

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПОЛИМЕР–РАСТВОРИТЕЛЬ

*Аннотация.* Рассмотрен фазовый состав системы полимер–растворитель, свойственный растворам зольей. Определены области нуклеофильного роста и спиnodального распада системы. Установлены особенности кинетики роста нуклеофильных зародышей.

*Ключевые слова:* золь-гель-технология, спиnodальный распад, нуклеофильный рост.

*Аннотация.* The article considers a phase compound of the polymer-solvent system, typical of sol solutions. The authors have determined the areas of nucleophilic growth and system's spinodal decomposition, as well as established kinetic peculiarities of nucleophilic germs growth.

*Key words:* sol-gel technology, spinodal decomposition, nucleophilic growth.

Продуктами нанотехнологий сегодня являются как 3D-материалы, так и тонкие пленки наноструктурированного композита. Для использования в различных областях необходима самая разнообразная морфология поверхности пленок.

Целью работы является анализ фазового состояния термодинамически неравновесных систем, полученных с помощью золь-гель-технологии.

Как показали результаты экспериментов синтеза золь-гель-композитов, путем варьирования технологических условий возможно получение трехмерных сетчатых композитов, периодической системы пор на поверхности, системы сферических фрактальных кластеров. Два первых типа морфологии композитов – продукт спиnodального распада системы полимер–растворитель, а последний реализуется при распаде системы в области метастабильных состояний – между кривыми спиnodали и бинодали.

Все возможные продукты золь-гель-технологии находят широкое применение в нанoeлектронике [1–3]. Так, упорядоченную систему пор на поверхности возможно использовать в качестве контейнеров для био-наноматериалов, систему сферических кластеров – в качестве матрицы, реализующей многобарьерную квантовую структуру. Однако наиболее широкое применение находят трехмерные сетчатые многокомпонентные композиты, являющиеся чувствительным элементом газовых сенсоров нового поколения.

Для создания управляемой технологии синтеза самоорганизующихся фрактальных систем необходимо найти границу областей лабильных и метастабильных фаз, т.е. найти точки на фазовой диаграмме, удовлетворяющие условию

$$\left[ \frac{\partial^2 \Delta G^{\text{cm}}}{\partial x^2} \right]_{p,T} = 0,$$

где  $\Delta G^{\text{cm}}$  – энергия Гиббса системы полимер–растворитель;  $x$  – мольная доля компонента системы.

Для нахождения уравнения спинодали воспользуемся соотношением

$$\Delta G^{\text{см}} = \Delta H^{\text{см}} - T\Delta S^{\text{см}}.$$

В изотермическом приближении энтальпия смешения не будет зависеть от концентрации полимера в растворе, поэтому ее производная по концентрации будет тождественна нулю. Тогда уравнению геометрического места точек спинодали будет соответствовать выражение

$$-T \frac{\partial^2 S^{\text{см}}}{\partial x^2} = 0.$$

Конфигурационная энтропия определится из соотношения Больцмана  $S = k \ln W$ , где  $k$  – постоянная Больцмана;  $W$  – термодинамическая вероятность, определяемая числом микросостояний, которым можно реализовать данное макросостояние системы. Примем, что в растворе полимера в момент времени  $\tau = 0$  находятся  $N$  молекул растворителя и  $n$  молекул полимера, причем эволюция числа молекул полимера определяется решением уравнения Смолуховского:

$$n(\tau) = \nu(c_0 - \xi c_0 \tau),$$

где  $\nu$  – объем золя;  $c_0$  – начальная концентрация молекул в золе;  $\xi$  – константа, определяемая как  $\xi = \frac{4kT}{3\eta}$ , где  $\zeta$  – эффективная вероятность соударения коллоидных частиц в золе;  $\eta$  – вязкость золя.

Тогда термодинамическая вероятность  $W$  для любого момента времени  $\tau$  определится выражением

$$W = \frac{(N + n(\tau))!}{N! n(\tau)!}.$$

Используя соотношение Стирлинга  $\ln X! = X(\ln X - 1)$ , получим

$$W = (N + n(\tau)) \ln(N + n(\tau)) - N \ln(N) - n(\tau) \ln(n(\tau)).$$

Мольная доля полимера в растворе золя в момент времени  $\tau$  определяется следующим равенством:

$$X = \frac{n(\tau)}{N + n(\tau)}.$$

Тогда математически  $n(\tau) = \frac{Nx}{1-x}$ , а  $\frac{\partial n(\tau)}{\partial x} = \frac{N}{(1-x)^2}$ .

