Отпечатано методом прямого репродуцирования
с оригинала, предоставленного автором.

Подписано в печать 5.07.2021.
Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Печать цифровая
Усл. печ. л. 2,5. Уч.-изд. л. 2,85. Тираж 100 экз. Заказ № 61770.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.
E-mail: publish@jinr.ru
www.jinr.ru/publish/

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ ИМ. И. М. ФРАНКА

На правах рукописи
Тропин

ТРОПИН
Тимур Васильевич

КИНЕТИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ В ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУРАХ

Специальность: 01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Библиотека Физического Института
W 43/3 23.07.21

Дубна 2021

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований.

Научный консультант:

Аксенов Виктор Лазаревич
доктор физико-математических наук,
профессор, член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты:

Вуль Александр Яковлевич,
доктор физико-математических наук,
профессор, Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе, заведующий лабораторией

Озерин Александр Никифорович,
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН, Институт
синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН,
научный руководитель института

Плакида Николай Максимилианович,
доктор физико-математических наук,
профессор, Лаборатория теоретической
физики им. Н.Н. Боголюбова ОИЯИ,
главный научный сотрудник

С электронной версией диссертации можно ознакомиться на официальном сайте Объединенного института ядерных исследований в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу: http://dissertations.jinr.ru. С печатной версией диссертации можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ОИЯИ (г. Дубна, Московская область, ул. Жолио-Кюри, д. 6).

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук Иванкина Т.И. Иванкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Современные тенденции развития физики конденсированного состояния в значительной степени связаны с изучением «мягких веществ» (в отечественной литературе - частично упорядоченных сред), к которым относят вещество в состоянии, не определяемом как кристалл или простая жидкость. Характерной чертой таких систем является неравновесный характер происходящих в них процессов, изучение которых представляет не только теоретический, но и практический интерес с точки зрения возможности управления ими при создании соединений с заданными свойствами. Тогда как термодинамика необратимых процессов сформировалась как строгая наука еще в середине прошлого столетия, статистическая теория находится в стадии развития. В виду сложности и разнообразия реальных веществ, это развитие в настоящее время идет по пути исследования конкретных систем с целью понимания механизмов происходящих в них явлений. В диссертации экспериментально и теоретически изучаются необратимые процессы в растворах фуллеренов в жидкостях и в полимерах, а также неравновесный фазовый переход жидкость – стекло в полимерах (далее мы используем для краткости общепринятый термин – стеклование).

В отличие от классических аллотропных форм углерода, фуллерен хорошо растворяется в широком классе различных жидкостей, при этом наблюдается ряд интересных свойств, одним из которых является образование кластеров. Исследование кластерного состояния и кинетики его возникновения, являясь самостоятельной фундаментальной задачей физики конденсированных сред, в случае растворов фуллеренов имеет и практический интерес. Он связан как с процедурой очистки фуллеренов, так и с методами получения водных дисперсий C_{60}, актуальных для биомедицины. В связи со сложностью явления все большую актуальность приобретает комплексное исследование растворов фуллеренов. В диссертации применяется как набор взаимодополняющих экспериментальных методов для исследования структуры и кинетики данных систем, так и теоретические подходы, основанные на кинетической теории нуклеации и роста кластеров.

Большой интерес вызывают стеклоподобные состояния в полимерах. По мере привлечения новых материалов и со значительным расширением диапазона доступных скоростей изменения температуры (или других внешних параметров) методы приготовления и приложений стекол только увеличиваются. Сильная зависимость свойств конечного состояния системы от скорости охлаждения, и от термической предыстории в целом, делает задачу теоретического описания процесса стеклования очень важной для практических применений. При этом, хотя молекулярная структура стеклообразующих материалов (низкомолекулярных веществ и полимеров, металлических стекол и других) и в жидком, и в твердом аморфном состоянии сильно различна, многочисленные наблюдения свидетельствуют о сходстве поведения главных макроскопических

характеристик при стеклования. Процессы стеклования разных систем должны подчиняться общей теории, по крайней мере, в отношении предсказаний эволюции их макроскопических свойств. Развитие такой общей теории представляет собой важную задачу. В настоящей диссертации выполнены исследования в одном из новых направлений кинетической теории стеклования – описание данного явления в широком интервале скоростей изменения внешнего параметра. Актуальность данного направления обусловлена развитием технических возможностей для экспериментов и технологий. В настоящей работе выполнены как общие исследования кинетики стеклования модельной системы, так и рассмотрены возможности моделирования экспериментальных данных для стеклования полистирола.

В последние годы наблюдается большой интерес к исследованию тонких пленок полимерных нанокомпозитов. Эти системы представляют собой полимерную матрицу, в которой диспергированы наночастицы. Модификация структуры матрицы полимера наночастицами приводит к изменению физико-химических свойств системы, и дает возможность оптимизировать ее свойства. Исследования структурных особенностей данных систем позволят в перспективе предложить эффективные методы управления их свойствами, выбор оптимальных концентраций наночастиц и параметров полимеров. Важным вопросом в этих исследованиях и разработках является дисперсное состояние наночастиц в полимерной матрице. Управление этим состоянием в исходных для нанокомпозитов растворах, а также в самой системе, является ключевым вопросом для перспективных приложений полимерных нанокомпозитов. В данной работе методами нейтронной и рентгеновской рефлектометрии исследуется модельная система – тонкие пленки полистирола, содержащие фуллерены C_{60} и C_{70}, то есть в качестве объектов исследования выбраны рассмотренные в предыдущих главах диссертации материалы. Стандартная процедура приготовления нанокомпозита и его тонкой пленки подвержена влиянию кластерного состояния фуллеренов на структуру пленки и ее свойства. Исследования структурной организации фуллеренов в пленке, дополненные результатами исследований состояния фуллеренов растворах (как исходной системы), позволяют определить характер этого влияния и в перспективе предложить оптимальные условия приготовления.

Цели и задачи работы. Цель работы состояла в комплексном исследовании кинетики необратимых процессов в растворах фуллеренов и в полимерах. При этом ставились следующие задачи исследований:

1. экспериментальное исследование структуры и кинетики агрегации фуллеренов в растворах различной полярности набором комплементарных методов;

2. теоретическое описание кинетики образования и роста кластеров в растворах фуллеренов в растворителях разной полярности, а также сопутствующих эффектов;

3. экспериментальное исследование и моделирование кинетики стеклования полистирола в широком диапазоне скоростей охлаждения/нагревания;

4. исследование структурной организации и дисперсного состояния фуллеренов C_{60}/C_{70} в тонких пленках нанокомпозитов на основе полистирола;

5. теоретическое исследование кинетики стеклования модельной системы в широком интервале скоростей охлаждения и нагревания, а также скорости изменения давления.

Научная новизна. С помощью малоуглового рассеяния и комплементарных методов выполнено исследование структуры и кинетики образования кластеров в различных по свойствам растворах фуллерена C_{60}. Определены кинетические коэффициенты растворения, роста кластеров, комплексообразования. Предложены теоретические модели, описывающие кинетику роста кластеров. Впервые предложена теоретическая модель разбавления полярного раствора водой, описывающая пороговый эффект уменьшения размеров кластеров C_{60}. Рассмотрена кинетика стеклования полистирола в широком интервале скоростей охлаждения, предложены подходы к описанию данных зависимостей. Показано, что температурные кривые нормализованной теплоемкости полистирола в интервале стеклования для постоянной скорости охлаждения q_h сводятся к приведенной зависимости, если масштабировать оси по положению и величине максимума зависимости $C_p^{norm}(T)$. Определены условия реализации аналогичной зависимости в модельных системах. Методами нейтронной и рентгеновской рефлектометрии, атомно-силовой микроскопии выполнены исследования тонких пленок нанокомпозитов полистирол-фуллерен в вариациях ПС/C_{60}, дПС/C_{60}, ПС/C_{70}, и дПС/C_{70}. Впервые обнаружена и исследована структурная организация наночастиц в пленках ПС/C_{70}. В рамках общего теоретического подхода исследована кинетика стеклования системы в широком интервале скоростей охлаждения и нагревания образца (интервал скоростей более 10 порядков). На базе обобщенного критерия стеклования получено общее уравнение для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения, справедливое для любых скоростей изменения температуры и законов релаксации (закон Аррениуса, Фогеля-Фульчера-Таммана, и другие). Получены аналитические выражения для зависимости температурных границ и ширины интервала стеклования от скорости охлаждения q, выполнены численные расчеты. Впервые получены аналитические оценки для корреляции между температурой стеклования и шириной интервала стеклования, получено качественное согласие с экспериментальными данными. Также, впервые рассмотрено стеклование модельной системы при изменении альтернативного внешнего параметра – давления p, в широком интервале скоростей изменения p.

Положения, выносимые на защиту

1. Фуллерены C_{60} в слабополярных растворах образуют кластеры с многоуровневой структурой размерами до нескольких микрометров под воздействием света и в присутствии кислорода.
2. В растворе фуллеренов C_{60} в N-метилпирролидоне скорость образования комплексов фуллерен-растворитель составляет $\sim 2\cdot 10^3$ с; образование комплексов ограничивает рост кластеров размерами до ~300 нм.
3. Кинетика роста кластеров в растворах фуллеренов средней полярности описывается моделью ограниченного роста. Введение приведенной шкалы времени позволяет описать функции распределения кластеров по размерам в модельных полярных растворах фуллерена функциями Лифшица-Слезова.
4. Пороговый эффект разрушения кластеров при разбавлении коллоидного раствора фуллеренов средней полярности водой описывается предложенной теоретической моделью, учитывающей степенную зависимость растворимости комплексов C_{60} от доли добавленной в раствор воды.
5. При стекловании полистирола параметры закона релаксации (предэкспоненциальный параметр и параметр неэкспоненциальности) монотонно зависят от скорости охлаждения в интервале скоростей $\sim 10^{-4}$-10^{-1} К/с.
6. В тонких пленках нанокомпозитов полистирол-фуллерен C_{70} наночастицы образуют насыщенный слой толщиной ~1-5 нм у поверхности кремниевой подложки (диапазон содержания фуллерена 1-5 масс. % от полимера).
7. В широком интервале скоростей охлаждения/нагревания зависимости температуры стеклования и границ интервала стеклования стеклообразующей системы описываются выражениями, основанными на обобщенном критерии стеклования и температурной зависимости времени релаксации.
8. Ширина интервала стеклования нелинейно возрастает с увеличением температуры стеклования, согласно выражению, содержащему модифицированный параметр мягкости стеклообразующего материала.
9. Рассмотрена кинетика стеклования модельных систем в широком интервале скоростей изменения давления (более 10 порядков). Определена зависимость основных свойств системы от давления и скорости изменения давления.

Теоретическая и практическая ценность работы. Предложен ряд моделей в теории неравновесного состояния конденсированного вещества, на основе которых дано объяснение экспериментальных данных по кинетике роста кластеров в растворах фуллеренов в жидкостях и полимерах. Развиты аспекты теории динамического фазового перехода жидкость – стекло в полимерах. Представляемые в диссертации исследования выполнялись над системами, используемыми в технических и биомедицинских областях, а также над системами, рассматриваемыми в качестве модельных для ряда перспективных приложений. Полученные экспериментальные структурные и кинетические данные могут быть использованы для решения задач управления дисперсионным

состоянием наночастиц в растворах и тонких пленках, а также в качестве базовых результатов при исследованиях, связанных с синтезом новых систем. Общие теоретические результаты могут быть использованы в качестве основы для описания систем, получаемых при высоких скоростях нагревания/охлаждения.

Методы исследования и обоснованность результатов. В работе применялось несколько экспериментальных и теоретических методов исследований.

В экспериментальных исследованиях, выполненных в рамках диссертации, использовался комплекс из нескольких дополняющих друг друга методик. При этом основными структурными методами исследования являются малоугловое рассеяние (Глава 2) и рефлектометрия (Глава 5), как нейтронов, так и рентгеновского излучения. Базовыми установками для рефлектометрии являлись рефлектометр в горизонтальной плоскости отражения образца, ГРЕИНС (ИБР-2, ЛНФ ОИЯИ) и рентгеновский Empyrean дифрактометр в рефлектометрической моде (ЛНФ ОИЯИ). Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) было выполнено на пучке BioSAXS P12 синхротрона PETRA III (Немецкий электронный синхротрон (DESY), Гамбург, Германия). Данные измерения дополнялись исследованиями с помощью спектрофотометрии (УФ-Вид), динамического рассеяния света (ДРС), масс-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Такой комплексный подход, вкупе с обеспечением повторяемости экспериментальных результатов, позволяет выполнять комплексное исследование кинетических процессов и структуры различных образцов.

