

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 8

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 539.2

МЕТОДИКА ВЫЯВЛЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР БЛОЧНЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Новиков Н. П.

Разработана и обоснована методика выявления микроструктур в аморфных полимерах, в блоках. Суть метода сводится к ослаблению связей, находящихся на границах микроструктурных образований, с помощью лазерного излучения. Рассчитаны и проверены экспериментально значения интенсивности, которая необходима для выявления микроструктуры.

Существующие и широко развитые методики выявления надмолекулярных структур кристаллических полимеров, находящихся в блоках, применительно к аморфным полимерам не приносят успеха, так как все они по существу основываются на использовании различия в свойствах полимера в аморфной и кристаллической фазах и сводятся к удалению из блока (с полированной поверхности) аморфной фазы, сосредоточенной преимущественно по границам надмолекулярных образований. Использование ультратонких срезов в применении к блокам аморфных полимеров также не приносит должного успеха. В последнее время широкое распространение получил метод сколов (изучение микроструктуры на поверхности скола при хрупком разрушении), который основан на использовании пониженных прочностных характеристик связей между микроструктурными образованиями. Однако этот метод таит в себе большую опасность допустить ошибку при определении микроструктуры блочных аморфных полимеров: при хрупком разрушении впереди разрушающей магистральной трещины образуются новые трещины, которые, взаимодействуя с магистральной, оставляют на поверхности разрушения параболические уступы, описанные, например, в работе [1]. Чтобы не совершить ошибку и не принять параболические уступы на поверхности скола за микроструктуру полимера, необходимо тщательно анализировать условия образования скола.

Очевидно, что если ослабить связи между структурными образованиями, то магистральная трещина будет проходить по границам надмолекулярных структур. В этом случае метод сколов будет более эффективен и его применение позволит выявить истинную микроструктуру блочного полимера. В работе [2] это было сделано по ориентацией полимерного образца. В предлагаемой методике ослабление связей между микроструктурными образованиями проводилось лазерным излучением. Известно, что по границам микроструктурных образований полимерные молекулы связи находятся в напряженном состоянии, которое может явиться следствием неупорядоченности «проходных» молекул [3, 4]. Лазерное излучение использовалось для разрыва именно этих связей.

Аморфные полимеры типа ПММА, ПС и поликарбоната (ПК) имеют очень небольшой коэффициент линейного поглощения $\alpha \sim 10^{-4} \text{ м}^{-1}$. Поэтому за счет линейного поглощения при плотности энергии лазерного импульса ниже $10^6 \text{ Дж}/\text{м}^2$ общая температура образца может увеличиться на $1-2^\circ$ (при $\varepsilon \geq 10^6 \text{ Дж}/\text{м}^2$ в образце возникают разрушения, лазер работает в режиме свободной генерации). За счет такого разогрева вероятность термофлуктуационного разрыва практически не изменяется. Однако в аморфных полимерах, например в ПММА, путем многофотонного поглощения лазерного излучения с $\lambda=0,69$ и $1,06 \mu\text{м}$ возможен переход полимерной молекулы в возбужденное триплетное π -состояние с последующей фотодеструкцией, которая проходит по широкоизвестному цепному радикальному механизму [5-7].

Процессы многофотонной фотодеструкции (разрыв молекул и заполнение границ между микроструктурными элементами газом) и были использованы для ослабления напряженных связей.

Покажем, что вероятность разрыва напряженных полимерных молекул путем многофотонных процессов фотодеструкции выше, чем ненапряженных молекул. Рассмотрим вероятность разрыва полимерных молекул в предположении, что потенциал Морзе достаточно хорошо описывает взаимодействие соседних атомов [8]. Естественно, что к нагрузке будет добавляться потенциал внешней силы, который увеличит вероятность разрыва полимерной молекулы по термофлуктуационному механизму. Воспользуемся выражением вероятности P , предложенным в работе [9], в предположении, что все напряженные связи микрообластей локальных напряжений нагружены равномерно

$$P = \omega \exp \left(-\frac{D}{kT} \right) \left\{ \exp \left[\frac{af}{kT} \left(1 + \ln \frac{2D}{af} \right) \right] - 1 \right\}, \quad (1)$$

где $D = 5,03 \cdot 10^{-10}$ Дж – энергия диссоциации связи $-\text{C}-\text{C}-$, k – постоянная Больцмана, T – температура, $a = (1,54/3,22) \cdot 10^{-10}$ м – коэффициент Морзе, $\omega \approx 10^{13}$ с⁻¹, f – сила, определяющая напряжение молекулы. Второй член правой части уравнения (1) учитывает рекомбинацию разорванных связей и при достаточном f он много меньше первого члена.

