

УДК 539. 213

## ПАРАМЕТРЫ ПОРЯДКА СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Г. В. Козлов, В. У. Новиков

Московский государственный открытый университет.  
Центр композиционных материалов, Москва, Россия

*Показано, что использование не менее двух параметров порядка для описания структуры и свойств стеклообразных полимеров позволяет количественно прогнозировать упругие характеристики в широком интервале температур.*

Как известно [1, 2], стеклообразные полимеры не подчиняются критерию Пригожина-Дефая, и поэтому для описания их структуры и свойств необходимо несколько параметров порядка. Кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров [3, 4] предполагает, что указанная структура состоит из областей локального порядка (кластеров), погруженных в рыхлоупакованную матрицу. Такая двухкомпонентная модель позволяет введение двух параметров порядка, раздельно характеризующих основные структурные компоненты — кластеры и рыхлоупакованную матрицу. На рис. 1 приведена зависимость модуля упругости  $E$  от относительной доли кластеров  $\Phi_{\text{кл}}$  для полиарилатсульфона (ПАСФ) [5], которая демонстрирует, что величина  $E$  определяется свойствами указанных структурных компонент полимера. В работе [6] было показано, что кластерная структура является перколяционным кластером, а это означает корректность использования величины  $\Phi_{\text{кл}}$  как параметра порядка в строгом физическом смысле этого определения [7]. Далее возникает вопрос о физической природе второго (как минимум) параметра порядка для описания упругих модулей стеклообразных полимеров в рамках перколяционных моделей. Из рис. 1 следует, что второй параметр порядка  $\Delta$  должен характеризовать рыхлоупакованную матрицу. На первый взгляд кажется, что естественным выбором является параметр, связанный с флуктуационным свободным объемом  $f_c$  полимера, который концентрируется именно в рыхлоупакованной матрице. Однако, использование  $f_c$  в таком качестве затруднительно по ряду причин: во-первых, величины  $\Phi_{\text{кл}}$  и  $f_c$  взаимосвязаны [8, 9], и поэтому их использование в качестве независимых параметров не будет строгим; во-вторых, при определенной температуре  $T_\infty$  в полимерах достигается состояние с постоянным уровнем свободного объема [9, 10] и, следовательно, при  $T \leq T_\infty$  величина  $\Phi_{\text{кл}}$  также остается постоянной. Тем не менее, при этих же температурах испытаний наблюдаются сильные вариации модулей упругости [11]. Поэтому для объяснения указанных наблюдений в настоящей работе будет использовано понятие квазиравновесного состояния структуры полимеров [12, 13], сущность которого заключается в следующем.

Указанное состояние определяется балансом термодинамических сил, обуславливающих тенденцию неравновесного стеклообразного состояния к термодинамическому равновесию, и энтропийных сил натяжений макромолекул, препятствующих реализации этой тенденции. Квазиравновесное состояние характеризуется критерием [12]

$$D_f = 3, \quad (1)$$

где  $D_f$  — размерность областей локализации избыточной энергии, совокупностью которых является рыхлоупакованная матрица [13].

Величина  $D_f$  может быть оценена из соотношения [12]

$$D_f = 4\pi T / \ln(1/f_c^{KP}) T_c, \quad (2)$$

где  $T$  — температура испытаний;

$f_c^{KP}$  — величина  $f_c$  при квазиравновесном состоянии;

$T_c$  — температура стеклования.

Из критерия (1) и уравнения (2) следует, что при произвольной  $T$  квазиравновесному состоянию будет соответствовать определенная величина  $f_c^{KP}$ , т. е. этот параметр является функцией температуры. Тогда относительное отклонение рыхлоупакованной матрицы от квазиравновесного состояния можно выразить как

$$\Delta = (f_c - f_c^{KP}) / f_c^{KP}.$$

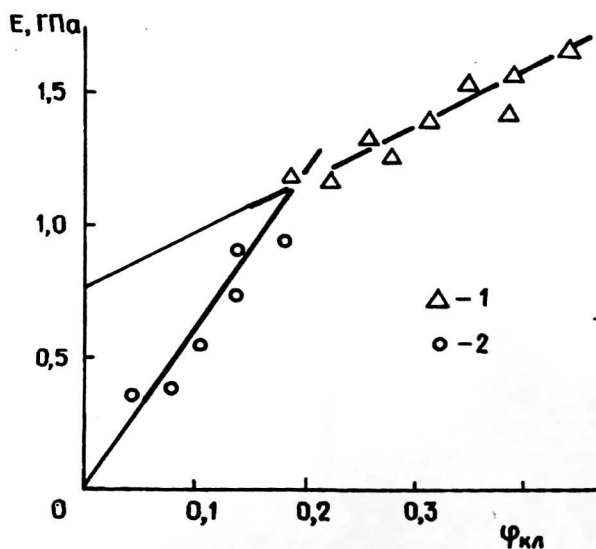


Рис. 1. Зависимость модуля упругости  $E$  от относительной доли кластеров  $\varphi_{кл}$  для ПАСФ: 1 — интервал  $T < T_c$ ; 2 — интервал  $T_c < T < T_c$

