

УДК 53.08

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НАНОКОМПОЗИТА ПОЛИСТИРОЛ—ФУЛЛЕРЕН C_{60}/C_{70} ПО ДАННЫМ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2024 г. Т. В. Тропин^а, М. В. Авдеев^{а, *}, В. Л. Аксенов^а

^аЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

*e-mail: avd@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 18.12.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 09.02.2024 г.

Методом нейтронной рефлектометрии зеркального отражения в диапазоне 15–150°С исследованы температурные зависимости структурных параметров тонких пленок нанокompозитов полистирол–фуллерен C_{60}/C_{70} с низким содержанием наночастиц в окрестности температуры стеклования полимерной матрицы. Полученные зависимости толщин пленок от температуры использованы для оценки температуры стеклования пленочных композитов. В случае пленок с фуллереном C_{60} зависимость имеет стандартный вид. Температура стеклования композитной пленки понижается в сравнении с известным значением для чистого объемного полимера. В случае пленок с фуллереном C_{70} при переходе к большим температурам наблюдается немонотонная зависимость толщины пленки, затрудняющая применение общего подхода.

Ключевые слова: тонкие пленки, нанокompозиты, стеклование полимеров, нейтронная рефлектометрия.

DOI: 10.31857/S1028096024070019, EDN: EVWZOK

ВВЕДЕНИЕ

Добавление нано- и микрочастиц к полимерам для получения композитных материалов — актуальное направление исследований, развиваемое уже несколько десятилетий. Значение имеет все большая доступность наночастиц калиброванных форм и размеров, таких как фуллерены, углеродные нанотрубки, графен, неорганические наночастицы, дендриметры, бионаночастицы, а также инструментов для изучения наноразмерных объектов, таких как электронные и атомно-силовые микроскопы. Наночастицы углерода, фуллерены и углеродные нанотрубки дают возможность сочетать уникальные свойства аллотропных форм углерода с функциональными полимерами [1, 2]. В результате появляются хорошие кандидаты для новых носителей данных, фотоэлектрических элементов и фотодиодов, оптических ограничивающих устройств [3]. Тонкие полимерные пленки также перспективны для приложений, например, в качестве диэлектрических покрытий и топлив-

ных элементов, сенсоров [4]. Отметим также, что преимуществом полимерных пленок является их малая проницаемость для газообразных веществ и водяных паров, причем газопроницаемость зависит от природы органической макромолекулы, наночастиц, микро- и мезоструктуры. Благодаря этим свойствам тонкие пленки полимеров и их нанокompозитов применяют в качестве защитных покрытий различных изделий, их можно рассматривать для использования в солнечных элементах нового поколения.

В этой связи важной проблемой является устойчивость композитных пленок. Для подавления или, по крайней мере, замедления процесса их деградации достаточно эффективно применяют различные наночастицы [2, 5–7]. Этот вопрос также связан с характером перехода жидкость–стекло тонких пленок полимерных нанокompозитов. Наночастицы по-разному влияют на данный переход, сдвигая температуру стеклования чистой полимерной пленки T_g . Отметим, что при тол-

щинах пленок менее 100 нм на T_g также влияет толщина пленки. Таким образом, при переходе к тонким композитным пленкам структурная организация наночастиц в них и влияние на нее температуры становится важным фактором для понимания свойств этих систем.

В настоящей работе исследованы тонкие композитные пленки полистирол–фуллерены C_{60}/C_{70} . В качестве метода исследований использована нейтронная рефлектометрия. В предыдущих работах выполнено предварительное моделирование экспериментальных данных нейтронной рефлектометрии для разных толщин пленок и разного содержания наночастиц [8]. Также в [9, 10] методом рентгеновской рефлектометрии и атомно-силовой микроскопии исследованы пленки полистирол–фуллерен C_{60} и полистирол–фуллерен C_{70} при комнатной температуре в стеклоподобном состоянии. Для фуллерена C_{60} обнаружен плотный слой наночастиц у поверхности кремниевой подложки (толщина ~ 1 нм), что согласуется с результатами других работ [7, 11]. Впервые для фуллерена C_{70} был обнаружен аналогичный эффект, а также показано, что толщина слоя больше, чем в случае более симметричной молекулы C_{60} [10]. Измеренные температурные зависимости позволяют дополнить полученные ранее результаты новой информацией о поведении тонких пленок в различных состояниях.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве матрицы для нанокомпозитов использовали атактический полистирол (BASF, Германия, $M_w = 270$ кг/моль, $M_n = 95$ кг/моль) и дейтерированный полистирол (Polymer Source Inc., Канада, $M_w = 110$ кг/моль, $M_n = 104$ кг/моль), в качестве нанонаполнителей — фуллерены C_{60} и C_{70} (“НеоТекПродакт”, Санкт-Петербург, чистота 99.5 и 99% соответственно). Полистирол и фуллерен предварительно по отдельности растворяли в толуоле (ОСЧ, “Химмед”, Россия) с помощью механического перемешивания в течение суток. Далее растворы смешивали в заданных пропорциях. Для получения пленок полимера без наночастиц также брали исходный раствор полистирола.

