ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII 1986 № 9

УДК 541.64:539.2

ВОЗМОЖНОСТЬ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ ПРОТЕКАНИЯ

Герасимов В. К., Злобин В. Б., Чалых А. Е.

Показана возможность анализа структуры газонаполненных полимеров с использованием аппарата теории протекания. Исходя из анализа пористой структуры с помощью растровой электронной микроскопии найдены условия возникновения кластера. Образование кластера подтверждено исследованиями газопроницаемости.

Теория протекания является в настоящее время одним из бурно развивающихся разделов математической физики. Она нашла применение для решения большого числа задач в области физики твердого тела, физической химии [1, 2]. Термин «протекание» был предложен Бродбентом и Хаммерсли [3] в связи с исследованием проникновения газа в пористое тело (по аналогии с протеканием жидкости по каналам). Классические задачи теории протекания — решеточные задачи связей и узлов — для большей наглядности тоже интерпретировались как исследование движения смачивающей жидкости по системе труб (связи), которые сходятся в узлы [4]. В настоящее время в связи с дальнейшим развитием этой теории термин протекание кажется не совсем удачным. Но мы будем его использовать, поскольку задачу анализа структуры газонаполненных полимеров можно свести к решеточной задаче связей.

В общем случае теория протекания исследует условия возникновения и структуру конечного или бесконечного кластера в конечных или бесконечных системах соответственно. В решеточной модели Шант и Киркпатрик [5] определяют кластер как «набор неблокированных узлов, связанных между собой посредством неблокированный связей». Это определение верно также и для безрешеточной модели. В континуальной модели кластер — область пространства, выделенная из него по какому-то определенному свойству. Теория протекания применима лишь для решения задач с критическим переходом, т. е. при достижении критической величины (порога протекания) система должна качественно менять свое поведение.

В настоящй работе была предпринята попытка применения идей и аппарата теории протекания для анализа структуры газонаполненных полимеров (ГП).

Структура всех ГП ячеистого типа представляет собой совокупность пор с определенным распределением их по размерам и форме, часто с анизотропией формы [6]. Это первый уровень структуры. Второй уровень, более общий, включает возможность соединения пор между собой дефектами в стенках. Этот уровень структуры можно исследовать с помощью теории протекания. В данном случае кластер — это совокупность пор, связанных между собой прорывами в их стенках. Если относительное содержание дефектов в стенках пор (в дальнейшем степень дефектности) меньше порога протекания, то система обладает структурой с закрытой пористостью. Если степень дефектности больше порога протекания, то структура обладает сквозной пористостью. Таким образом, при изменении степени дефектности в широком интервале, в который входит порог протекания, должен наблюдаться критический переход от одной структуры к другой. Различие этих структур можно надежно зафиксировать как исследованием газопроницаемости, так и морфоло-

гии образцов. При этом не существенно, каким образом варьируется дефектность, технологически — в ходе образования пористой структуры или искусственно — под действием внешних воздействий.

Если принять следующую упрощенную модель первого уровня структуры (все поры одного размера и формы, не имеют анизотропии формы), то анализ этой модели в рамках теории протекания сводится к классической решеточной задаче связей. Термины теории протекания в данном случае определяются так: узел — пора; связь — стенка поры, если стенка поры целая, то связь блокирована; кооординационное число узла z — среднее число стенок поры; параметр решетки d — средний диаметр поры; степень дефектности x — среднее число дефектов стенок поры, деленное на координационное число. Когда степень дефектности достигнет порогового значения или превысит его, структура системы будет иметь сквозную пористость. Такой случай будем называть реализацией протекания (протеканием).

В работах [1, 4, 5] предлагается уравнение, связывающее порог протекания x_c для задачи связей и координационное число решетки

$$zx_c=1{,}5, \tag{1}$$

выполняющееся для трехмерной решетки в интевале $z=4-12$ с точностью до нескольких процентов. Так как наши координационные числа лежат за пределами рекомендованного интервала, представлялось необходимым обратить более пристальное внимание на это уравнение. В работе [5] приведены результаты расчетов порогов протекания в зависимости от размерности пространства, типа решетки, количества координационных сфер. Эти данные позволяют получить более точную зависимость порога протекания от координационного числа. Зависимость имеет вид

$$x_c=A/z+B \tag{2}$$

и более точно описывает все приведенные в работе данные. Указанная зависимость тривиальна и не требует особых пояснений, но позволяет проводить более точные экстраполяции.