Как показано в работе [10], на самом деле следовало бы рассматривать разрыв фрагментов молекулы, которые как бы закреплены на концах, учитывая изменение f вдоль цепочки, определяющее разрыв связи $-\text{C}-\text{C}-$. Однако в работе [10] установлено, что зависимость энергии активации разрыва напряженной молекулы при бесконечном числе звеньев (для этого случая и записана вероятность P в форме (1)) практически совпадает с энергией активации для фрагмента с числом звеньев ~ 100 при $f \geq 0,2 f_t$ (f_t – теоретическая прочность связи). У аморфных полимеров длина фрагмента ~ 100 звеньев [10], поэтому использование выражения (1) можно считать правомерным.

Будем рассматривать достаточно напряженные связи ($f \geq 0,2 f_t$), когда разорванные молекулы как бы проскальзывают друг относительно друга, и на основании разности в величинах членов правой части уравнения (1) рекомбинацию можно исключить, т. е. не учитывать второй член правой части выражения (1). Оценки будем проводить для постоянной температуры $T_0 = 300$ К. Как предполагалось, все связи нагружены равномерно под действием некоторой силы \bar{f}_i , а число связей с данным \bar{f}_i соответствует закону нормального распределения.

В работах [10, 11] установлено, что при фрагментарном разрыве напряженной молекулы устойчивому состоянию ее соответствует значение $f = 0,37 f_t$. Очевидно, что присутствие в исходном полимерном образце микрообластей с локальным напряжением $f = 0,37 f_t$ вполне вероятно. В дальнейшем во всех оценках будем полагать, что величина напряжений на связях $-\text{C}-\text{C}-$ по границам микроструктурных образований $f = 0,37 f_t$.

При лазерном воздействии вследствие многофотонных процессов фотодеструкции часть молекул связи будет разорвана. Произойдет перераспределение нагрузки на оставшихся целыми молекулах связи, и напряжение, действующее на них, возрастет. Напряжение на связях $-\text{C}-\text{C}-$ после лазерного воздействия

$$f = \frac{\bar{f}}{1 - A_n I^n \tau}, \quad (2)$$

где $A_n I^n \tau$ – вероятность разрыва полимерных молекул путем многофотонной фотодеструкции за время действия лазерного импульса (импульс считаем прямоугольным и освещенность в образце равномерной), $n = 2$ для $\lambda = 0,69$ мкм и 3 для $\lambda = 1,06$ мкм, I – интенсивность и длина волны лазерного излучения. Значение $A_2 I^2 \tau = 1,8 \cdot 10^{-10} I^2 \tau$ и $A_3 I^3 \tau = 3,5 \cdot 10^{-20} I^3 \tau$.

Найдем вероятность разрыва связей $-\text{C}-\text{C}-$ вследствие лазерного воздействия P_1 по отношению к вероятности разрыва связей исходного образца P_0

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{\omega \exp \left(-\frac{D}{kT_0} \right) \exp \left[\frac{a\bar{f}}{kT_0(1 - A_n I^n \tau)} + \left(1 + \ln \frac{2D(1 - A_n I^n \tau)}{a\bar{f}} \right) \right]}{\omega \exp \left(-\frac{D}{kT_0} \right) \exp \left[\frac{a\bar{f}}{kT_0} \cdot \left(1 + \ln \frac{2D}{a\bar{f}} \right) \right]} \quad (3)$$

Путем несложных преобразований выражения (3) получаем

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = \left(\frac{a\bar{f}}{kT_0} \ln \frac{2D}{a\bar{f}} \right) \frac{A_n I^n \tau}{1 - A_n I^n \tau} \quad (4)$$

Из соотношения (4) видно, что при любом $A_n I^n > 0$ вероятность разрыва напряженных связей по границам микроструктурных образований $P_1 > P_0$.