Пленки наносили на подложку с помощью спин-коатера (Osilla Ltd., Великобритания) при разных скоростях вращения подложки в диапазоне 1000–6000 об./мин. В качестве подложек использовали кремниевые диски диаметром 3 см и толщиной 0.5 мм (Crystal GmbH, Германия), шероховатость поверхности менее 1 нм. Подлож-

ки предварительно подвергали дополнительной очистке с помощью озонатора (UV Ozone Cleaner, Novascan, США) на протяжении 15 мин при комнатной температуре. В результате были получены однородные пленки полистирола и нанокомпозитов полистирол–фуллерен.

Всего из разных растворов на подложки были нанесены семь тонких пленок разной толщины с различным содержанием фуллеренов. Первые два образца не содержали наночастиц, дейтерированный полистирол наносили из раствора в толуоле. Следующие три образца содержали разное количество фуллерена C_{60} в матрице дейтерированного полистирола (дПС) и также были разной толщины. Наконец, два образца с фуллереном C_{70} были приготовлены с раствором протонированного полистирола (ПС), что обеспечивало значительный контраст между наночастицами и полимером, однако при этом сильно возрастал некогерентный фон рассеянных нейтронов.

Измерения методом нейтронной рефлектометрии зеркального отражения проводили на времяпролетном рефлектометре ГРЭИНС (горизонтальная плоскость образца) на импульсном реакторе ИБР-2 ОИЯИ (г. Дубна, Россия) [12]. Плоскоколлимированный нейтронный пучок направляли на границу раздела из воздуха. Диапазон длин волн нейтронов составлял $\lambda = 1\text{--}10$ Å (тепловой режим замедлителя, $T = 300$ К), угол скольжения пучка относительно границы раздела изменяли в диапазоне $\theta = 3\text{--}25$ мрад. Соответствующая перпендикулярная (относительно поверхности подложки) составляющая вектора рассеяния $q_z = 0.01\text{--}0.07$ Å⁻¹. Время измерения одной кривой (при одной температуре) составляло от 2 до 4 ч. Для измерений температурных зависимостей была сконструирована и изготовлена специальная ячейка, подключаемая к термостату Julabo F25-МА. Циркуляция теплопередающей жидкости по контуру ячейки обеспечивала нагрев подложки с пленкой, контроль температуры осуществляли с помощью термпары в отсеке образца. Температуру варьировали в диапазоне от 15 до 150°C. Моделирование и подгонку рефлектометрических кривых выполняли в программной оболочке IGOR Pro (www.wavemetrics.com) с помощью пакета Motofit [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера представлены экспериментальные кривые зеркального отражения $R(q_z)$ для пленки с ~ 0.3 мас. % фуллерена C_{60} в дПС, полученные при разных температурах. Плотности длин рассеяния нейтронов фуллеренов