Для описания кинетики агрегации наночастиц, фуллеренов, в растворах естественным является применение подхода динамики популяций, который в рамках настоящей диссертации сводится к рассмотрению и модификации общих уравнений кинетической теории нуклеации и роста для функции распределения кластеров по размерам. Как показывают исследования других научных групп, данный подход может применяться для описания роста кластеров при конденсации пара, нуклеации при росте наночастиц металлов, кристаллизации из расплавов или стеклоподобных систем. Развитие данного подхода, выполненное в рамках диссертации, обосновано полученными результатами, соответствующими экспериментальным наблюдениям. Теоретическим методом исследования кинетики стеклования как общего явления стал развитый на базе термодинамики необратимых процессов подход с одним структурным параметром. Эта достаточно общая модель применима как для простых жидкостей, так и для полимеров в рамках квазирешеточной модели. Такой подход позволяет как аналитически, так и численно исследовать общие закономерности стеклования. Моделирование экспериментальных данных (температурных зависимостей теплоемкости полимера) в широком интервале скоростей охлаждения/нагревания выполнено как с применением данного подхода, так и с помощью двух широко распространенных в настоящее время методов описания кинетических кривых (формализмы Ковакса и Нарайанасвами). Обоснованность их применения подтверждается как

большинством публикаций в области исследований стеклования разными экспериментальными методам, так и теоретическими работами. Выполненные теоретические исследования проводились в сотрудничестве с Институтом физики (Университет Ростока, Росток, Германия) и Лабораторией теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова (ОИЯИ, Дубна).

Апробация работы. Результаты диссертации были представлены автором на более чем 30 международных и национальных конференциях и совещаниях, в том числе: Research Workshop "Nucleation Theory and Applications", JINR, Dubna, Russia (XV, 1-30 April, 2011, XVI, 1-30 April, 2012, XVIII, 12-19 April, 2014, XIX, 12-16 April, 2015); Lähnwitzseminar on Calorimetry, Rostock, Germany (12th, 10-15 June, 2012, 13th, 15-20 June, 2014, 14th, 5-10 June, 2016, 15th, 3-8 June, 2018); VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (25-28 сентября, 2012, Иваново); Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (РНИКС) (XXII, 15-20 октября, 2012, Гатчина); International Conference on Physics and Advanced Materials, Iasi, Romania (22-28 September, 2014, Alexandru Ioan Cuza University, Iasi, Romania); International Seminar on Neutron Scattering Investigation in Condensed Matter, Poznan, Poland (15th 21-23 May, 2014, 18th 23-25 May, 2018); III Совещание по малоугловому рассеянию нейтронов, Гатчина, (25 сентября, 2015, 28-30 сентября, 2016); International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2", JINR, Dubna (12-15 October, 2015, 9-12 October, 2017); International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems", Kyiv, Ukraine, (7th, 27-30 May, 2016, 8th, 18-22 May, 2018); Первый Российский кристаллографический конгресс, Москва, Россия (21-26 ноября, 2016); International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems, Wisla, Poland (23-28 July, 2017); International Conference on Physics of Advanced Materials, Heraklion, Crete, Greece (12th, 22-28 September); International Seminar on Advanced Calorimetry, Kazan, Russia (2nd, 10-12 October, 2018, 3rd, 15-18 October, 2019); International Workshop "Nucleation Theory and Applications", Rostock, Germany (19-23 November, 2018); International Conference "Advanced Carbon Nanostructures", Saint-Petersburg, Russia (1-5 July, 2019); International Conference "Advanced Nanomaterials", Aveiro, Portugal (17-19 July, 2019).

Результаты работы были представлены на научных семинарах в ведущих исследовательских центрах России и Европы, включая Объединенный институт ядерных исследований (Дубна, Россия); Московский Государственный Университет (Москва, Россия); Институт физики, Университет Ростока (Росток, Германия). Результаты работы были представлены в рамках приглашенного научного доклада на программном комитете по физике конденсированного состояния Объединенного института ядерных исследований (2013, Дубна, Россия), а также в качестве научного доклада на Ученом Совете ОИЯИ (2019, Дубна, Россия).

Публикации. Результаты диссертации, представляемые к защите, содержатся в 39 научных статьях, в том числе 36 из них опубликованы в

рецензируемых журналах, включенных в систему цитирования Web of Science, 3 статьи опубликованы в рецензируемых иностранных и национальных журналах и научных сборниках. Четыре публикаций представляют собой обзоры по тематике диссертации. Результаты диссертации используются в курсах лекций, читаемых автором магистрам кафедры нейтронографии МГУ им. М.В. Ломоносова [В.Л. Аксенов, Т.В. Тропин, Лекции по теории конденсированного состояния, МГУ, 2020].

Личный вклад автора. Экспериментальные результаты получены автором, в основном, лично, а также в научных коллективах при его непосредственном участии, студентами и аспирантами при его непосредственном руководстве. Автором сформулированы тема и задачи исследований. Он принимал активное участие в экспериментах по МУРР, проведении измерений, интерпретации полученных данных. При непосредственном участии автора приготовлены образцы тонких пленок полимерных нанокомпозитов, выполнена обработка рефлектометрических кривых. Под руководством автора выполнены УФ-Вид и ДРС исследования кинетики растворения и агрегации фуллеренов в растворах. Основные теоретические результаты, изложенные в диссертации, получены при непосредственном участии автора. Его личным вкладом является развитие базового подхода теории нуклеации и роста кластеров для приложения к описанию агрегации фуллеренов в растворах и сопутствующих эффектов. Общие теоретические исследования стеклования и моделирование кривых калориметрии при стекловании полистирола в широком интервале скоростей нагревания/охлаждения выполнены автором лично.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, 6 глав, Заключения и списка используемых источников. Полный объем диссертации составляет 284 страницы, включает в себя 128 рисунков, 13 таблиц, список из 428 библиографических источников.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обосновывается актуальность работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследований. Также представлены основные результаты работы и сформулированы положения, выносимые на защиту, коротко изложено содержание диссертации.

Глава 1. Необратимые процессы в растворах наночастиц и в полимерах

В главе рассмотрены два актуальных явления из области физики конденсированного состояния – агрегация наночастиц в растворах и фазовый переход жидкость-стекло (стеклование). Хотя феноменологическое описание кинетики данных явлений существует уже более ста лет, в обоих этих вопросах по-прежнему не решены самые важные задачи. Более того, современные достижения в области экспериментальных исследований ставят перед учеными

новые вопросы. В случае агрегации наночастиц имеется базовое понимание проходящих процессов, однако для конкретных систем требуются детальные исследования, которые, как правило, имеют очень перспективные практические выходы. Далее сформулированы основные понятия и представлены ключевые для изложения результатов данной работы зависимости, уравнения и выражения.

Агрегация наночастиц в растворах. В бинарной смеси между одинаковыми нейтральными частицами всегда имеет место эффективное притяжение. При некоторых условиях (концентрация частиц, температура, давление, pH раствора и т.д.) это приводит к их необратимому слипанию – агрегации. Стадии образования и роста кластеров атомов и молекул в растворах соотносятся с процессом нуклеации и роста частиц новой фазы в исходных газообразной, жидкой, твердой фазах. В настоящей диссертации в качестве базового подхода используются кинетические уравнения теории нуклеации и роста. Это система уравнений для $f(n,t)$ – функции распределения кластеров по размерам в растворе. По определению, $f(n,t)$ - объемная концентрация кластеров, состоящих из n мономеров (далее, «кластеров, размером n») в момент времени t. Можно записать следующую систему уравнений [1]:

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = w^{(+)}_{n-1,n} f(n-1,t) + w^{(-)}_{n+1,n} f(n+1,t) - \\ - w^{(+)}_{n,n+1} f(n,t) - w^{(-)}_{n,n-1} f(n,t), \qquad (1.1)$$

где $n>1$, а $w^{(+)}_{n,n+1}$ есть вероятность в единицу времени того, что к кластеру размера (n-1) добавится мономер (одна частица новой фазы). Коэффициенты $w^{(-)}_{n,n-1}$ описывают обратный процесс отсоединения мономеров от кластера размером n. Отношение этих вероятностей из термодинамических соображений определяется работой по образованию кластера в системе:

$$\frac{w^{(+)}_{n-1,n}}{w^{(-)}_{n,n-1}} = e^{-\frac{\Delta G(n)-\Delta G(n-1)}{k_B T}}. \qquad (1.2)$$

Выражение (1.2) справедливо для любой формы потенциала $\Delta G(n)$ – работы по образованию кластера, состоящего из n мономеров в системе. Классическое выражение для $\Delta G(n)$ задается так называемой капельной моделью кластера:

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sigma A, \qquad (1.3)$$

где A – площадь поверхности кластера, n – число частиц (атомов, молекул) в составе кластера, σ – поверхностное натяжение, $\Delta\mu$ - разность химического потенциала частиц в матрице и в составе новой фазы. Для завершения формулировки кинетической теории нуклеации необходимо задать выражение для коэффициентов $w^{(+)}_{n,n+1}$. Вместе с тем, в применении к конкретным системам, в особенности к агрегации наночастиц в растворах, требуются модификации базовой теории.

В настоящей диссертации как экспериментально, так и теоретически исследовались кинетика агрегации и структура кластеров в нескольких разных

растворах углеродных наночастиц – фуллеренов. Широкий спектр экспериментальных методов исследования агрегации атомов, молекул, коллоидов в растворах обусловлен как диапазоном размеров частиц, так и набором свойств, которые необходимо определять. Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей/нейтронов (МУРР/МУРН) обладает целым рядом преимуществ, позволяя исследовать структуру, распределение частиц по размерам непосредственно в растворе. Диапазон чувствительности метода по размерам частиц составляет ~1-100 нм, а эффективность измерений определяется так называемым контрастом (разностью плотности длины рассеяния частиц и растворителя), а также уровнем некогерентного фона от образца. Измерение размеров частиц методом динамического рассеяния света (ДРС) основано на измерении парной корреляционной функции интенсивности рассеянного света. Такие измерения позволяют определить коэффициент диффузии броуновских частиц в растворе, и, следовательно, по формуле Стокса оценить их гидродинамический радиус. Метод позволяет регистрировать частицы размерами от нескольких нанометров до нескольких микрометров, однако, в сравнении с МУР имеет ряд недостатков, обусловленных сильной зависимостью интенсивности рассеянного света от радиуса частиц (r^{-6} против r^{-4}).

Кинетика стеклования. Стеклование - динамический переход системы из жидкого термодинамически равновесного в замороженное термодинамически неравновесное (стеклообразное) состояние. В области перехода жидкость-стекло для системы характерна неэкспоненциальная и нелинейная релаксация. Неэкспоненциальность релаксации достаточно хорошо описывается законом Кольрауша: $p(t) \sim exp\left(-\left(t/\tau_R\right)^{\beta}\right)$, где $p(t)$ – временная зависимость некоторого свойства p, τ_R – время релаксации, и $\beta \in (0,1]$ – параметр Кольрауша. Нелинейность выражается в зависимости τ_R как от обычных термодинамических параметров (температуры, давления, состава расплава), так и от дополнительных структурных параметров стекла (неравновесные параметры).

В работе [2] сформулирован общий критерий стеклования:

$$\left\{\frac{1}{T}\left|\frac{dT}{dt}\right|\tau_R\right\}\Bigg|_{T=T_g} \approx 1, \qquad (1.4)$$

где T –температура, а T_g – температура стеклования. Используя соответствующие выражения для времени релаксации заданной системы, можно с помощью критерия (1.4) получить аналитические выражения для зависимости температуры T_g от скорости охлаждения или нагрева.

Существует большое количество выражений для τ_R, обладающих различной степенью общности и простоты. Это, в первую очередь, уравнение Аррениуса:

$$\tau_{Arr}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{RT}\right), \qquad (1.5)$$

где τ_0, A – константы материала (A - энергия активации релаксационного процесса, τ_0 – предэкспоненциальный множитель), R – универсальная газовая

постоянная. Вторым по значимости можно назвать эмпирическое выражение Фогеля-Фульчера-Таммана (ФФТ):

$$\tau_{VFT}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{R(T-T_0)}\right) \qquad (1.6)$$

где введен параметр T_0, соответствующий температуре, возле которой имеет место бесконечный рост времени релаксации (так называемый «суперэкспоненциальный» рост времени релаксации). Энджелом предложена классификация стеклообразующих материалов, основанная на приведении температурных зависимостей вязкости. Введен так называемый параметр «мягкости» m (fragility index) [3]:

$$m = \frac{1}{T_g}\frac{d\lg\tau_R(T)}{d\left(1/T\right)}\bigg|_{T=T_g} \qquad (1.7)$$

Чем ближе зависимость $\lg\tau_R$ в области T_g (температура стеклования) к линейной, тем более «сильным» считается материал – логарифм вязкости, и, соответственно, время релаксации, равномерно растут везде в области стеклования и вне ее. Нелинейные зависимости соответствуют более «мягким» стеклам, в которых около T_g время релаксации возрастает еще быстрее.

Приведем еще одно выражение для τ_R, которое следует из теории Адама-Гиббса [4]:

$$\tau_{AG} = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{RTS_c(T)}\right), \qquad (1.8)$$

где τ_0 и A – параметры модели, а S_c – конфигурационная энтропия материала.

