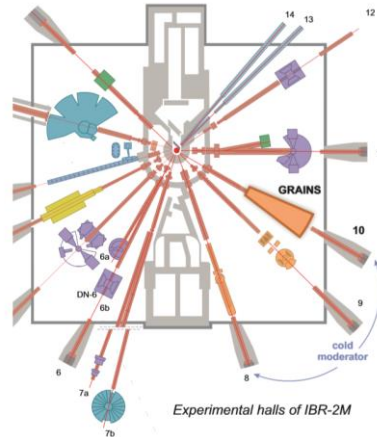
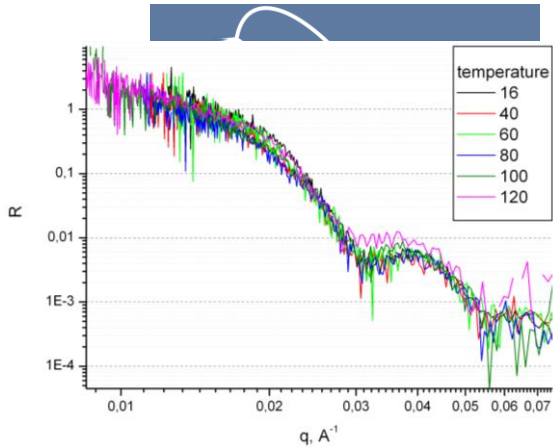


Кинетика стеклования полимеров и исследование стеклования тонких пленок полистирола методом нейтронной рефлектометрии

Т.В. Тропин, J.W.P. Schmelzer, C. Schick, В.Л. Аксенов

Сотрудничество



**Institute of Neutron Physics,
Laboratory of Theoretical Physics,
Nuclear Research, Dubna, Russia**

DSC measurements, theory of glass transition

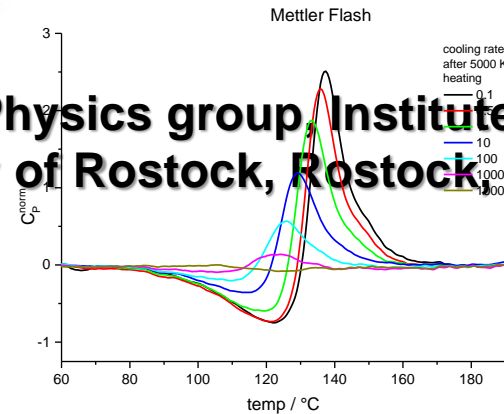


**Universität
Rostock**
Traditio et Innovatio

Neutron measurements, neutron reflectivity

**Polymer Physics group, Institute of
University of Rostock, Rostock, Ge**

INSTITUT FÜR PHYSIK

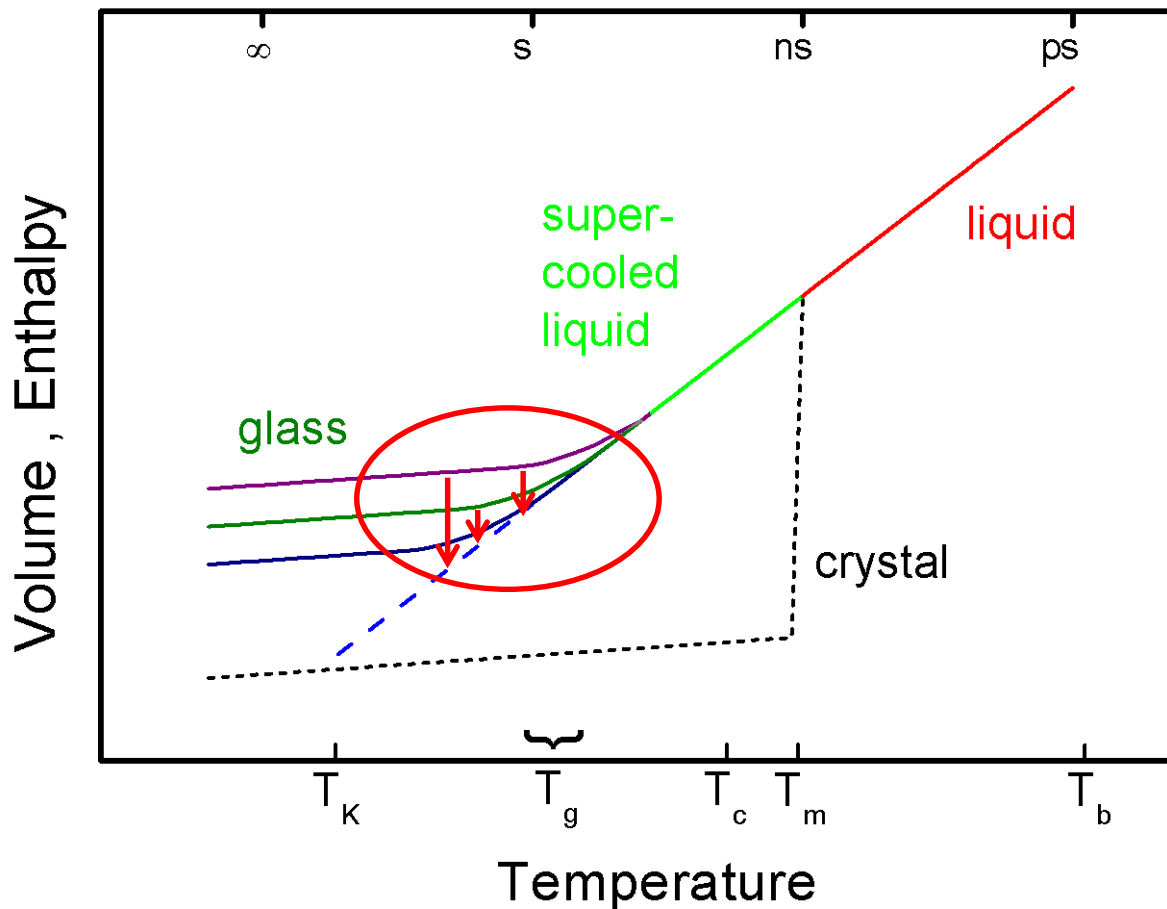


Glassy state around us



Стеклование

relaxation time scale



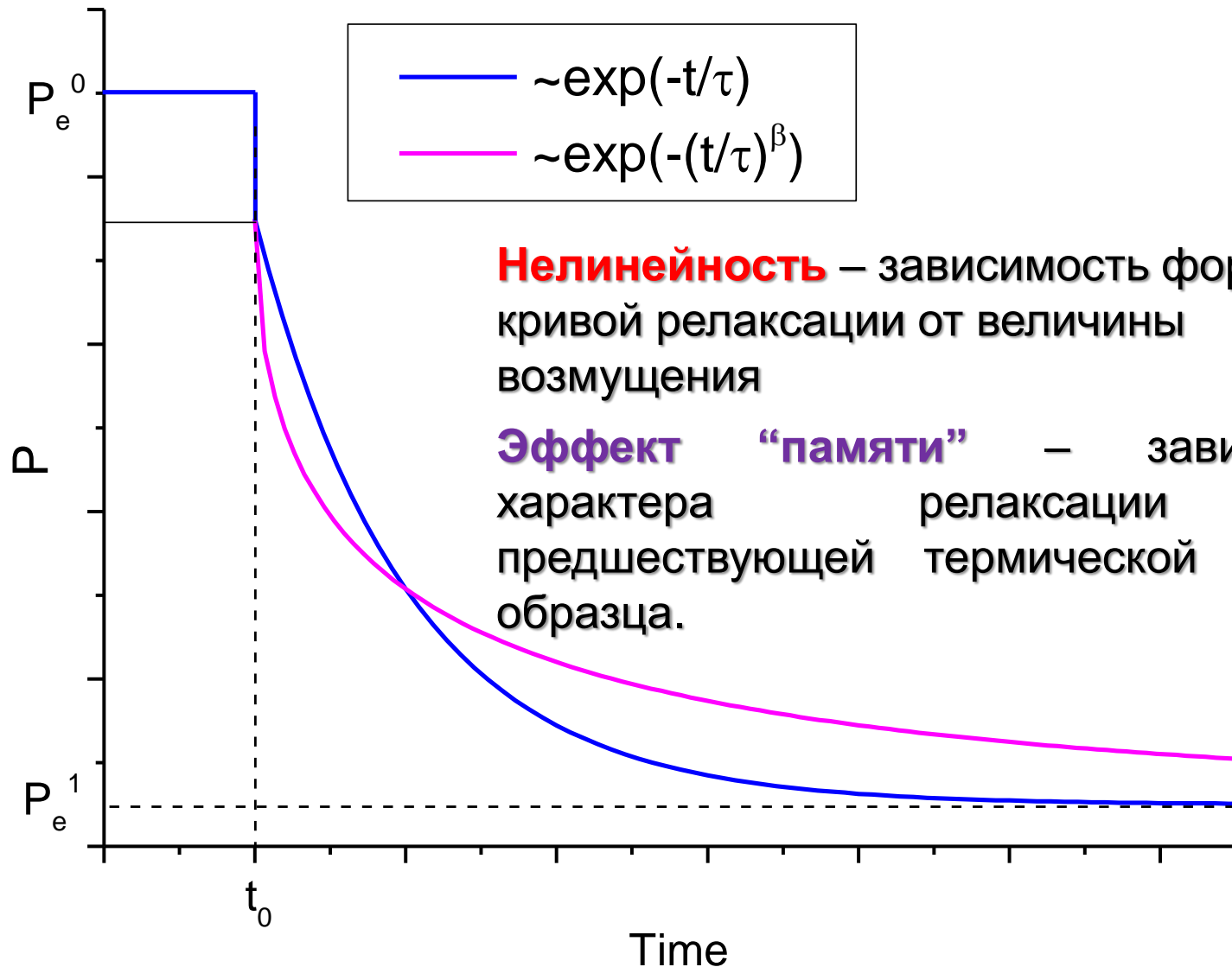
При понижении температуры время релаксации системы к равновесию экспоненциально возрастает.

Свойства получаемого стекла определяются термической историей приготовления!

