

УДК 541.18.041.2

КВАЗИРАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ В РАМКАХ МОДЕЛИ ДИФФУЗИОННО-ОГРАНИЧЕННОЙ АГРЕГАЦИИ

Г. В. Козлов, В. У. Новиков

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

Показано, что структура полимеров может быть описана в рамках модифицированной модели диффузионно-ограниченной агрегации. При этом существующие в моделях ДООА понятия квазиравновесного состояния по своей физической сущности аналогичны и дают согласующиеся количественные результаты.

В настоящее время обсуждается ряд моделей для описания различных контролируемых диффузией процессов, таких как коагуляция, флокуляция, полимеризация и т. п. Первая из этих моделей была предложена Виттеном и Сандером — модель диффузионно-ограниченной агрегации типа частица-кластер (ДООА) [1]. Простейший, первоначальный вариант использовал следующую схему. В модели имеется одна неподвижная частица — “затравка” или “зародыш”. Вдали от нее появляется вторая частица, совершающая броуновское движение. Встретившись с “затравкой”, она прилипает к ней, причем слипание необратимо. Потом на удалении появляется следующая частица и, соприкоснувшись с первыми двумя частицами, прилипает к ним. Этот процесс повторяется многократно. Некоторые частицы во время блуждания не соприкасаются с растущим кластером, а диффундируют бесконечно далеко от него. Эти частицы далее не учитываются [2].

Позже выяснилось, что модель Виттена-Сандера может успешно применяться и для описания ряда других явлений, например, электрического пробоя [3] или механического разрушения [4]. Однако описанный в работе [1] процесс агрегации является простейшим и не отражает всего многообразия реальных процессов агрегации. Поэтому для описания влияния на агрегацию и свойства конечного агрегата разного рода факторов было выполнено большое число работ по компьютерному моделированию [2]. В этих работах исследовано влияние таких факторов, как тип траектории диффундирующих частиц [5], вид подложки, на которой формируется агрегат ДООА [6, 7], силы отталкивания и притяжения частиц [8], концентрация диффундирующих частиц [9] и “затравок” [10] и т. д. Эти работы позволили, по крайней мере, определить тенденции в изменении структуры конечных агрегатов при воздействии того или иного фактора, что важно при применении модели ДООА для описания реальных объектов. Тем не менее, когда речь идет о последних, то схемы компьютерного моделирования, использованные в указанных выше работах, требуют четкой физической интерпретации применительно к исследуемому объекту. Достоинства описания того или иного процесса или агрегата в рамках модели ДООА очевидны. Если кластерная модель структуры аморфных полимеров [11] может быть описана как кластер Виттена-Сандера (кластер WS), то это означает, что они относятся к одному и тому же классу универсальности физических явлений. Суть гипотезы универсальности заключается в следующем. Если для механизма образования разных систем характерны одни и те же лимитирующие условия (взаимодействия частей системы), то эти системы попадают в один универсальный класс физических явлений. В свою очередь, это означает, что структура аморфного состояния полимеров входит в гораздо более широкий класс физических систем, а не представляет собой нечто изолированное (или промежуточное [12]) от других областей физики. В этом случае к ней применимы общие закономерности, что

делает теоретически обоснованным описание ее в рамках современных физических концепций — синергетики, фрактального анализа, скейлинга, причем класс универсальности характеризуется определенным набором скейлинговых показателей (индексов) [2].

Ранее в работах [13, 14] было введено понятие квазиравновесного состояния структуры полимеров, которое соответствует балансу тенденций увеличения локального порядка и энтропийного натяжения цепей. Такое состояние в общем случае характеризуется величиной $d_f = 2,5$. Отметим, что эта величина d_f точно совпадает с фрактальной размерностью кластера WS для трехмерного пространства при $N \rightarrow \infty$ (N — число частиц в кластере) [15].

В отличие от первоначальной модели Виттена-Сандера [1], где рост кластера не ограничивается ($N \rightarrow \infty$), в модифицированной модели для множественных мест роста [10] появляется взаимодействие кластеров WS и получено условие прекращения их роста. Поэтому целью настоящей работы является определение соответствия условий формирования квазиравновесного состояния в моделях [1, 11].