Для описания перехода жидкость-стекло необходимо ввести дополнительные параметры, описывающие отклонение системы от равновесия. Это может быть как структурная температура, введенная Тулом, - T_f, так и структурный параметр квазирешеточной модели жидкости ξ (см. Главу 6) [1]. Структурная температура соответствует температуре, при которой система имеет такую же структуру, что и рассматриваемое стекло, однако при температуре T_f она находится в равновесном состоянии. Понятие структурной температуры позволяет простым способом ввести нелинейные аналоги для времени релаксации. Например, для уравнения Аррениуса (1.5) запишем:

$$\tau_{Arr}(T) = \tau_0 \exp\left(x\frac{A}{RT} + (1-x)\frac{A}{RT_f}\right), \qquad (1.9)$$

где x –параметр нелинейности.

Переходя к описанию кинетики стеклования, метод Нарайанасвами [5] позволяет рассчитывать эволюцию свойства системы для произвольной температурной истории. Основной результат (в дискретном виде, для численных расчетов) записывается в виде:

$$T_{f,n} = T + \sum_{i=1}^{n} \Delta T_i \left(1 - \exp\left(-\left(\sum_{j\ i}^{n} \frac{\Delta t_j}{\tau_{TNM,j}}\right)^{\beta}\right)\right), \qquad (1.10)$$

где температурная история разбита на малые интервалы (ΔT_i,Δt_i), и $\tau_{TNM,j}$=$\tau_{TNM}(T_j,T_{fj})$, T_0 – начальная температура системы, а $T_{f,n}$ – значение структурной температуры в конце временного интервала $\Delta t = \sum_{i=1}^{n} \Delta t_i$. Данный метод широко применяется для описания экспериментальных данных для различных стеклообразующих материалов. В настоящей диссертации выполнены как общие теоретические исследования, так и моделирование экспериментальных данных – измерений кинетики стеклования полистирола методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Современные калориметры позволяют выполнять измерения в интервале скоростей изменения температуры q от 10^{-6} до 10^{6} К/с, что требует исследований по проверке и модификации теоретических методов.

Таким образом, в настоящее время существует большой запрос на улучшенное понимание необратимых процессов в описанных случаях. В случае агрегации наночастиц можно выделить три области: термодинамика процессов, кинетика, а также структура агрегационной фазы. Что касается стеклования, вопросы понимания его природы, в том числе последовательного описания физических процессов, приводящих к качественному изменению релаксации и росту вязкости жидкости, а также кинетики перехода, остаются вообще не решенными.

Глава 2. Исследование агрегации фуллерена в растворах разной полярности методами нейтронного, рентгеновского рассеяния и комплементарными методами

Фуллерены сравнительно хорошо растворяются в широком классе жидкостей. В растворах C_{60} и C_{70} обнаружен ряд интересных эффектов, в том числе образование и рост кластеров. Диапазон размеров наблюдаемых кластеров очень широк – от 2 до 500 нм, при этом агрегаты могут быть как плотно упакованными, так и фрактальными, довольно рыхлыми, структурами. В настоящей главе приведены результаты исследований агрегации фуллеренов в разных жидкостях. Использование различных растворителей позволило выявить разный характер взаимодействия, и, как следствие, агрегации фуллеренов. Определяющей в данном случае является полярность растворителя.

Агрегация в слабополярных растворах. Исследование кинетики растворения фуллеренов в бензоле, толуоле и сероуглероде методом спектроскопии в ультрафиолетовом и видимом спектрах (УФ-Вид) при разных условиях показало, что рост концентрации со временем хорошо описывается простым уравнением Нойеса-Уитни. Определены константы растворения. Агрегация в этих растворах зависит от внешних условий и воздействий. Можно утверждать, что в полностью изолированной системе агрегации не будет (стабильный молекулярный раствор). Однако, если имеется доступ кислорода и света, то происходит образование кластеров C_{60}/C_{70}. Кинетика роста кластеров в

слабополярных растворах фуллеренов исследовалась методом динамического рассеяния света (ДРС). Выполнена серия измерений на растворах C_{60} в бензоле, толуоле и хлорбензоле. Главной характеристикой роста кластеров в растворе является рост и динамика изменения двухвременной корреляционной функции рассеянного света, $G(\tau)=\langle I(t)I(t+\tau)\rangle$.

Подгонка кривых выполнялась с помощью формулы:

$$G(\tau) \quad A\left[+ \sum_i B_i e^{-D_i q^2 \tau} \right], \qquad (2.1)$$

где $G(\tau)$ – корреляционная функция интенсивности рассеянного света, q – вектор рассеяния ($q = \frac{4\pi n}{\lambda} sin\frac{\theta}{2}$), D_i – коэффициенты диффузии, которые по формуле Стокса-Эйнштейна связаны с гидродинамическими радиусами частиц. Отметим, что в случае изучаемых растворов, можно выделить вклад в рассеяние от двух характерных популяций кластеров фуллеренов. Подгонка с помощью формулы (2.1) лишь с двумя слагаемыми является достаточно эффективной для отражения кинетики роста кластеров в растворе. Эволюция гидродинамических радиусов кластеров, измеренная методом ДРС, для двух растворов C_{60} представлена на Рис. 1.

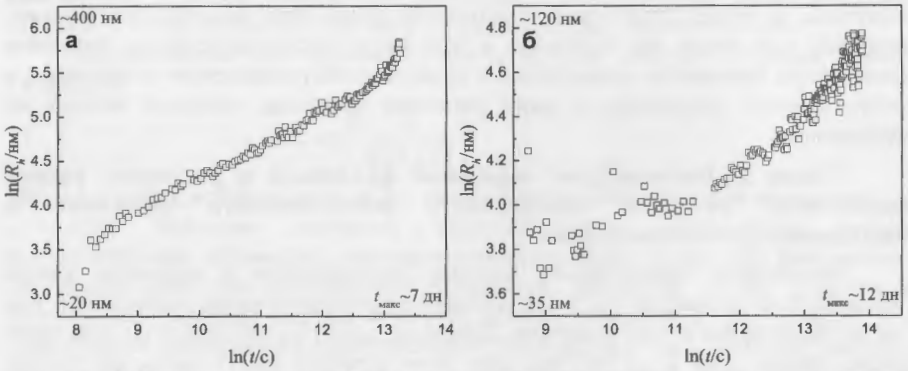

Рис. 1. Динамика роста кластеров в слабополярных растворах C_{60}: **а** – раствор в толуоле; **б** –раствор в хлорбензоле.

Отметим, что характер кинетики роста кластеров качественно одинаковый во всех трех исследуемых растворителях. Показано, что одинаковым является и характер проявления агрегации – приготовленный в темноте и без доступа кислорода раствор после фильтрации содержит лишь мономеры фуллерена. К агрегации макромолекул может привести лишь внешнее воздействие, а именно необходимо обеспечить доступ света и кислорода. При слабом освещении рост кластеров не начинается, молекулярное состояние сохраняется продолжительное время. Однако, например, при нахождении раствора на солнечном свете, достаточно короткого временного интервала (~10 минут), чтобы начали расти кластеры. Важным также является срок хранения растворителя, который, по-видимому, за достаточно длительный срок насыщается кислородом, и, возможно, водой.

Структурные характеристики кластерного состояния фуллерена в растворе в толуоле исследовались методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на P12 BioSAXS канале синхротронного источника PETRA III (EMBL/DESY, Германия). Результаты измерений МУРР на растворе C_{60} в толуоле представлены на Рис. 2.

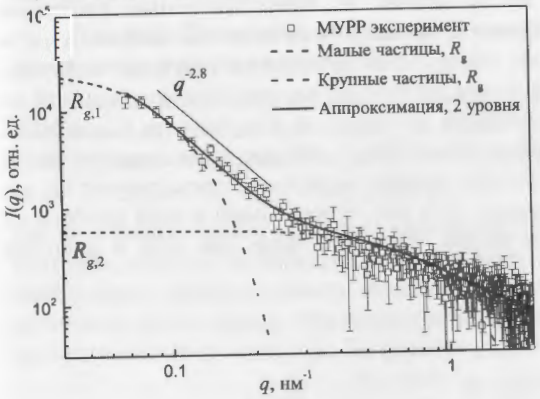

Рис. 2. Экспериментальные данные – интенсивность МУРР (квадраты) на растворе $C_{60}/C_6H_5CH_3$. Сплошная кривая – аппроксимация модельной зависимостью. Пунктирные кривые – графики Гинье для радиусов инерции, соответствующих двум разным уровням рассеяния.

Из экспериментальных данных хорошо видно, что имеет место двухуровневая структурная организация. Обнаружены малые частицы (размер ~2 нм), которые объединены в крупные кластеры с фрактальной размерностью D=2.8. Оба уровня организации фуллеренов характеризуются большой полидисперсностью распределения по размерам. Данные МУРР аппроксимировались выражением, учитывающим влияние двухуровневой структуры на рассеяние:

$$I(q) = \sum_{j=1}^{2} \frac{I_j}{\left(1+\left(qR_{g,j}\right)^2\right)^2} \quad B \qquad (2.2)$$

где q – вектор рассеяния, j – уровень рассеяния, $R_{g,j}$ – соответствующие разным уровням рассеяния радиусы инерции, B – фон (остаточное некогерентное рассеяние) и I_j – некоторые коэффициенты, для которых можно записать:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1\langle V_1^2\rangle}{n_2\langle V_2^2\rangle}, \qquad (2.3)$$

где n_j – объемная концентрация частиц каждого типа, V_j – их средний объем в растворе. Из аппроксимации данных получены следующие значения: R_1=(1.3±0.1) нм для малых частиц и R_2=(16.8±0.2) нм для крупных кластеров.

Агрегация в полярном растворе C_{60}/N-метилпирролидон (NMП). В отличие от слабополярных систем, для спектров поглощения света растворами C_{60}/NMП закон Бугера-Ламберта-Бэра не выполняется. На спектр поглощения влияет образование в растворе комплексов с переносом заряда между молекулами C_{60} и растворителя. Предложена модель, позволяющая из УФ-Вид измерений определить два кинетических коэффициента – скорость растворения и скорость

комплексообразования. Исследована их зависимость от температуры и скорости перемешивания раствора.

Кинетика агрегации в полярных растворах фуллеренов также отличается от случая слабополярных растворов. Если в первых при определенных условиях удается получить устойчивый молекулярный раствор, то в полярных системах агрегация менее управляема. Ни в одном из приготовленных растворов молекулярное состояние C_{60} в растворе сохранить не удалось. Более того, в части из них методом ДРС сразу были обнаружены достаточно крупные кластеры фуллерена, то есть агрегация проходила достаточно быстро и начиналась еще во время растворения. Пример полученных результатов для раствора C_{60} в NMП (концентрация ~1.0 мг/мл) представлен на Рис. 3. Из распределения по числу частиц видно, что в начальный момент времени в растворе превалируют малые кластеры фуллерена (средний радиус ~2-3 нм), однако даже в этой системе из распределения по интенсивности видно, что в растворе уже есть и крупные агрегаты (радиус ~100 нм).

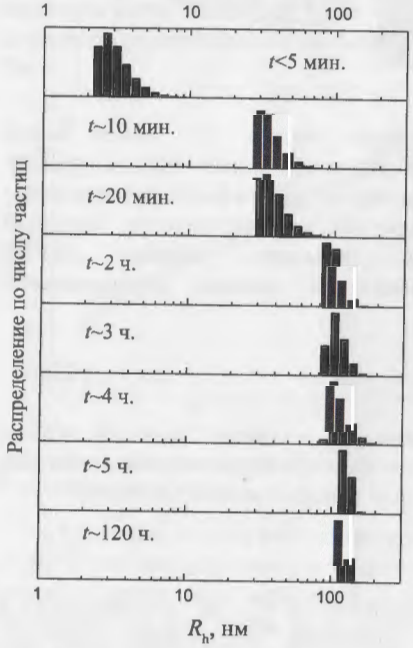

Рис. 3. Эволюция распределения частиц по размерам в растворе C_{60}/NMП по данным метода ДРС.

Измерение структурных характеристик кластерного состояния фуллеренов C_{60} в растворе в NMП выполнено методом МУРР также на синхротронном источнике PETRA III (см. предыдущий раздел). Распределение частиц по размерам получено из кривых МУРР с помощью обратного фурье-преобразования (программный пакет GNOM, метод Глаттера [6]). Свежий раствор (менее 1 дня после приготовления) содержит частицы с широким распределением по размерам, средний размер которых равен (7.2±0.2) нм

(R_g=(2.8±0.1) нм). За первую неделю после растворения размер частиц увеличивается до (10.0±0.2) нм. На третьей неделе после приготовления средний размер частиц достигает (16.8±0.2) нм и далее, согласно данным МУРР, не растет. Отметим, что крупные агрегаты (радиус ~100 нм, Рис. 3), регистрируемые методом ДРС, находятся за пределами разрешения метода МУРР.