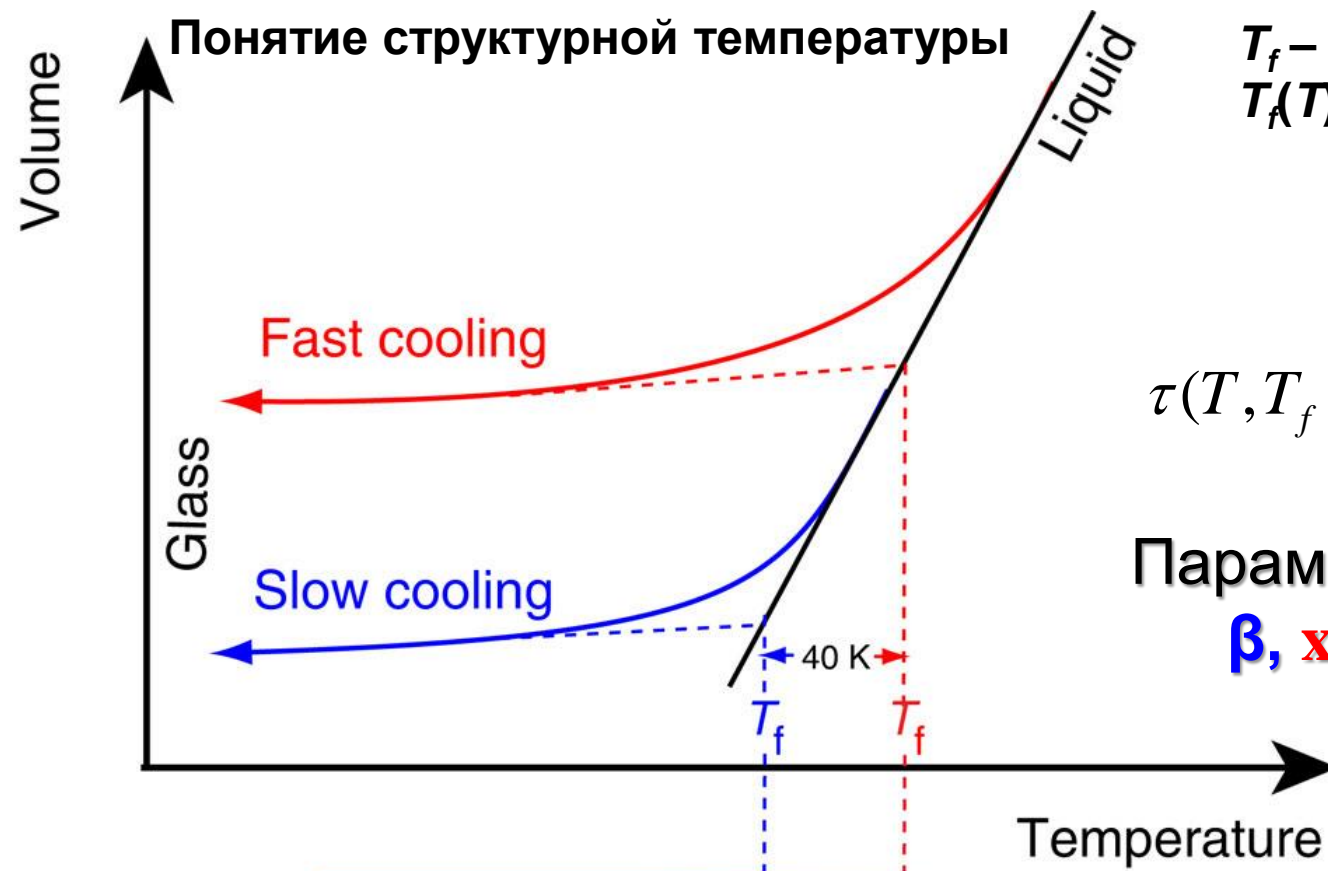
Явление стеклования характеризуется процессом релаксации, обладающим следующими свойствами:

- **Неэкспоненциальность**
 - **Нелинейность**
- **Зависимость от «тепловой истории»**

Неэкспоненциальность стеклования



Описание кинетики стеклования



T_f – структурный параметр
 $T_f(T) \rightarrow$ **СВОЙСТВА СИСТЕМЫ**

$$\tau(T, T_f) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta h^*}{RT} x + \frac{\Delta h^*}{RT_f} (1-x)\right)$$

Параметры модели

β, x, τ_0, A, T_0

Теория Нарайанасвами:

$$T_f(t) = T_0 + \int_{t_0}^t dT' \left(1 - \varphi \left(\int_{t'}^t \frac{dt'}{\tau_{TNM}(T, T_f)} \right) \right), \quad \varphi(\Delta\zeta) = \exp\left(-(\Delta\zeta)^\beta\right)$$

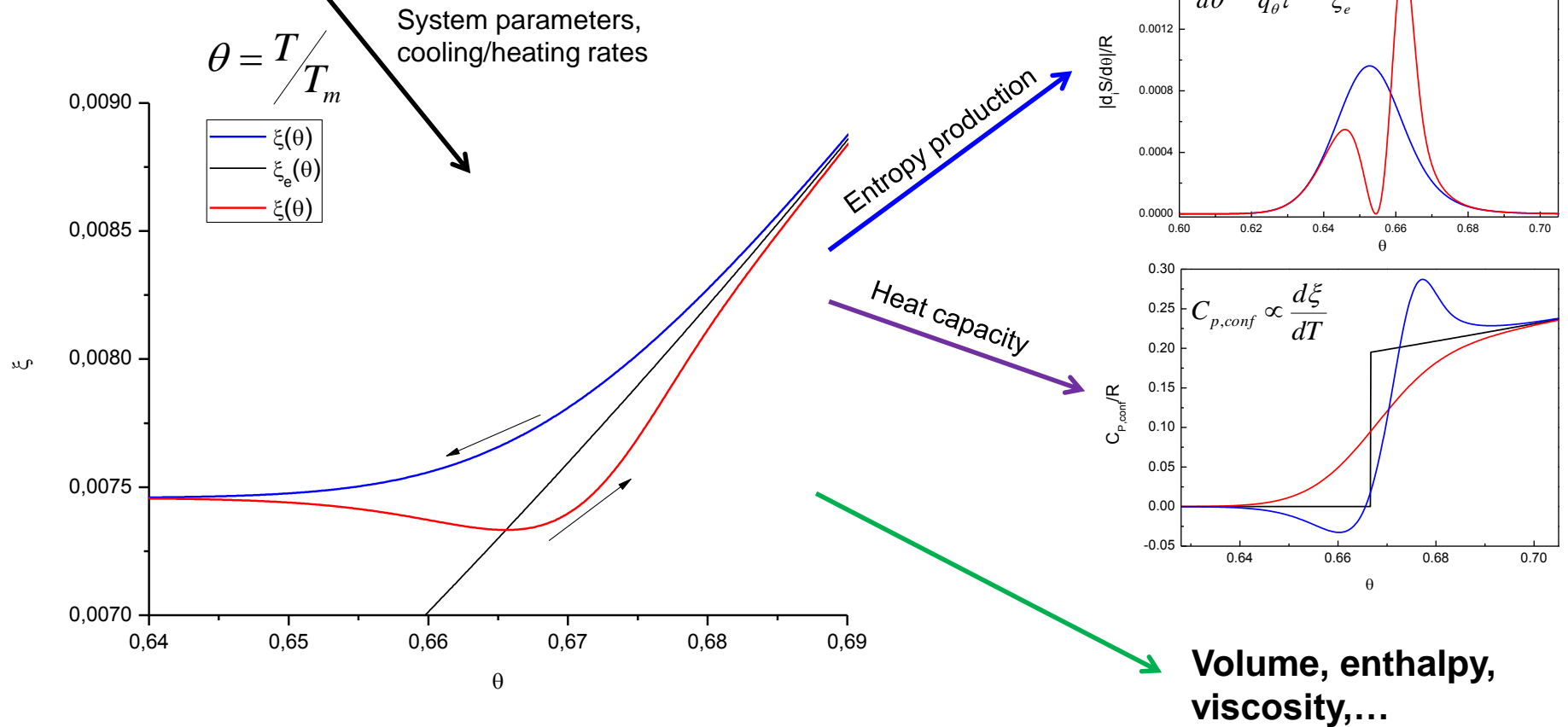
Описание кинетики стеклования

Релаксация системы к равновесию определяется кинетическим уравнением

вида:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau}(\xi - \xi_e)$$

ξ - структурный параметр;
 ξ_e - равновесное значение структурного параметра;
 τ - время релаксации системы;

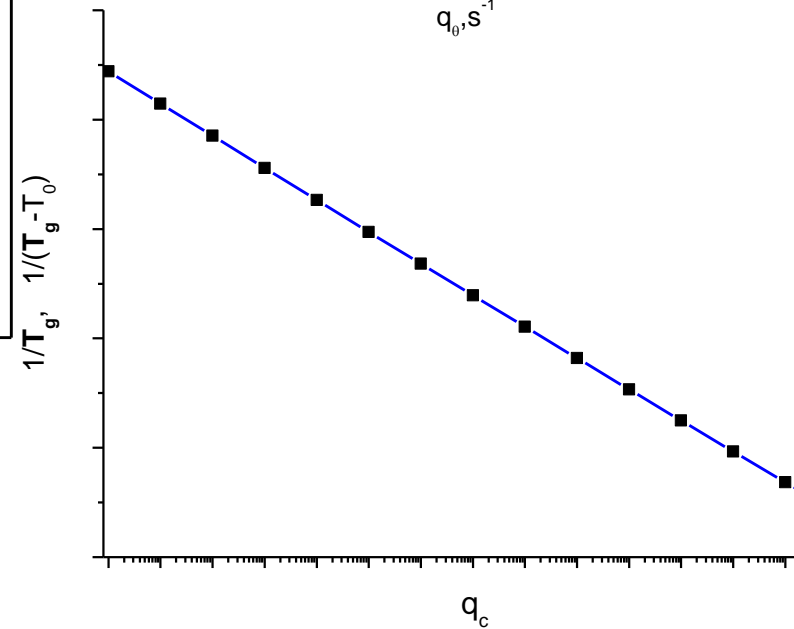
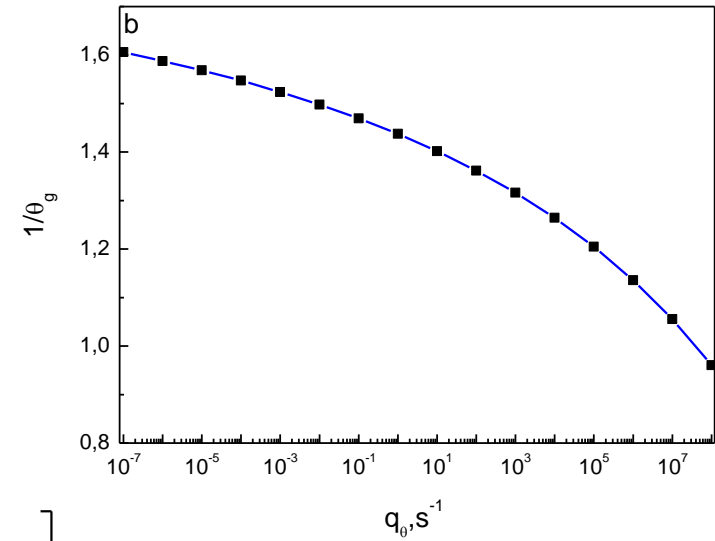
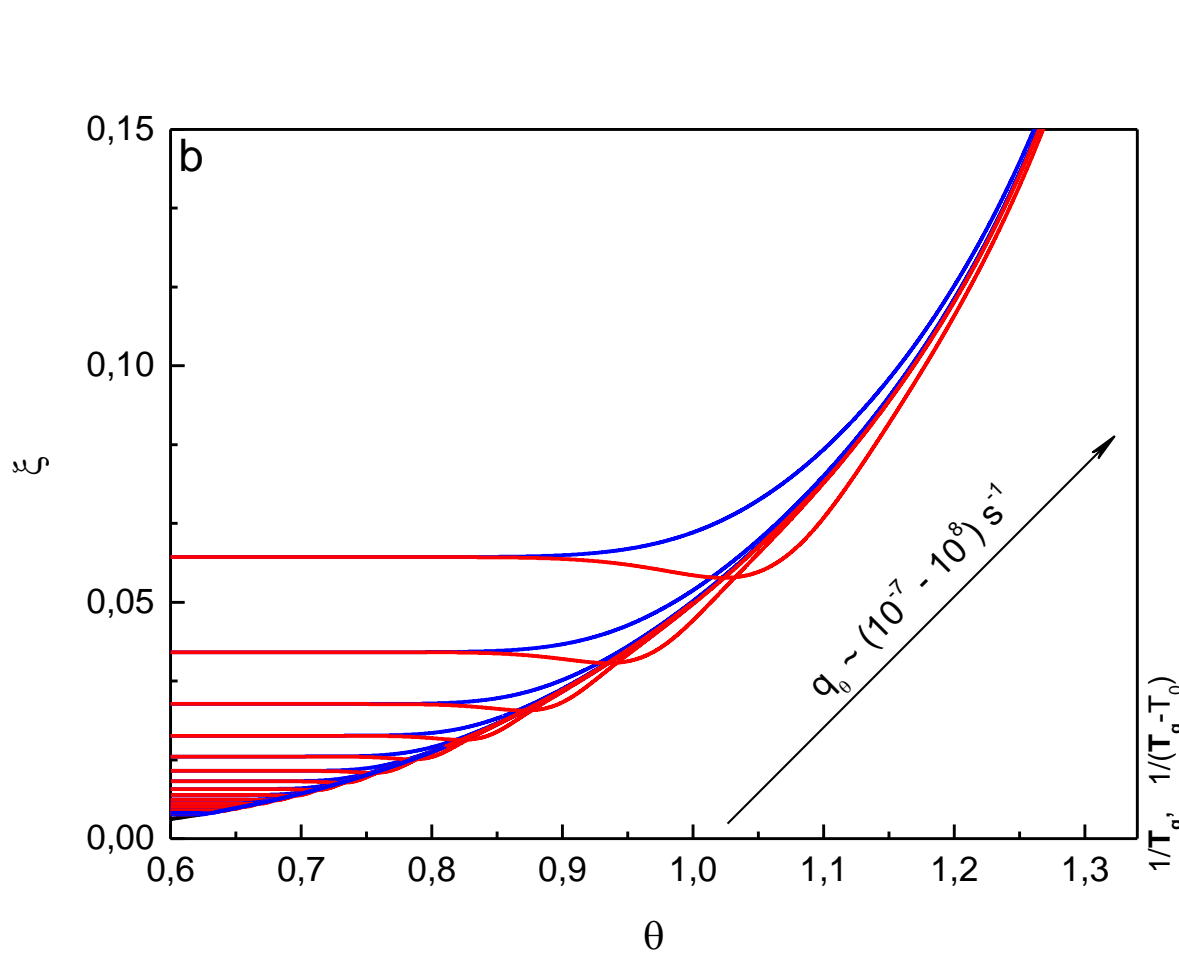