Определим минимальную величину интенсивности воздействующего лазерного импульса, при которой будут ощущены различия в вероятности P_1 и P_0 . Обычно полагают различия в вероятностях некоторого события ощущенными, если вероятности отличаются в e раз (e — основание натурального логарифма). Поэтому в выражении (4) будем полагать правую часть равной 1

$$\frac{A_n I^n \tau}{1 - A_n I^n \tau} \cdot \frac{a\bar{f}}{kT_0} \ln \frac{2D}{a\bar{f}} = 1 \quad (5)$$

Отсюда минимальная величина интенсивности

$$I_{\min} = \left[\frac{1}{A_n \tau \left(1 + \frac{a\bar{f}}{kT_0} \ln \frac{2D}{a\bar{f}} \right)} \right]^{1/n} \quad (6)$$

Зависимость минимальной и пороговой интенсивности от длительности импульса

$\tau, \text{ с}$	$I_{\min} \cdot 10^{-11}, \text{ Вт/м}^2$	$I_p \cdot 10^{-11}, \text{ Вт/м}^2$	$I_{\min} \cdot 10^{-11}, \text{ Вт/м}^2$	$I_p \cdot 10^{-11}, \text{ Вт/м}^2$
	$\lambda = 0,69 \text{ мкм}$		$\lambda = 1,06 \text{ мкм}$	
10^{-8}	10,0	70,0	37,0	79,0
$2 \cdot 10^{-8}$	7,1	28,0	30,0	63,0
$4 \cdot 10^{-8}$	5,0	16,0	24,0	48,0
10^{-7}	3,2	9,1	17,0	34,0
10^{-6}	1,0	2,8	8,1	14,0
10^{-5}	0,3	1,8	3,7	5,9
10^{-4}	0,1	1,8	1,7	2,5
10^{-3}	0,03	1,8	0,8	2,5

Результаты оценки минимального значения I_{\min} для различных τ приведены в таблице. В этой же таблице представлены значения I_p лазерного импульса, воздействие которого вызывает образование видимого механического разрушения минимальных размеров в образцах полимера ПММА. Как видно из таблицы, $I_{\min} < I_p$.

Правильность разрабатываемой методики подтверждается результатами работ [12–14]. В этих работах обнаружена микроструктура полимеров ПММА, ПС и ПК с характерной для каждого из них спецификой строения, а сопоставление ее с другими методиками выявления микроструктур [2, 15] подтвердило правильность используемого метода. В этих же работах было установлено, что лазерное воздействие не влияет на макропропиетаты полимеров. Таким образом, если в работах [12–14] экспериментально разработана методика выявления микроструктур блочных полимерных материалов, то здесь она получает свое теоретическое обоснование. В работе [16] были выявлены микропоры, расположенные по границам микроструктурных образований, что является следствием разрыва молекул на границах и последующего газообразования. Наконец, в работе [14] определялось, при какой плотности поглощенной энергии лазерного импульса ($\lambda=0,69 \text{ мкм}$, $\tau \sim 10^{-3} \text{ с}$) наблюдается микроструктура на сколах хрупкого излома. Эксперименты [14] показали, что при плотностях энергии излучения до 10^5 Дж/м^2 доменной структуры не наблюдается, при плотностях энергии $\sim 10^5 \text{ Дж/м}^2$ наблюдается как микроструктура гладкого скола, так и доменные образования с отдельными участками гладкого скола. При плотностях энергии $\sim 1,8 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^2$ и больше участков с гладким «бессструктурным» сколом не обнаружено. Следовательно, минимальное значение энергии лазерного излучения, приводящее к разделению границ доменов, составляет $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^2$.

Импульс режима свободной генерации ($\tau \sim 10^{-3} \text{ с}$) представляет собой серию пиков длительностью $\tau = 10^{-6} - 10^{-5} \text{ с}$. В работе [17] показано, что воздействие моноимпульса в выражении (2) может быть заменено воздействием серии импульсов меньшей интенсивности, которое приведет к тем же изменениям

$$f = \frac{\bar{f}}{1 - N_n A_n I^n \tau} \quad (7)$$

Используя соотношение (7) и экспериментальные значения энергии импульса режима свободной генерации, оценивали интенсивность отдельного импульса с $\tau = 10^{-6} \text{ с}$, который мог бы вызвать те же изменения (т. е. приравнивали правые части уравнений (7) и (2)). Интенсивность такого импульса, определенная по экспериментальным данным, $I \sim 10^{11} \text{ Вт/м}^2$. Интенсивности одиночных лазерных импуль-