Целью настоящей работы является использование параметров порядка  $\varphi_{кл}$  и  $\Delta$  для описания модулей упругости как функции температуры на примере аморфного стеклообразного полимера ПАСФ. Так был использован полиблочный поликонденсационный блок-сополимер ПАСФ на основе дихлорангидридов изо- и тетрафталевоы кислот и бисфенолов различного строения [14]. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора ПАСФ в хлороформе, измеренная на вискозиметре Уббелодде при 295 К, составляла 0,185 м<sup>3</sup>/кг. Методики приготовления

пленочных образцов ПАСФ и их испытаний на растяжение приведены в работе [5], а образцов для ударных испытаний — в работе [14]. Модуль упругости  $E$  и предел текучести  $\sigma_T$  в ударных испытаниях по Шарпи определены согласно методикам [15] и [16], соответственно. Величина коэффициента Пуассона  $\mu$  оценена по результатам механических испытаний из соотношения [9]

$$(\sigma_T/E) = (1 - 2\mu)/6(1 + \mu).$$

Величина  $f_c$  определена из уравнения работы [9]:

$$f_c \cong 0,017(1 + \mu)/(1 - 2\mu),$$

а фрактальная размерность  $d_f$  структуры ПАСФ рассчитывалась как [17]

$$d_f = (d - 1)(1 + \mu),$$

где  $d$  — размерность евклидова пространства, в которое погружен фрактал, очевидно равна 3.

Модуль сдвига  $G$  рассчитан по величине  $E$  согласно известной формуле [9]

$$G = [E/2(1 + \mu)] = E/d_f.$$

Температура стеклования  $T_c$  и другие переходы для ПАСФ приведены в работе [14]. Интервал  $T$  для ударных испытаний 133—453 К, для квазистатистических испытаний на растяжение — 293—453 К. Величина  $\phi_{кл}$  рассчитана согласно методике [4].

Бергман и Кантор [18] получили для перколяционных систем общее соотношение для упругих констант:

$$G(p) \sim (p - p_c)^A \tag{3}$$

и

$$(A/v) = d_c - 1, \tag{4}$$

где  $p$  — доля твердотельной компоненты;

$p_c$  — порог перколяции;

$A$  и  $v$  — критические показатели упругих модулей и проводимости, соответственно;

$d_c = d_f$  — размерности структуры.

Поскольку по указанным выше причинам для описания упругих констант ПАСФ требуется как минимум два параметра порядка, то уравнение (3) должно быть модифицировано заменой  $p_c$  на  $\Delta$ . Кроме того, ранее было показано, что  $v = 1$  [6], и поэтому в первом приближении можно принять  $A = d_f - 1$ . Тогда уравнение (3) примет вид

$$G(\phi_{кл}, \Delta) \sim (\phi_{кл} - \Delta)^{d_f - 1}. \tag{5}$$

На рис. 2 приведено соотношение  $G$  и параметра  $(\phi_{кл} - \Delta)^{d_f - 1}$  для ПАСФ, учитывающее результаты и ударных, и квазистатических испытаний. При  $(\phi_{кл} - \Delta)^{d_f - 1} > 0,5$  в случае ударных испытаний получено хорошее соответствие указанных параметров, которое при меньших величинах  $(\phi_{кл} - \Delta)^{d_f - 1}$ , соответствующих  $T = 353—453$  К, ухудшается. В то же время для результатов испытаний на растяжение в этом интервале температур получено хорошее соответствие

(см. рис. 2). Причину такого соответствия можно понять из рис. 3, где приведены температурные зависимости  $G$  для обоих типов испытаний. Как можно видеть, для квазистатических испытаний на растяжение при  $T > 293$  К наблюдается монотонное снижение  $G$ , типичное для стеклообразных полимеров по мере приближения к  $T_c$ , тогда как в ударных испытаниях этот эффект выражен гораздо слабее. Это обусловлено двумя факторами: первый — расстекловывание рыхлоупакованной матрицы при температуре  $T_c$ , примерно на 50 К ниже  $T_c$  [19]; второй — разные временные масштабы (различающиеся на пять порядков) для указанных типов испытаний. Как было показано в работе [20], зависящий от времени  $t$  параметр порядка  $q(t)$  определяется как

$$q(t) \sim \exp(-t/\tau_\infty), \quad (6)$$

где  $\tau_\infty$  — время релаксации.