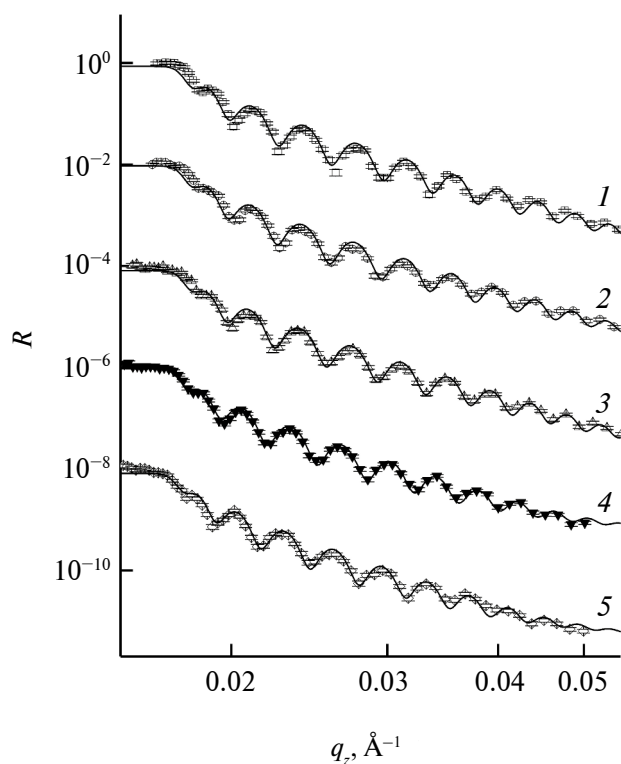
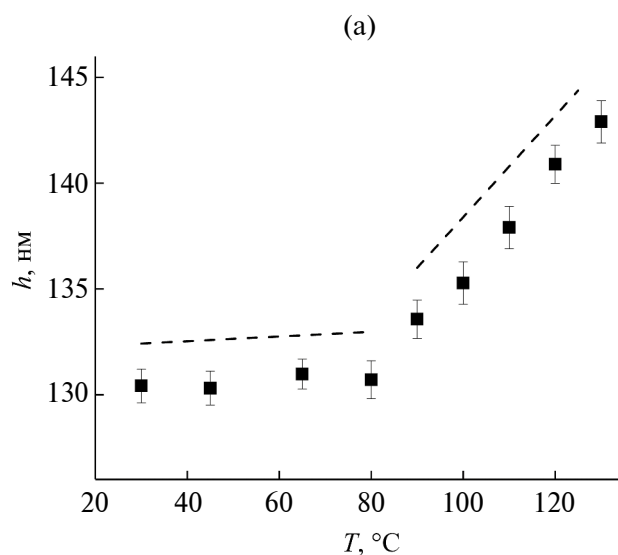


Рис. 1. Кривые зеркального отражения для тонкой пленки полимерного нанокompозита дПС/С₆₀ (содержание фуллерена 0.3 мас. %) при температурах: 1 – 30; 2 – 65; 3 – 90; 4 – 110; 5 – 130°C. Символы — экспериментальные точки; сплошные линии — аппроксимация в рамках однослойной модели. Для удобства восприятия кривые разнесены по оси ординат.



и дПС близки, соответствующий контраст (разность плотностей) сравнительно мал ($\Delta\rho \sim 0.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$). Как следствие, экспериментальные зависимости $R(q_z)$ хорошо аппроксимируются кривыми в рамках модели однородной пленки на кремниевой подложке с учетом оксидного слоя (толщина менее 2 нм). На основе соответствующих подгонок построена зависимость толщины пленки $h(T)$, которая представлена на рис. 2а. Переход жидкость–стекло при температуре стеклования T_g сопровождается изменением коэффициента линейного расширения α_p , на зависимости $h(T)$ наблюдается излом. Соответствующие линейные приближения зависимости $h(T)$ дают для стеклоподобного состояния (слева от T_g) $\alpha_p = (3.0 \pm 0.7) \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ и жидкого состояния (справа от T_g) $\alpha_p = (2.5 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Добавление фуллерена приводит к повышению коэффициента α_p в обоих состояниях. Согласно [14, 15] для чистого полимера $\alpha_p = (0.8\text{--}1.3) \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ (стекло), $\alpha_p = 1.8 \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ (жидкость). Аналогичная обработка данных рефлектометрии и соответствующих зависимостей $h(T)$ проведена для остальных двух пленок без наночастиц и двух пленок дПС/С₆₀ с содержанием фуллерена 0.1 и 0.15 мас. %.

Температуру стеклования оценивали по результатам измерений для трех пленок дПС/С₆₀ с помощью подхода, проиллюстрированного рис. 2б, в рамках которого построены зависимости приведенных толщин пленок $h(T)/h_0$, где h_0 — толщина пленок при 45°C (вдали от перехода).

