиц [7]. Подобная структура свойственна полимерным студням с так называемым незавершенным фазовым разделением [8].

Образование периодически неоднородной микроструктуры полимерных пленок свидетельствует о самоорга-

низации агрегатов макромолекул, управляемой величиной c исходной концентрации раствора. Ранее автором с сотрудниками была исследована топология флуктуаций плотности на поверхности тонких аморфных пленок, полученных из растворов гибкоцепных полимеров — атактического полистирола (at-PS) [5,6] и полиэфиримида (PEI) [2,9] при вариации параметра c . Методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) было показано, что с ростом параметра c усиливается структурная неоднородность пленок вследствие увеличения как относительной величины микрофлуктуаций локальной плотности, так и пространственной доли областей поверхности с менее плотной упаковкой макромолекул [5,6,9]. При этом рост термодинамической энтропии компенсируется за счет возникновения дальнего порядка в пространственном распределении флуктуаций плотности [2].

В работах [5,6,9] были приведены радиальные функции $g(R)$ распределения флуктуаций плотности на поверхности пленок. Однако эти функции были рассчитаны в достаточно узких диапазонах шкалы масштаба, что исключало проведение сравнительного анализа. В продолжении работ [5,6,9] в настоящей работе получены более точные корреляционные функции $g(R)$, изучено их взаимное соответствие для ряда тонких аморфных пленок полимеров различного химического состава и молекулярной массы, а также исследована трансформация текстуры поверхности в зависимости от концентрационного режима формирования образцов. Цель работы — объяснение возникновения пространственно-модулированных (периодических) микрофлуктуаций плотности

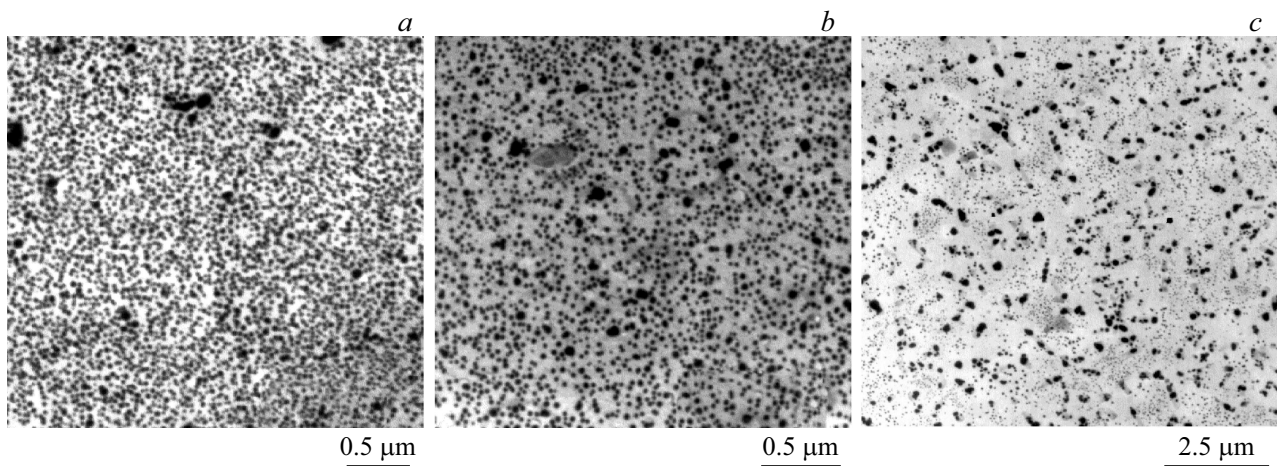


Рис. 1. Электронные микрофотографии декорированной золотом поверхности пленок at-PS, полученных из растворов полимера в Dek при $c = 0.4$ (a), $c^* = 0.56$ (b) и $c = 0.9 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (c).

в аморфных полимерных пленках исходя из представлений о самоорганизации агрегатов макромолекул в концентрированном растворе при пленкообразовании.