Глава 3. Теоретическое описание кинетических процессов в растворах фуллеренов разной полярности

Базовым методом для описания агрегации частиц в диссертации является кинетическая теория нуклеации и роста кластеров (Гл. 1, (1.1)-(1.3)). Для диффузионно-ограниченного роста кластеров справедливо выражение:

$$w_{n,n+1}^{(+)} = 4\pi D c R_0 n^{1/3}, \qquad (3.1)$$

где R_0 – радиус одной молекулы фуллерена, D – коэффициент диффузии C_{60} в растворе, $c=f(1,t)$ – концентрация мономеров. Для описания кинетики агрегации необходимо сформулировать начальные и граничные условия для системы уравнений (1.1). Пусть изначально в растворе концентрации c_0 присутствуют только свободные молекулы C_{60} (мономеры):

$$f(n,t)\big|_{t=0} \begin{cases} 0, & n>1, \\ c_0, & n=1, \end{cases} \quad \sum_{n=1}^{\infty} n f(n,t) = c_0. \qquad (3.2)$$

Второе выражение в (3.2) выражает закон сохранения массы и играет роль граничного условия для системы уравнений (1.1)-(1.3).

Описание медленного роста крупных кластеров C_{60}. Сформулирована модель для описания кинетики агрегации фуллеренов C_{60} в полярных азотсодержащих растворителях. Модификация базового подхода для учета влияния образования комплексов на рост кластеров сделана качественным образом. Для этого вводится дополнительный параметр – время комплексообразования τ. Показано, что ограничение роста кластеров можно эффективно учесть в выражениях для вероятностей роста и уменьшения агрегатов в растворе ($w_{n,n+1}^{(+)}$ и $w_{n,n-1}^{(-)}$) по формуле:

$$w_{n,m}^{(\pm)}(t) = w_{n,m}^{(\pm)}(t) e^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad (3.3)$$

В полярных растворах фуллерена (C_{60}/NMП, C_{60}/пиридин) разными исследователями (см. Гл. 2) наблюдались крупные кластеры, размерами от 100 нм до 500 нм [7]. В пересчете на число частиц, если предположить плотную упаковку макромолекул в кластере, получаем n~10^6 для 100 нм, n~$4\cdot10^6$ для 150 нм, и n~10^7 для 200 нм. Таким образом, численные расчеты полной временной эволюции функции распределения кластеров $f(R,t)$ по размерам в растворе подразумевают решение как минимум 10^7 кинетических уравнений на большом интервале времени, что невозможно за разумное время даже на современных вычислительных кластерах. Предложен метод расчета функций $f(R,t)$ для рассматриваемой здесь модели, в котором отсутствуют указанные недостатки. Для этого предложен метод масштабирования временной шкалы, после которого средний размер частиц сводится к «закону $t^{1/3}$», полученному Слезовым [8].

Средний радиус кластеров в системе с функцией распределения по размерам, $f(n,t)$, равен:

$$\langle R\rangle = \frac{\sum_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} f(n,t)R_0(n\gamma)^{1/3}}{\sum_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} f(n,t)n}, \qquad (3.4)$$

где $n_{\max}$ – максимальный размер частиц в растворе, а $n_{\min}$, минимальный размер, с которого начинается суммирование. Последний используется для исключения влияния на значения $\langle R\rangle$ равновесной концентрации мономеров, которая всегда присутствует в растворе (в настоящей работе $n_{\min}$=10). Альтернативно, $n_{\min}$ и $n_{\max}$ могут определяться пределами разрешения экспериментального метода.

Для раствора C_{60}/NMП из экспериментов имеем оценку τ~$2\cdot10^3$ с, и, следовательно, τ~$8.6\cdot10^8$ в приведенной временной шкале (коэффициент ~DcR_0). Для полного расчета эволюции функции $f(n,t)$ для таких значений τ необходимо сначала исследовать модельные системы с меньшими временами комплексообразования. Выполнены численные расчеты $f(n,t)$ для следующего набора значений τ: 10^4, $5\cdot10^4$, 10^5, $3\cdot10^5$, $5\cdot10^5$. Данного набора значений достаточно для выполнения полной оценки эволюции $f(R,t)$.

Зависимости среднего радиуса частиц $\langle R\rangle$, рассчитанного по формуле (3.4), для разных τ представлены на Рис. 4. Римскими цифрами обозначены стадии эволюции системы (стадия нуклеации, стадия независимого роста, переходная стадия, стадия созревания Оствальда).

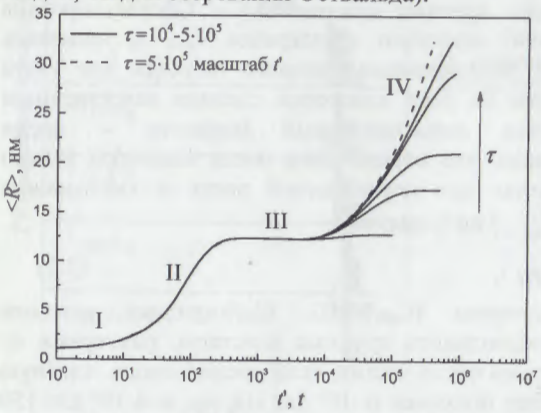

Рис. 4. Зависимость среднего радиуса частиц в модельном растворе от времени для разных значений параметра модели τ (жирные кривые), и для случая приведенной шкалы времени t' (пунктирная кривая, (3.6)).

На стадии IV имеет место устойчивый рост крупных агрегатов. На этой стадии в теории нуклеации и роста выполняется так называемый «закон $t^{1/3}$» [8]:

$$\langle R^3\rangle = \langle R_{\text{III}}^3\rangle + \frac{4}{9}D\kappa t, \quad \langle R\rangle \gg \langle R_{\text{III}}\rangle \qquad (3.5)$$

где $\langle R_{\text{III}}\rangle$ - средний радиус кластеров на стадии III, κ – параметр пропорциональности. Показано, что кинетику роста кластеров в модели с учетом комплексообразования можно также свести к зависимости вида (3.5), путем

масштабирования временной шкалы с помощью параметра τ. Для этого нужно ввести приведенное время t' по формуле:

$$t' = \tau\left(1-e^{-t/\tau}\right); \quad t = -\tau\ln\left|1-\frac{t'}{\tau}\right|, \quad t'<\tau. \qquad (3.6)$$

Второе выражение в (3.6) – обратное преобразование. В приведенной шкале времени t' все кривые $\langle R(t')\rangle$, независимо от значения τ, совпадают. Более того, для достаточно большого значения времени t' будет выполняться закон (3.5). Таким образом, если взять начальные стадии роста кластеров I-III, а также переходную стадию между III и IV из численных расчетов, и добавить выражение вида (3.5) для аналитических расчетов, можно получить полную эволюцию среднего размера частиц в растворе. Также показано, что на стадии IV функции распределения кластеров по размерам совпадают с аналитическими функциями, полученными Слезовым. Для их расчета необходимо использовать приведенное время, а также отдельно вычислять концентрацию мономеров в системе.

С помощью предложенного метода выполнены расчеты полной эволюции функции распределения $f(R,t)$ для модельной системы, по своим свойствам соответствующей раствору C_{60}/NMП. Результаты представлены на Рис. 5.

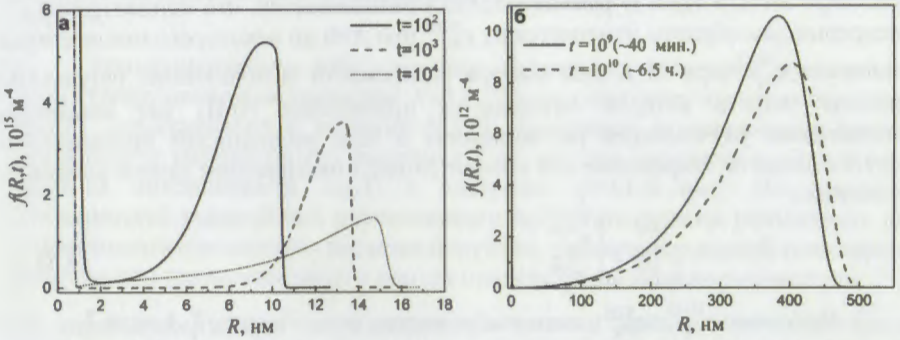

Рис. 5. Рассчитанные функции распределения кластеров C_{60} по размерам в модельном полярном растворе. **а** – начальные стадии роста кластеров (время менее 1 с); **б** – рост крупных кластеров, время эволюции системы указано на рисунке.

Полученные функции распределения со средним размером частиц ~500 нм качественно соответствуют полярным растворам фуллерена C_{60}, которые исследовались в настоящей работе и в литературе. Полученные результаты, например, позволяют провести расчет эволюции спектров МУРН для данного модельного раствора. Модельные расчеты позволяют выбрать оптимальное для нейтронных и рентгеновских измерений время с начала эволюции кластерного состояния в системе.

Описание эффекта разрушения кластеров при разбавлении раствора водой. Полученные в предыдущем разделе результаты использовались далее для теоретического описания обнаруженного с помощью МУРН в работе [9] эффекта разрушения кластеров при разбавлении полярного раствора водой. Данный

эффект носит пороговый характер и происходит, когда доля добавленной в раствор воды превышает 40%. Разрушение кластеров происходит сразу после разбавления.

Введем безразмерный параметр X, определяющий долю добавленной воды по формуле:

$$X = \frac{V_{H_2O}}{V_{H_2O} + V_{SOL}}, \qquad (3.7)$$

где V_{H2O} – объем добавленной воды, а V_{SOL} – объем исходного раствора до разбавления. Таким образом, значения X лежат на отрезке [0,1], где 0 и 1 – предельные значения: X=0 соответствует случаю, когда вода в раствор не добавлялась; X=1 – бесконечно большому объему добавленной воды.

Изменение большинства физико-химических параметров системы моделировалось линейной зависимостью от X. При этом, ключевой для модели является гипотеза о характере изменения c_{eq} при разбавлении, которая носит нелинейный характер. Фуллерен – гидрофобная молекула, однако предполагается, что перевод фуллерена из полярного растворителя в воду не эквивалентен растворению в воде. В случае с растворителем NMП в воду переходят комплексы фуллерен-растворитель, которые имеют ненулевую растворимость в H_2O. В рамках модели предполагается, что концентрация c_{eq} непрерывным образом изменяется от c_{eq}^{SOL} при X=0 до некоторого неизвестного значения $c_{eq}^{H_2O}$ при X=1. Для выбора зависимости использованы результаты работы [10], в которой описывается применение NMП как жидкости, значительно улучшающей растворимость в воде медицинских препаратов и других веществ. Выражение для концентрации, описывающее данное свойство, имеет вид:

$$\frac{c_{eq}^{MIX}}{c_{eq}^{SOL}} = \left(\frac{c_{eq}^{H_2O}}{c_{eq}^{SOL}}\right)^X. \qquad (3.8)$$

Величина $c_{eq}^{H_2O} < c_{eq}^{SOL}$, таким образом, является параметром модели. Для дальнейших оценок введем безразмерный параметр $S = c_{eq}^{SOL}/c_{eq}^{H_2O}$.

С помощью численных расчетов показано, что в зависимости от степени разбавления наблюдаются разные режимы эволюции среднего размера частиц (Рис. 6а). Начиная с определенного, порогового, значения X_c наблюдается разрушение кластеров при добавлении воды (X_c=0.35 на Рис. 6). Значение X_c зависит от параметра S, что позволяет моделировать экспериментальные данные.

Причиной наблюдаемого поведения интегральных характеристик кластерного состояния, является изменение по мере разбавления взаимного отношения концентрации насыщения в смеси растворителя и концентрации мономеров $f(n=1)$. В зависимости от соотношений параметров может существовать диапазон значений X, в котором реализуется состояние сильного пересыщения раствора ($f'(1) \gg c_{eq}^{MIX}$). В этой области X нуклеация и рост кластеров заново проходят через свои начальные стадии, что, следовательно,

приводит к формированию нового пика в $f(R,t)$. Формируется бимодальное распределение (Рис. 6б), оба пика которого медленно растут со временем. При этом, средний размер кластеров, <R>, уменьшается относительно его значения до разбавления.

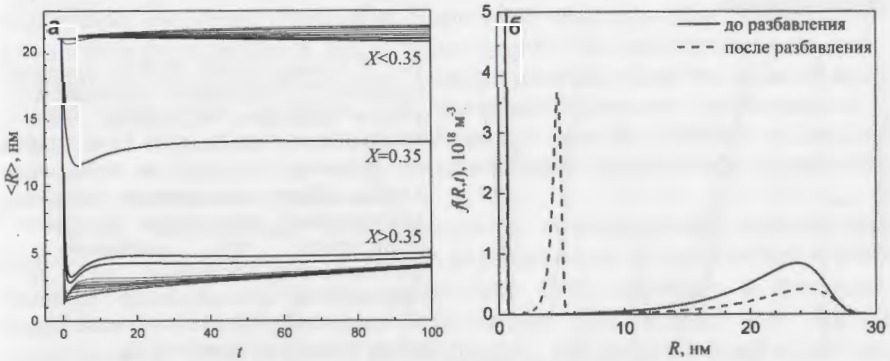

Рис. 6. **а** - эволюция среднего радиуса кластеров в растворе после разбавления водой для разных значений параметра X; **б** - распределение кластеров по размерам, $f(R,t)$, в растворе до (сплошная кривая) и после (пунктирная кривая) разбавления водой в области порогового эффекта.