Необходимые для расчетов данные для 12 аморфных стеклообразных и аморфно-кристаллических полимеров взяты из литературных источников [16—20]. В число таких данных входят характеристическое отношение C_∞ , которое является показателем статистической жесткости цепи, площадь поперечного сечения макромолекулы S и молекулярная масса участка цепи между узлами зацеплений (захлестов) M_e . Эти параметры приведены в таблице.

Характеристики исследуемых полимеров

Полимер	C_∞	$S, \text{Å}^2$	M_e , кг/моль	$V_{кл}, 10^{27} \text{ м}^{-3}$	F	d_f^{min}
Полиэтилен	7,0	18,3	1,90	1,24	20,9	2,83
Полипропилен	6,2	34,3	3,50	1,65	24,0	2,81
Поливинилхлорид	6,7	27,2	2,50	3,37	21,0	2,82
Полиэтилентерефталат	4,2	20,0	1,45	2,60	20,0	2,69
Политетрафторэтилен	6,3	27,1	5,58	2,97	13,0	2,81
Поликарбонат	2,4	30,7	1,78	3,95	37,0	2,50
Полисульфон	2,3	32,8	2,25	4,60	32,0	2,50
Полиарилат	2,2	31,6	1,0	4,78	26,0	2,50
Полиэтиленоксид	4,2	21,5	2,20	—	—	2,69
Полиамид-6	5,6	17,9	2,49	—	—	2,77
Полистирол	10	69,8	18,7	—	—	2,89
Полиметилметакрилат	8,6	63,8	9,2	—	—	2,86

Кроме того, для 8 из 12 указанных (см. таблицу) полимеров были выполнены испытания на растяжение и релаксацию напряжения пленочных образцов при температуре испытаний 293 К и скорости деформирования $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для определения плотности кластерной сетки $V_{кл}$ и функциональности F областей локального порядка. Методики испытаний и расчета $V_{кл}$ и F описаны в работах [11, 21], а значения этих параметров приведены также в таблице.

Вначале кратко о модели [11], в основу которой положено представление о локальном порядке в аморфной фазе полимеров [16]. Предполагается, что области локального порядка состоят из нескольких коллинеарных плотноупакованных сегментов с длиной, равной длине статистического сегмента, разных макромолекул. Другими словами он является аморфным аналогом кристаллита с вытянутыми цепями. Схематическое изображение кластера и окружающей его рыхлоупакованной матрицы представлено на рис. 1. Как показано экспериментально [17, 22], стеклообразные аморфные полимеры являются фракталами в

интервале линейных масштабов $\sim 5 \div 50 \text{ \AA}$, что соответствует существованию кластерной структуры [21]. Такое свойство предполагает наличие в указанном интервале градиента плотности [23]. Очевидно, что для реализации такого градиента требуется чередование сгусток-разрежение вещества полимера, которое следует из кластерной модели (см. рис. 1), но отсутствует в модели "войлока" Флори [24]. Последняя модель рассматривает структуру полимера, как набор взаимопроникающих макромолекулярных клубков и отрицает наличие в ней локального порядка. Существует достаточно много причин, одной из которых является внешний вид кластера (см. рис. 1), для ассоциации структуры аморфного состояния полимеров в рамках модели [11] и кластера WS . Они подробно рассмотрены в работе [25], а мы лишь напомним три основных. Первой из них является соответствие скейлингового показателя (фрактальной размерности d_f) в модели [11] и соответствующего показателя D в модели WS [1, 15]. Вторая причина заключается в известном факте [26], что в точке гелеобразования происходит переход от одного класса универсальности к другому, а именно, от агрегации кластер—кластер к агрегации частица—кластер, т. е. полимер за точкой гелеобразования является кластером WS . И наконец, третьей причиной является механизм формирования областей локального порядка в модели [11]. Показано [27, 28], что отсоединение одного сегмента от такой области означает образование одной микрополости флуктуационного свободного объема, а присоединение сегмента — "схлопывание" микрополости. Такой механизм в рамках модели WS идентифицируется как агрегация частица—кластер, что наряду с величиной фрактальной размерности является основным признаком данного класса универсальности [2].