J.W.P. Schmelzer, I.S. Gutzow, *Glasses and Glass Transition*, WILEY-VCH, Berlin-Weinheim, 2011;

J. Möller, I. Gutzow, J.W.P. Schmelzer // *J. Chem. Phys.* **125**, 094505/13, 2006;

T.V. Tropin, J.W.P. Schmelzer, C. Schick // *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 1291-1309, 2011;

Расчеты для широкого интервала q

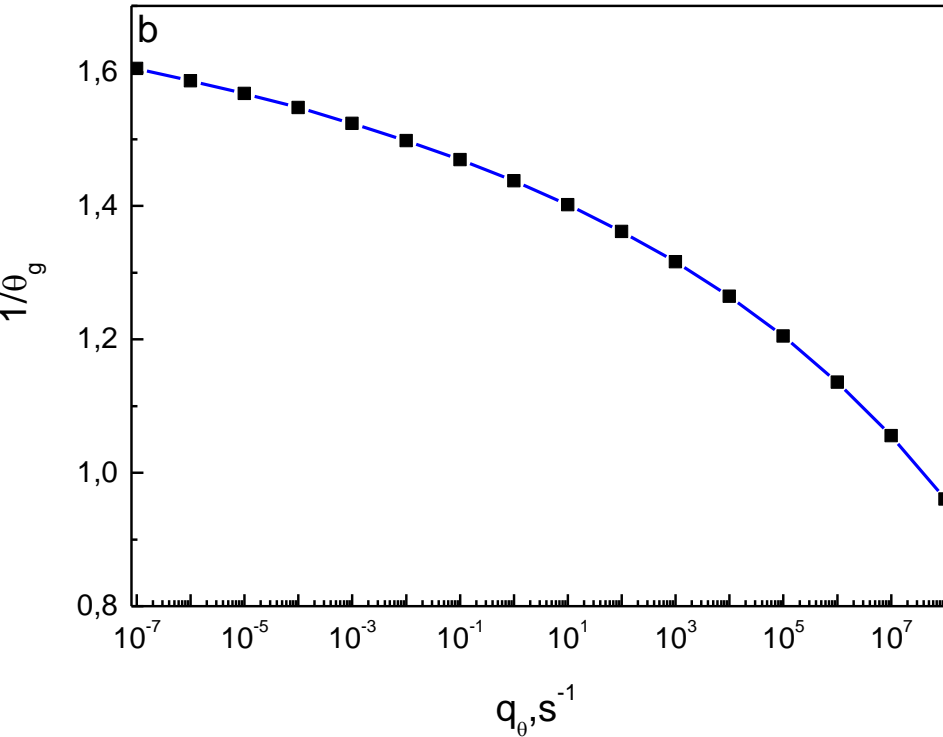


q – скорость охлаждения/нагрева системы

Tropin, T. V., Schmelzer, J. W. P., & Schick, C. (2011). *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**, 357(4), 1291–1302.

Tropin, T. V., Schmelzer, J. W. P., & Schick, C. (2011). *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**, 357(4), 1303–1309.

Зависимость T_g от q

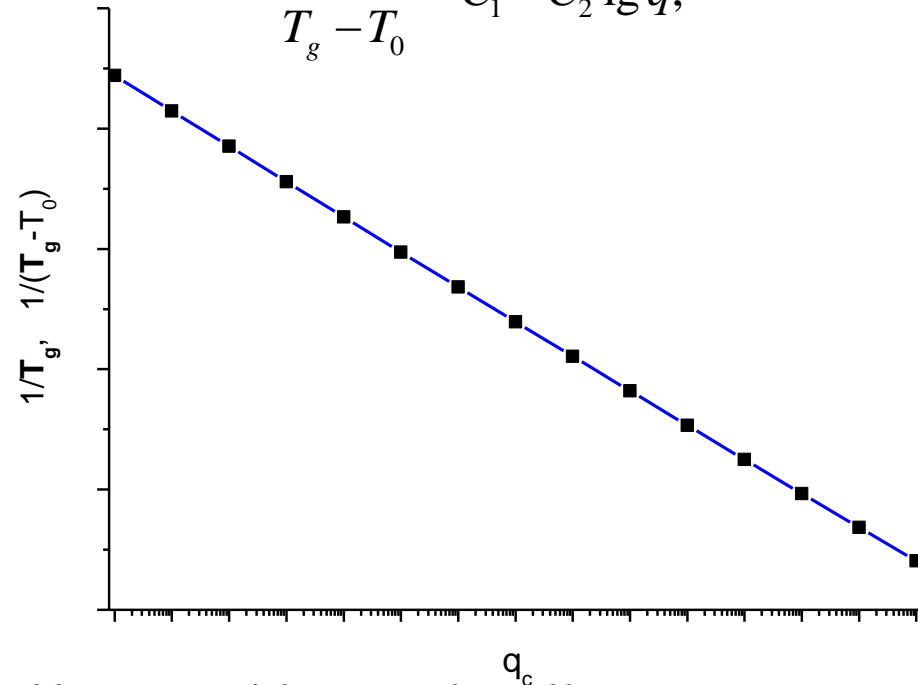


Уравнение Бартенева:

$$\frac{1}{T_g} = C_1 - C_2 \lg q,$$



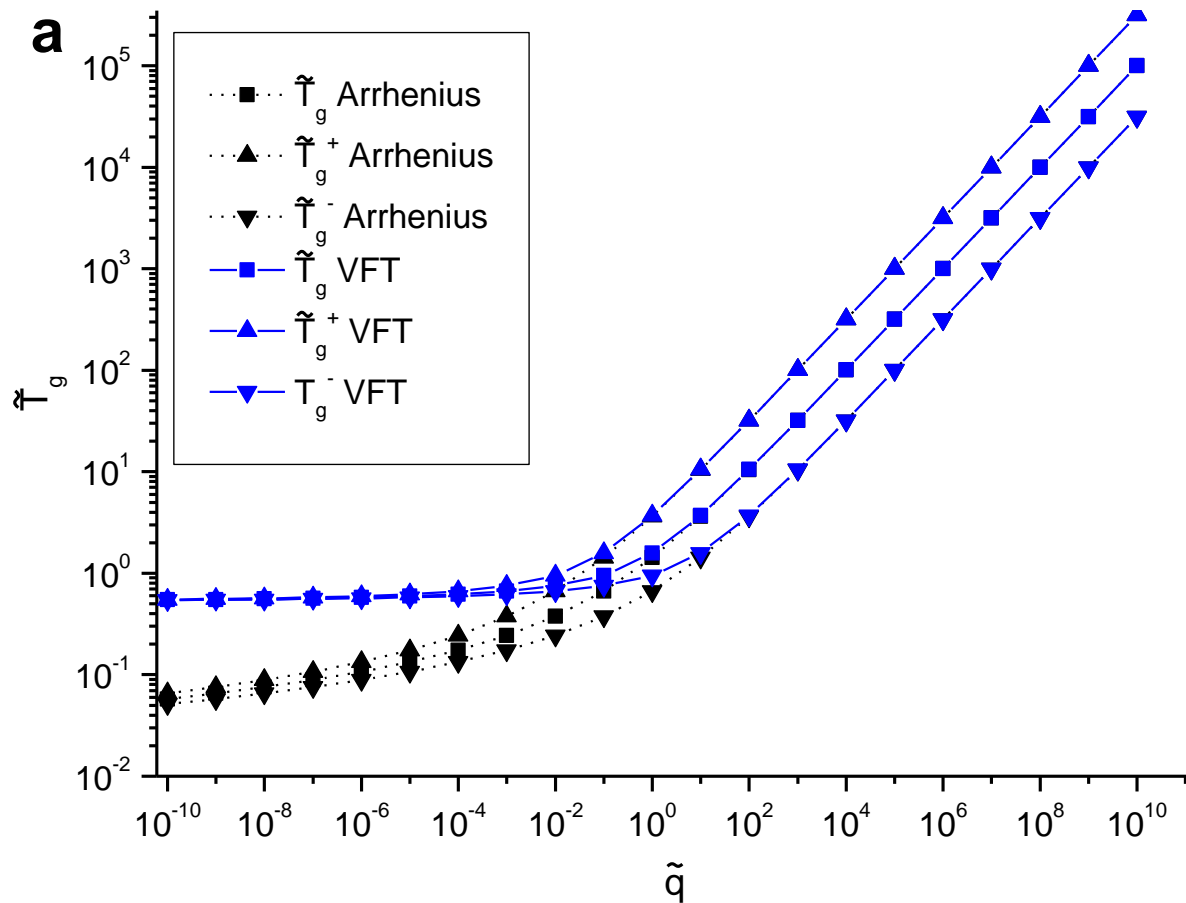
$$\frac{1}{T_g - T_0} = C_1 - C_2 \lg q,$$



Tropin, T. V., Schmelzer, J. W. P., & Schick, C. (2011). *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**, 357(4), 1291–1302.