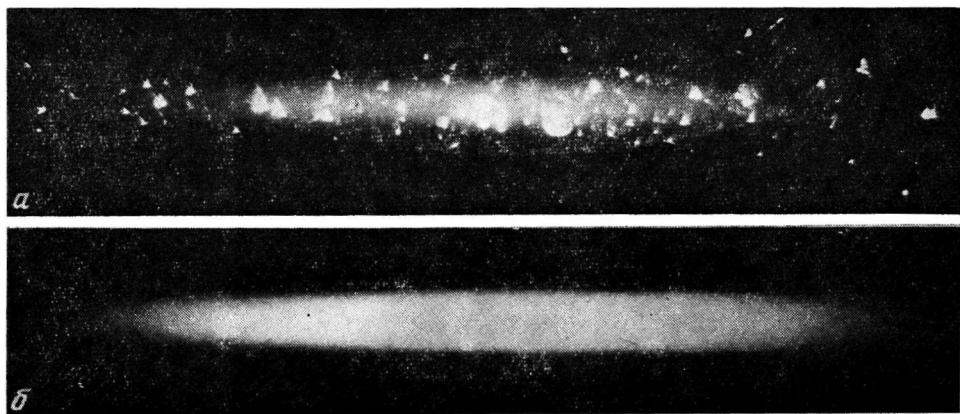


Рис. 1. Микрофотографии образцов ПММА в состоянии промышленной поставки (а) и очищенного ПММА (б)

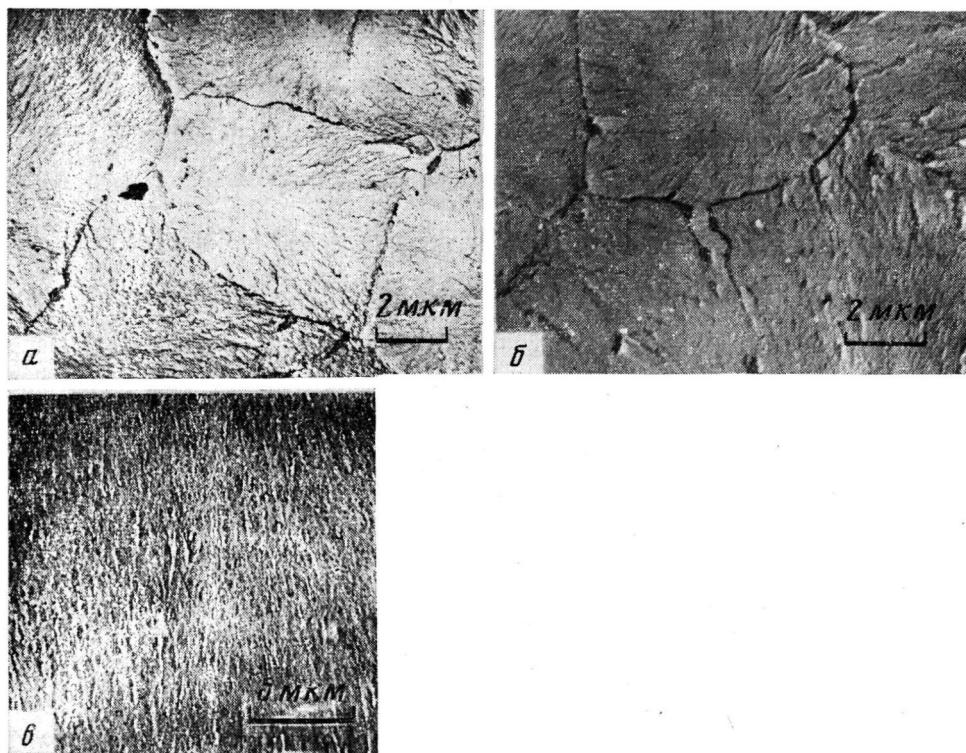


Рис. 2. Надмолекулярные образования промышленного (а), очищенного (б) и не подвергавшегося лазерному воздействию ПММА (в)

сов с $\tau = 10^{-8}$ с, выявляющие надмолекулярные образования ПММА, составляют $\sim 0,1 I_p$. Эти величины удовлетворительно согласуются с расчетными теоретическими значениями из таблицы и указывают на правильность проведенного теоретического обоснования лазерного метода выявления микроструктуры полимеров.