2. Объекты и методы исследования

В работе использовались гибкоцепные полимеры: атактический полистирол (at-PS) со среднечисленной молекулярной массой $M_n = 9 \cdot 10^6$ и узким молекулярно-массовым распределением [5]; полиэфиримид–поли{4, 4'-бис[(4''-N-феноксидифенилсульфон)имид1,3-бис(3', 4-дикарбоксифеноксид)бензола]} (PEI) со средневесовой молекулярной массой $M_w = 6 \cdot 10^5$ [2]; полиимид (PI), полученный на основе диангирида 3, 4, 3', 4'-тетракарбоксидифенилоксида и 4, 4'-оксидианилина со значением $M_n = 5 \cdot 10^5$ [10]. Аморфные пленки толщиной 15–25 μm формировались на стеклянной подложке из растворов at-PS в декалине (Dek) при температуре $T = 313 \text{ K}$ (на 12 K выше θ -точки) и хлороформе (Chl) при $T = 298 \text{ K}$, PEI в N-метилпирролидоне (NMP) при $T = 298 \text{ K}$ и форполимера PI (полиамидокислоты) в Chl при $T = 298 \text{ K}$ с последующей термической имидизацией образца. Концентрация c растворов варьировалась относительно порогового значения c^* [5], отвечающего образованию непрерывной флуктуационной сетки зацеплений макромолекул.

Для анализа топологической структуры поверхности пленок использовалась ТЕМ-методика декорирования золотом „химических меток“ хемосорбированного брома. Данная методика, применимая к аморфным и мезоморфным полимерам [11], основана на статистическом анализе межчастичных расстояний в ансамбле декорирующих наночастиц. Такой анализ позволяет с высоким разрешением исследовать топологию флуктуаций плотности упаковки макромолекул в субмикронном и микронном диапазонах шкалы масштаба. Препарирование образцов для ТЕМ осуществлялось путем

предварительной активации „воздушной“ поверхности пленок молекулярным бромом [5,11] с последующим вакуумным термическим напылением золота. Наночастицы золота отделялись от поверхности с помощью опорной угольной реплики и изучались в просвечивающем электронном микроскопе EMV100L. Двумерные изображения декорированной поверхности подвергались компьютерной оцифровке и включали при этом не менее 5000 частиц.

Изучение пространственных корреляций типа плотность–плотность на поверхности образцов проводилось с использованием так называемых „крупнозернистых“ радиальных функций $g(R)$ распределения декорирующих наночастиц золота. Для получения этих функций использовалось пошаговое сканирование плотности распределения частиц на двумерных изображениях поверхности с шагом, соответствующим наиболее вероятному расстоянию r между частицами [2]. Корреляционная длина ξ определялась по положению особых точек функций $g(R)$.

Индикатрисы плотности ρ распределения наночастиц золота рассчитывались при усреднении по прямоугольникам $2r \times \xi$ с центром в частицах и изменении угла θ ориентации прямоугольников [2].

3. Результаты и их обсуждение

Электронные микрофотографии декорирующих наночастиц золота на поверхности полимерных пленок свидетельствуют об усилении эффектов микрофазового разделения в образцах с ростом исходной концентрации c пленкообразующего раствора (рис. 1). На это указывает увеличение как ширины распределения частиц золота по размеру, так и пространственной доли областей поверхности, не занятых частицами. На поверхности пленок, полученных из концентрированных растворов полимеров, размеры некоторых частиц золота различа-