Экспериментально наблюдаемому эффекту на растворах фуллерена в NMП (разрушение кластеров при X~0.4 [9]) соответствует значение параметра S~10^4. Для сравнения с данными МУРН выполнено моделирование кривых зависимости интенсивности рассеяния I от вектора рассеяния q. Выполнены расчеты интенсивности $I(q,X)$ в интервале q=0.1-5 нм$^{-1}$. Из сравнения зависимостей усреднённой интенсивности МУРН от степени разбавления для эксперимента и модельных расчетов получено, что характер данной зависимости качественно воспроизводится в рамках предложенной модели разбавления.

Глава 4. Теоретическое описание кинетики стеклования полистирола в широком интервале скоростей охлаждения и нагревания

Глава посвящена теоретическому исследованию и моделированию кинетики стеклования полистирола в широком интервале скоростей охлаждения q_c (скорость нагревания, q_h, постоянна). Измерения стеклования атактического полистирола (аПС, тип PS168N, M_w=270 кг/моль, M_n=95 кг/моль, представлен BASF) были выполнены методом ДСК в группе физики полимеров (Институт Физики, Университет Ростока, Росток, Германия) на разных инструментах (разные скорости q_h).

Один цикл состоит из двух измерений (Рис. 7), подробности описаны в подписи к рисунку. Референтное измерение необходимо выполнять для каждой скорости C_i, поскольку при медленных скоростях охлаждения возможны изменения экспериментальных условий. В результате измерений получался набор кривых нормированной изобарической теплоемкости C_p^{norm}:

$$C_p^{norm}(T) = \frac{C_p^{excess}(T)}{C_p} \quad \frac{C_p^{H_1}(T) - C_p^{H_{ref}}(T)}{\Delta C_p}, \qquad (4.1)$$

где $\Delta C_p = C_p^{liq} - C_p^{gl}$ –разность между теплоемкостью жидкости и стекла, соответственно.

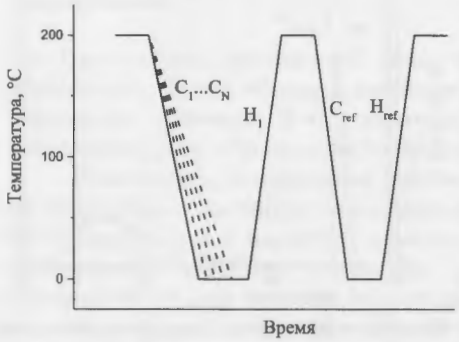

Рис. 7. Температурный профиль измерений методом ДСК стеклования полистирола при разных скоростях охлаждения. Образец охлаждается от температуры $T \gg T_g$ с одной из скоростей $C_1,\ldots,C_N$ до температуры $T \ll T_g$. Далее выполняется измерение температурной зависимости теплоемкости полистирола при нагревании с фиксированной скоростью H_1. Затем производится дополнительное измерение образца, охлажденного со скоростью C_{ref} при его нагревании со скоростью H_{ref}.

Получены экспериментальные данные для медленных скоростей нагревания/охлаждения. С ростом скорости охлаждения пики C_p^{norm} смещаются в сторону низких температур, уменьшается их высота и растет ширина. Общий сдвиг положений максимумов C_p составляет ~15 К. По сравнению с медленным нагреванием, пики C_p^{norm} для быстрых скоростей меньше и смещены в сторону высоких температур, при этом при повышении скорости охлаждения сохраняются описанные выше тенденции.

Обработка экспериментальных данных позволила впервые получить зависимость $T_g(q_c)$ для столь широкого интервала скоростей охлаждения (Рис. 8, данные дополнены набором [11]). Соответственно, получены уточненные параметры закона ФФТ (1.6) для полистирола.

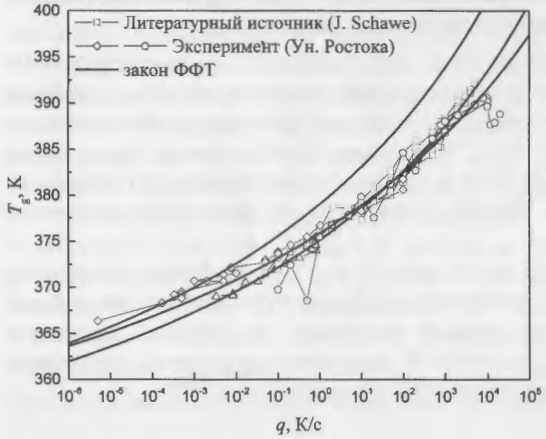

Рис. 8. Зависимость температуры стеклования полистирола T_g от скорости охлаждения q, полученная по данным калориметрии. Собраны литературные данные, а также данные измерений на различных калориметрах. Сплошные кривые – аппроксимация данных формулой ФФТ (1.6) с разными параметрами.

Обнаружено, что измеренные температурные кривые теплоемкости $C_p^{norm}(T)$ в интервале стеклования для постоянной скорости нагревания q_h сводятся к приведенной зависимости, если масштабировать оси по положению и величине максимума функции $C_p^{norm}(T)$. Эффект имеет место для всех исследуемых скоростей нагревания. Выполнено моделирование стеклования с целью нахождения режимов, при которых реализуется аналогичное поведение. Показано, что для всех используемых моделей данный эффект имеет место лишь в слабо нелинейных системах (при значениях параметра нелинейности x, близких к 1). Отклонение поведения системы от линейного закона релаксации приводит к отклонению кривых, соответствующих медленному охлаждению ($q_c \ll q_h$) от обобщенной зависимости.

Далее, выполнялось непосредственное моделирование кинетических кривых $C_p^{norm}(T)$. Показано, что прямое моделирование полного набора кривых теплоемкости с полученными параметрами ФФТ приводит к большому расхождению с экспериментом. Расхождение тем больше, чем больше отношение q_h/q_c. Этот результат демонстрирует, что рассматриваемые методы, успешно описывая отдельные измерения (с одной скоростью охлаждения/нагревания, при $q_c \sim q_h$) для разных стеклообразующих систем, не способны правильно описывать данные в широком интервале скоростей изменения внешнего параметра, и требуют доработки. В рамках теоретического подхода к описанию кинетики стеклования, основанного на неравновесной термодинамике, предложено новое выражение для времени релаксации стеклообразующей системы, дающее лучшие результаты.

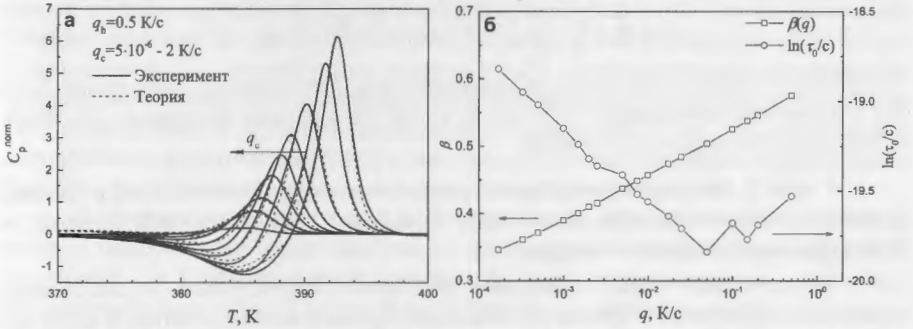

Рис. 9. **а** - Сравнение экспериментальных и модельных кривых зависимости теплоемкости полистирола от температуры в интервале стеклования. Сплошные кривые – эксперимент, пунктирные – моделирование. Значения параметров A/R, T_0 и x соответствуют выражению ФФТ для зависимости $T_g(q)$, значения параметров $\ln\tau_0$ и β изменяются для каждой скорости охлаждения образца q (**б**).

Одним из возможных решений проблемы наблюдаемых расхождений является варьирование параметров модели для каждого измерения. Показано, что варьированием только параметров нелинейности и неэкспоненциальности (x и β), описать экспериментальные данные невозможно. При этом, из литературных данных следует [12], что такого подхода достаточно для узкого

интервала q. Получено, что, вводя зависимость предэкспоненциального параметра закона релаксации, $\ln\tau_0$, и параметра β от скорости охлаждения, возможно описать полный спектр экспериментальных данных для медленного нагревания образца (q_h=0.5 К/с, Рис. 9а). Диапазон изменения предэкспоненциального параметра достаточно мал (относительное изменение ~5%), а изменение β происходит в широком диапазоне значений – β=0.35-0.6 (Рис. 9б). Показано, что аналогичный подход возможен и для описания данных при быстром охлаждении полистирола (q_h=5000 К/с). Далее исследовалась возможность одновременного описания экспериментов. Хороший результат здесь получен при описании системы с помощью выражения для времени релаксации, предложенного Мазуриным:

$$\tau(T,T_f)=\tau_0\exp\left\{\frac{A}{T_f-T_\infty}+Q\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_f}\right)\right\}, \qquad (4.2)$$

где введено дополнительное к выражению ФФТ слагаемое в показателе экспоненты, которое отлично от нуля лишь при отклонении системы от равновесия. Действительно, при $T=T_f$ имеем:

$$\tau(T,T_f)\Big|_{T=T_f}=\tau_0\exp\left\{\frac{A}{T-T_\infty}\right\}=\tau_{ФФТ}(T,T_f)\Big|_{T\ T_f}, \qquad (4.3)$$

а при $T\neq T_f$ имеет место сочетание выражений ФФТ и Аррениуса. Выполнена подгонка экспериментальных данных в рамках гипотезы о линейно изменяющихся с температурой параметре β и энергии активации закона Аррениуса Q:

$$\beta=\beta_0+\frac{\beta_1\quad\beta_0}{T_1-T_0}(T-T_0),\ Q=Q_0+\frac{Q_1-Q_0}{T_1\quad T_0}(T-T_0) \qquad (4.4)$$

Получено, что для обоих скоростей нагревания q_h, β изменяется в интервале ~0.3-0.8 в диапазоне температур ~330-390 К, а Q/R – в широком интервале ~10-50 кК в диапазоне температур 370-460 К.

Глава 5. Исследование структурной организации наночастиц в тонких пленках нанокомпозита полистирол-фуллерен методами нейтронной и рентгеновской рефлектометрии

В настоящей главе приведены результаты структурных исследований комплексной системы – тонких пленок полимерных нанокомпозитов. В качестве компонентов объекта исследований методом рефлектометрии взяты материалы, которые являлись объектами исследований в предыдущих главах диссертации. В качестве матрицы взят модельный стеклообразующий полимер полистирол, а в качестве наполнителя использованы углеродные калиброванные наночастицы малых размеров – фуллерены C_{60} и C_{70}. Большой интерес к исследованию явлений, приводящих к улучшенным свойствам нанокомпозитов, обусловлен их применениями и перспективами. При этом важно контролировать и деградацию других важных свойств. Структурная организация наночастиц в полимерной матрице, в объеме или ограниченных измерениях, является важным компонентом этих исследований.

Для приготовления пленки полистирол и фуллерен предварительно растворялись в толуоле. Сначала с помощью механического перемешивания в течение суток растворялся полистирол в количестве 1% по массовой доле. Далее, добавлялось необходимое количество фуллерена, после чего раствор также перемешивался в темноте еще сутки. В результате были получены растворы C_{60} и C_{70}, содержащие фуллерен в количестве 1, 3 и 5 % от массы полистирола в растворе. Нанесение пленок на подложку было выполнено с помощью спин-коатера (Osilla Ltd., Великобритания) при скорости вращения подложки 1000-4000 об/мин. В качестве подложек использовались кремниевые диски диаметром в 3 см и толщиной 0.5 мм (Crystal Gmbh, Германия).

Эксперименты по рентгеновской рефлектометрии выполнялись на дифрактометре Empyrean (Malvern PANalytical) в рефлектометрической моде в ЛНФ, ОИЯИ. Длина волны излучения равна 1.54 Å. На рентгеновском или нейтронном рефлектометре проводятся измерения коэффициента отражения в зависимости от q:

$$R(q)={I_{отр}(q)}\Big/{_0(q)}, \qquad (5.1)$$

где $I_{отр}(q)$ – интенсивность зеркально отраженного пучка, а $I_0(q)$ – интенсивность пучка, падающего на границу раздела. Диапазон измеряемых углов рассеяния выбирался отдельно для каждого образца (определялся фоном, разрешением, шероховатостью поверхности). Эксперименты по нейтронной рефлектометрии проводились на времяпролетном рефлектометре ГРЕИНС (GRAINS – GRAzing Incidence Neutron Scattering), реактора ИБР-2М (ЛНФ, ОИЯИ). ГРЕИНС является новым рефлектометром ЛНФ, предназначенным в том числе для исследований жидких образцов. На данной установке, с помощью нейтронов с длинной волны в диапазоне 0.05-1 нм при углах падения в 3-25 мрад реализована возможность исследований зеркального коэффициента отражения и диффузного рассеяния [13]. Использовался интервал векторов рассеяния q~0.01-5 нм$^{-1}$. Моделирование и подгонка рефлектометрических кривых выполнялись в программной оболочке Igor Pro (WaveMetrics) с помощью пакета Motofit [14].