Были проведены опыты по методике [12–14] с образцами ПММА промышленной поставки, содержащими инородные поглощающие включения диаметром $l \geq 10^{-6}$ м, и с образцами очищенного ПММА (путем многократного вымораживания метилметакрилата с последующей полимеризацией его), не содержащими включения диаметром $l > 10^{-7}$ м. На образцы воздействовали лазерным моноимпульсом $\tau \approx 10^{-3}$ различной интенсивности.

Естественно, что в материале образца промышленной поставки присутствуют инородные поглощающие включения типа, например, поглощающих пылинок угля,

содержащихся в атмосферном воздухе. Отсюда можно предположить, что обнаруженная доменная микроструктура, например сеть трещин, возникших при поглощении лазерного излучения пылинками, последующем газообразованию и растрескивании полимерного образца. Простые оценки показывают, что при используемых интенсивностях лазерного излучения такой процесс маловероятен. Действительно, за время действия импульса τ вследствие теплопроводности прогреется область с радиусом r : $r^2 \approx a_{\pi} t$ (для $\tau \sim 10^{-3}$ с, $a \approx 10^{-5}$ м). Пусть присутствуют пылинки с $r_{\pi} = 10^{-6}$ м. В опытах плотность энергии импульсов составляла $e \approx 10^5$ Дж/м². При поглощении всей энергии излучения, достигшей пылинок, окружающий полимер прогреется на ΔT

$$\Delta T \approx \frac{\varepsilon x_1 \pi r_{\pi}^3}{c \rho 4/3 \pi (r^3 - r_{\pi}^3)} \approx 40^\circ \quad (8)$$

$(x_1 \sim 10^6 \text{ м}^{-1})$.

Очевидно, что такой разогрев не приведет к сколько-нибудь заметной термодеструкции. Возможность термоупругих разрушений даже при значительно больших интенсивностях лазерного импульса также исключается [18]. Из соотношения (8) видно, что чем меньше r_{π} , тем меньше ΔT . Включения с $r_{\pi} \sim 10^{-5}$ м отсутствовали. Таким образом, можно сделать вывод, что инородные включения при указанной энергии импульса практически не влияют на процесс выявления микроструктуры полимера.

Тем не менее экспериментально была проверена возможность такого процесса. Контроль за присутствием инородных включений проводили методом светорассеяния излучения с $\lambda = 0,6$ мкм [19]. Результаты опытов показали, что в ПММА промышленной поставки присутствует большое число инородных включений размером ~ 1 мкм (рис. 1, а). В очищенном ПММА включений с размерами более 0,5–0,1 мкм нет (рис. 1, б), но наблюдались надмолекулярные образования – микродомены (рис. 2). Таким образом, обнаруженные домены в техническом ПММА не связаны с его «загрязнением» и являются характеристикой самого полимерного материала.

Величина интенсивности, при которой начинает выявляться микроструктура в полимерах (она была одинаковой для ПММА промышленной поставки и очищенного) при воздействии моноимпульса с $\tau = 10^{-3}$ с, составляла $I = 10^9 - 10^{10}$ Вт/м². Это значение хорошо согласуется с расчетной величиной, приведенной в таблице и многое меньше порогового ($I_p \approx 10^{11}$ Вт/м²).

В проведенных оценках не учитывался разогрев полимера за счет выделившейся упругой энергии q_y при разрыве напряженных фрагментов молекул (не станем учитывать энергию, выделившуюся при разрыве самих связей, которая на несколько порядков ниже).

$$g_y = \frac{D}{4} (100 - 1) = \frac{D}{4} 100 = \frac{1,2 \cdot 10^{-19}}{4} 100 = 3 \cdot 10^{-18} \text{ кал}$$

Пусть происходит разрыв всех молекул монослоя ($N_s = 3 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$), тогда

$$T - T_0 = \frac{q_y N_s}{c \rho \delta} = \frac{3 \cdot 10^{-18} \cdot 3 \cdot 10^{12}}{0,5 \cdot 1,4 \delta} = 2,15 \cdot 10^{-6} \cdot \delta^{-1} \text{ К}$$

(δ – толщина прогреваемого слоя). Отсюда при $\delta = 10^{-8}$ м (размер микродомена [20]) температура возрастет на ~ 2 К. Рассматривая задачу теплопроводности для данного случая, можно убедиться, что изменение температуры будет еще меньше.