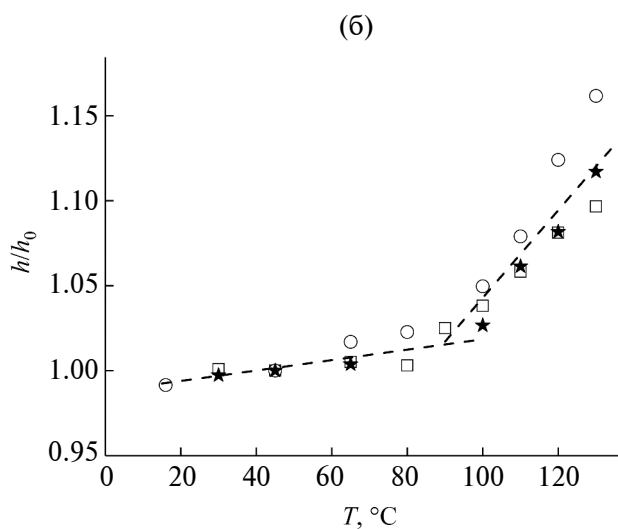


Рис. 2. Полученные на основе данных нейтронной рефлектометрии зеркального отражения температурные зависимости толщины (а) и приведенной толщины (б) пленки дПС/С₆₀ с содержанием фуллерена 0.3 мас. % (а) и разным содержанием фуллерена x при различной начальной толщине пленки h_0 ($T = 45^\circ\text{C}$): $x = 0.3\%$, $h_0 = 130 \text{ нм}$ (квадраты); $x = 0.1\%$, $h_0 = 54 \text{ нм}$ (кружки); $x = 0.15\%$, $h_0 = 114 \text{ нм}$ (звездочки). Штриховые линии — температурные зависимости, соответствующие коэффициентам объемного расширения α_p полистирола (а) и нанокompозитов (б) [14, 15].

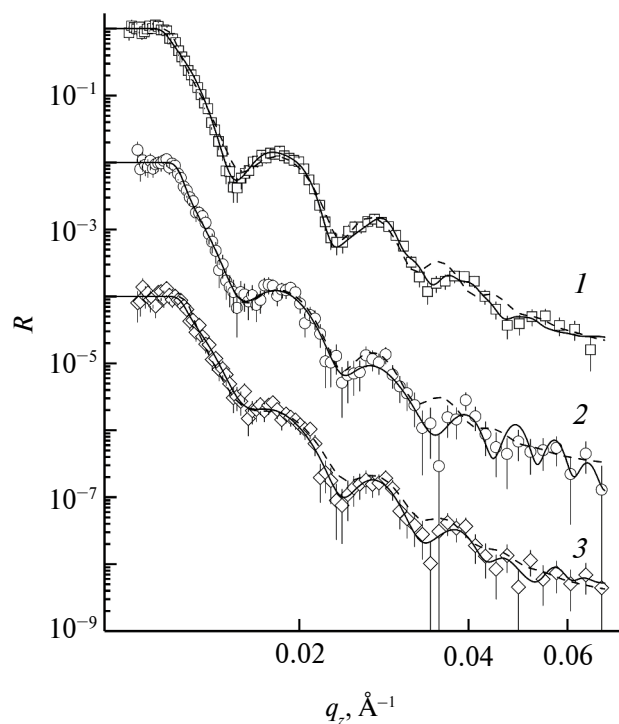


Рис. 3. Кривые зеркального отражения для тонкой пленки полимерного нанокompозита полистирол–фуллерен C_{70} (содержание фуллерена 1 мас. %) на кремниевой подложке при температурах: 1 – 40; 2 – 90; 3 – 150°C. Символы — экспериментальные точки, линии — аппроксимация в рамках однослойной (штриховая линия) и трехслойной (сплошная линия) моделей. Для удобства восприятия кривые разнесены по оси ординат.