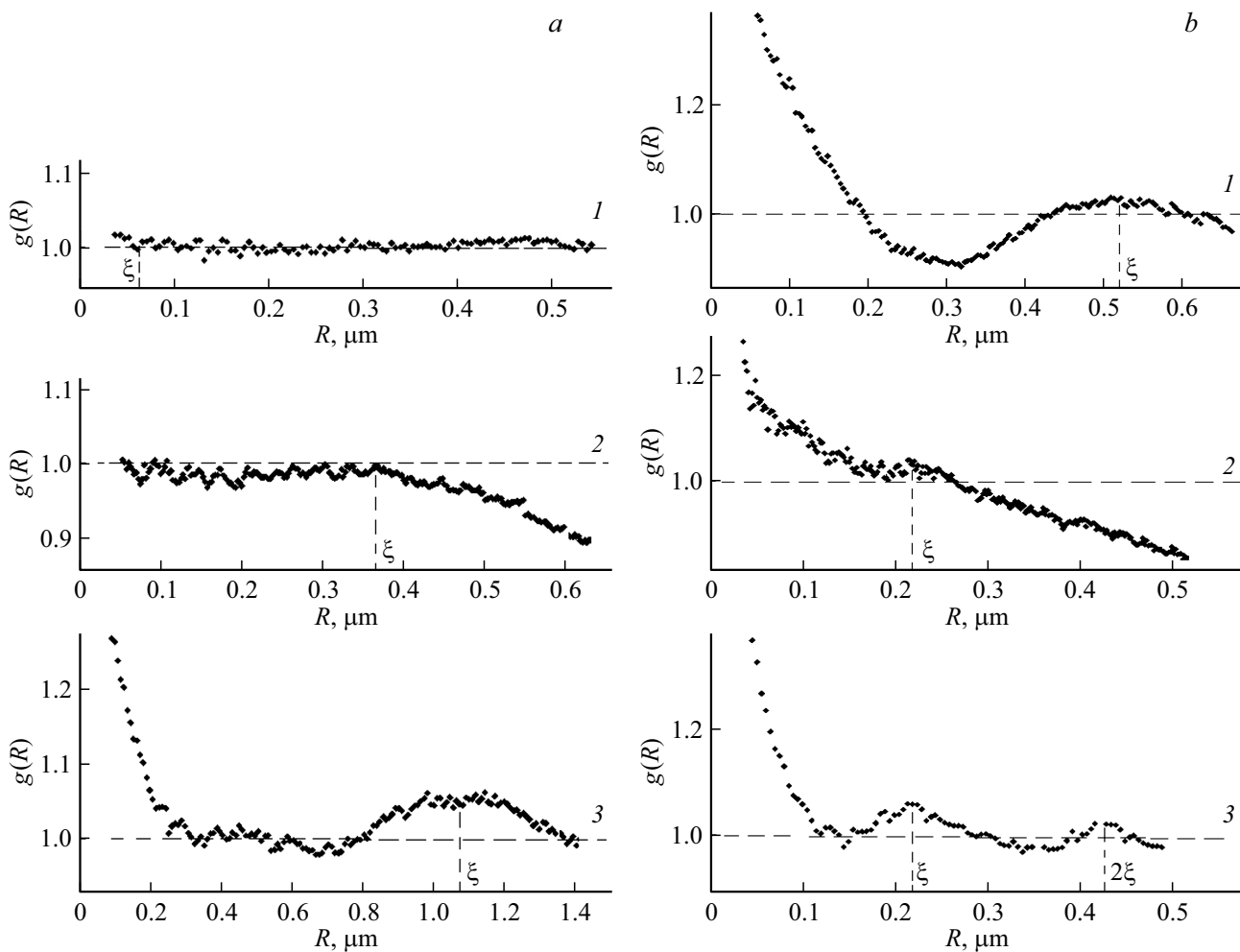


Рис. 2. Радиальные функции $g(R)$ распределения микрофлуктуаций повышенной плотности на поверхности пленок, полученных из растворов at-PS в Dek (а): $c = 0.4$ (1), $c^* = 0.56$ (2), $c = 0.9 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (3) и пленок, полученных из растворов PEI в NMP (б): $c = 6$ (1), $c^* = 14$ (2), $c = 20 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (3).

ются более чем на порядок (рис. 1, с). При этом для изученных полимеров — at-PS, PEI [9] и PI [10] — изображения декорированной золотом поверхности подобны друг другу.

