

05.3;12

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА

© Г.В.Козлов, М.А.Газаев, В.У.Новиков, А.К.Мухитаев

Показано, что при температуре стеклования в аморфном полимере образуется структура, описываемая моделью перколяционного кластера. Сделано предположение, что стеклование полимера является фазовым переходом, а фрактальность структуры аморфных полимеров при $T \neq T_c$ в интервале линейных масштабов $\sim 3 \div 50 \text{ \AA}$ имеет размерность выше, чем предполагалось в [1²].

В рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [1,2] предполагается, что последняя представляет собой набор плотноупакованных областей локального (ближнего) порядка, погруженных в рыхлоупакованную матрицу. В свою очередь, области локального порядка (кластеры) представляют собой аналог кристаллитов с вытянутыми цепями (КВЦ), связанных между собой проходными цепями, образующими непрерывный несущий каркас полимера. Образование “замороженной” кластерной структуры происходит при температуре стеклования T_c полимеров, вследствие чего полимер резко изменяет свои свойства, приобретая типичную для твердого тела жесткость [1]. Поэтому есть основания рассматривать T_c как порог перколяции, при которой образуется бесконечный (в пределах образца) кластер. Проверка этого предположения на примере трех аморфных полимеров — полиметилметакрилата (ПММА), поликарбоната (ПК) и полиарилата (ПАр) — является целью настоящей работы.

Пленки ПК и ПАр толщиной $\sim 0.05 \text{ мм}$ получены методом полива 5%-х растворов полимеров в хлороформе на стеклянную подложку. Затем пленки сушили в вакууме при $\sim 353 \text{ К}$ в течение 3 суток для полного удаления влаги и растворителя. Из пленок с помощью шаблона вырезали образцы в форме двухсторонней лопатки, имеющие базовую длину 40 мм, которые испытывали на одноосное растяжение со скоростью деформации $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в интервале температур 293–413 К для ПК и 293–473 К для ПАр. Перед испытаниями образцы термостатировали в термокамере прибора при температуре испытаний в течение 15 мин для достижения теплового равновесия. Из полученных кривых “напряжение–деформация” ($\sigma - \epsilon$) рассчитывали плотность v_3 кластерной сетки макромолекулярных зацеплений

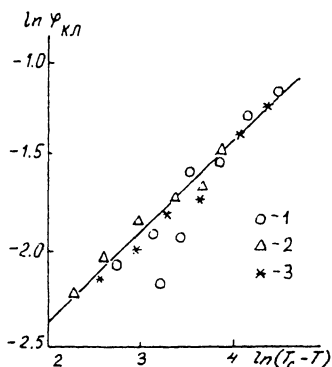


Рис. 1. Зависимость относительной доли кластеров $\varphi_{кл}$ от разности температур $(T_c - T)$ в двойных логарифмических координатах для ПММА (1), ПК (2) и ПАр (3).

и относительную объемную долю кластеров $\varphi_{кл}$ согласно методике [1,2]. Величины v_3 и $\varphi_{кл}$ для МППА рассчитаны по литературным значениям коэффициента Пуассона μ [3] согласно уравнению (4):

$$\mu = 0.5 - 2.75 \cdot 10^{-15} \sqrt{v_3}. \quad (1)$$

Значения температур стеклования исследуемых полимеров приняты согласно литературным данным [5].

Рентгенодифрактометрические исследования выполнены на ПММА и ПК. Использована стандартная установка КРМ=1 с щелевой коллимацией в комплексе с координатным детектором РКД=1. Исследования вели в излучении K_α хрома. Для исключения паразитного рассеяния щелями и воздухом съемку производили в рассеивающем (после коллиматора) и в поглощающем (перед коллиматором) положениях. Время экспозиции составляло 10^3 с. Для учета нестабильности регистрирующей схемы проводили съемку эталона (растянутый полиэтилен). В исследовании использовали образцы толщиной 1 мм с полированной зеркальной поверхностью. Рассеяние регистрировали в интервале от 5 угловых минут до 2 градусов, оно было сосредоточено в основном в угловой области до 60 мин.