Первая производная энтропии по мольной доле полимера выразится в виде

$$\frac{\partial S^{\text{см}}}{\partial x} = \frac{\partial S^{\text{см}}}{\partial n(\tau)} \frac{\partial n(\tau)}{\partial x}.$$

Для условий  $\frac{\partial S^{\text{см}}}{\partial n(\tau)} = k[\ln(N + n(\tau)) - \ln(n(\tau))]$  получим

$$\frac{\partial S^{\text{CM}}}{\partial x} = k \ln\left(\frac{1}{x}\right) \frac{N}{(1-x)^2}.$$

Вторая производная от энтропии по мольной доле полимера имеет вид

$$\frac{\partial^2 S^{\text{CM}}}{\partial x^2} = kN \left[ \frac{x}{(1-x)^2} - \frac{\ln\left(\frac{1}{x}\right)^2}{(1-x)^3} \right].$$

Тогда уравнение спинодали в неявном виде примет вид

$$\ln\left(\frac{1}{x}\right)^{2T} = x^2 T - xT.$$

Графически эта зависимость отражена на рис. 1.

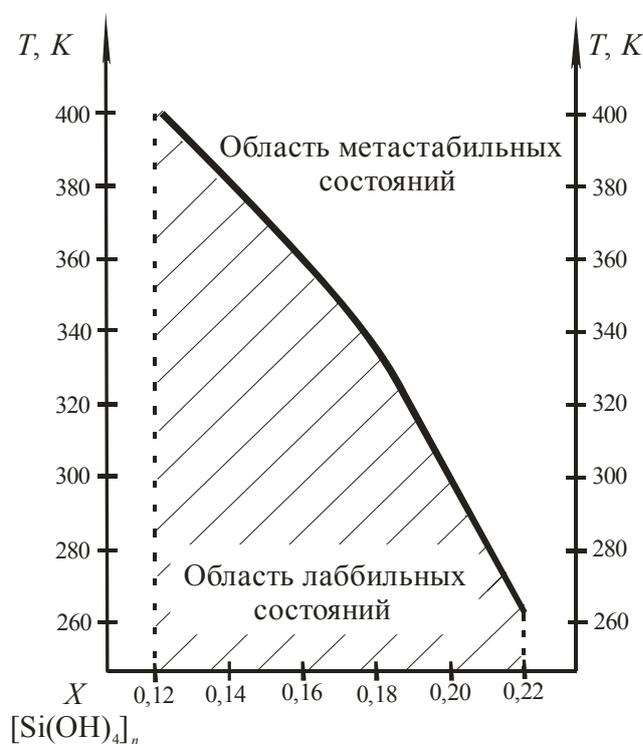


Рис. 1. Геометрическое место точек спинодали

Таким образом, путем варьирования режимов получения золь-гель-материалов возможно формирование пленок различной структуры. На основе теории фракталов и коагуляции возможно найти среднее значение диаметра кластера композита или толщину ветвей перколяционной сетки.

Для исследования влияния условий получения были исследованы образцы, обладающие наиболее типичными свойствами золь-гель-композитов – табл. 1.

Типичные образцы

№ образца	$T, K$	$X$	$\tau, ч$
1	340	0,185	5
2	340	0,208	1
3	310	0,208	1
4	310	0,185	5
5	310	0,125	15

Согласно разработанным теоретическим моделям структуры образцов 1–3 отвечают им в области метастабильных состояний, т.е. продуктом коагуляции должна быть система сферических фрактально организованных кластеров. Данное предположение оправдало себя результатами исследований морфоструктуры соответствующих пленок. Исследования морфологии пленочных наноструктур проводились с применением «полуконтактной» колебательной атомно-силовой микроскопической (АСМ) методики. Результаты исследования первых трех образцов представлены на рис. 2.