Наночастицы золота размером $\sim 40 \text{ nm}$ отображают флуктуации повышенной плотности упаковки макромолекул [12]. Доля пространства [9], занятая плотными агрегатами макромолекул, с ростом параметра c уменьшается и приближается к величине ~ 0.3 . При этом плотные участки непрерывно заполняют собой поверхность, образуя единый бесконечный кластер. Крупные частицы золота, размер которых превышает 100 nm , соответствуют менее плотным областям поверхности [9]. Общая площадь участков поверхности, приходящихся на крупные частицы, при увеличении c возрастает.

Особенности пространственных корреляций типа плотность–плотность на поверхности полимерных пленок предопределяются концентрационным режимом формирования образцов. На рис. 2, а, б представлены радиальные функции $g(R)$ распределения локальной плот-

ности скоплений декорирующих наночастиц золота для пленок at-PS и PEI, полученных при вариации исходной концентрации c растворов полимеров: в случае $c < c^*$ (кривая 1), $c \sim c^*$ (кривая 2) и $c > c^*$ (кривая 3).

Корреляционная длина ξ флуктуаций плотности упаковки макромолекул в пленках at-PS, полученных из растворов полимера в Dek (рис. 2, а) и Chl [5,6], увеличивается с ростом параметра c и в случае Dek при $c \sim 1.5c^* = 0.9 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (рис. 2, а, кривая 3) становится более чем на порядок больше радиуса R_g клубка [5].

В растворах PEI за счет сильных межмолекулярных взаимодействий [13] ассоциация макромолекул более выражена чем в растворах at-PS, что подтверждается сравнительными данными о степени агрегации частиц в кластерах [5,9]. По этой причине в пленках PEI не прослеживается зависимость ξ от параметра c . Однако и в данном случае при $c \sim 1.5c^* = 20 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (рис. 2, б, кривая 3) величина ξ более чем на порядок превышает радиус R_g клубка, а корреляции типа плотность–плотность распространяются на расстояние $2\xi \sim 0.5 \mu\text{m}$.

На поверхности пленок, полученных из концентрированных растворов полимеров (например, при $c \sim 1.5c^*$), наблюдается дальний порядок чередования скоплений наночастиц золота (рис. 2, *a, b*; кривая 3). Возникновение дальнего порядка свидетельствует о микрофазовом разделении в образцах [2]. Период чередования флуктуаций плотности соответствует положению максимума функций $g(R)$ и равен корреляционной длине ξ .

Формирование периодически–неоднородного по плотности бесконечного кластера, построенного из агрегатов макромолекул, происходит в результате структурной самоорганизации [14] системы полимер–растворитель или неравновесного перехода упорядочения при пленкообразовании. Для такого перехода складываются необходимые условия: многоуровневая (кластерная) структура раствора и ограниченное число степеней свободы кластеров, необратимый характер формирования полимерной пленки.

Важным признаком структурной самоорганизации является фрактализация [15,16] поверхности пленок, полученных в режиме $c \sim c^*$, т.е. в условиях, предшествующих по шкале c образованию периодических микрофлуктуаций плотности (рис. 2, *a, b*, кривая 2). В таких пленках на масштабе $R > \xi$ формируется масштабноинвариантная [17] (фрактальная) структура бесконечного кластера плотноупакованных макромолекул. На данном масштабе функции $g(R)$ спадают по степенному закону: $g(R) \propto R^{D-2}$, причем значение фрактальной размерности D составляет 1.8 ± 0.02 в двумерном отображении поверхности и близко к величине 1.78 ± 0.03 для ССА-модели случайной кластер-кластерной агрегации [18].

На рис. 3, *a, b* представлены индикатрисы относительной локальной плотности ρ распределения наночастиц золота на поверхности образцов. Полученные угловые зависимости $\rho(\theta)$ позволяют определить характер текстуры поверхности пленок.

Пространственное распределение плотности полимера на поверхности пленок at-PS, полученных при $c < c^*$ и $c \sim c^*$, практически изотропно (рис. 3, *a*, кривые 1 и 2 соответственно). Поверхность пленки, сформированной из концентрированного раствора полимера, имеет слабовыраженную одноосную текстуру (рис. 2, *a*, кривая 3).