Tropin, T. V., Schmelzer, J. W. P., & Schick, C. (2011). *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**, 357(4), 1303–1309.

Ширина интервала стеклования



$$\tau \propto \exp\left(-\frac{A}{T}\right)$$

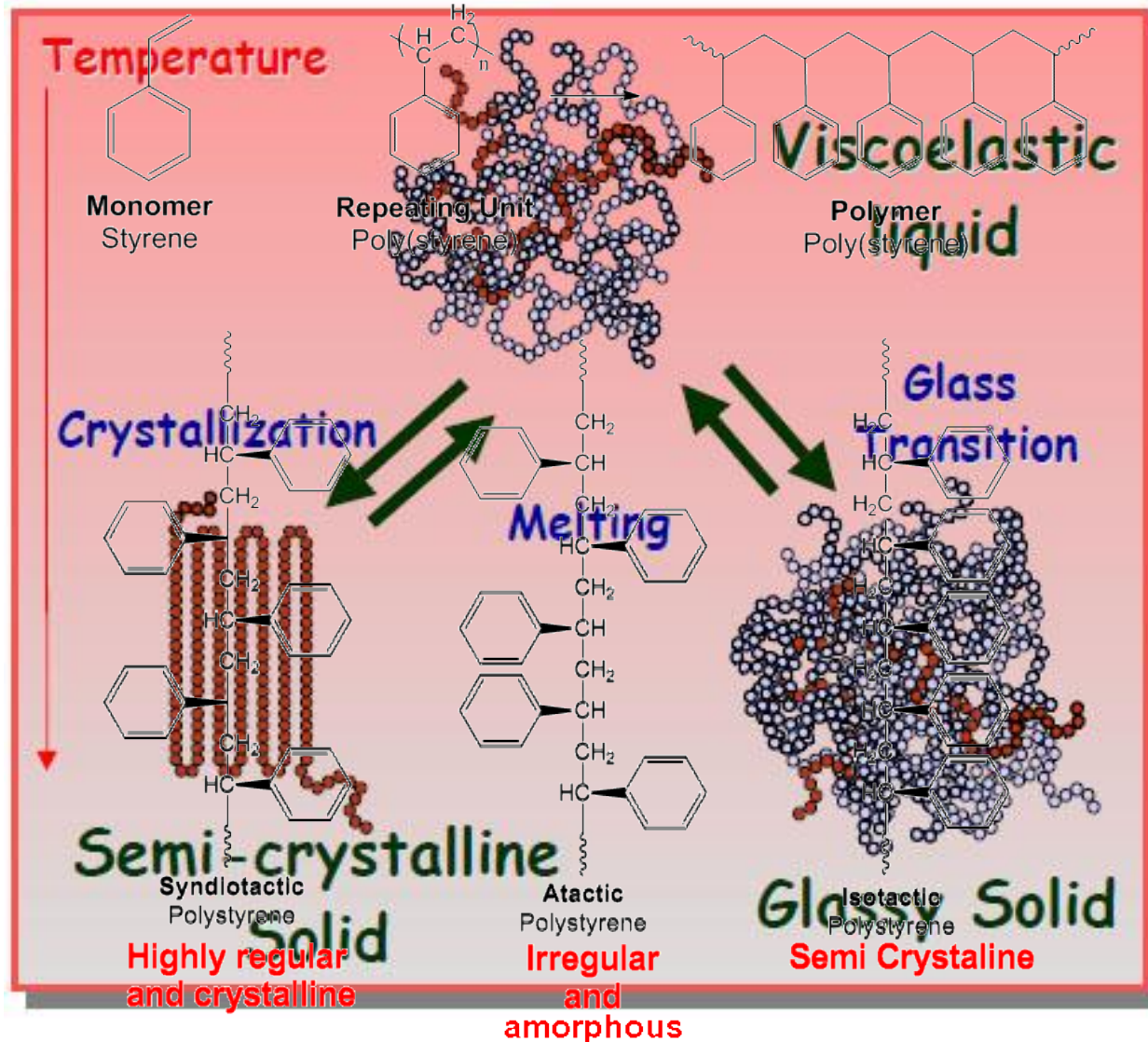
$$\tau \propto \exp\left(-\frac{A}{T-T_0}\right)$$

$$\left\{ \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau_R \right\}_{T=T_g} \cong C, \quad C \cong 1,$$

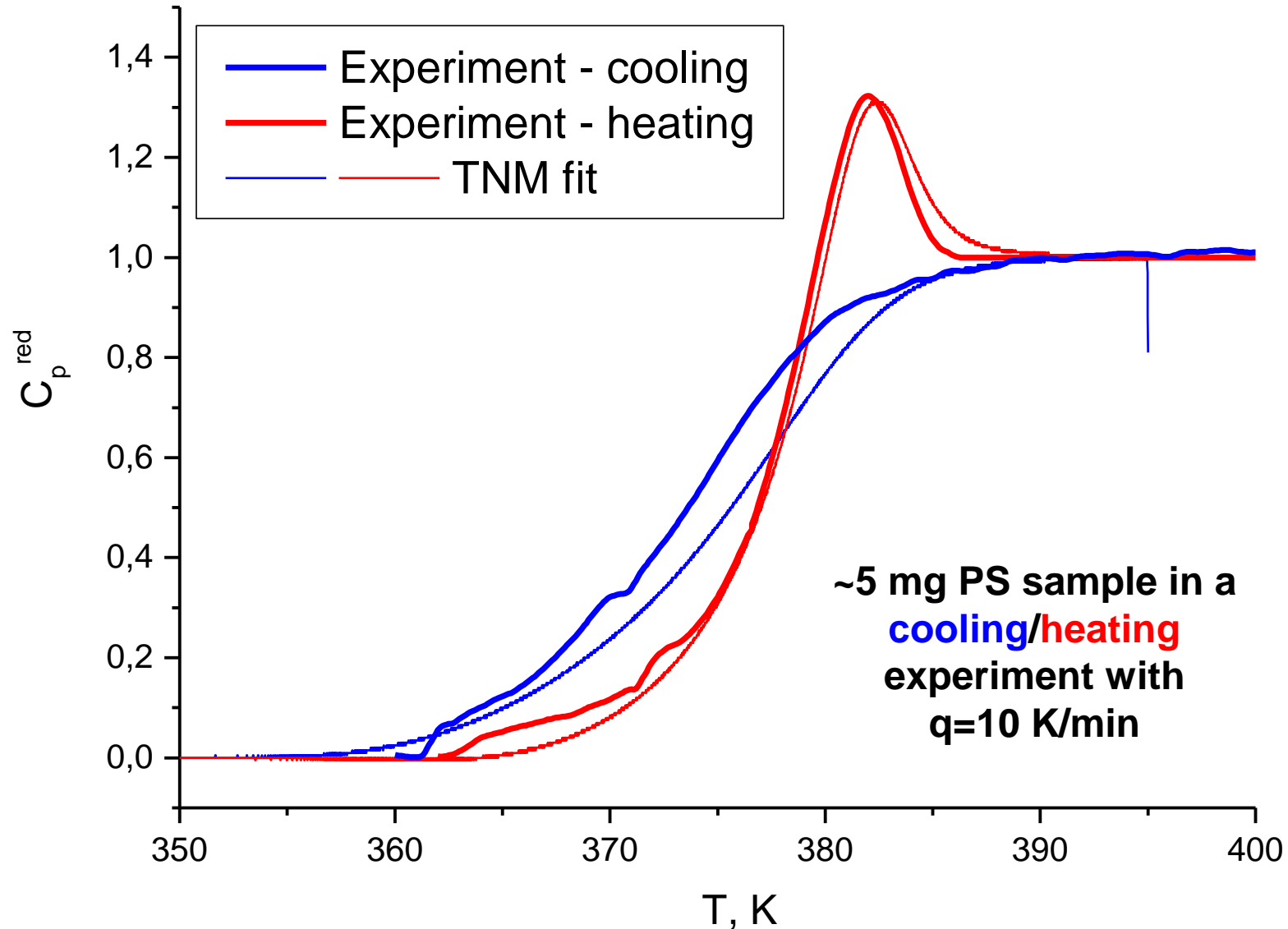
$$T_g^{(+)} : \left\{ \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau_R \right\}_{T=T_g^{(+)}} \cong \alpha^{(+)} \ll 1,$$

$$T_g^{(-)} : \left\{ \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau_R \right\}_{T=T_g^{(-)}} \cong \alpha^{(-)} \gg 1.$$

Стеклование полимеров

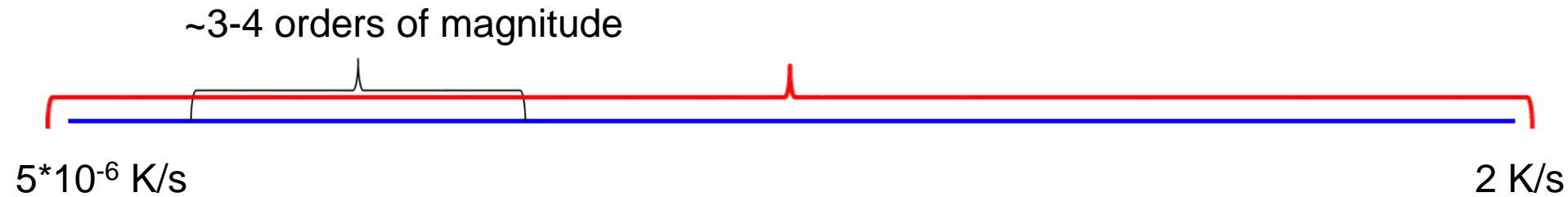


Типичное измерение методом ДСК



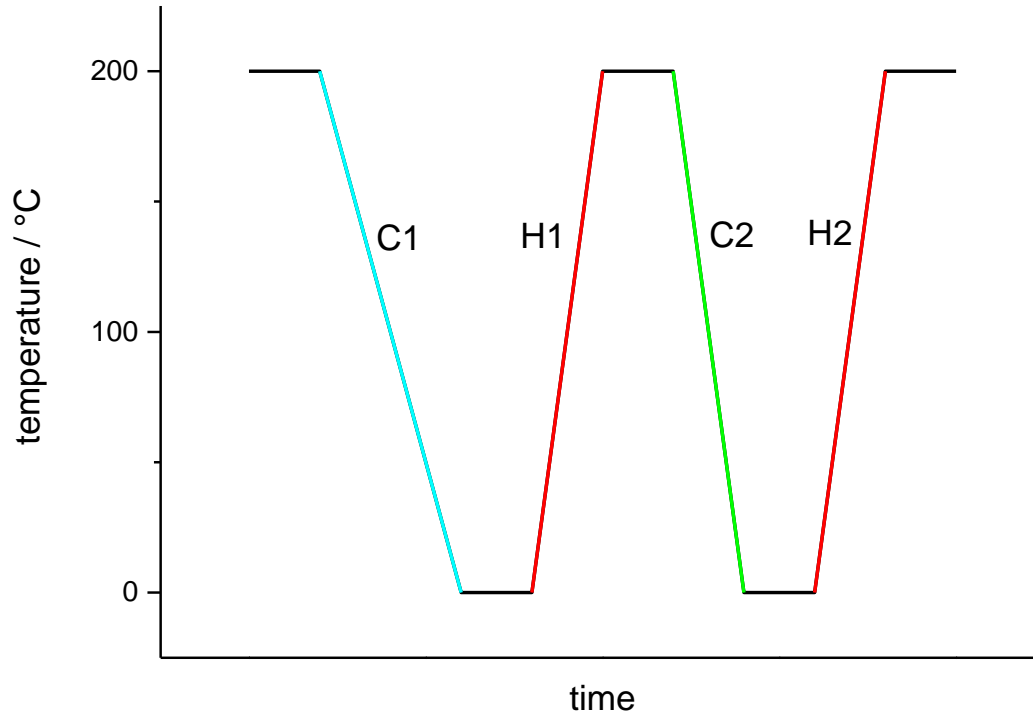
Моделирование одного эксперимента по нагреванию/охлаждению.