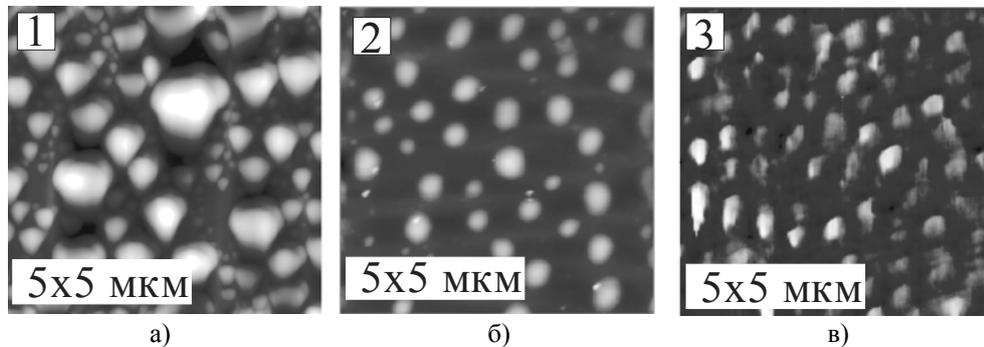


Рис. 2. Морфоструктуры образцов, полученных распадом в области метастабильных фаз: а – 340 К, 5 ч; б – 340 К, 1 ч; в – 310 К, 1 ч

Полученные результаты свидетельствуют о хорошем согласии модельных представлений о распаде растворов полимеров. Однако еще одной важной задачей остается оценка диаметральных размеров полученных кластеров. Для этого воспользуемся моделью быстрой коагуляции Смолуховского в предположении, что ее продуктом является математический фрактал Жюльена. Тогда радиус коллоидной частицы  $R$  в момент времени  $\tau$  будет составлять

$$R(\tau) = \gamma \frac{\ln(1 + \xi c_0 \tau)}{\ln(\theta)},$$

где  $\gamma$  – коэффициент, отражающий, во сколько раз увеличится радиус агрегата при очередной итерации,  $\gamma = 3$ ;  $\theta$  – коэффициент, равный числу частиц во фрактальном агрегате,  $\theta = 13$ .

На рис. 3 приведены зависимости, отражающие данное соотношение. Точками на графиках отмечены исследуемые образцы. В табл. 2 приведены экспериментальные и рассчитанные диаметральные размеры фрактальных фигур роста.

Таблица 2

Сравнительные результаты эксперимента и теоретических моделей

№ образца	$R$ экспериментальное, нм	$R$ рассчитанное, нм
1	300	350
2	200	180
3	200	220

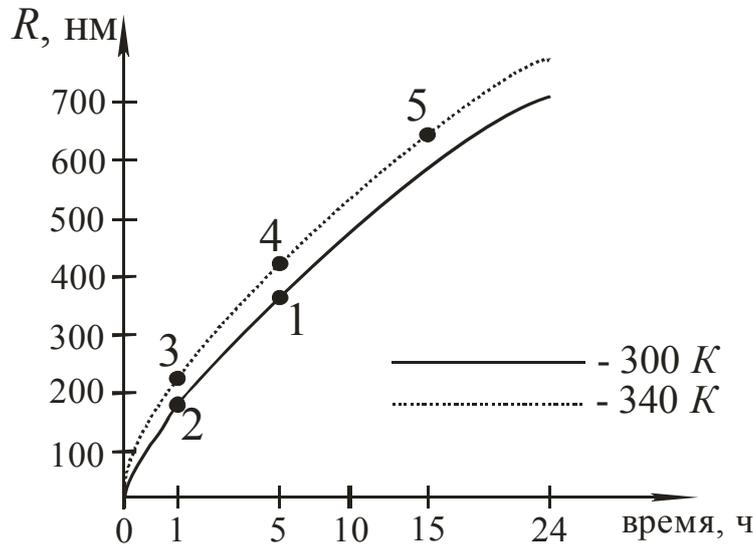


Рис. 3. Зависимость радиуса кластера от времени созревания золя

Как видно из рис. 3 и табл. 2, с вводом поправки эффективной вероятности соударения кинетика эволюции золь-гель-систем подчиняется теории быстрой коагуляции Смолуховского, а выбранный продукт коагуляции — фрактальный агрегат Жюльена — довольно точно описывает истинные композиты.