Как известно [6], критическое поведение мощности p_∞ бесконечного кластера (вероятности узла принадлежать этому кластеру) при приближении к порогу перколяции x_c описывается скейлинговым соотношением:

$$p_\infty \propto (x - x_c)^\beta. \quad (2)$$

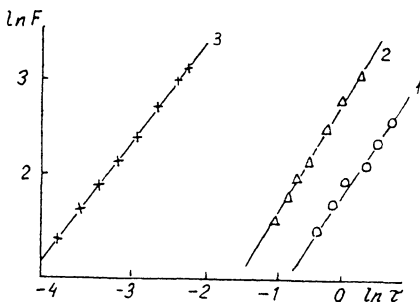


Рис. 2. Зависимости числа плотноупакованных сегментов в одном кластере $F/2$ от приведенной температуры $T_{пр} = (T_c - T)/T_c$ в двойных логарифмических координатах для ПММА (1), ПК (2) и ПА (3).

В рамках кластерной модели очевидным выбором для p_∞ является относительная доля плотноупакованных сегментов $\varphi_{кл}$, находящихся в кластерах, а в качестве x_c , как отмечалось выше, принимается температура стеклования T_c . В этом случае в качестве текущей вероятности x принимается температура испытаний T и уравнение (2) можно записать так:

$$\varphi \propto (T - T_c)^\beta = \Delta T^\beta, \quad (3)$$

где переменная T_c и T обусловлена неравенством $T_c > T$. На рис. 1 показана зависимость $\varphi_{кл}(\Delta T)$ в двойных логарифмических координатах, соответствующая уравнению (3). Как следует из приведенного графика, эта зависимость линейна, что позволяет рассчитать величину β , которая равна ~ 0.46 . Эта величина близка к теоретическому значению $\beta = 0.40$ для трехмерного перколяционного кластера [6]. При построении графика рис. 1 использован интервал температур $T_c \div T_c - 80$ К, поскольку уравнение (1) справедливо при выполнении условия $x \rightarrow x_c$ [6] (или $T \rightarrow T_c$). Таким образом, структура аморфных полимеров является перколяционным кластером, что позволяет применить для ее описания общие законы теории протекания (6). Так, число узлов s конечного кластера, которым можно считать область локального порядка, состоящую из $F/2$ плотноупакованных сегментов (F — функциональность кластера (2)), зависит от безразмерного отклонения концентрации τ от критической ($\tau = (x - x_c)/x_c$ [6]) при $\tau \rightarrow 0$ следующим образом:

$$s \propto |\tau|^{-\gamma}. \quad (4)$$

Как отмечено выше, для области локального порядка (кластера по классификации работ [1,2]) числом узлов s является $F/2$, а в качестве τ следует принять параметр $(T_c - T)/T_c$. На рис. 2 приведены зависимости $F/2$ от $(T_c - T)/T_c$ в двойных логарифмических координатах, которые оказались линейными, что позволяет определить параметр γ . Его величина равна 1.45 для ПММА, 1.36 для ПК и 1.14 для ПАр, что удовлетворительно согласуется с теоретической величиной $\gamma = 1.84$ для трехмерного кластера [6].

Как известно [6], структуры, которые ведут себя как фрактальные на малых и однородные на больших масштабах длины, называются однородными фракталами. Для аморфных полимеров было экспериментально показано [7,8], что фрактальное поведение в них наблюдается от нескольких ангстрем до $\sim 50 \text{ \AA}$. Отметим, что эти же линейные масштабы точно соответствуют границам кластерной структуры. Для последней нижним линейным масштабом является длина статистического сегмента полимера ($3\text{--}13 \text{ \AA}$), а верхним — расстояние между кластерами, которое не превышает 50 \AA . Перколяционные кластеры также являются однородными фракталами при $x - x_c$ (т. е. при $T - T_c$). Иначе говоря, сказанное выше предполагает, что хорошо известная фрактальность структуры полимеров [9,10] определяется наличием кластерной структуры (локального порядка) в них. Однако по вопросу фрактальной размерности d_f структуры полимеров существуют определенные разногласия при общем ограничении $2 \leq d_f \leq 3$ [11]. Так, в работах [7,8] на основании теоретической работы Александера и Орбача [12] был сделан вывод, что величина d_f для идеального линейного разупорядоченного полимера равна 2, а для реальных полимеров она составляет 2.0–2.2. Существует ряд экспериментальных и теоретических методик определения d_f и тот факт, что структура аморфного полимера является перколяционным кластером, увеличивает число таких методик. Ниже мы рассмотрим пять возможных методов оценки d_f для полимеров.