Исходя из модели сетчатой структуры кластера, можно оценить радиус корреляции кластера по формуле [7]

$$R=d/|x_c-x|^{\nu}, \tag{3}$$

где ν — индекс радиуса корреляции. Для трехмерных систем $\nu=0{,}85$. Радиус корреляции в области $x<x_c$ равен размеру наибольшего конечного кластера, имеющегося в системе при данном x. В области $x>x_c$ радиус корреляции характеризует размер ячейки бесконечного кластера. Строго говоря, в числителе формулы (3) должна стоять не величина d, а примерно ей равная константа. Получение этой константы — задача сложная, и замена в данном случае не имеет принципиального значения.

Известно, что для объектов конечных размеров нет четко фиксированного порога протекания, а есть критическая область шириной 2δ. Для образцов кубической формы с размером ребра L

$$\delta=(d/L)^{1/\nu} \tag{4}$$

В областях $x<x_c-\delta$ и $x>x_c+\delta$ сохраняются закономерности, присущие бесконечному объекту. В критической области $x_c-\delta<x<x_c+\delta$ существует некоторая (отличная от нуля и единицы) вероятность реализации протекания.

Несколько иная картина по сравнению с трехмерными объектами наблюдается в том случае, когда одно измерение имеет конечное фиксированное значение, а два других — бесконечны, и исследование протекания ведется в направлении, перпендикулярном бесконечным измерениям. Допустим, весь объект можно разбить на бесконечное количество кубических объектов с размером ребра, равным толщине исходного объекта. Вероятность возникновения конечного кластера реализующего протекание в каждом из кубических объектов равна некоторой определенной величине. Про-

текание в исходном объекте происходит тогда, когда реализуется протекание в одном из объектов кубической формы. Вероятность протекания двумерного объекта равна вероятности протекания кубического объекта, умноженной на количество кубических объектов. Отсюда следует, что каждой точке критической области, исключая точки $x=x_c-\delta$ и $x=x_c$, соответствует определенная площадь поверхности двумерного объекта, для которой протекание реализуется с вероятностью, равной единице. Эта площадь меняется от бесконечности в окрестности точки $x=x_c-\delta$ до L^2 в точке $x=x_c+\delta$ и имеет разрыв в точке $x=x_c$. Для некубических объектов с конечными размерами не вся критическая область протекаема с вероятностью, равной единице. Она составляет 2δ для объекта кубической формы и сужается при увеличении отношения площади к квадрату толщины, стремясь к точке $x=x_c-\delta$ для объекта с фиксированной толщиной и двумя бесконечными размерами. Во всех случаях в точке $x=x_c$ имеет место разрыв.

Исследовать структуру ГП можно двумя способами. Во-первых, увеличивая степень дефектности, можно получить объекты, которые находятся по разные стороны критической области. Это должно отражаться на механизме газопроницаемости. Во-вторых, уменьшая толщину объекта, имеющего определенную степень дефектности и, соответственно, определенный радиус корреляции, можно определить толщину, при которой реализуется протекание. Эта толщина должна быть сравнима с радиусом корреляции для данного объекта, и если отношение площади к квадрату толщины велико, протекание должно реализовываться в узком интервале степеней дефектности.

Ранее было показано [8, 9], что проницаемость является надежным тестом типа пористой структуры полимеров. Абсолютная величина потока и механизм проницаемости зависят от уровня организации пористой структуры. Можно выделить три основных уровня, которым соответствуют три механизма проницаемости. Проницаемость, определяющаяся диффузионным переносом, наблюдается в монолитных полимерных системах и стенках ГП (коэффициент газопроницаемости $<10^{-5}$ см^2/с·атм). Если ГП обладают в основном замкнутой пористостью, то суммарная проницаемость определяется диффузионным переносом газа через стенки пор. Вязкий или свободнодиффузионный режим течения газа определяет проницаемость в ГП с высокой долей сквозной пористости и размером транспортных каналов $>0{,}1$ мкм (от предыдущего он отличается отсутствием индукционного периода; коэффициент газопроницаемости $>10^{-1}$ см^2/с·атм). И наконец, кнудсеновский (молекулярный) поток, который реализуется в пористых системах с малым эффективным размером транспортных каналов (коэффициент газопроницаемости $\sim10^{-2}$ см^2/с·атм).