Эти зависимости совместно аппроксимировали линейной функцией в интервалах $T < 100^\circ\text{C}$ и $T \geq 100^\circ\text{C}$. Расчет точки пересечения с учетом погрешности дает температуру стеклования $T_g = (89 \pm 7)^\circ\text{C}$, что на 10°C отличается от температуры стеклования полистирола ($T_g = 100^\circ\text{C}$). Такое различие не может быть объяснено эффектом толщины пленок. Согласно расчетам [15, 16] для тонких пленок толщиной ~ 50 нм ожидаемое снижение T_g составляет примерно 2°C . Следовательно, наблюдаемый эффект вызван спецификой взаимодействия полимерной матрицы и наночастиц в составе нанокompозита. Отметим, что в случае объемных образцов аналогичного нанокompозита полистирол–фуллерен при низком содержании наночастиц наблюдался рост температуры стеклования [17]. Это объясняется взаимодействием полимера с наночастицами, что приводит к замедлению динамики цепей и, соответственно, замедлению релаксации [18]. Этот эффект подавляется в случае полимеров с большой молекулярной массой [19]. Также он

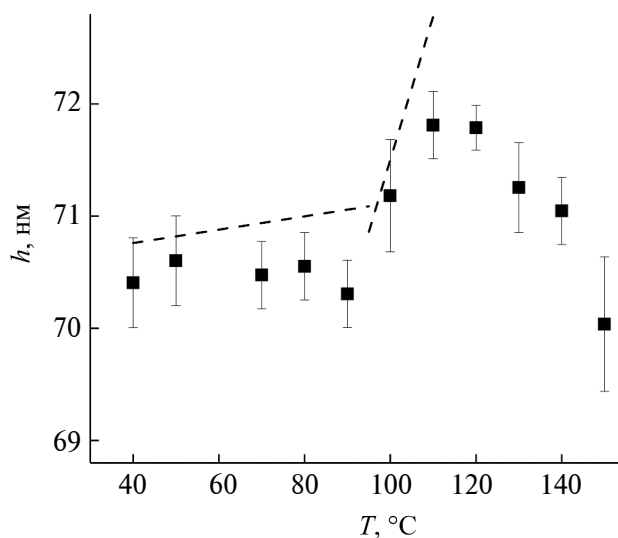


Рис. 4. Температурная зависимость толщины тонкой пленки нанокompозита ПС/ C_{70} (содержание фуллерена 1 мас. %), полученная на основе данных нейтронной рефлектометрии зеркального отражения. Штриховые линии — соответствующие температурные зависимости коэффициентов объемного расширения полистирола до и после перехода стеклования [14, 15].

сильно зависит от вида диспергирования наночастиц. Согласно приведенным результатам переход к нанослоям также является фактором, который понижает температуру стеклования нанокompозита.

Для новой системы с менее симметричным фуллереном C_{70} на первом этапе температурных исследований тонких пленок использовали протонированный полистирол (система ПС/ C_{70}). Это обеспечивает хороший контраст плотностей длин рассеяния между наночастицами и полимерной матрицей, однако значительно растет некогерентный фон. В случае этих систем аппроксимация кривых отражения (рис. 3) в рамках модели однородного слоя во всем интервале q_z не описывает экспериментальные данные — требуется последовательное увеличение числа слоев (до трех) в модели тонкой пленки, что улучшает качество подгонки. Это свидетельствует о неоднородном распределении фуллерена по глубине пленки. В целом получено, что плотность длины рассеяния верхней части пленки в среднем на ~ 20 – 30% выше, чем нижней. Отметим, что в предыдущих экспериментах по рентгеновской рефлектометрии плотный слой наночастиц рассматривали в рамках двухслойных моделей [9, 10] с учетом оксидного слоя. На рис. 4 представлена зависимость толщины пленки