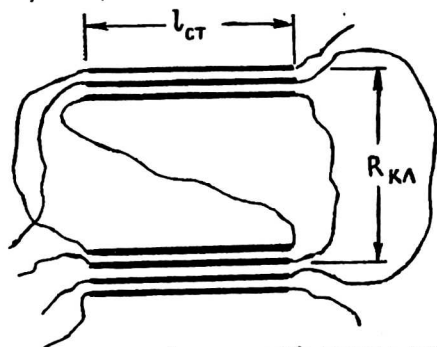


Рис. 1. Схематическое изображение области локального порядка и рыхлоупакованной матрицы аморфного состояния полимеров

Отметим, что физический смысл термина "кластер" в моделях [1] и [11] различен. Если в первой под кластером понимается и область локального порядка, и выходящие из нее цепи, то во второй — только статистические сегменты, входящие в область локального порядка. Очевидно, что структуру полимерного образца нельзя рассматривать как один кластер WS , поскольку на таких масштабах длины она будет евклидовым объектом [22]. Поэтому по аналогии с модифицированной моделью WS [10], мы представляем структуру эпоксиполимера набором кластеров WS , где каждый такой кластер имеет максимальный размер $R_{кл}$, равный расстоянию между областями локального порядка, т. е., диаметру кластера WS (см. рис. 1). В этой связи наиболее приемлемой модификацией модели WS является вариант множественных мест роста, рассмотренный в работе [10]. Согласно этой модели, раст кластеров WS реализуется на большом числе "затравок", и она предполагает наличие такого параметра, как расстояние диффузии ξ , зависящей от локального окружения каждой "затравки". Фрактальный рост кластера WS продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто условие

$\xi = R$ [10]. Величины ξ и R связаны с концентрацией свободных частиц C следующим образом:

$$\xi = C^{-1} R^{D-d-2}, \quad (1)$$

где D — фрактальная размерность кластера WS ; d — размерность эвклидова пространства, в котором растет фрактал (в нашем случае $d = 3$).

Подставляя определенное выше условие прекращения роста кластера WS в уравнение (1), получим:

$$C = 1 / (R^{d-D}), \quad (2)$$

что дает величину концентрации частиц C при прекращении роста кластера WS по достижении определенных значений R и D (в дальнейшем она будет обозначаться как C_{ws}) или по достижении квазиравновесного состояния в рамках модели WS , поскольку и в этом случае соблюдается баланс тенденций — диффузионный рост ограничивается взаимодействием соседних кластеров WS .

В свою очередь, эта же величина C (назовем ее в дальнейшем $C_{кр}$) может быть определена в рамках модели [11] из следующих соображений. В работе [14] приведено соотношение, позволяющее связать величину d_f и относительную долю кластера $\varphi_{кл}$:

$$d_f = 3 - 5,98 \cdot 10^{-10} (\varphi_{кл} / C_{\infty} S). \quad (3)$$

Полагая в уравнении (3) $d_f = 2,5$, можно оценить величину $\varphi_{кл}$ для квазиравновесного состояния структуры полимеров в рамках модели [11].

Теперь рассмотрим физический смысл и методы определения параметров, входящих в приведенные выше уравнения. Величина R в модели [10] ограничена количеством "затравок" или расстоянием между ними, которое равно $2R$. Количество "затравок", в свою очередь, равно количеству кластеров WS . В модели [11] число статистических сегментов, входящих в области локального порядка, на единицу объема полимера принимается равным плотности кластерной сетки $V_{кл}$. Функциональность F такой области представляет собой число цепей, выходящих из нее. Поскольку показанная на рис. 1 область локального порядка является аналогом кристаллита с вытянутыми цепями, то число сегментов n_c в одной такой области равно [21]:

$$n_c = F/2,$$

а число областей N на единицу объема полимера, очевидно, равно:

$$N = V_{кл} / n_c.$$

Как известно [21], в полимерах, кроме кластерной сетки зацеплений, имеется сетка традиционных "захлестов", которая, в отличие от кластерной, сохраняется и выше температуры стеклования полимера T_c [29]. Величины M_e для такой сетки, определенные выше T_c , приведены в литературе [16, 17, 20] и позволяют определить плотность V_e сетки таких "захлестов" следующим образом [20]:

$$V_e = (\rho N_a) / M_e,$$

где ρ — плотность полимера; N_a — число Авогадро.