В качестве предварительных исследований выполнено моделирование кривых нейтронной рефлектометрии на исследуемых системах с последующей подгонкой в модельно-независимом и модельно-зависимом подходах. Рассмотрены 6 различных моделей структурной организации наночастиц внутри пленки, и показано, что для определения того, какая организация реализуется в системе, необходимо исследовать пленки с содержанием углеродных наночастиц от 1 масс. % от полистирола и более.

Измеренные методом рентгеновской рефлектометрии и нейтронной рефлектометрии экспериментальные кривые для тонких пленок нанокомпозитов полистирол-фуллерен C_{70} в сравнении с отражением от чистой пленки полистирола представлены на Рис. 10 вместе с полученной подгонкой.

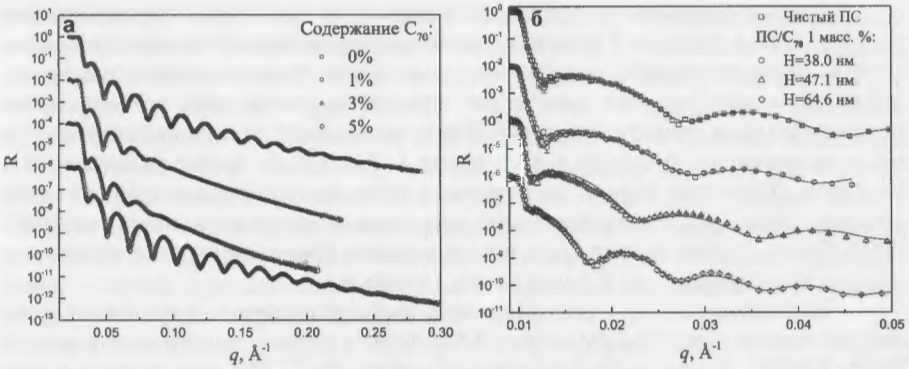

Рис. 10. Данные по рентгеновской и нейтронной рефлектометрии на тонкой пленке полистирола (верхние кривые) и тонких пленках нанокомпозита ПС/C_{70}. **а** – рентгеновская рефлектометрия на образцах с разным содержанием фуллерена C_{70}. **б** – нейтронная рефлектометрия на образцах с 1 масс. % C_{70} разной толщины. Символы – экспериментальные данные, сплошные кривые – результаты подгонки. Кривые последовательно сдвинуты вдоль оси ординат делением R на 10^2.

Для анализа распределения наночастиц в пленке использовались разные модели, включая – однородный слой, слой у подложки, слой у поверхности пленки. Анализ подгонки данных с помощью пакета Motofit показывает, что хорошей структурной моделью для исследуемых образцов является трехслойная модель: пленка состоит из двух слоев, содержащих наночастицы C_{60}/C_{70} и верхнего рыхлого слоя полимера (с плотностью длины рассеяния (ПДР) слоя меньше ПДР ПС). При этом получено, что модель с плотным слоем молекул C_{60} или C_{70} у подложки лучше, чем другие описывает все экспериментальные кривые. Для чистой же пленки ПС, напротив, данная модель плохо подгоняет данные.

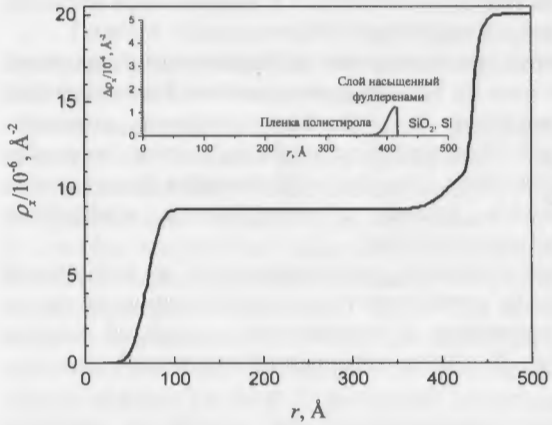

Рис. 11. Профиль ПДР тонкой пленки нанокомпозита ПС-фуллерен, соответствующий подгонке экспериментальных данных. Вставка – схематическое изображение зависимости избыточной ПДР, описывающей распределение концентрации фуллерена внутри пленки.

Полученные профили ПДР отражают распределение фуллеренов в полимерной матрице, как показано на Рис. 11 и вставке. Полученные в результате подгонки параметры пленок нанокомпозита представлены в Таб. 1. Как видно, толщина слоя, насыщенного наночастицами, изменяется в пределах ~1-5 нм как для пленок ПС-C_{60}, так и для пленок ПС-C_{70}. Получены значительные величины шероховатостей слоя, отражающие распространение плотного слоя наночастиц в объем пленки. Методом АСМ показано, что часть фуллеренов в пленке присутствует в виде агрегатов, размерами до 100 нм для C_{60} и ~100-200 нм для фуллерена C_{70}.

x (%)	h, нм	σ, нм
1% C_{60}	2.2±0.9	1.2±0.2
1% C_{70}	1.0±0.7	0.8±0.4
3% C_{60}	0.9±0.3	0.4±0.2
3% C_{70}	4.6±1.2	3.5±1.5
5% C_{60}	3.0±0.4	1.5±1.0
5% C_{70}	3.3±0.5	5.0±2.0

Таб. 1. Параметры тонкого слоя, насыщенного наночастицами для пленок нанокомпозита полистирол-фуллерен, полученных методом спин-коатинга, где x – масс. % фуллерена в пленке, h – толщина, σ – шероховатость слоя, насыщенного наночастицами.

Глава 6. Описание кинетики стеклования с использованием одного параметра порядка: зависимость свойств системы и параметров перехода от скорости изменения внешнего параметра

В настоящей главе представлено теоретическое исследование стеклования модельных систем с применением метода, основанного на термодинамике необратимых процессов. Эволюция структурного параметра при постоянной скорости изменения температуры $q=\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ определяется уравнением вида:

$$\frac{d\xi}{dT} = -\frac{1}{q\tau_R(p,T,\xi)}\left(\xi - \xi_{eq}\right), \qquad (6.1)$$

где ξ – структурный параметр, $\xi_{eq}=\xi_{eq}(p,T)$ – его равновесное значение (определяется моделью системы), τ_R – время релаксации, p – давление, T – температура. Для дальнейших расчетов введем приведенную температуру $\theta=T/T_m$ ($q_\theta=\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t$), где T_m – температура плавления.

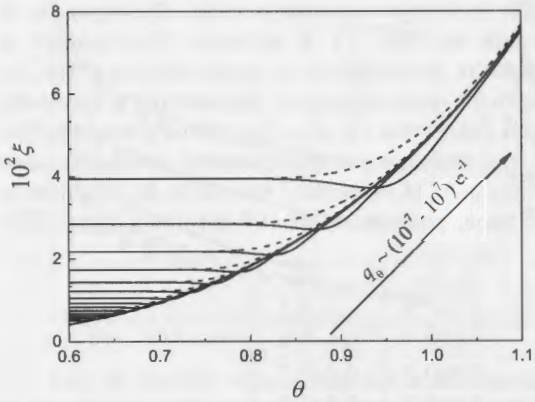

Рис. 12. Зависимость $\xi=\xi(\theta)$ при стекловании модельной системы для разных значений скорости охлаждения (пунктирные кривые) и нагревания (сплошные кривые) в диапазоне 10^{-7} $c^{-1} \le q_\theta \le 10^{7}$ c^{-1}.

Современные экспериментальные методы значительно расширяют диапазон скоростей изменения внешних параметров системы при переходе жидкость-стекло. В калориметрии за счет измерений на нескольких разных инструментах, скорость охлаждения/нагревания q_c/q_h изменяется от ~10^{-6} К/с до 10^6 К/с (см. Главу 4). В отдельных экспериментах возможно охлаждение нанообразцов со скоростью в ГК/с. Такие диапазоны q позволяют по-новому исследовать изменение физических свойств получаемых стекол, а также проследить, имеют ли место качественные изменения кинетики стеклования. Рассмотрена модельная система и выполнены расчеты кинетики стеклования, с изменением q на 15 порядков. Полученная эволюция структурного параметра при равномерном охлаждении/нагревании системы представлена на Рис. 12.

Видно, что с понижением скорости изменения температуры q_θ температура стеклования понижается. Также, петли в зависимости ξ становятся меньше по размеру. Можно сказать, что переход жидкость-стекло приближается к упрощенной модели перехода Симона (мгновенный переход при заданной температуре) [1]. В рамках диссертации детально исследована эта зависимость, а также получены зависимости характерных свойств системы – произведенной системой энтропии и ее замороженного значения, теплоемкости, конфигурационного объема.

Далее, в главе исследуется зависимость температуры стеклования T_g и ширины интервала стеклования δT_g от скорости охлаждения q. Опираясь на обобщенный критерий стеклования (1.4), сформулированы критерии для определения границ интервала стеклования:

$$T_g^{(+)}:\ \tau_R \cong \alpha^{(+)}\tau_T \ \Rightarrow\ \left\{\frac{1}{T}\left|\frac{dT}{dt}\right|\tau_R\right\}\Bigg|_{T=T_g^{(+)}} \approx \alpha^{(+)} \ll 1,$$
$$T_g^{(-)}:\ \tau_R \cong \alpha^{(-)}\tau_T \ \Rightarrow\ \left\{\frac{1}{T}\left|\frac{dT}{dt}\right|\tau_R\right\}\Bigg|_{T=T_g^{(-)}} \approx \alpha^{(-)} \gg 1, \qquad (6.2)$$

где $\alpha^{(+)}$ и $\alpha^{(-)}$, соответственно, параметры для оценки верхней и нижней границ интервала стеклования ($T_g^{(+)}$ и $T_g^{(-)}$), τ_T – характерное время изменения температуры при охлаждении.

Получены аналитические оценки для температуры стеклования и границ интервала стеклования для модельных систем, время релаксации которых описывается формулами Аррениуса (1.5) и ФФТ (1.6). Для закона Аррениуса получено:

$$\frac{1}{\tilde{T}_g} = \ln \tilde{T}_g^2 - \ln\tilde{q},\quad \frac{1}{\tilde{T}_g^{(+)}} = \ln\left[\left(\tilde{T}_g^{(+)}\right)^2 \alpha^{(\ )}\right] - \ln\tilde{q},$$
$$\frac{1}{\tilde{T}_g^{(\ )}} = \ln\left[\left(\tilde{T}_g^{(-)}\right)^2 \alpha^{(-)}\right] - \ln\tilde{q},\quad \delta\tilde{T}_g = \tilde{T}_g^{(+)} - \tilde{T}_g^{(-)} \cong \tilde{T}_g^2 \ln\left(\frac{\alpha^{(-)}}{\alpha^{(+)}}\right). \qquad (6.3)$$

В (6.3) введены приведенные величины:

$$\tilde{\ } \frac{T}{A},\quad \tilde{q} = \frac{h}{k_B A^2}\left|\frac{dT}{dt}\right|. \qquad (6.4)$$

Отметим, что первое из уравнений (6.3) – это эмпирически полученное уравнение Бартенева [15], которое изначально применялось ко всем стеклообразующим системам. Однако, из аналитических оценок для ФФТ, получено:

$$\frac{1}{\tilde{T} - \tilde{T}_0} = \ln \tilde{T}_g^2 - \ln\tilde{q},\quad \frac{\tilde{T}_g^{(+)} - \tilde{T}_g^{(-)}}{\left(\tilde{T}_g^{(+)} - \tilde{T}_0\right)\left(\tilde{T}_g^{(-)} - \tilde{T}_0\right)} = \ln\left[\left(\frac{\tilde{T}_g^{(-)}}{\tilde{T}_g^{(+)}}\right)^2\left(\frac{\alpha^{(-)}}{\alpha^{(+)}}\right)\right],$$
$$\frac{1}{\tilde{T}^{(+)} - \tilde{T}_0} = \ln\left[\left(\tilde{T}_g^{(+)}\right)^2 \alpha^{(+)}\right] - \ln\tilde{q},\quad \frac{1}{\tilde{T}_g^{(-)} - \tilde{T}_0} = \ln\left[\left(\tilde{T}_g^{(-)}\right)^2 \alpha^{(-)}\right] - \ln\tilde{q}. \qquad (6.5)$$

Таким образом, установлено качественное отличие между поведением T_g и δT_g для исследуемых модельных систем, получено обобщение для уравнения Бартенева. При низких q обнаружено отличие зависимостей $T_g(q)$ для уравнений Аррениуса и ФФТ. Это объясняет отклонения от предсказаний уравнения Бартенева при низких скоростях охлаждения. Расхождение становится значимым по мере приближения температуры стеклования T_g к температуре ФФТ T_0, при которой имеет место быстрый рост времени релаксации. Для модельных систем выполнены численные расчеты, проведено сравнение их результатов с аналитическими оценками.