Диапазон скоростей охлаждения



Типичный диапазон скоростей охлаждения...

ДСК – кинетика стеклования полимеров



Perkin Elmer Pyris 1 DSC

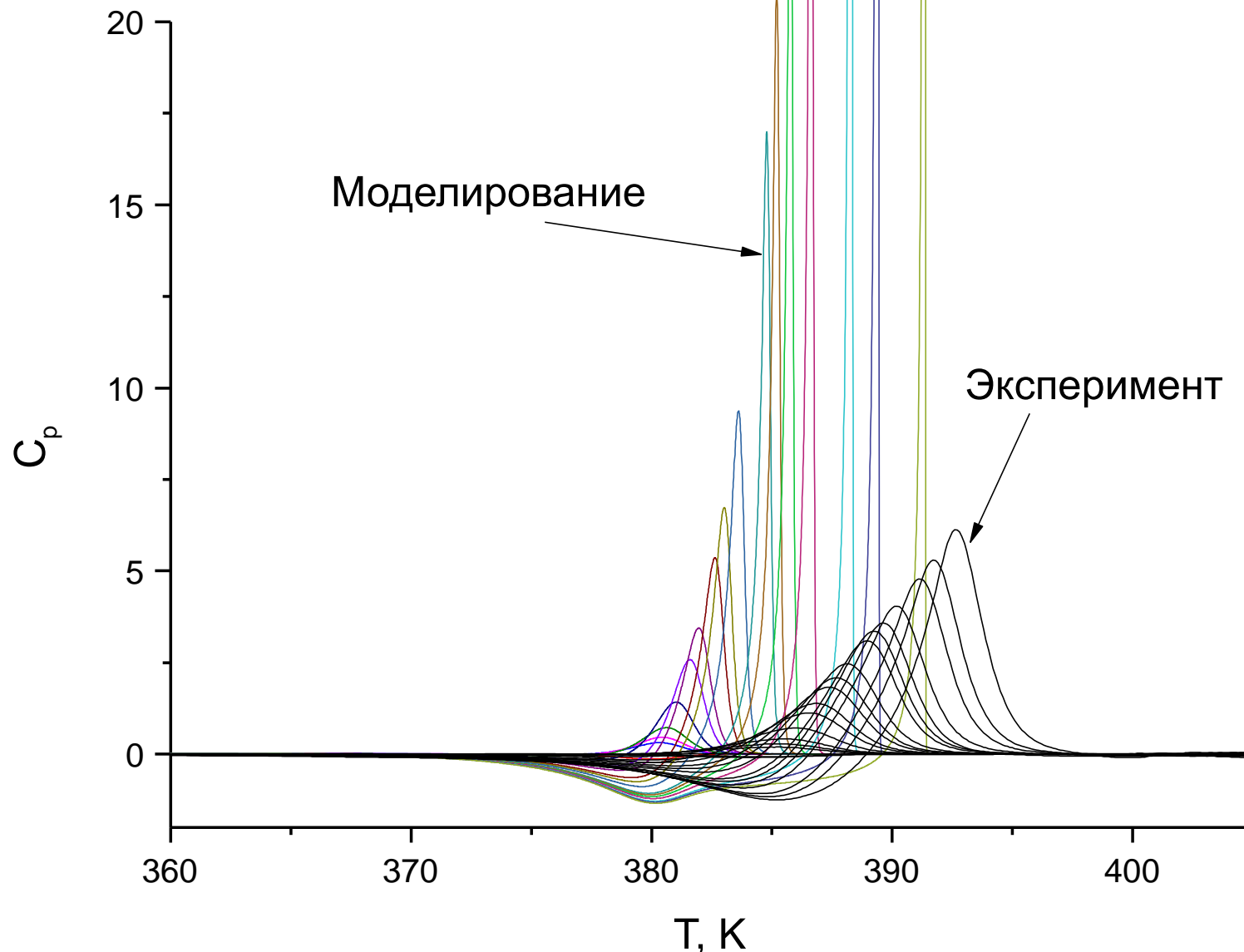
Measurement scheme:

- C1** – cooling at a certain cooling rate, q ;
- H1** – reheating at 0.5 K/s, measurement: C_p^{H1} ;
- C2** – cooling at 0.5 K/s;
- H2** – reheating at 0.5 K/s, measurement: C_p^{H2} ;

Range of cooling rates covered:

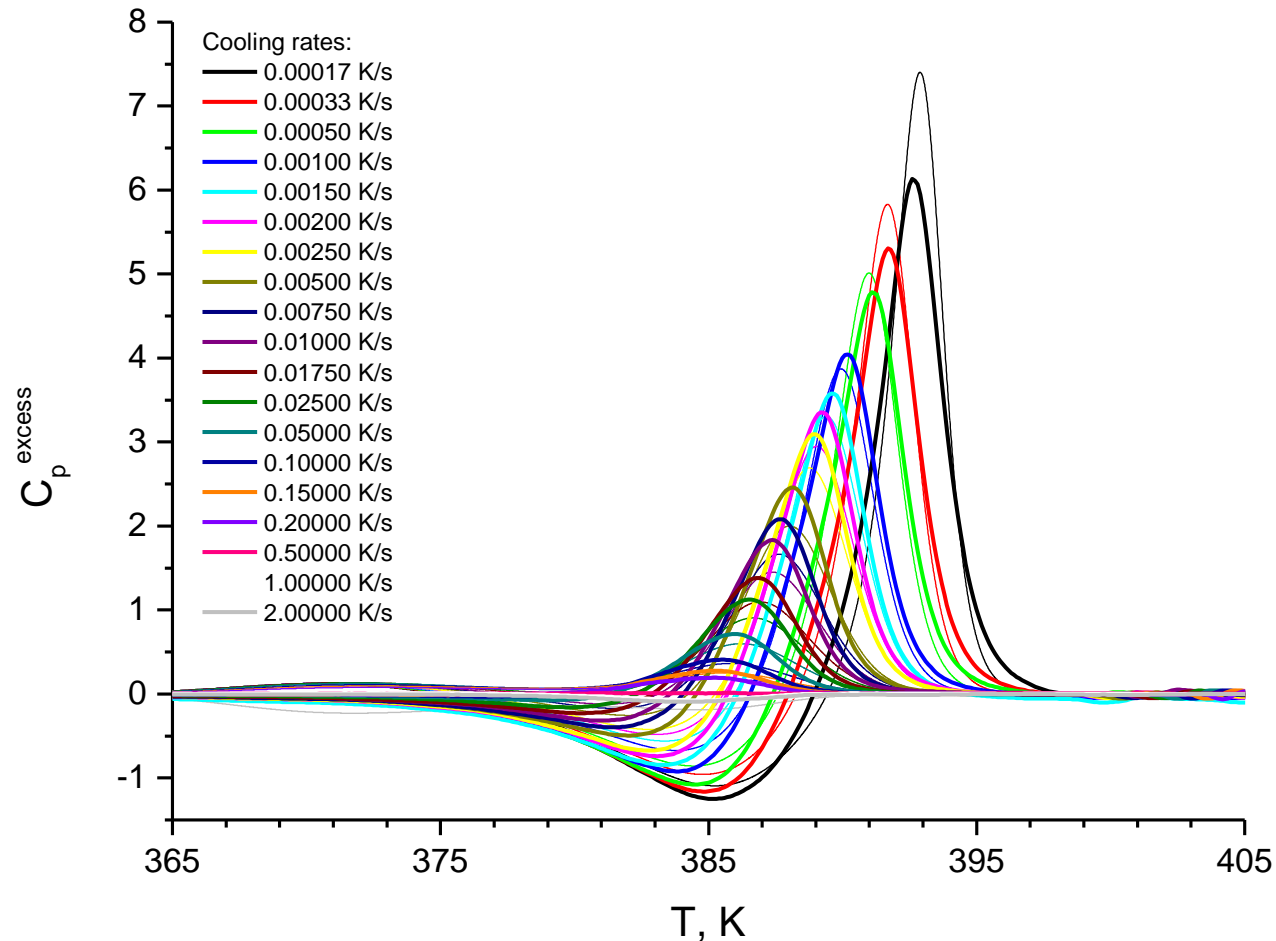
$5 \cdot 10^{-6} \text{ K/s} - 2 \text{ K/s}$

ДСК измерения в широком диапазоне q



Моделирование экспериментальных ДСК кривых с набором литературных параметров.