от температуры, которая в отличие от пленок дПС/С₆₀ существенно отклоняется от линейной при $T > 120^{\circ}\text{C}$ (выше T_g на $10\text{--}20^{\circ}\text{C}$). В частности, наблюдается уменьшение толщины пленки, что свидетельствует о ее частичной структурной деградации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из данных нейтронной рефлектометрии зеркального отражения от тонких композитных пленок полистирол–фуллерен при низком (до 1 мас. %) содержании фуллерена, вид фуллерена (С₆₀ или С₇₀) существенным образом влияет на температурную зависимость толщины пленки в окрестности температуры стеклования полимерной матрицы (100°C). В случае пленок с фуллереном С₆₀ зависимость имеет стандартный вид, что позволяет оценить температуру стеклования композита, которая понижается по сравнению с чистым полимером в объеме. В случае пленок с фуллереном С₇₀ отклонение от стандартного поведения при высоких температурах указывает на частичную деградацию пленки. Таким образом, симметрия взаимодействия нанопримесей в композите (этим принципиально различаются два вида фуллерена — С₆₀ или С₇₀) является существенным фактором, определяющим его температурную устойчивость.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансировании Российским научным фондом (проект № 22–22–00281).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anandhan S., Bandyopadhyay S. // *Nanocomposites Polymers with Analytical Methods* / Ed. Cuppoletti J. Rijeka: IntechOpen, 2011. P. 3. <https://doi.org/10.5772/17039>
2. Barnes K.A., Karim A., Douglas J.F., Nakatani A.I., Gruell H., Amis E.J. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 4177. <https://doi.org/10.1021/ma990614s>
3. Wang C., Guo Z.X., Fu S., Wu W., Zhu D. // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1079.
4. Russell T.P., Chai Y. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 4597. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.08.001>
5. Krishnan R.S., Mackay M.E., Duxbury P.M., Hawker C.J., Asokan S., Wong M.S., Goyette R., Thiagarajan P. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2007. V. 19. P. 356003. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/35/356003>
6. Mackay M.E., Tuteja A., Duxbury P.M., Hawker C.J., Van Horn B., Guan Z., Chen G., Krishnan R.S. // *Science*. 2006. V. 311. P. 1740. <https://doi.org/10.1126/science.1122225>
7. Holmes M.A., Mackay M.E., Giunta R.K. // *J. Nanoparticle Res.* 2007. V. 9. P. 753. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9118-1>
8. Karpets M.L., Tropin T.V., Bulavin L.A., Schmelzer J.W.P. // *Nucl. Phys. At. En.* 2018. V. 19. P. 376.
9. Tropin T.V., Karpets M.L., Kosiachkin Y., Aksenov V.L. // *J. Surf. Invest.: X-Ray Synchrotron Neutron Tech.* 2021. V. 15. P. 768. <https://doi.org/10.1134/S1027451021040224>
10. Tropin T.V., Karpets M.L., Kosiachkin Y. et al. // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*. 2021. V. 29. P. 819. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1901276>
11. Yaklin M.A., Duxbury P.M., Mackay M.E. // *Soft Matter*. 2008. V. 4. P. 2441. <https://doi.org/10.1039/B807565D>
12. Авдеев М.В., Боднарчук В.И., Петренко В.И., Гапон И.В., Томчук А.В., Нагорный А.В., Ульянов В.А., Булавин Л.А., Аксенов В.Л. // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. С. 1014. <https://doi.org/10.7868/S0023476117060029>
13. Nelson A. // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. V. 39. P. 273. <https://doi.org/10.1107/S0021889806005073>
14. Kim J.H., Jang K.L., Ahn K., Yoon T., Lee T.-I., Kim T.-S. // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43592-x>
15. Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A. // *Europhys. Lett.* 1994. V. 27. P. 59. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/27/1/011>
16. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Stevens J.R., Dutcher J.R. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 2002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.2002>
17. Sanz A., Wong H.C., Nedoma J.A., Douglas J.F., Cabral J.T. // *Polymer*. 2015. V. 68. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.001>
18. Kropka J.M., Sakal V.G., Green P.F. // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 1061. <https://doi.org/10.1021/nl072980s>
19. Wong H.C., Cabral J.T. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2010. V. 247. P. 12046. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/247/1/012046>

Temperature Dependence of Structural Parameters of Thin Films of Polystyrene—Fullerene C₆₀/C₇₀ Nanocomposite According to Neutron Reflectometry Data

T. V. Tropin¹, M. V. Avdeev^{1,*}, V. L. Aksenov¹

¹*Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow Region, 141980 Russia*

**e-mail: avd@nf.jinr.ru*

The temperature dependences of the structural parameters of thin films of polystyrene—fullerene C₆₀/C₇₀ nanocomposites with a low content of nanoparticles in the vicinity of the glass transition temperature of the polymer matrix were studied by specular neutron reflectometry in the range 15–150°C. The obtained temperature dependences of film thickness were used to estimate the glass transition temperature of film composites. In the case of films with C₆₀ fullerene, the dependence had a standard form. The glass transition temperature of the composite film was found to decrease compared to the known value for the pure bulk polymer. In the case of films with C₇₀ fullerene, upon transition to high temperatures, a non-monotonic dependence of the film thickness was observed, which hindered the application of the general approach.

Keywords: thin films, nanocomposites, glass transition of polymers, neutron reflectometry.