Дополняет исследования стеклования при изменении температуры теоретическое исследование кинетики стеклования при изменении давления системы. Эволюция структурного параметра описывается уравнением, аналогичным уравнению (6.1), однако с другим выражением для времени релаксации [16]:

$$\tau_R(p,T) = \tau_R(p_0,T)\exp\left(\frac{p-p_0}{\Pi(p_0,T)}\right),\quad \frac{1}{\Pi(p_0,T)}\left(\frac{\kappa_T(p_0,T)}{\alpha_p(p_0,T)}\right)\frac{A(p_0)}{(T-T_\infty)^2}, \qquad (6.6)$$

где κ_T – изотермическая сжимаемость, а α_p – изобарический коэффициент расширения, $T_\infty = T_m/2$ – температура Каузмана, $T_m = T_m(p)$ – температура

плавления, A – параметр модели. Для модельной системы выполнены численные расчеты (Рис. 13).

Аналитически получены общие выражения для зависимости давления стеклования p_g, верхней и нижней границ интервала стеклования от скорости изменения давления для перехода жидкость-стекло под давлением. Полученные результаты аналогичны соответствующим зависимостям для стеклования при изменении температуры. Аналитические выражения сравниваются с результатами численных расчетов.

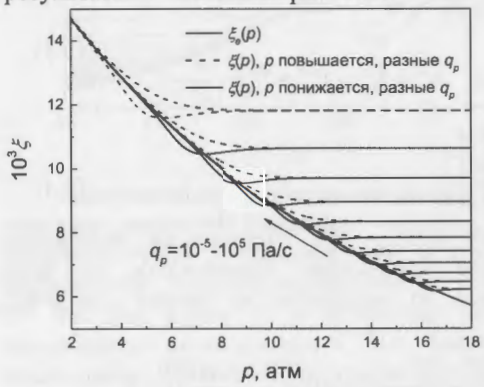

Рис. 13. Зависимость структурного параметра системы от давления, $\xi=\xi(p)$, при переходе жидкость-стекло для разных значений скорости изменения давления в интервале $10^{-5}\le|q_p|\le10^5$ Па/с. Пунктирные кривые – рост давления, сплошные – уменьшение давления.

Возвращаясь к стеклованию при охлаждении, в рамках теоретического подхода, в соответствии с экспериментальными наблюдениями, получено, что основные параметры перехода жидкость-стекло, - температура стеклования, T_g, и ширина интервала стеклования, δT_g, - сильно зависят от скорости нагревания/охлаждения, q_c. Далее, с помощью общего критерия стеклования (1.4) исследовалась корреляция величин T_g и δT_g. Для этого перепишем выражения (6.2) в строгом виде (вводятся параметры $C_{(-)}$ и $C_{(+)}$):

$$\left\{\frac{1}{T}\left|\frac{dT}{dt}\right|\tau_R\right\}\Bigg|_{T=T_g^{(-)}} = {}_{(\ )} \gg 1, \quad \left\{\frac{}{T}\left|\frac{dT}{dt}\right|\tau_R\right\}\Bigg|_{T\ T^{(\ )}} = C_{(+)} \ll 1. \tag{6.7}$$

Интервал стеклования, тогда, определяется формулой:

$$T_g^{(+)} - T_g^{(-)} = \left|\frac{dT}{dt}\right|\left\{\frac{{}_R\left(T_g^{(\ )}\right)}{C_{(+)}} - \frac{\tau_R\left(T_g^{(-)}\right)}{C_{(-)}}\right\}. \tag{6.8}$$

Допуская следующие выражения для связи между границами и шириной интервала стеклования:

$$T_g^{(+)} = T_g + \frac{\delta T}{2}, \quad T_g^{(-)} = T_g - \frac{\delta\ _g}{}, \quad \delta T_g = T_g^{(+)} - T_g^{(-)}, \tag{6.9}$$

выполнены аналитические расчеты, разлагая величину $\tau_R(T)$ в ряд Тейлора около температуры T_g, и оставляя разное количество членов. Например, с учетом первых двух слагаемых ряда, получено выражение:

$$\delta T_g = T_g \frac{\left(\frac{C}{C_{(+)}} - \frac{C}{C_{(\ )}}\right)}{\left(1 + \frac{m_\eta^{(мв)}\left(T_g\right)}{2\lg e}\left(\frac{C}{C_{(+)}} + \frac{C}{C_{(\ )}}\right)\right)}, \tag{6.10}$$

где e – число Эйлера, и введен модифицированный (обобщенный) параметр мягкости стеклообразующего материала:

$$m_\eta^{(мв)}\left(T_g\right) = \frac{d\lg\eta\left(T\right)}{d\left(T_g/T\right)}\Bigg|_{T=T_g} \quad \frac{d\lg\tau_R}{d\left(T_g/T\right)}\Bigg|_{T=T_g}. \tag{6.11}$$

В отличии от (1.7), в (6.11) учитывается зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения системы, то есть $m_\eta^{(мв)}$ для одного и того же материала будет зависеть от температурной истории его перехода. Показано, что необходимо учитывать слагаемые следующего порядка, тогда зависимость δT_g от T_g, определяется уравнением:

$$\left(\frac{T_g}{T_g}\right)^2 - \left(\frac{\delta T_g}{T_g}\right)\frac{\left(1 + \frac{m_\eta^{(мв)}}{2\lg e}\left(\frac{C}{C_{(+)}} + \frac{C}{C_{(-)}}\right)\right)}{\frac{{}_g^{\ 2}}{\tau_R\left(T_g\right)}\frac{\partial^2\tau_R}{\partial T^2}\Bigg|_{T=T_g}} + \frac{\left(\frac{C}{C_{(+)}} - \frac{C}{{}_{(-)}}\right)}{\frac{T_g^2}{8\tau_R\left(T_g\right)}\frac{\partial^2\tau_R}{\partial T^2}\Bigg|_{T=T_g}} = 0. \tag{6.12}$$

Исследовано уравнение (6.12), а также его частные случаи для выражений для времени релаксации Аррениуса и ФФТ, выполнено сравнение с экспериментальными данными. Так, для нескольких силикатных стекол ($Li_2O{\cdot}{}_2SiO_2$, $Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}3SiO_2$, $CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$, $BaO{\cdot}2SiO_2$, $PbO{\cdot}SiO_2$, $2BaO{\cdot}TiO_2{\cdot}2SiO_2$.) получена зависимость T_g от параметра мягкости m_η. Также, рассмотрена полученная методом ДСК зависимость ширины интервала стеклования от температуры стеклования полимера TOPAS® 8007 (ExxonMobil, США). Аналитические оценки качественно соответствуют экспериментальным данным.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Показано, что характер образования кластеров фуллеренов C_{60} и их структура качественно различны в слабополярных и полярных растворителях. Определены скорости растворения и скорость комплексообразования для разных растворов фуллеренов, а также их зависимости от условий приготовления. Выполнены исследования кинетики роста кластеров фуллеренов. Показано, что в слабополярных растворах возможно длительное сохранение молекулярного состояния раствора, если исключить попадание кислорода и последующую фотооксидацию фуллеренов в растворе. В полярных растворах рост кластеров происходит с момента начала растворения, остановить его аналогичным образом невозможно.

2. Предложена модель, описывающая медленный рост кластеров фуллеренов C_{60} в полярных азотсодержащих растворителях. Показано, что поведение таких характеристик кластерного состояния как средний радиус агрегатов $\langle R \rangle$ и концентрация мономеров в растворе c_{mon} может быть сведено к «закону $t^{1/3}$» в приведенной шкале времени. Показано, что на временах $t > \tau$ (τ – параметр модели) функции распределения $f(R,t)$ описываются функциями распределения Слезова, если рассчитывать средний радиус частиц в приведенной временной шкале. В результате получена полная эволюция функции распределения кластеров по размерам в модельной системе, с параметрами, соответствующими раствору C_{60}/N-метилпирролидон. Предложена модель, описывающая пороговый эффект разрушения кластеров при разбавлении полярного раствора фуллеренов C_{60} водой. Показано, что средний размер кластеров в растворе резко уменьшается после разбавления при определенных значениях параметра модели S и степени разбавления X, подробно исследованы полученные зависимости.

3. Проведен анализ экспериментальных данных - зависимости температуры стеклования атактического полистирола в широком интервале скоростей охлаждения и нагревания образца (от $q_c=5\cdot10^{-6}$ К/с до $q_c=2\cdot10^{3}$ К/с для скоростей нагревания q_h=0.5 и 5000 К/с). Показано, что температурные кривые нормированной теплоемкости полистирола $C_p^{norm}(T)$ в интервале стеклования для постоянной скорости нагревания q_h сводятся к обобщенной зависимости. Получено, что для используемых моделей для описания кинетики стеклования данный эффект воспроизводится для линейных систем ($x \to 1$). Показано, что рассматриваемые ранее модели, успешно описывая отдельные измерения (с одной скоростью охлаждения/нагревания, при $q_c \approx q_h$) для простых стеклообразующих систем, не способны правильно описывать данные в широком интервале скоростей изменения внешнего параметра, и требуют доработки. В рамках теоретического подхода к описанию кинетики стеклования, основанного на неравновесной термодинамике, предложено новое выражение для времени релаксации стеклообразующей системы. Также показано, что, вводя зависимость предэкспоненциального параметра закона релаксации, $\ln\tau_0$, и параметра неэкспоненциальности, β, от скорости охлаждения, можно

качественно описать полный набор экспериментальных данных отдельно для медленного (q_h=0.5 К/с) и быстрого (q_h=5000 К/с) нагревания образца.

4. Методами нейтронной и рентгеновской рефлектометрии установлено образование насыщенного фуллереном C_{70} слоя в нанокомпозите полистирол/C_{70}. Толщина образуемого наночастицами слоя находится в интервале ~1-5 нм, слой фуллеренов C_{70} сопоставим по толщине со слоем C_{60} в аналогичных пленках. При этом часть фуллеренов находится в пленке в форме агрегатов (аналогично растворам).

5. Получены зависимости структурного параметра ξ от приведенной температуры θ для стеклования модельной системы в широком интервале скоростей охлаждения и нагревания. Получены зависимости теплоемкости, произведенной системой энтропии и ее производной по θ для разных скоростей охлаждения и нагревания. На базе обобщенного критерия стеклования, выведено общее уравнение для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения, справедливое для любых скоростей изменения температуры и выражений для времени релаксации (Аррениуса, Фогеля-Фульчера-Таммана, и других).

6. Получены аналитические выражения для зависимости границ и ширины интервала стеклования от скорости охлаждения q для систем, со временем релаксации, описываемыми уравнениями Аррениуса и Фогеля-Фульчера-Таммана. Показано, что реализуется нелинейная возрастающая зависимость $\delta T_g/T_g$. Рассмотрены выражения первого и второго порядка точности. Введено понятие модифицированного параметра мягкости стеклообразующего материала и показано, что отношение $\delta T_g/T_g$ определяется его величиной. Для двух законов релаксации получены зависимости данного отношения от параметра мягкости. Сравнение полученных теоретических зависимостей с экспериментальными данным дает качественное согласие.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. O.A. Kyzyma, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, **T.V. Tropin**, M.V. Avdeev, M.V. Korobov, S.V. Snegir, L. Rosta, "Aggregation in C_{60}/NMP, C_{60}/NMP/water and C_{60}/NMP/Toluene mixtures" // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, Vol. 16, Issue 5&6, pp. 610-615, 2008.
2. М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, **Т.В. Тропин**, «Модели кластерообразования фуллеренов в растворах», Журнал физической химии, Т. 84, №8, С. 1405-1416, 2010.
3. **T.V. Tropin**, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, V.L. Aksenov, "Nucleation theory models for describing kinetics of cluster growth in C_{60}/NMP solutions" //Physica Status Solidi B, 247, Nos. 11-12, 3022-3025, 2010.
4. В.Л. Аксенов, **Т.В. Тропин**, О.А. Кизима, М.В. Авдеев, М.В. Коробов, Л. Рошта, «К вопросу об образовании кластеров фуллерена C_{60} в азотсодержащих растворителях» // Физика твердого тела, Т. 52, Вып. 5, С. 992-995, 2010.
5. **T.V. Tropin**, J.W.P. Schmelzer, C. Schick, "On the dependence of the properties of glasses on cooling and heating rates. I. Entropy, entropy production, and glass