Аппроксимация всех кривых

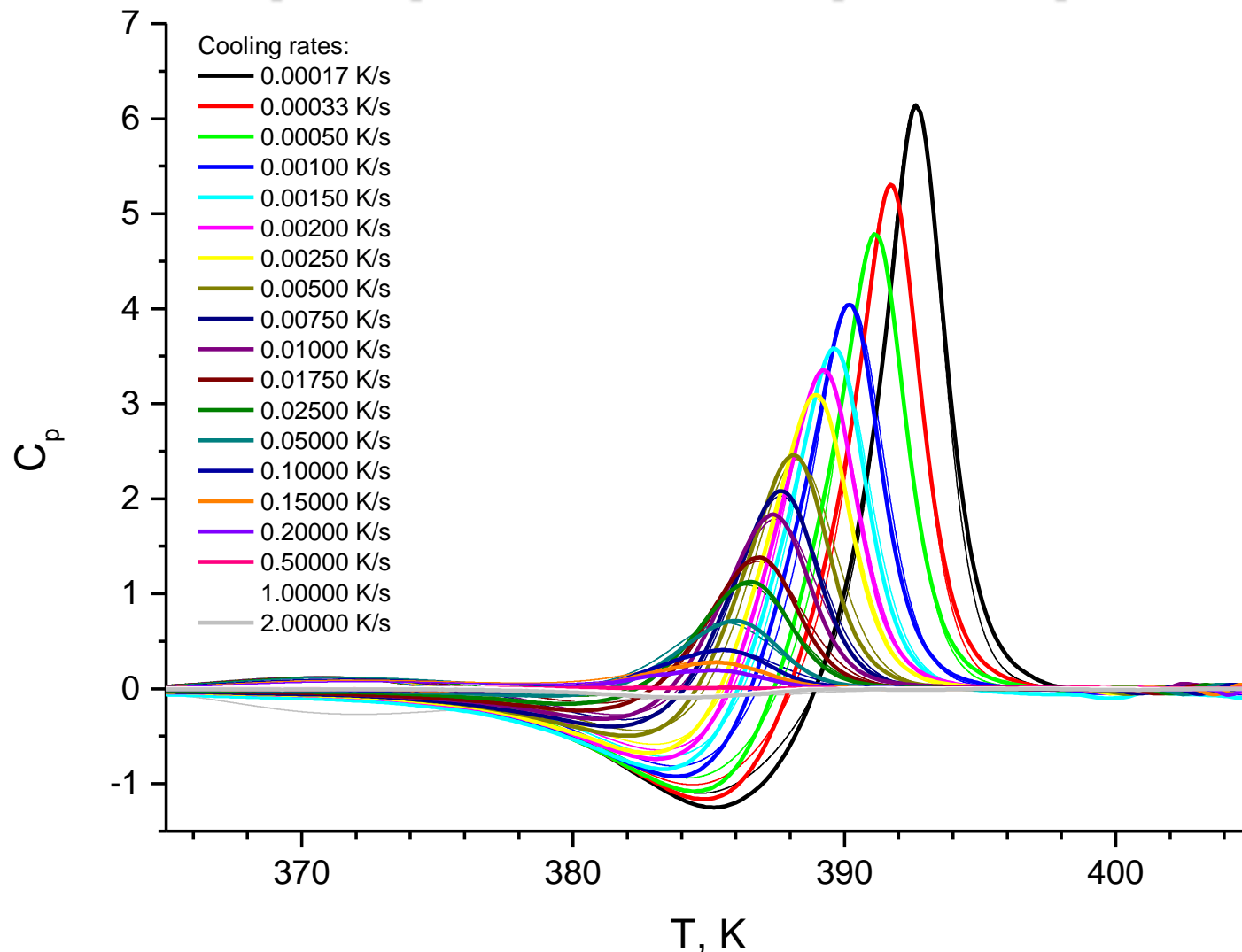


Experimental and modeled excess heat capacity curves.

The lines of identical colors correspond to equal cooling rates for experiment and modeling.

Experiment curves are represented by the bold lines.

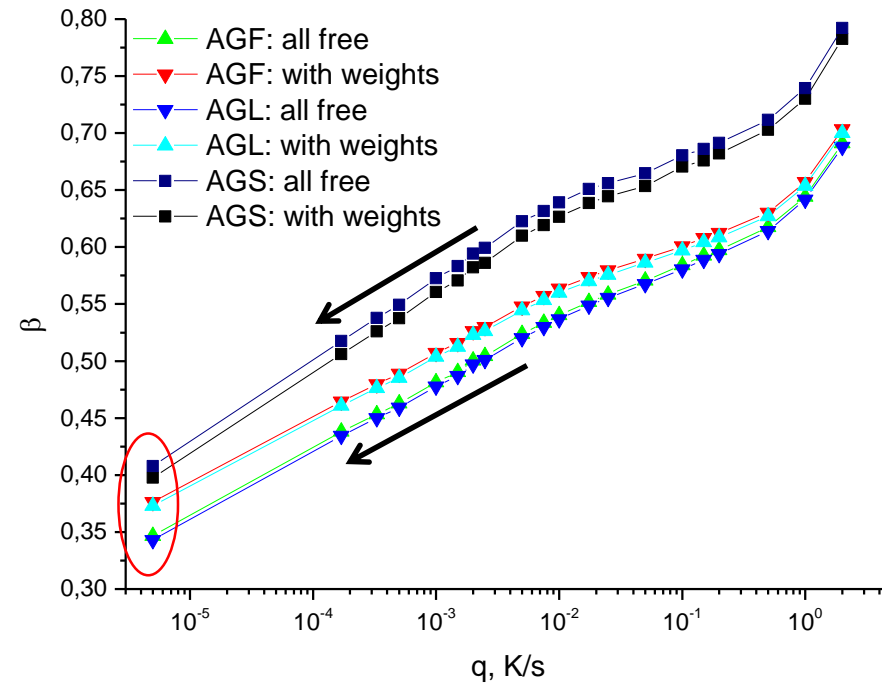
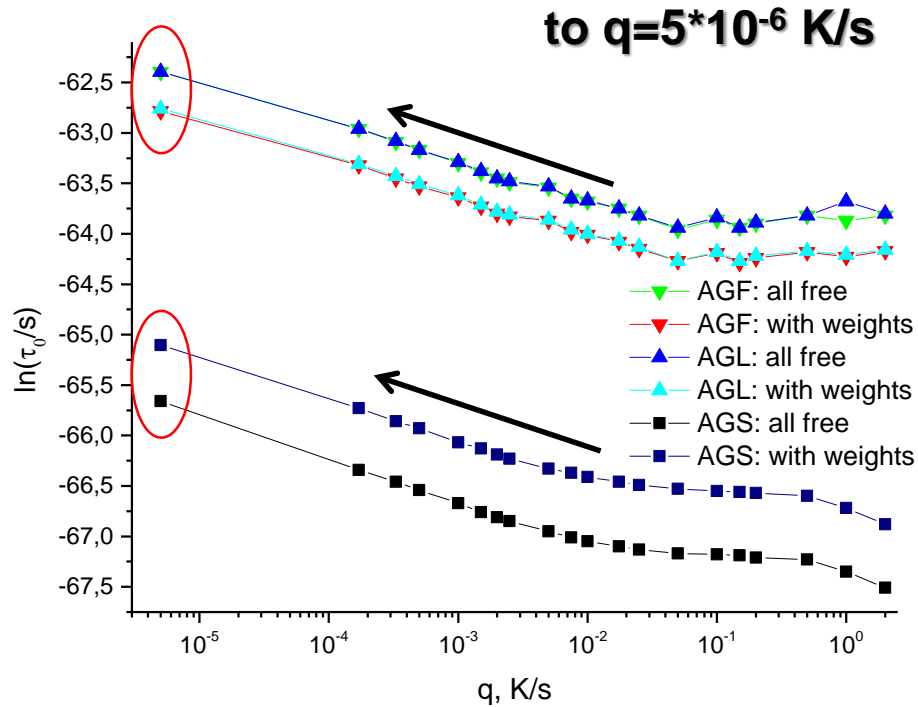
Варьирование параметров



Experimental and modeled with TNM-VFTH method excess heat capacity curves with the variation of τ_0 and β parameters for each C_p^{red} curve. The values of the $\Delta h^*/R$, T_∞ , and x taken from the best fit of all curves.

Experiment curves are represented by the bold lines.

Зависимость параметров моделей от q



Зависимость параметров модели, β и τ_0 , от скорости охлаждения q для разных моделей.

Тонкие полимерные пленки

Стеклование в
объеме

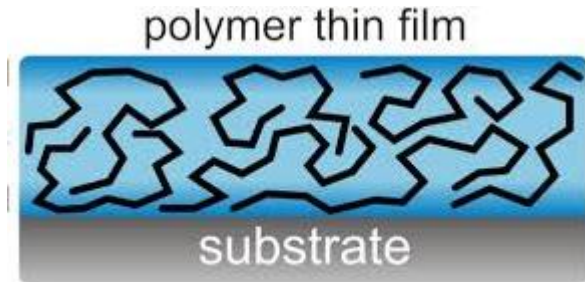
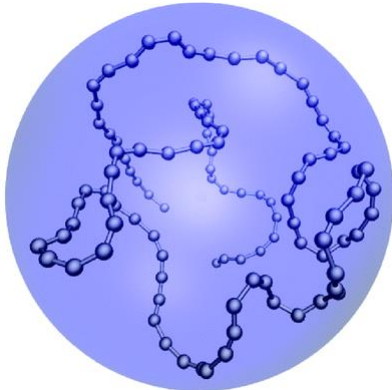
Co-operative regions!
Dynamical
heterogeneities!

Стеклование в
ограниченном
пространстве

ξ – correlation length
 $\xi(T) \gg D$, high T (bulk behavior)
 $\xi(T) \sim D$, as T is decreased...

Стеклование в
порах

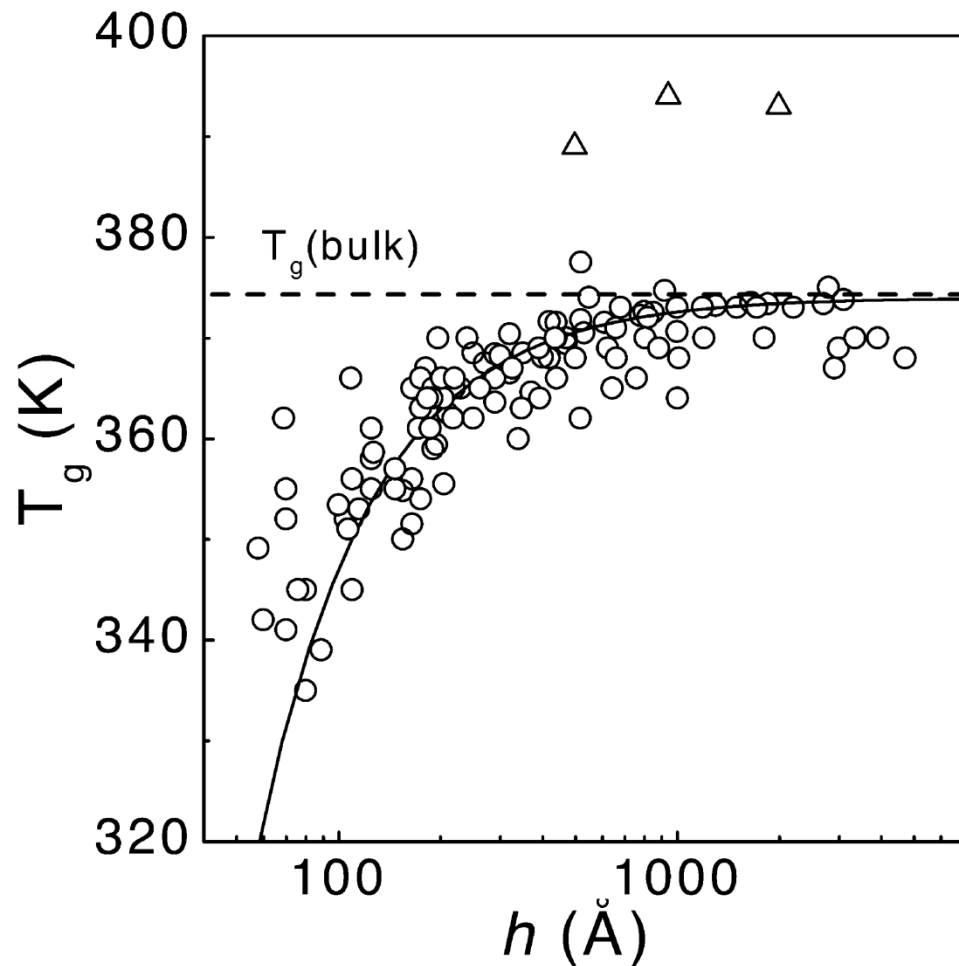
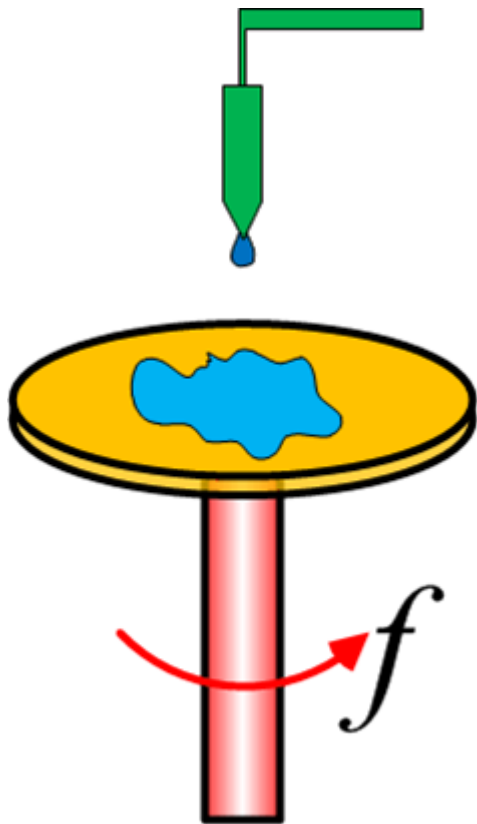
Стеклование
тонких пленок