Для перколяционного кластера справедливо соотношение [6]:

$$d_f = d - \frac{\beta}{\gamma}, \quad (5)$$

где d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается кластер, а γ — один из критических показателей перколяционного кластера, определяемый из соот-

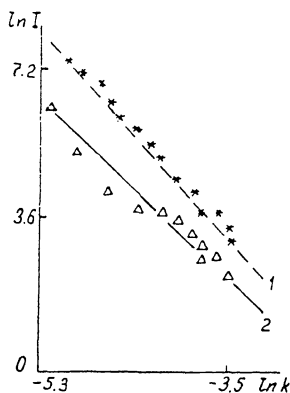


Рис. 3. Зависимости интенсивности I малоуглового рентгеновского рассеяния от вектора рассеяния k в двойных логарифмических координатах для ПММА (1) и ПК (2).

ношения:

$$d \cdot \gamma = 2 \cdot \beta + \gamma. \quad (6)$$

Оценка по уравнению (6) с использованием полученных ранее значений β и γ (для $d = 3$) дает $\gamma = 0.79$ для ПММА, 0.76 для ПК и 0.69 для ПАР, что достаточно близко к теоретическому значению $\gamma = 0.88$. Теперь из уравнения (5) можно оценить величину d_f для исследуемых полимеров, которая оказалась равной 2.418, 2.334, 2.395 для ПММА, ПАР и ПК соответственно. Баланкин [13] предложил следующую формулу для оценки d_f :

$$d_f = (d - 1)(1 + \mu). \quad (7)$$

Отметим, что сочетание уравнений (1) и (7) дает прямую корреляцию между d_f и параметром кластерной структуры v_3 . Мы оценили величину d_f для ПММА при 293 К по значению μ , данному в работе [3], а для ПК и ПАР тоже при 293 К — по значениям 4μ , приведенным в работе [2]. Эти величины d_f изменяются как 2.60, 2.62, 2.76 для ПК, ПАР и ПММА соответственно.

В настоящее время для определения d_f структуры неупорядоченных твердых тел широко используются методы малоугловой рентгенографии [14]. В основе этого метода лежит характерная степенная зависимость интенсивности рассеяния I от вектора рассеяния $k = 4\pi^{-1} \sin(\theta/2)$ (где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — угол рассеяния) [14]:

$$I(k) \propto k^{-x}, \quad (8)$$

где x — показатель Породы, интерпретация которого зависит от природы источника рассеяния. Для так называемых массовых фракталов (т. е. структур типа полимеров) этот показатель совпадает с величиной d_f [14]. Зависимости $I(k)$ в двойных логарифмических координатах соответственно уравнению (8) для ПММА и ПК приведены на рис. 3. Они линейны, что позволяет определить величины d_f по наклону графиков. С учетом экспериментального разброса эти величины имеют значения 2.70–2.90 для ПММА и 2.24–2.62 для ПК. Очевидно, что они хорошо согласуются с величинами d_f , рассчитанными по уравнению (7), и несколько хуже — с оценкой по уравнению (5).

В работе [8] было дано следующее соотношение для перколяционных кластеров:

$$d_\Phi = d_f/d, \quad (9)$$

где $d_\Phi > 1$ — так называемый суперлокационный показатель, d — спектральная или фрактальная размерность.

Используя величины d_Φ и \tilde{d} для ПММА [8] и полагая в первом приближении, что указанные параметры должны быть близки для ПК и эпоксиполимера DGEBA (поскольку оба полимера получены на основе бисфенола А), мы рассчитали величины d_f для этих полимеров по уравнению (9), используя установленный выше факт, что структура этих материалов является перколяционным кластером и поэтому применение уравнения (9) для них корректно. Расчет дал следующие результаты: для ПММА — 2.66–2.70 и для ПК — 2.55. Как следует из этих данных, величины d_f для исследуемых полимеров существенно выше, чем предполагает теория Александера и Орбаха [12].