В случае PEI все изученные образцы пленок характеризуются одноосной текстурой поверхности (рис. 3, *b*). Это согласуется с данными работы [19], в которой было зафиксировано спонтанное двойное лучепреломление в пленках PEI. Обнаруженный эффект объяснялся возникновением слабого ориентационного порядка фрагментов макромолекул вблизи поверхности пленок. С ростом параметра c в области $c > c^*$ анизотропия плотности увеличивается, и при $c \sim 1.5c^*$ локальные плотности распределения декорирующих наночастиц золота вдоль и поперек оси текстуры отличаются на $\sim 8\%$ (рис. 3, *b*, кривая 3). Важно отметить, что наиболее однородное пространственное распределение флуктуаций плотности соответствует пленке PEI, сформированной из раствора

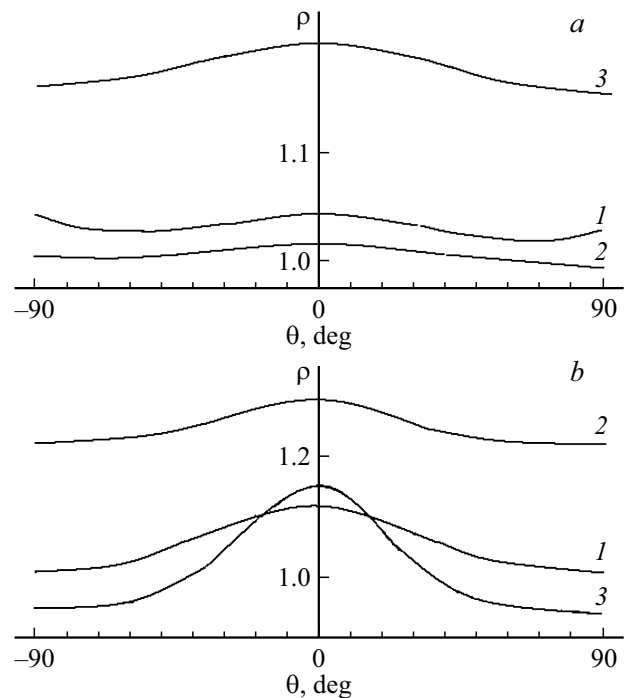


Рис. 3. Индикатрисы относительной (по отношению к средней по поверхности) плотности ρ распределения наночастиц золота на поверхности пленок, полученных из растворов at-PS в Dek (*a*): $c = 0.4$ (1), $c^* = 0.56$ (2), $c = 0.9 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (3), и пленок, полученных из растворов PEI в NMP (*b*): $c = 6$ (1), $c^* = 14$ (2), $c = 20 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (3). Ось ординат ($\theta = 0$ градусов) соответствует оси текстуры пленок — направлению с максимальным значением ρ .

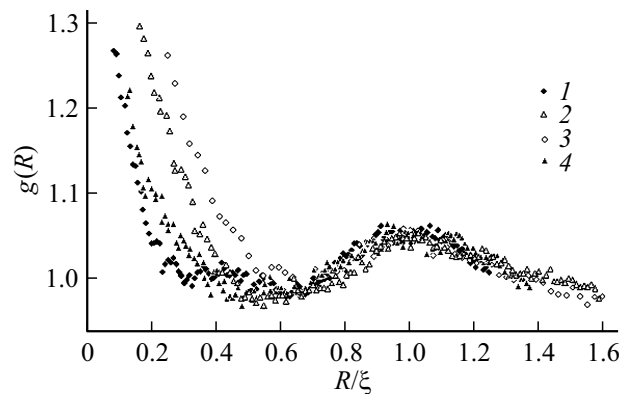


Рис. 4. Радиальные функции $g(R/\xi)$ распределения периодических микрофлуктуаций повышенной плотности на поверхности пленок, полученных: 1 — из раствора at-PS в Dek ($c = 0.9 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$), 2 — из раствора at-PS в Chl ($c = 0.9 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$), 3 — из раствора PEI в NMP ($c = 20 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$), 4 — из раствора PEI в Chl ($c = 18 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$).