We can continuously change the “confinement length”
from nm to μm !

Pore sizes not
easily
controlled
+distribution!

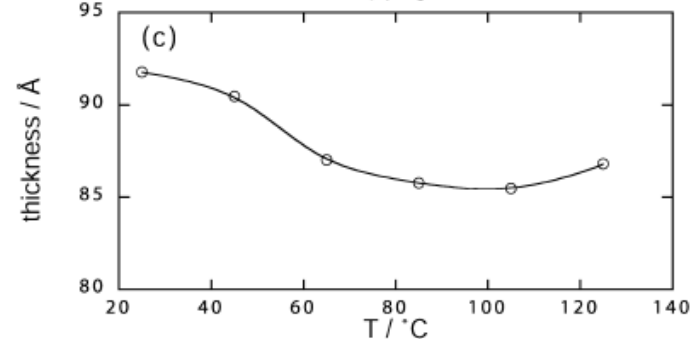
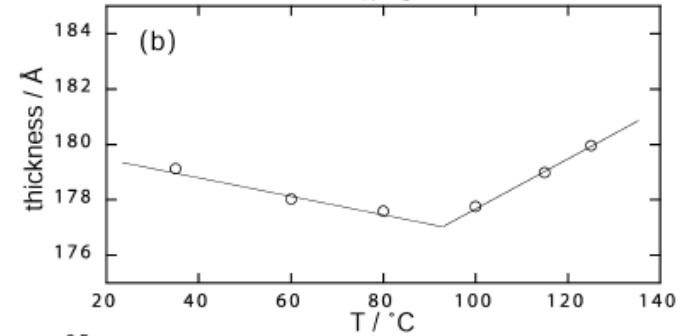
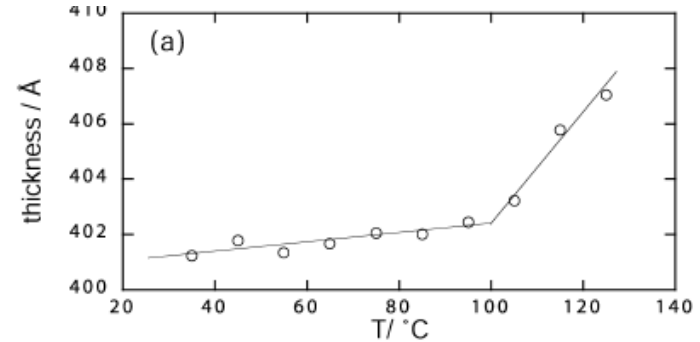
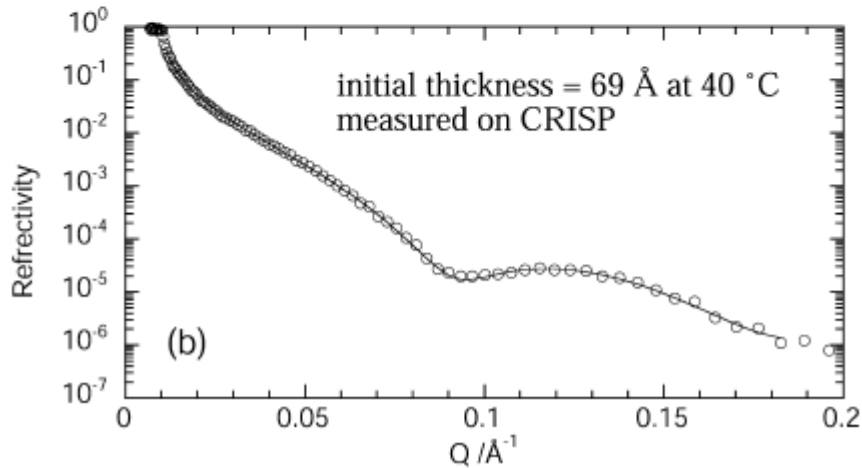
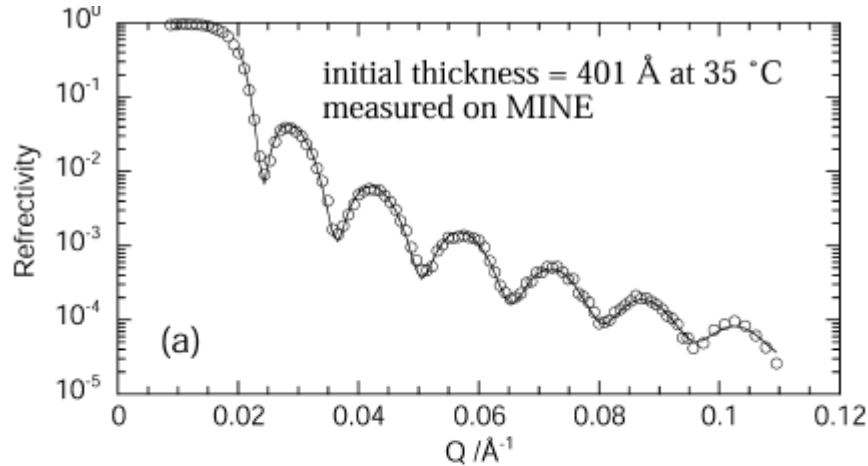
Стеклование тонких полимерных пленок



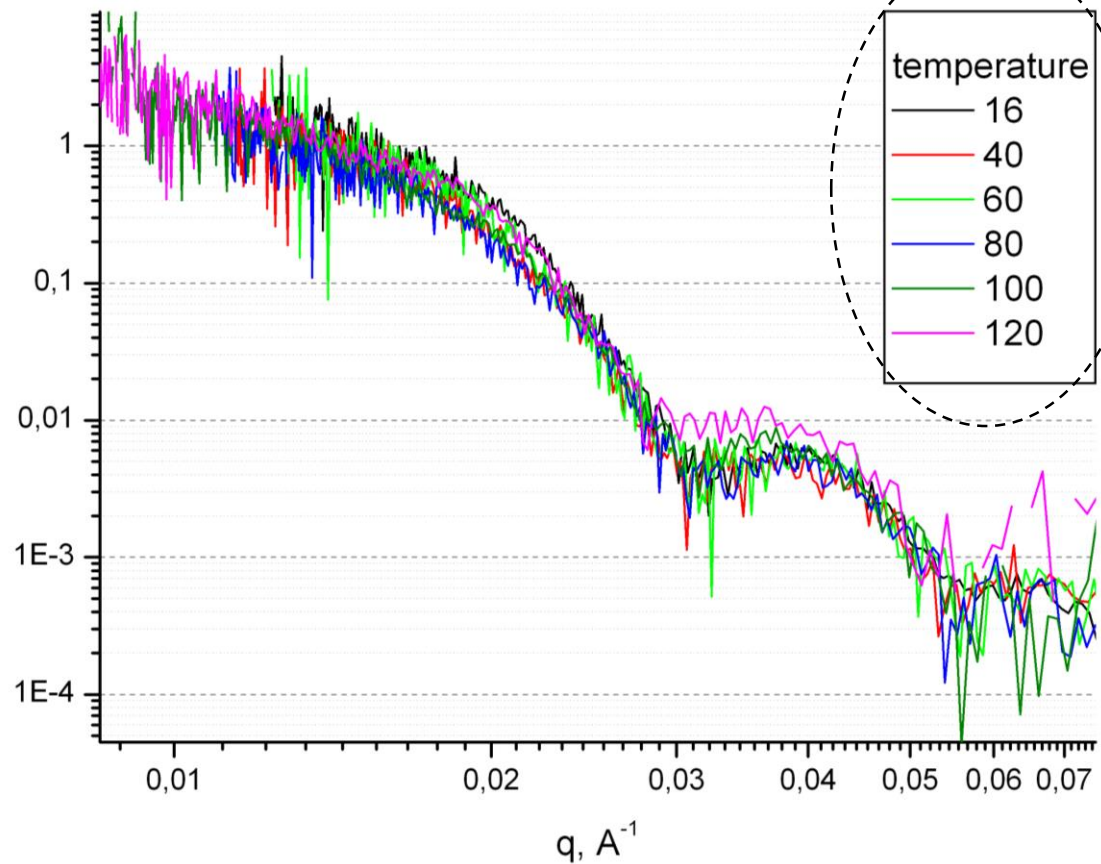
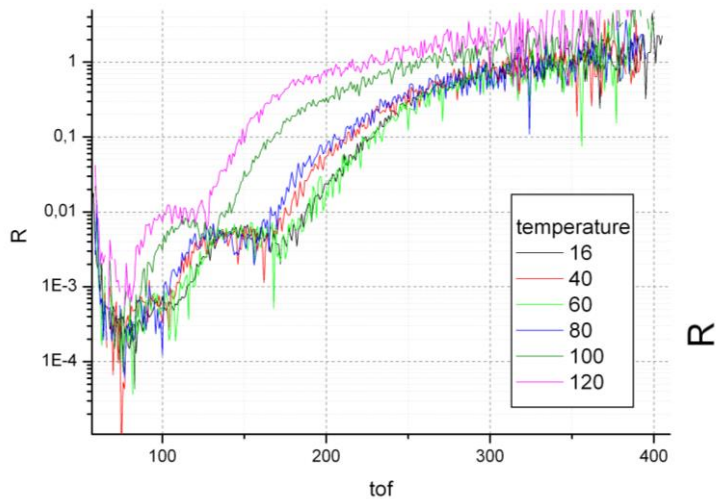
Зависимость температуры стеклования тонкой пленки полистирола на кремниевой подложке от ее толщины.