Рассмотрим типичные образцы, полученные в области лабильных фаз — под куполом бинадвали. Согласно построенным моделям конфигурационная энтропия раствора полимер-растворитель убывает со временем за счет роста фрактальных агрегатов, ведущего к уменьшению термодинамической вероятности  $W$ . В некоторый момент времени произведение  $T\Delta S^{\text{см}}$  становится больше  $\Delta H^{\text{см}}$ . Это приводит к тому, что свободная энергия Гиббса смешения становится положительной величиной. Из общих законов термодинамики следует, что при этом должен начаться переход из однофазной системы в двухфазную — спиновальный распад. Система распадается на растворитель и полимер. Из-за принципа минимальной энергии — в данном случае поверхностной — жидкая фаза округляется, собирая вокруг себя фрактальные сферические частицы полимера. При отжиге данной системы жидкая фаза растворителя удаляется, оставляя трехмерный каркас ветвей композита. Полученные ветви не являются сплошными, а устроены иерархическими структурами. Средний диаметр ветви определяется средним размером кластера, сформированного при коагуляции.

На рис. 3 представлены образцы, полученные в области лабильных фаз. Видно, что оба представляют собой перколяционную сетку с разными параметрами. Образец 4 имеет среднюю толщину ветви порядка 300 нм. Предложенная модель коагуляции определяет толщину ветки как равную 400 нм.

Образец 5 созрел в течение 15 ч. Согласно теоретическим моделям в золе первые 3 ч шел один процесс – фрактальная коагуляция. В последующие 12 ч, по всей видимости, протекали два основных процесса – фрактальная коагуляция, обусловившая большое расстояние между порами на поверхности, вплоть до ликвидации 3D-системы, и спинодальный распад, определяющий полученную картину системы пор.

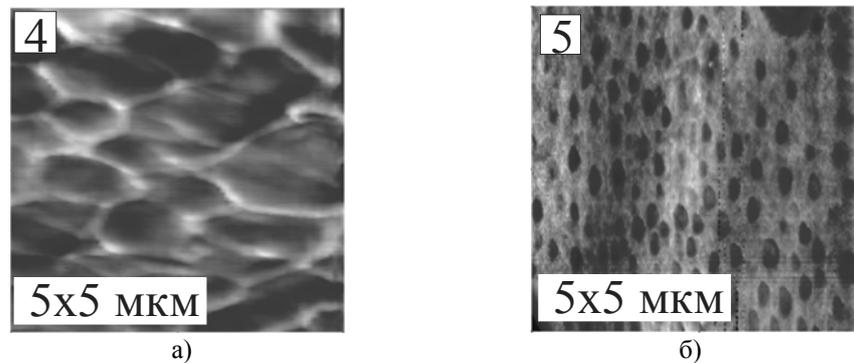


Рис. 4. Морфоструктуры образцов, полученных распадом в области лабильных фаз: а – 310 К, 5 ч; б – 310 К, 15 ч

Таким образом, построенные модели качественно и количественно позволяют предсказать свойства и морфологию наноструктурированных композитов, полученных с помощью золь-гель-технологии.

#### **Список литературы**

1. **Максимов, А. И.** Основы золь-гель-технологии нанокompозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. – 2-е издание. – СПб. : Эльмор, 2008. – 225 с.
2. **Жабрев, В. А.** Золь-гель-технология : учеб. пособие / В. А. Жабрев, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. – СПб. : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. – 156 с.
3. **Мошников, В. А.** Золь-гель-технология наноструктурированных материалов / В. А. Мошников, О. А. Шилова // Нанотехнология: Физика, процессы, диагностика, приборы ; под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. – М. : Физматлит, 2006. – С. 205–249.

---

**Аверин Игорь Александрович**  
доктор технических наук, доцент,  
заведующий кафедрой нано-  
и микроэлектроники, Пензенский  
государственный университет  
E-mail: micro@pnzgu.ru

**Averin Igor Alexandrovich**  
Doctor of engineering sciences, associate  
professor, head of sub-department  
of nano- and microelectronics,  
Penza State University

**Пронин Игорь Александрович**  
студент, Пензенский  
государственный университет  
E-mail: micro@pnzgu.ru

**Pronin Igor Alexandrovich**  
Student, Penza State University

УДК 539.23

**Аверин, И. А.**

**Особенности фазового состояния неравновесных термодинамических систем полимер-растворитель / И. А. Аверин, И. А. Пронин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2012. – № 2 (22). – С. 163–169.**