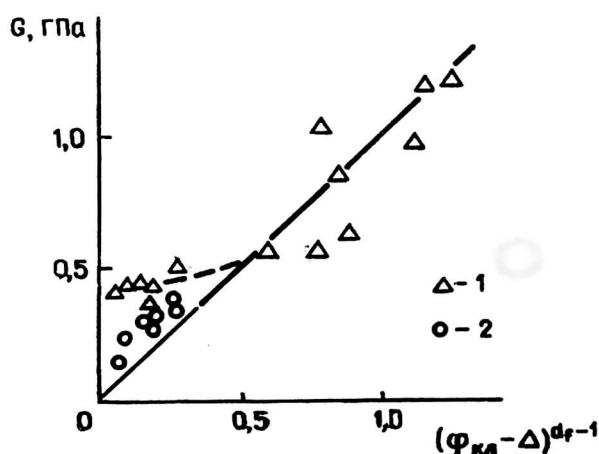


Рис. 2. Соотношение между модулем сдвига  $G$  и параметром  $(\varphi_{\text{кЛ}} - \Delta)^{d_f - 1}$  для ПАСФ: 1 — результаты ударных испытаний; 2 — результаты квазистатических испытаний на растяжение

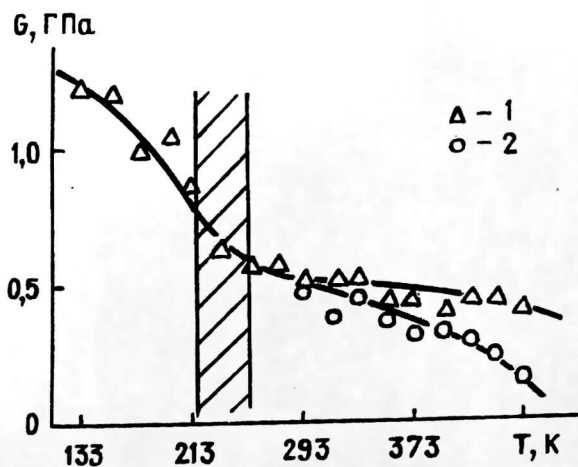


Рис. 3. Зависимость модуля сдвига  $G$  от температуры испытаний  $T$  для ПАСФ в ударных (1) и квазистатических (2) испытаниях [заштрихованная область показывает интервал  $T$ , рассчитанный из уравнения (2) при условии  $f_c^{\text{кр}} = f_c^{\text{max}}$ ]

Очевидно, что при указанном различии величин  $t$  параметр порядка  $q(t)$  (или  $\Phi_{\text{кл}}$ ) будет выше в условиях ударного нагружения, что и определит более высокие значения  $G$  в этих условиях. Характерно, что величина  $\Phi_{\text{кл}}$  в этом случае примерно равна 0,55 [если исходить из соотношения один к одному между  $G$  и выражением в правой части уравнения (5)], т. е. примерно равна величине  $\Phi_{\text{кл}}$  при  $T < T_{\infty}$  (-0,45). Иначе говоря, механическое стеклование дает такую же величину  $\Phi_{\text{кл}}$ , какую допускает квазиравновесное состояние. В то же время этот эффект механического стеклования части расстеклованной рыхлоупакованной матрицы практически не реализуется для квазистатических испытаний в силу гораздо больших значений  $t$ . Как следует из рис. 1, при  $T < T'_c$  вклад рыхлоупакованной матрицы в величину  $E$  практически равен нулю, и поэтому для указанного температурного интервала можно записать