transition temperature" // Journal of Non-Crystalline Solids, V. 357, pp. 1291-1302, 2011.
6. **T.V. Tropin**, J.W.P. Schmelzer, C. Schick, "On the dependence of the properties of glasses on cooling and heating rates. II. Prigogine-Defay ratio, fictive temperature and fictive pressure" // Journal of Non-Crystalline Solids, V. 357, pp. 1303-1309, 2011.
7. **T.V. Tropin**, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, R.A. Yeremin, N. Jargalan, M.V. Korobov, V.L. Aksenov, "Towards description of kinetics of dissolution and cluster growth in C_{60}/NMP solutions" // Physica Status Solidi B, 248, No. 11, pp. 2728-2731, 2011.
8. **T.V. Tropin**, J.W.P. Schmelzer, I. Gutzow, C. Schick, "On the Theoretical Determination of the Prigogine-Defay Ratio in Glass Transition" // Journal of Chemical Physics, V. 136, 124502/14, 2012.
9. T.O. Kyrey, O.A. Kyzyma, M.V. Avdeev, **T.V. Tropin**, M.V. Korobov, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin, "Absorption Characteristics of Fullerene C_{60} in N-Methyl-2-Pyrrolidone/Toluene Mixture" // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, V. 20, 341-344, 2012.
10. **T.V. Tropin**, N. Jargalan, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, R.A. Eremin, D. Sangaa, V.L. Aksenov, "Kinetics of cluster growth in polar solutions of fullerene: experimental and theoretical study of C_{60}/NMP solution" // Journal of Molecular Liquids, V. 175, PP. 4-11, 2012.
11. O.B. Karpenko, V.V. Trachevskij, O.V. Filonenko, V.V. Lobanov, M.V. Avdeev, **T.V. Tropin**, O.A. Kyzyma, S.V. Snegir, "NMR study of non-equilibrium state of fullerene C_{60} in N-methyl-2-pyrrolidone", Ukrainian Journal of Physics, V. 57, No. 8, pp. 860-863, 2012.
12. **Т.В. Тропин**, Т.А. Кирей, Е.А. Кизима, А.В. Феоктистов, М.В. Авдеев, Л.А. Булавин, Л. Рошта, В.Л. Аксенов, "Исследование смешанных растворов С60/NMП/Толуол методами УФ-Вид спектроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов" // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, №1, С. 5-8, 2013.
13. J.W.P. Schmelzer, **T.V. Tropin**, "Dependence of the width of the glass transition interval on cooling and heating rates" // Journal of Chemical Physics, V. 138, 034507/11, 2013.
14. **Т.В. Тропин**, N. Jargalan, М.В. Авдеев, О.А. Кизима, D. Sangaa, В.Л. Аксенов, "Расчет функций распределения кластеров по размерам и данных малоуглового рассеяния нейтронов для раствора C_{60}/N-метилпирролидон" // Физика твердого тела, Т. 56, Вып. 1, С. 147-150, 2014.
15. Н. Жаргалан, **Т.В. Тропин**, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, "Исследование кинетики растворения фуллерена C_{60} в растворителях разной полярности методом УФ-Вид спектроскопии" // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, №1, С. 16-20, 2015.
16. J.W.P. Schmelzer, **T.V. Tropin**, "Kinetic criteria of glass-formation, pressure dependence of the glass-transition temperature, and the Prigogine-Defay ratio" // Journal of Non-Crystalline Solids, V. 407, pp. 170-178, 2015.

17. **T.V. Tropin**, G. Schulz, J.W.P. Schmelzer, C. Schick, "Heat capacity measurements and modeling of polystyrene glass transition in a wide range of cooling rates" // Journal of Non-Crystalline Solids, V. 409, pp. 63-75, 2015.
18. O.A. Kyzyma, A.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, **T.V. Tropin**, V.L. Aksenov, M.V. Korobov, "Structural researches of carbonic fluid nanosystems" // Ukrainian Journal of Physics, V. 60, No. 9, pp. 835-843, 2015.
19. **Т.В. Тропин**, Ю.В.П. Шмельцер, В.Л. Аксенов, «Современные аспекты кинетической теории стеклования» // Успехи физических наук, Т. 186, №1, 47-73, 2016.
20. N. Jargalan, **T.V. Tropin**, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, "Investigation and modeling of evolution of UV-Vis spectra of C_{60}/NMP solution" // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, V. 7 (1), pp. 99-103, 2016.
21. **T.V. Tropin**, J.W.P. Schmelzer, V.L. Aksenov, "On the possibility of modeling of polymers glass transition in a wide range of cooling and heating rates" // Journal of Molecular Liquids, V. 235, pp. 172-177, 2017.
22. В.Л. Аксенов, **Т.В. Тропин**, Ю.В.П. Шмельцер, «Кинетические уравнения для описания перехода жидкость-стекло в полимерах», // Теоретическая и математическая физика, Т. 194, №1, С. 168-174, 2018.
23. J.W.P. Schmelzer, **T.V. Tropin**, "Glass transition, crystallization of glass-forming melts, and entropy" // Entropy, 20(2), 103, 2018.
24. J.W.P. Schmelzer, **T.V. Tropin**, "Reply to "Comment on 'Glass Transition, Crystallization of Glass-Forming Melts, and Entropy'" by Zanotto and Mauro" // Entropy, 20(9), 704, 2018.
25. T.V. Nagorna, M.O. Kuzmenko, O.A. Kyzyma, D. Chudoba, A.V. Nagornyi, **T.V. Tropin**, V.M. Garamus, M. Jazdzewska, "Structural reorganization of fullerene C70 in N-methyl-2-pyrrolidone / toluene mixtures" // Journal of Molecular Liquids, V. 272, pp. 948-952, 2018.
26. M.L. Karpets, **T.V. Tropin**, L.A. Bulavin, J.W.P. Schmelzer, "Neutron reflectometry for structural studies in thin films of polymer nanocomposites. Modeling" // Nuclear Physics and Atomic Energy, V. 19, Iss. 4, pp. 376-382, 2018.
27. **Т.В. Тропин**, В.Л. Аксенов, «Теоретическое исследование эффекта уменьшения размера кластеров при разбавлении раствора водой» // Журнал экспериментальной и теоретической физики, Т. 155, Вып. 2, С. 313-320, 2019.
28. **Т.В. Тропин**, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, «Моделирование эволюции функций распределения кластеров по размерам в полярных растворах фуллерена C_{60}» // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, №2 С. 16-21, 2019.
29. O.A. Kyzyma, M.V. Avdeev, O.I. Bolshakova, P. Melentev, S.V. Sarantseva, O.I. Ivankov, M.V. Korobov, I.V. Mikheev, **T.V. Tropin**, M. Kubovcikova, P. Kopcansky, V.F. Korolovych, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin, "State of aggregation and toxicity of aqueous fullerene solutions" // Applied Surface Science, V. 483, pp. 69-75, 2019.
30. S.V. Snegir, **T.V. Tropin**, O.A. Kyzyma, M.O. Kuzmenko, V.I. Petrenko, V.M. Garamus, M.V. Korobov, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin, "On a specific state of C_{60}

fullerene in N-methyl-2-pyrrolidone solution: mass spectrometric study" // Applied Surface Science, V. 481, pp. 1566-1572, 2019.
31. J.W.P. Schmelzer, **T.V. Tropin**, "Kinetic criteria of vitrification and pressure-induced glass transition: dependence on the rate of change of pressure" // Thermochimica Acta, V. 677, pp. 42-53, 2019.
32. J.W.P. Schmelzer, **T.V. Tropin**, V.M. Fokin, R. Zhang, A. Abdelaziz, Y.-Z. Chua, V. Madhavi, T.D. Shaffer, C. Schick, "Correlation between glass transition temperature and the width of the glass transition interval" // International Journal of Applied Glass Science, Vol. 10, pp. 502-513, 2019.
33. **T.V. Tropin**, M.V. Avdeev, N. Jargalan, M.O. Kuzmenko, V.L. Aksenov, "Kinetics of cluster growth in fullerene solutions of different polarity" // Modern Problems of Molecular Physics. PLMMP 2018, Springer Proceedings in Physics, Eds. Bulavin L., Xu L, Vol. 223, pp. 249-272, 2019.
34. **T.V. Tropin**, N. Jargalan, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, "Investigations of the kinetics of cluster growth in fullerene C_{60} solutions" // Ukrainian Journal of Physics, Vol. 20, No. 8, pp. 701-708, 2020.
35. **Т.В. Тропин**, В.Л. Аксенов, Ю.В.П. Шмельцер, «Кинетические процессы в растворах фуллеренов» // Физика элементарных частиц и атомного ядра (ЭЧАЯ), Т. 52, Вып. 2, стр. 615-644, 2021.
36. **T.V. Tropin**, M.L. Karpets, Ye. Kosiachkin, I.V. Gapon, Y.E. Gorshkova, V.L. Aksenov, "Evaluation of fullerenes C_{60}/C_{70} layers in polystyrene thin films by neutron and X-ray reflectometry" // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2021.

Рецензируемые сборники:

37. **Т.В. Тропин**, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, "Модели кластерообразования фуллеренов в растворах" // Чебышевский сборник, стр. 74-81, 2011.
38. J.W.P. Schmelzer, **T.V. Tropin**, C. Schick, "On the Dependence of the Properties of Glasses on Cooling and Heating Rates: What is the Right Deborah Number?" // Proceedings of International Workshop "Nucleation Theory and Applications", Eds. J.W.P. Schmelzer, G. Ropke, V.B. Priezzhev, pp. 355-428, 2011.
39. **T.V. Tropin**, J.W.P. Schmelzer, G. Schulz, C. Schick, "The Calorimetric Glass Transition in a Wide Range of Cooling Rates and Frequencies" // In: Kremer F., Loidl A. (eds) The Scaling of Relaxation Processes. Advances in Dielectrics, Springer, Cham, pp.307-351 2018.

ЦИТИРУЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Gutzow, I.S. The Vitreous State: Thermodynamics , Structure , Rheology , and Crystallization / I.S. Gutzow, J.W.P. Schmelzer. – 2nd ed. – Springer Berlin Heidelberg, 2013. – 554 p.
2. Schmelzer, J.W.P. Kinetic criteria of glass formation and the pressure dependence of the glass transition temperature. / J.W.P. Schmelzer // The Journal of chemical physics. – 2012. – Vol. 136 – № 7 – P. 074512.
3. Angell, C.A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. / C.A. Angell // Science (New York, N.Y.). – 1995. – Vol. 267 – № 5206 – P. 1924–1935.
4. Adam, G. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids / G. Adam, J.H. Gibbs // The Journal of Chemical Physics. – 1965. – Vol. 43 – № 1 – P. 139.
5. Narayanaswamy, O.S. A Model of Structural Relaxation in Glass / O.S. Narayanaswamy // Journal of the American Ceramic Society. – 1971. – Vol. 54 – № 10 – P. 491–498.
6. Glatter, O. A new method for the evaluation of small-angle scattering data / O. Glatter // Journal of Applied Crystallography. – 1977. – Vol. 10 – № 5 – P. 415–421.
7. Mchedlov-Petrossyan, N.O. Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry / N.O. Mchedlov-Petrossyan // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113 – № 7 – P. 5149–5193.
8. Слезов, В.В. Диффузионный распад твердых растворов / В.В. Слезов, В.В. Сагалович // Успехи Физических Наук. – 1987. – Vol. 151 – № 1 – P. 67–104.
9. Aksenov, V.L. Formation of fullerene clusters in the system C60/NMP/water by SANS / V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, T.V. Tropin, M.V. Korobov, N.V. Kozhemyakina, N.V. Avramenko, L. Rosta // Physica B: Condensed Matter. – 2006. – Vol. 385–386 – P. 795–797.
10. Sanghvi, R. Solubility improvement of drugs using N-methyl pyrrolidone. / R. Sanghvi, R. Narazaki, S.G. Machatha, S.H. Yalkowsky // American Assosciation of Pharmaceutical Scientists. – 2008. – Vol. 9 – № 2 – P. 366–376.
11. Schawe, J.E.K. Measurement of the thermal glass transition of polystyrene in a cooling rate range of more than six decades / J.E.K. Schawe // Thermochimica Acta. – 2015. – Vol. 603 – P. 128–134.
12. Hodge, I.M. Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials / I.M. Hodge // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – Vol. 169 – № 3 – P. 211–266.
13. Авдеев, М.В. Нейтронный времяпролетный рефлектометр "ГРЭИНС" с горизонтальной плоскостью образца на реакторе ИБР-2: возможности и перспективы / М.В. Авдеев, В.И. Боднарчук, В.И. Петренко, И.В. Гапон, А.В. Томчук, А.В. Нагорный, В.А. Ульянов, Л.А. Булавин, В.Л. Аксенов // Кристаллография. – 2017. – Vol. 62 – № 6 – P. 1014–1021.
14. Nelson, A. Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT / A. Nelson // Journal of Applied Crystallography. – 2006. – Vol. 39 – № 2 – P. 273–276.
15. Бартенев, Г.М. О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью нагревания и охлаждения / Г.М. Бартенев // Доклады Академии Наук СССР. – 1951. – Vol. 76 – № 2 – P. 227–230.
16. Schmelzer, J.W.P. Pressure dependence of viscosity: A new general relation / J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. – 2017. – Vol. 5 – № 2 Special issue – P. 107–112.

Получено 1 июля 2021 г.