с концентрацией полимера $\sim c^*$. Топологическая структура поверхности такой пленки обладает фрактальными свойствами и возникает вследствие самоорганизующегося поведения кластеров макромолекул в растворе. В данном случае наблюдается максимум разрывного

напряжения образца в ряду всех изученных образцов пленок PEI [12].

На рис. 4 приведены функции $g(R)$ микрофлуктуаций повышенной плотности упаковки макромолекул на поверхности пленок, полученных из концентрированных растворов изученных полимеров. Функции демонстрируют общие для всех образцов периодические осцилляции плотности. Использование шкалы масштаба в безразмерном виде (R/ξ) позволяет сравнить корреляционные функции и обосновать модель кластер-кластерной агрегации. Приведенные на рис. 4 функции $g(R)$ различаются между собой только по положению началь-

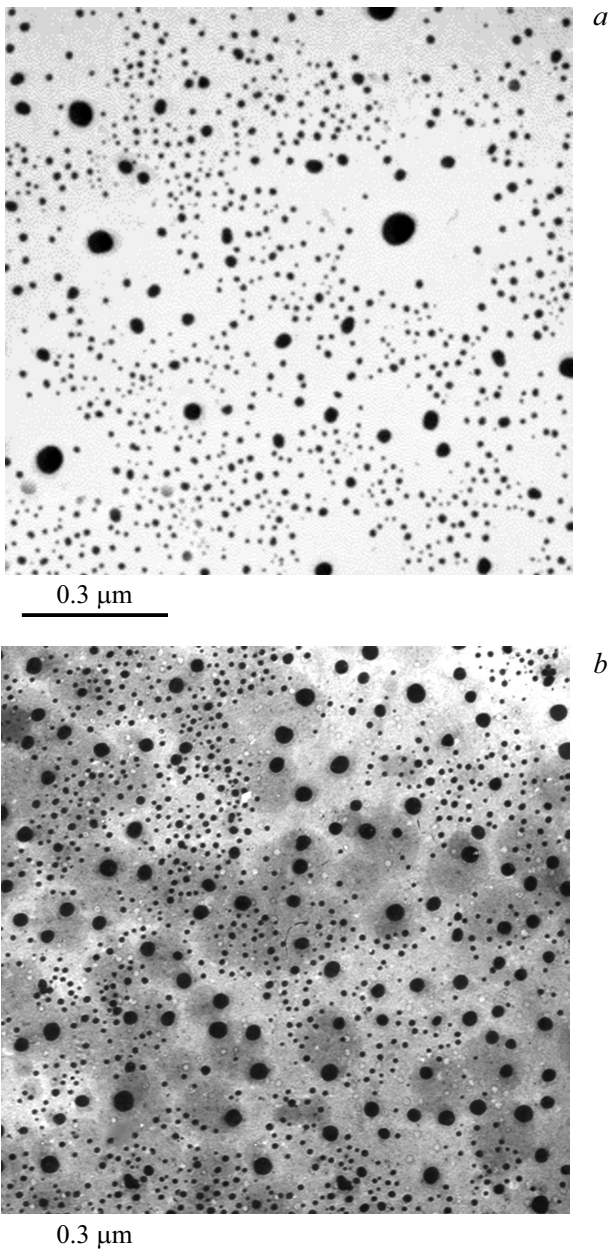


Рис. 5. Электронные микрофотографии декорированной золотом поверхности пленок PEI, полученных из растворов полимера в NMP при $c = 20 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ в отсутствии (а) и при наличии добавки C_{60} ($\sim 1 \text{ mass.}\%$ от PEI) (b).