Очевидно, увеличение числа дефектов приведет к резкому росту коэффициента газопроницаемости, связанному с переходом от диффузионного к вязкому или кнудсеновскому механизму переноса. Это позволяет использовать исследование газопроницаемости в качестве методики, подтверждающей наличие или отсутствие кластера в ГП.

Объектами исследования служили образцы ГП, полученные на основе полиэфируретановых смол. Газонаполнение полимеров осуществлялось вспениванием композиции с помощью физического газообразователя (фреона 12). Образцы ГП отличались друг от друга прежде всего удельным весом: у образца 1 $\gamma=27{,}3$ кг/м^3, у образца 2 $\gamma=58{,}0$ кг/м^3, их пористость равна 97,7 и 95,0% соответственно. Образцы ГП получали методом напыления композиции на подложку, при этом стадии формирования полимерного тела (по реакции поликонденсации) и пористой структуры протекали одновременно.

Объектами морфологических исследований образцов ГП являлись поперечные срезы материала. Для просмотра в растровом электронном микроскопе (фирмы «Philips PSEM-500») готовили поперечные срезы образцов с помощью ручного микротома. В связи с неоднородностью пористой структуры для получения статистически достоверных данных исследовали панорамы поперечных срезов всей толщины образцов. Объекты, выбранные для просмотра, напыляли токопроводящим слоем углерода и алюминия в щадящем режиме на ВУП-4. Панорамы поперечных срезов образцов получали совмещением микрофотографий соседних участков объекта.

Предметом специального исследования был вопрос о влиянии на дефектность пористой структуры факторов препарирования. В результате исследования установлено, что такие операции, как резка образцов, вакуумирование, нанесение токопро-

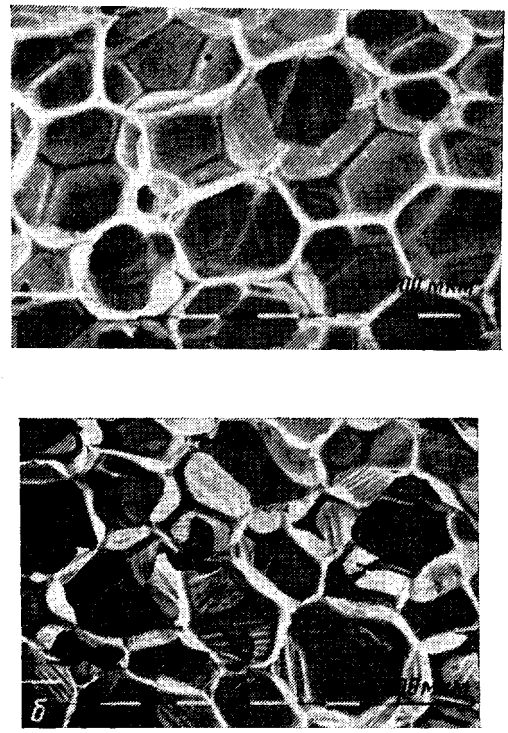

Рис. 1. Микрофотографии пористой структуры образцов без термоциклических нагрузок (*а*) и после 10 циклов термических нагрузок (стрелками обозначены дефекты в стенках пор) (*б*)

водящего слоя, не вносят видимых дефектов в пористую структуру ГП, что подтверждается микрофотографией, приведенной на рис. 1, *а*.

Микрофотографии обрабатывали следующим образом. На площади всей панорамы поперечного среза подсчитывали величины x, z и d. Предполагали, что положение поперечного среза незначительно скажется на абсолютных величинах этих параметров при достаточно представительной выборке, составляющей 500–800 пор. Известные способы обработки изображений [6, 10] принимают в расчет, что за плоскостью среза остаются «невидимые» области. В нашем случае пористая структура напоминает «прозрачные» соты (рис. 1), что позволяет сделать указанное допущение. Дефектными считали стенки с разрывами, подобными тем, что указаны на рис. 1, *б* стрелками. Координационное число z принимали как удвоенное число видимых стенок пор. Диаметр d измеряли для пор с видимым числом стенок 7–8, поскольку полагали, что в этом случае их видимый размер точнее всего соответствует истинному значению. Это представляется правомочным, так как в процессе соприкосновения и роста газовые пузырьки стремятся принять наиболее выгодную для них геометрическую форму многогранника с $z=12-14$ [6].