На рис. 2 приведено сравнение величин N и V_e для 8 полимеров, испытанных на растяжение и релаксацию напряжения. Как можно видеть, получено хорошее соответствие этих параметров как по абсолютной величине, так и по тенденции их изменения. Достаточно большой разброс объясняется соответствующим рас-

хождением величин M_c в разных источниках для одного и того же полимера (например, для полиэтилена $M_c = 1900$ [16, 17] и 1390 г/моль [20]). Тем не менее, из рис. 2 следует, что из условия $N \sim V_c$ можем идентифицировать V_c как плотность "захлестов" и определить величину R , исходя из известных соотношений [21, 30].

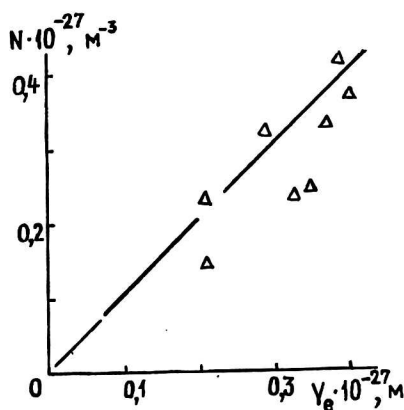


Рис. 2. Соотношение между плотностями областей локального порядка N и сетки макромолекулярных "захлестов" V_c для полимеров, приведенных в таблице

Использование размерных значений R в уравнении (2) приводит к тому, что величина WS будет зависеть от выбранной для R размерности длины. Поэтому в качестве масштаба выбрали нижний масштаб фрактального поведения b ($\sim 5 \text{ \AA}$) [22] и использовали в уравнении (2) безразмерный параметр R/b ($= R_{к\lambda}/2b$). Выбор другого значения b не намного изменяет количественное значение C_{ws} , но не изменяет тенденций ее вариации.

Далее, в работе [31], было показано, что достичь минимального значения $d_f = 2,5$ могут только полимеры с $C_\infty < 3$. Минимальное значение d_f (d_f^{\min}) может быть определено из соотношения [31]:

$$\left[d_f^{\min} / 3(3 - d_f^{\min}) \right] + 4/3 = C_\infty.$$

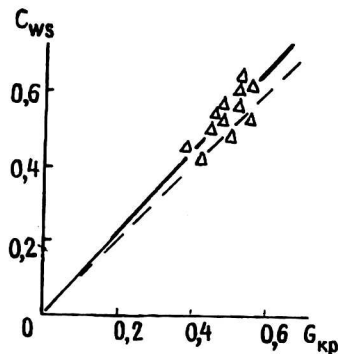
Подстановка значений $d_f = 2,5$ в уравнение (3) для полимеров с $C_\infty > 3$ дает некоторые (часто больше единицы) величины $\varphi_{к\lambda}$. Значения d_f также приведены в таблице для полимеров с $C_\infty > 3$. Из рис. 1 следует, что возможность присоединения к области локального порядка имеют только сегменты рыхлоупакованной матрицы. Следовательно, по терминологии модели WS именно эти сегменты являются свободными частицами. Поэтому [21]

$$C_{кр} = \varphi_{рм} = 1 - \varphi_{к\lambda},$$

где $\varphi_{рм}$ — относительная доля рыхлоупакованной матрицы.

На рис. 3 показано сравнение величин C_{ws} и $C_{кр}$ для 12 полимеров, чьи характеристики приведены также в таблице. Как можно видеть, получено хорошее соответствие указанных параметров, показывающее, в свою очередь, соответствие трактовки квазиравновесного состояния структуры полимеров в моделях [1] и [11]. Несколько завышенные по сравнению с $C_{кр}$ значения C_{ws} обусловлены произвольным выбором величины b .