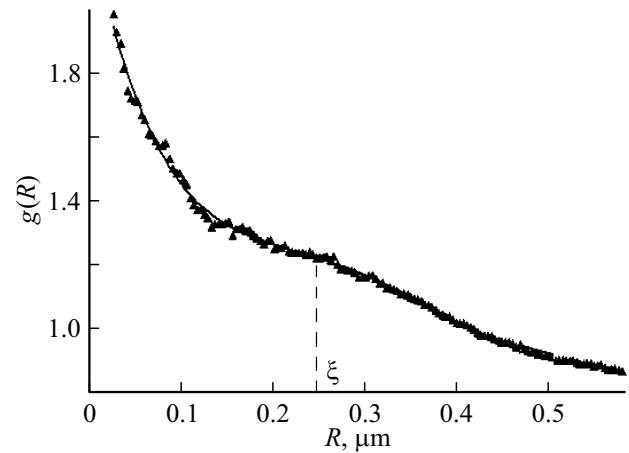


Рис. 6. Радиальная функция $g(R)$ распределения микрофлуктуаций повышенной плотности на поверхности фуллеренсодержащей пленки PEI.

ного участка, а в области максимума ($R/\xi = 1$) они полностью совпадают. Позиция R границы начального участка, на котором наблюдается спад функций $g(R)$, близка к эффективному гидродинамическому радиусу кластеров в растворе [5,9]. Важно, что вид функций на масштабе $\sim \xi$ не зависит от химического состава и молекулярной массы полимера. Этот факт подтверждает единую модель кластер-кластерной агрегации с последующей универсальной самоорганизацией частиц при пленкообразовании.

Добавление в пленкообразующий раствор растворимых в нем низкомолекулярных веществ, молекулы которых способны формировать протяженные устойчивые кластеры, препятствует самоорганизации агрегатов макромолекул и, как следствие, образованию в полимерной пленке пространственно-модулированных микрофлуктуаций плотности. Об этом свидетельствует анализ топологической структуры поверхности пленки PEI, сформированной из концентрированного раствора полимера ($c = 20 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$) в присутствии фуллерена C_{60} в количестве $\sim 1 \text{ mass.}\%$ от PEI (рис. 5). Известно, что при растворении в NMP молекулы C_{60} агрегируют с образованием устойчивых кластеров, достигающих размера до $0.5 \mu\text{m}$ [20]. Размер образующихся кластеров молекул C_{60} сопоставим с корреляционной длиной ξ микрофлуктуаций плотности в пленке PEI (рис. 2, b, кривая 3). По этой причине накладываются пространственные ограничения на процессы кооперативной диффузии и взаимопроникновения кластеров макромолекул PEI при пленкообразовании.

На поверхности фуллеренсодержащей пленки PEI отсутствуют периодические пространственные осцилляции микрофлуктуаций повышенной плотности (рис. 6) в отличие от образца, не содержащего добавки C_{60} (рис. 2, b, кривая 3). Функция $g(R)$ с ростом величины масштаба немонотонно спадает, а при $R > \xi$ выполняется степенной закон падения: $g(R) \propto R^{-0.4}$ (рис. 6), свидетельствующий о фрактальной структуре бесконеч-

ного кластера плотноупакованных макромолекул. Доля поверхности, занимаемая этим кластером в присутствии C_{60} составляет ~ 0.3 как и без фуллерена. Однако значение фрактальной размерности $D \sim 1.6 \pm 0.05$ в данном случае меньше, что является следствием уменьшения вероятности слипания кластеров макромолекул в растворе по сравнению с моделью ССА случайной кластер-кластерной агрегации.

4. Заключение

Процессы кооперативной диффузии, необратимой агрегации, а также взаимопроникновения макромолекул и кластеров в пленкообразующем растворе предопределяют особенности топологии микрофлуктуаций плотности в тонких аморфных полимерных пленках. Для изученных систем полимер–растворитель наблюдается общая тенденция: с ростом исходной концентрации c растворов в пленках усиливаются эффекты микрофазового разделения. Эти эффекты выражаются в увеличении анизотропии, дальнего порядка и корреляционной длины ξ флуктуаций плотности.