$$G(\Phi_{\text{кл}}) - \Phi_{\text{кл}}^{d_f-1}.$$

Теперь рассмотрим увеличение  $G$  в области низких температур, при  $T \geq 223$  К (см. рис. 3). Как известно [21, 22], максимальная величина  $f_c$  для стеклообразных полимеров не может превышать определенного значения, равного величине при  $T_c - f_c^{\text{max}}$ . Абсолютное значение  $f_c^{\text{max}}$  равно - 0,113 в теории Симхи-Бойера [21] или - 0,159 в теории Санчеса [22]. Если рассчитать величину  $T$  из уравнения (2) при условии  $f_c^{\text{KP}} = 0,113 - 0,159$ , то получим интервал температур, показанный на рис. 3 заштрихованной областью. Как можно видеть, этот интервал  $T$  хорошо соответствует температуре начала сильного повышения  $G$ . В рамках уравнения (5) это означает инверсию знака в правой его части, что и является формальной причиной роста  $G$  при указанных температурах. С физической же точки зрения это означает, что при  $T = 223$  К критерий (1) квазиравновесного состояния более не выдерживается. Отметим, что в первом приближении температура -223 К соответствует температуре  $\beta$ -перехода  $T_{\beta}$  для ПАСФ, равной - 213 К [14]. Таким образом, критерий (1) справедлив в интервале температур  $T_{\beta} \div T_c$ . Из уравнения (2) можно получить отношение  $T_{\beta}/T_c$  для ПАСФ при  $f_c^{\text{max}} = f_c^{\text{KP}} = 0,159$  [22], которое равно -0,44. Это близко к предсказуемой в работе [23] величине  $T_{\beta}/T_c = 0,37$ . Скорее всего, приблизительное равенство параметров  $G$  и  $(\Phi_{\text{кл}} - \Delta)^{d_f-1}$ , полученное для рис. 2, является случайностью, о чем говорит и некоторое отклонение от этого соотношения данных для растяжения.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показали возможность количественного предсказания упругих констант аморфных стеклообразных полимеров в рамках одного уравнения в очень широком интервале температур (~ 320 К). Использование переменного порога перколяции в уравнении (3) позволяет достаточно точное предсказание температуры  $T_{\beta}$ . Очевидно, что повышение точности расчетов упругих констант потребует временного масштаба испытаний. Тем не менее, приведенные результаты свидетельствуют о полезности структуры и свойств аморфных полимеров. В заключение отметим, что корректное описание роста модуля сдвига при низких температурах предполагает физическую реальность именно квазиравновесного (а не термодинамически равновесного) состояния для стеклообразных полимеров.

## Литература

1. Немилов С. В. // Физика и химия стекла, 1987. Т. 13. № 6. С. 801.
2. Song H.-H., Roe R.-J. // *Macromolecules*, 1987. V. 20. № 11. P. 2723.
3. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К., Липатов Ю. С. // ДАН СССР, 1990. Т. 313. № 3. С. 630.
4. Sanditov D. A., Kozlov G. V., Belousov V. N., Lipatov Yu. S. // *Ukrain. Polymer J.* 1992. V. 1. Т. 3—4. P. 241.
5. Шогенов В. Н., Белоусов В. Н., Потапов В. В., Козлов Г. В. // *Высокомолекулярные соединения А*, 1991. Т. 33. № 1. С. 155.
6. Козлов Г. В., Газаев М. А., Новиков В. У., Микитаев А. К. // *Письма в ЖТФ*, 1996. Т. 28. В. 16. С. 31.
7. Соколов И. М. // *Успехи физических наук*, 1986. Т. 150. № 2. С. 221.
8. Сандитов Д. С., Козлов Г. В., Белоусов В. Н., Липатов Ю. С. // *Физика и химия стекла*, 1994. № 1. С. 3.
9. Козлов Г. В., Сандитов Д. С. *Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров*. — Новосибирск: Наука, 1994. — 261 с.
10. Козлов Г. В., Микитаев А. К. // *Высокомолекулярные соединения Б*, 1988. Т. 30. № 7. С. 520.
11. Сандитов Д. С., Козлов Г. В. // *Физика и химия стекла*, 1993. Т. 19. № 4. С. 593.
12. Козлов Г. В., Новиков В. У. *Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров*. — М.: Наука. 1996. — 112 с.
13. Козлов Г. В., Газаев М. А., Новиков В. У., Микитаев А. К. *Деп. в ВИНТИ*. 03.11.95. № 2944 — В 95.
14. Козлов Г. В., Шогенов В. Н., Хараев А. М., Микитаев А. К. // *Высокомолекулярные соединения Б*, 1987. Т. 29. № 4. С. 311.
15. Козлов Г. В., Шетов Р. А., Микитаев А. К. // *Высокомолекулярные соединения А*, 1987. Т. 29. № 5. С. 1109.
16. Козлов Г. В., Шетов Р. А., Микитаев А. К. // *Там же*, № 9. С. 2012.
17. Баланкин А. С. *Синергетика деформируемого тела*. Ч. 1. — М.: МО СССР, 1991. — 404 с.
18. Bergman D. J., Kantor Y. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. № 6. P. 511.
19. Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К. // ДАН СССР, 1985. Т. 280. № 5. С. 1140.
20. Dotsenko V. S. // *J. Phys. C: Solid state Phys*, 1985. V. 18. № 19. P. 6023.
21. Boyer R. F. // *J. Macromol. Sci. -Phys.*, 1972. V. B7. № 3. P. 487.
22. Sanchez I. C. // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 45. № 10. P. 4204.
23. Wu S. // *J. Appl. Polymer Sci.* 1992. V. 46. № 4. P. 619.

## PARAMETERS OF ORDER STRUCTURE OF AMORPHOUS STATE OF POLYMERS

G. V. Kozlov, V. U. Novikov

Moscow state open university.  
Centre of composite materials, Moscow, Russia

*Use no less than two parameter is shown, that about for the description of structure and properties of glassy state polymers allows to predict the elastic characteristics in a wide interval of temperatures.*