Из сделанного анализа следует, что увеличение беспорядка в структуре аморфного стеклообразного полимера (т. е., как было указано выше, снижение $\varphi_{кл}$), например, при повышении температуры, должно повышать величину d_f . Это положение полностью согласуется с выводом работы [16], где было показано, что фрактальная размерность определяется беспорядком, который генерируется детерминистическим хаосом. Кроме того, эта же тенденция согласуется с приведенным в работе [17] уравнением:

$$d_f = 2 + \ln(nC_\Phi/\ln n), \quad (10)$$

где n — число элементов, формирующих исходный фрактал, C_Φ — концентрация аморфной фазы в металлах. Очевидно, что для металлов рост C_Φ означает увеличение степени беспорядка в системе и одновременно — увеличение d_f .

Если в качестве S_f для аморфных полимеров использовать относительную долю рыхлоупакованной матрицы ($\varphi_{p.m.}$), которая равна $(1 - \varphi_{k.l.})$, а n принять равным 2 [17], то можно оценить величину d_f по уравнению (10), которая хорошо согласуется с предыдущими оценками и равна 2.63 для ПММА, 2.55 для ПК, 2.52 для ПАр. Средняя величина из 13 величин d_f для трех аморфных стеклообразных полимеров, рассчитанная согласно уравнениям (5), (7), (8), (9) и (10), равна $d_f \simeq 2.56$, что очень близко к теоретической величине d_f для перколяционного кластера (~ 2.55 [6]).

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показали, что при температуре стеклования T_c в аморфных полимерах образуется структура, которая является перколяционным кластером и хорошо описывается в рамках модели [1,2]. Это обстоятельство предполагает, что стеклование полимера является фазовым переходом, а величина $\varphi_{кл}$ — параметром порядка [6]. Кроме того, этот факт является еще одним доказательством фрактальной структуры аморфных стеклообразных (при $T \neq T_c$) полимеров в интервале линейных масштабов $\sim 3-50 \text{ \AA}$. Фрактальная размерность структуры полимеров существенно выше, чем предполагалось ранее.

Список литературы

- [1] Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Мухоматов А.К. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 313, № 3. С. 630-633.
- [2] Sanditov D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N. et al. // UkrainPolymer J. 1992. V. 1. N 3-4. P. 241-258.
- [3] Hong S.-D., Chung S.Y., Fedors R.F. et al. // J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. N 9. P. 1647-1660.
- [4] Сандитов Д.С., Козлов Г.В. // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19. № 4. С. 593-601.
- [5] Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 286 с.
- [6] Соколов И.М. // УФР. 1986. Т. 150. № 2. С. 221-256.
- [7] Багрянский В.А., Малинковский В.К., Новиков В.Н. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2360-2366.
- [8] Землянов М.Г., Малиновский В.К., Новиков В.Н. и др. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. № 1. С. 284-293.
- [9] Muthukumar M., Winter H.H. // Macromolecules. 1986. V. 19. N 4. P. 1284-1285.
- [10] Boukenter A., Duval E., Rosenberg H.M. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. N 15. P. 541.
- [11] Смирнов Б.М. // УФН. 1986. Т. 149. N 2. С. 177-819.
- [12] Alexander S., Orbach R. // J. Phys.-Letters. 1982. V. 43. N 17. P. L625-L651.
- [13] Баланкин А.С. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 11. С. 9-13.
- [14] Schaefer D.W., Martin J.E., Wiltzins P.W. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 6. P. 2371-2374.

- [15] *Guinier A., Fournet G.* Small-angle scattering of X-rays. N. York; London, 1955. 217 p.
- [16] *Mac Cauley J.L.* // Int. J. Modern Phys. 1989. V. 3B. N 6. P. 821-852.
- [17] *Иванов В.С., Баланкин А.С., Банный О.А.* // Металлы. 1992. № 2. С. 11-20.

Московский
открытый университет,
Центр композиционных
материалов

Поступило в Редакцию
13 декабря 1995 г.