С точки зрения формирования характерной топологической структуры пленок важными являются два концентрационных режима их получения. Эти режимы отвечают условиям $c \sim c^*$ и $c > c^*$, где c^* — пороговая концентрация раствора. Первый режим, соответственно, приводит к образованию в пленках фрактального бесконечного кластера плотноупакованных макромолекул, а второй режим трансформирует структуру этого кластера, создавая периодические пространственные осцилляции плотности.

По шкале параметра c указанные режимы получения пленок соответствуют начальной и завершающей стадиям процесса самоорганизации кластеров макромолекул в растворе. Универсальный характер самоорганизации проявляется в том, что с ростом c пространственные корреляции типа плотность–плотность в пленках на масштабе $\sim \xi$ перестают зависеть от химического состава и молекулярной массы полимера.

Топологическую структуру пленок можно регулировать введением в пленкообразующий раствор низкомолекулярных веществ, молекулы которых способны ассоциировать друг с другом и тем самым препятствовать самоорганизации агрегатов макромолекул.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I.W. Hamley. Introduction to Block Copolymers in Developments. In: Block Copolymer Science and Technology / Ed. I.W. Hamley. John Wiley & Sons. London (2004). P. 10–38.
- [2] Д.В. Новиков, В.М. Светличный, А.А. Мартыненко. ФТТ **61**, 1391 (2019).
- [3] Б.А. Розенберг. Рос. хим. журн. **XLV**, 23 (2001).
- [4] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, В.Н. Филиппов. ФТТ **56**, 2246 (2014).
- [5] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, Н.А. Осмоловская, В.И. Ефремов. ФТТ **49**, 364 (2007).
- [6] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **53**, 2242 (2011).
- [7] А.А. Тагер. Физикохимия полимеров. Химия, М. (1978). С.433.
- [8] С.П. Папков. Студнеобразное состояние полимеров. Химия, М. (1974). С. 99.
- [9] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, В.Н. Филиппов, Т.Е. Суханова, В.М. Светличный. ЖПХ **76**, 1160 (2003).
- [10] Д.В. Новиков. ФТТ **59**, 1006 (2017).
- [11] Д.В. Новиков, Т.Е. Суханова, В.М. Светличный, И.В. Гофман, А.И. Григорьев, А.Л. Диденко, Т.А. Маричева, В.В. Кудрявцев. Высокомолекуляр. соединения **43A**, 655 (2001).
- [12] Д.В. Новиков. Автореф. докт. дис. СПбГТИ, СПб. (2009). 40 с.
- [13] О.В. Каллистов, И.Г. Силинская, Г.Б. Кузнецова, В.П. Склизкова, В.В. Кудрявцев, А.В. Сидорович, М.М. Котон. Высокомолекуляр. соединения **29B**, 67 (1987).
- [14] H. Haken. Synergetics. Introduction and Advanced Topics. Springer-Verlag, Berlin-Heideiberg. (2004). 321 p.
- [15] В.Л. Гиляров. ФТТ **47**, 808 (2005).
- [16] Д.В. Новиков, Г.К. Ельяшевич, В.К. Лаврентьев, И.С. Курьиндин, А. Anzlovar, V. Bukoshek. ФТТ **56**, 390 (2014).
- [17] J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y., London (1988). 260 p.
- [18] R. Jullien, M. Kolb, R. Botet. J. de Phys. **45**, L211 (1984).
- [19] Г.М. Павлов, А.С. Губарев, Г.Ф. Колбина, И.П. Коломиец, А.Л. Диденко, В.М. Светличный. Высокомолекуляр. соединения **59A**, 150 (2017).
- [20] T.V. Tropin, N. Jargalan, M.V. Avdeev, O.A. Kuzyma, D. Sangaa, V.L. Aksenov, R.A. Eremin. J. Mol. Liquids. **175**, 4 (2012).

Редактор Д.В. Жуманов