Стеклование тонких пленок – нейтронная рефлектометрия

Пленки разной толщины. Измерение температурной зависимости толщины пленки.



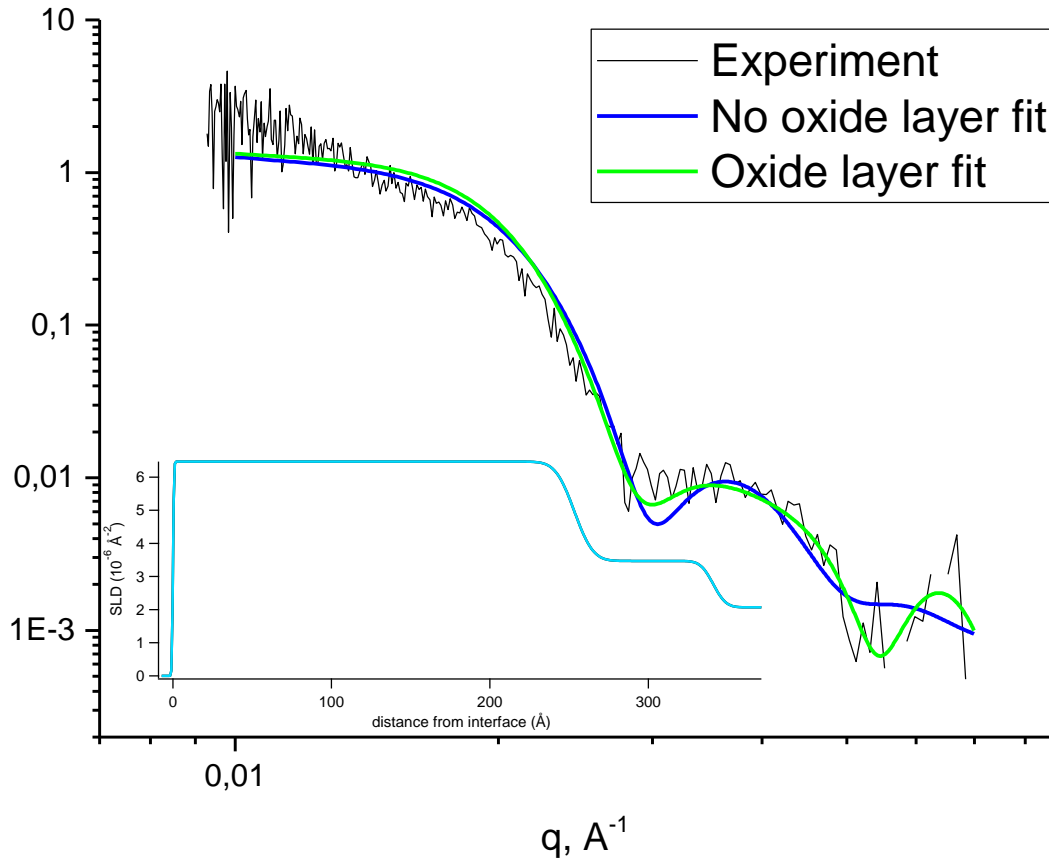
Первые измерения на ГРЕЙНС, ЛНФ ОИЯИ



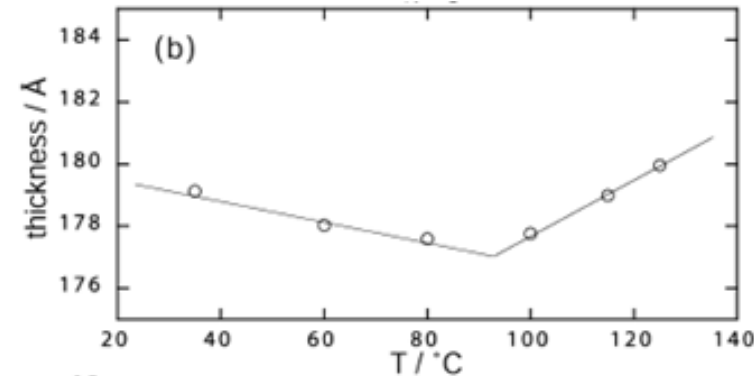
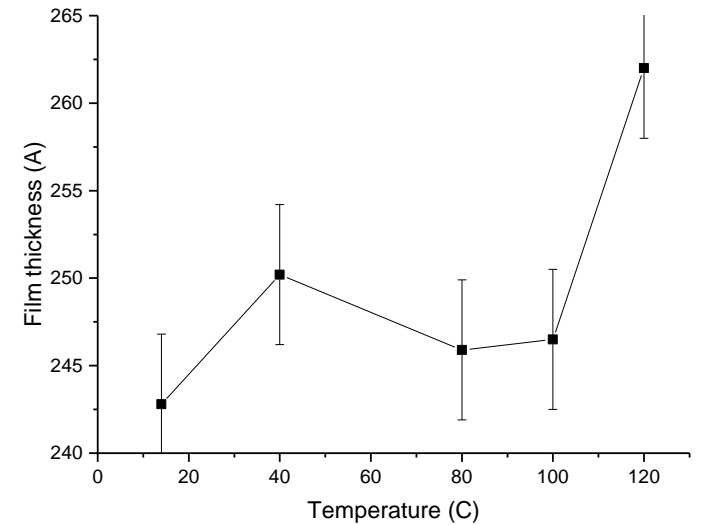
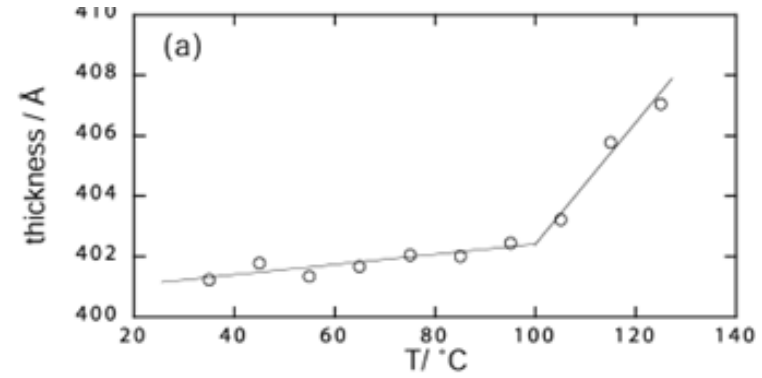
Исследование стеклования тонкой пленки дейтерированного полистирола.

Данные нейтронной рефлектометрии

Measurements at T=120°C

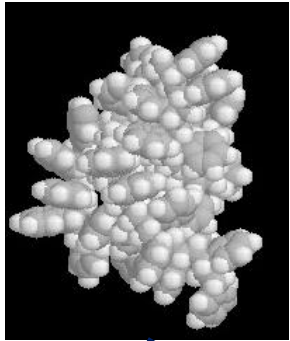


Obtained results in line with previous measurements.

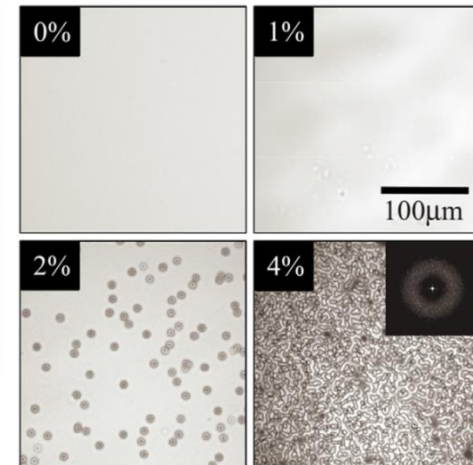
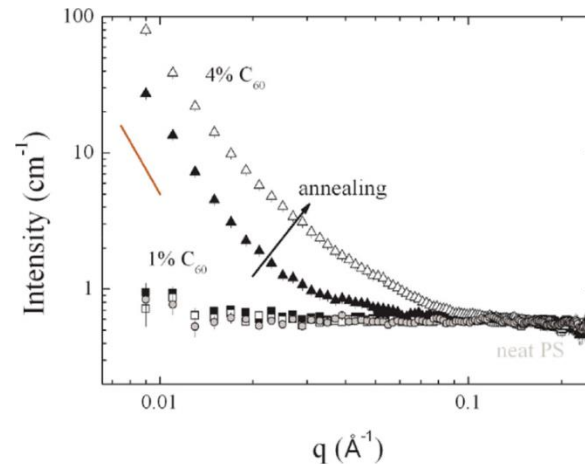
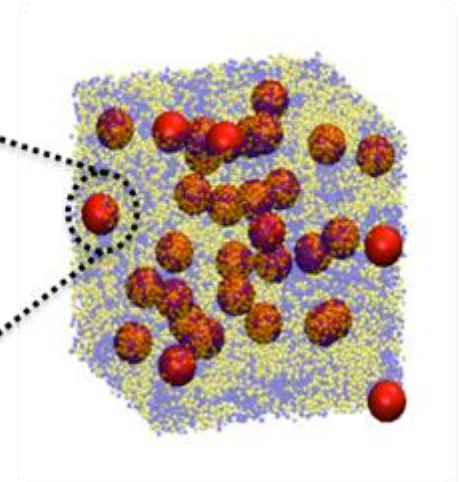
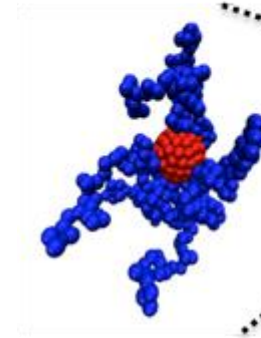
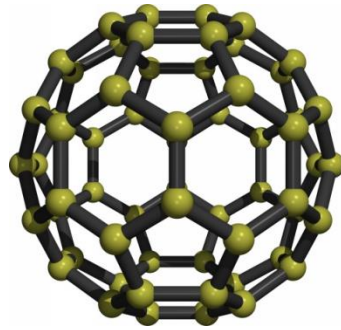


Перспективы: стеклования тонких пленок PS+C₆₀

Polystyrene



Fullerene C₆₀



Sanz, A., Wong, H. C., Nedoma, A. J., Douglas, J. F. "Influence of C₆₀ fullerenes on the glass formation of polystyrene" // *Polymer*, **68**, 47–56 2015

Accepted proposal for measurements on October 2016 @ GRAINS

Заключение

- Представлено моделирование ДСК кривых стеклования полистирола в широком интервале скоростей охлаждения;
- Выполнены нейтронные измерения стеклования тонкой пленки полистирола на спектрометре ГРЕЙНС;
- Подготовлена серия тонких пленок из d-полистирола/ C_{60} для измерений методом нейтронной рефлектометрии.

You are welcome to submit proposal for the experiment at GRAINS!

<http://ibr-2.jinr.ru> – User Policy

	First round	Second round
Period for proposal submission	September 1 - October 15	March 1 - April 15
End of technical expertise	November 1	May 1
End of scientific expertise	December 1	June 1
Schedule	December 15	June 15
Information for Users	December 25	June 25

<http://flnph.jinr.ru/> - FLNP web-site