Рис. 3. Соотношение между концентрацией свободных частиц C_{ws} и статистических сегментов в рыхлоупакованной матрице $C_{кр}$ для квазиравновесного состояния полимеров, приведенных в таблице



Таким образом, приведенные выше результаты показали, что структура полимеров может быть описана в рамках модифицированной модели диффузионно-ограниченной необратимой агрегации. Понятия квазиравновесного состояния, существующие в моделях [10] и [11], аналогичны по своей физической сущности и их количественная трактовка в рамках указанных моделей дает согласующиеся результаты. Ограничивая подвижность молекулярных цепей, "захлесты" в модели [11] играют роль "затравок" в модели WS [10].

Л и т е р а т у р а

1. Witten T. A., Sander L. M. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. № 19. P. 1400.
2. Короревич А. Г. и др. // Химия древесины. 1989. № 1. С. 3.
3. Сатпати С. В. кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М. — М.: Мир, 1988. С. 238.
4. Meakin P. and etc. // J. Phys. A. 1989. V. 22. № 9. P. 1393.
5. Meakin P. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. № 3. P. 997.
6. Meakin P. // Ibid. 1983. V. 27. № 5. P. 2616.
7. Meakin P. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 8. P. 4327.
8. Meakin P. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 5. P. 2426.
9. Voss R. F. // Bull. Am. Phys. Soc. 1983. V. 28. № 2. P. 487.
10. Witten T. A., Meakin P. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 10. P. 5632.
11. Белоусов В. Н. и др. // ДАН СССР, 1990. Т. 313. № 3. С. 630.
12. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.
13. Гладышев Г. П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. — М.: Наука, 1988. — 287 с.
14. Новиков В. У. и др. Симпозиум "Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующие технологии": Тез. докл., 12—14 нояб. 1996. — М., С. 221.
15. Meakin P. // Phys. Rev. A. 1983. V. 27. № 3. P. 1495.
16. Prevorsek D. C. // J. Macromol. Sci. -Phys. 1981. V. B19. № 4. P. 605.
17. Graessley W. W. // Polymer. 1981. V. 22. № 10. P. 1329.
18. Aharoni S. M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1722.
19. Aharoni S. M. // Ibid. 1985. V. 18. № 12. P. 2624.
20. Wu S. // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. 1989. V. 27. № 4. P. 723.
21. Sanditov D. S. and etc. // Ukraen. Polymer J. 1992. V. 1. № 3—4. P. 241.
22. Багрянский В. А. и др. // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 8. С. 2360.
23. Баланкин А. С. Синергетика деформируемого тела. Часть 1. — М.: МО СССР, 1991. — 405 с.
24. Flory P. J. // Pure Appl. Chem. 1084. V. 56. № 3. P. 305.
25. Козлов Г. В. и др. Фрактальная физика аморфного состояния полимеров: Депомир. рукопись в ВИНТИ 05.12.95. № 3221-В95.
26. Botet R. and etc. // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. № 4. P. 2150.
27. Сандитов Д. С. и др. // Физика и химия стекла. 1994. Т. 720. № 1. С. 3.
28. Козлов Г. В., Сандитов Д. С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. — Новосибирск: Наука, 1994. — 261 с.

29. Белошенко В. А. и др. // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 10. С. 2903.
30. Lin Y.-H. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 12. P. 3080.
31. Козлов Г. В. и др. Поведение диссипативных структур в деформируемых полимерных матрицах. Рукопись депонир. в ВИНТИ 03.11.95. № 2944-B95.

QUASI-EQUILIBRIUM CONDITION OF POLYMER STRUCTURES WITHIN THE FRAMEWORK OF A MODEL OF THE DIFFUSIVE-LIMITED AGGREGATE

G. V. Kozlov, V. U. Novikov

Moscow State Open University, Center of composite materials, Moscow, Russia

Is shown that the polymer structure can be described within the framework of a modified model of the diffusive-limited aggregate. At this existing in DLA models of concepts of a quasi-equilibrium condition on the physical essence are similar and give agreed quantitative responses.