Итак, разработана новая лазерная методика выявления микроструктурных образований блочных аморфных полимеров, основанная на разрыве напряженных связей между структурными образованиями.

ЛИТЕРАТУРА

- Регель В. Р. О механизме хрупкого разрушения пластмасс. – Ж. техн. физики. 1951, т. 21, вып. 3, с. 287.
- Журков С. Н., Марихин В. А., Романкова Л. П., Слуцкер А. И. Электронно-микроскопическое изучение ориентированного полиметилметакрилата. – Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 2, с. 282.
- Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 453.
- Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967, с. 231.
- Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Химия, 1954, с. 284.
- Бугаев П. Ю., Дудинская А. М., Радциг В. А. Спектры ЭПР, конформации и химические свойства свободных радикалов в твердых полимерах. – Успехи химии, 1969, т. 38, вып. 4, с. 593.

7. Пудов В. С., Бугаченко А. Л. Радикальные реакции деструкции и стабилизации твердых полимеров.— Успехи химии, 1970, т. 39, вып. 1, с. 130.
8. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.-Л.: Наука, 1952, с. 193.
9. Губанов А. И., Чевычелов А. Д. К теории разрывной прочности твердых полимеров.— Физика твердого тела, 1962, т. 4, вып. 4, с. 928.
10. Томашевский Э. Е. К энергетике распада механически напряженных химических связей.— Физика твердого тела, 1970, т. 12, вып. 11, с. 3202.
11. Gibbs P., Cutler I. B. On the fracture of glass which is subjected to slowly increasing stress.— J. Amer. Ceram. Soc., 1951, v. 34, № 1, p. 200.
12. Новиков Н. П., Салуэнья С. С., Трибель М. М., Черняевский Ф. Н. Некоторые особенности микроструктуры блочного полиметилметакрилата.— Докл. АН СССР, 1968, т. 182, № 3, с. 604.
13. Герасимов В. И., Каргин В. А., Новиков Н. П., Салуэнья С. С., Черняевская О. А., Черняевский Ф. Н. Особенности надмолекулярной структуры блочного полистирола и поликарбоната.— Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 382.
14. Rochow T. J. Microscopie Damains in Some Synthetic Polymers.— J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 5, № 2, p. 569.
15. Новиков Н. П., Салуэнья С. С., Черняевский Ф. Н., Юдин Ю. И. Разрушение прозрачных полимеров под воздействием лазерного излучения.— Механика полимеров, 1968, № 1, с. 188.
16. Новиков Н. П. Разрушение прозрачных аморфных полимеров под воздействием лазерного излучения с длиной световой волны $\lambda=0,69$ и $1,06$ мкм.— В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979, с. 160.
17. Андреев В. Г., Уляков П. И. Термоупругое разрушение прозрачных сред излучением оптических квантовых генераторов.— Инженерно-физический ж. 1968 т. 15, вып. 6, с. 1093.
18. Леонов Р. К., Брюхневич Г. И., Степанов Б. М., Таурин Н. Ф., Ямпольский П. А. Об использовании импульсного электронно-оптического ультрамикроскопа с предельной чувствительностью для изучения включений в прозрачных конденсированных средах.— Квантовая электроника, 1975, вып. 2, с. 946.
19. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Надмолекулярная структура аморфных полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1154.

Московский геологоразведочный
институт им. С. Орджоникидзе

Поступила в редакцию
5.III.1980

**THE TECHNIQUE OF REVEALING OF SUPERMOLECULAR STRUCTURES
OF AMORPHOUS POLYMERS IN BULK**

Novikov N. P.

S u m m a r y

The technique of revealing of microstructures in amorphous polymers in bulk has been elaborated. The method consists of weakening of bonds situated on boundaries of microstructural formations by laser-irradiation. The values of intensity being necessary for microstructure revealing are calculated and experimentally checked.