Для определения газопроницаемости образцов ГП использовали газохроматографическую и волюмометрическую методики [11]. Первая достаточно хорошо известна и применялась в области $x<x_c$, вторая при $x>x_c$. В последнем случае датчиком прошедшего через образец потока служил пенный расходомер. Измерения проводили при атмосферном давлении с перепадами давления диффузанта 50–100 Па. Величину проницаемости P определяли по уравнению

$$P=v/Sht, \tag{5}$$

где v – объемный расход газа, S – площадь, h – толщина образца.

Образцы для определения газопроницаемости готовили специальным образом, поскольку они имели различную, доходящую до 40 мм толщину при небольшом диаметре ~30 мм. Вырезанный в виде цилиндра образец ГП герметично приклеивали на металлическое кольцо – объектодержатель – с внешним диаметром 60 и внутренним – 26 мм. Кольцо с образцом герметично зажимали между двумя камерами диффузионной ячейки. Таким образом изолировали объемы под и над мембраной ГП. Чтобы избежать бокового потока, боковую поверхность образца герметизировали парафином.

Для экспериментального определения размера кластера, при котором реализуется протекание через образец по нормали, было необходимо провести измерения газопроницаемости на образцах с уменьшением их толщины. Слои по толщине снимали с помощью шпальтножа, представляющего собой длинное тонкое лезвие

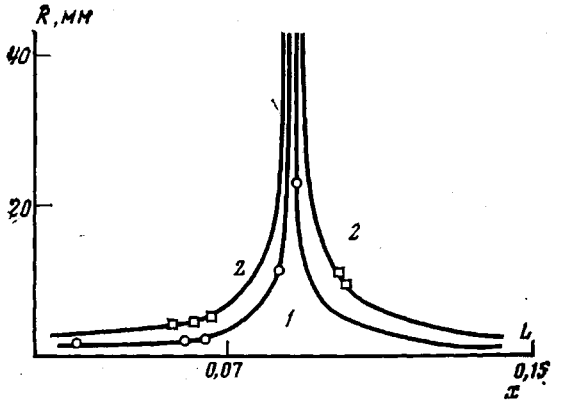

Рис. 2

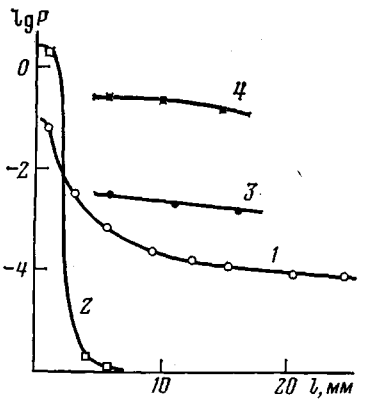

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость радиуса корреляции от степени дефектности для образца 1 (*1*) и 2 (*2*)

Рис. 3. Зависимость проницаемости P от толщины образца l для образцов 1 (*1*, *3*) и 2 (*2*, *4*), не подвергнутых термическому воздействию (*1*, *2*) и подвергнутых 10 циклам термической нагрузки (*3*, *4*)

безопасной бритвы, закрепленное в растянутом состоянии на выбранном расстоянии от плоскости стола, по которому скользит образец ГП.

Степень дефектности пористой структуры ГП изменяли путем приложения циклических (до 10 циклов) термических нагрузок. Делалось это следующим образом. Образцы ГП погружали на 15 мин в жидкий азот, а затем выдерживали при нормальных условиях на воздухе в течение 15 мин. По мере увеличения количества циклов исследовали структуру и газопроницаемость образцов. Зависимость степени дефектности от длительности выдержки, количества циклов, перепада температур специально не исследовали.

Морфологические исследования образцов ГП позволили определить характеристики структуры. Координационное число z и диаметр пор d определяли для каждого образца как среднее для всех циклов термической нагрузки. Порог протекания x_c рассчитан по уравнению (2) с константами $A=1{,}597$ и $B=-0{,}015$. При этом для образца 1 с $d=0{,}089$ мм, $z=15{,}55$ и $x_c=0{,}0877$ в зависимости от количества циклов были получены следующие значения x.

Количество циклов	0	1	3	5	10
x	0,030	0,060	0,063	0,084	0,089

Аналогичные данные для образца 2 с $d=0{,}224$, $z=15{,}37$ и $x_c=0{,}0889$ приведены ниже.

Количество циклов	0	1	3	5	10
x	0,056	0,061	0,064	0,100	0,101

Изменение радиусов корреляции в зависимости от дефектности для разного количества циклов термической нагрузки приведено на рис. 2, а изменение газопроницаемости образцов в зависимости от толщины для разного количества циклов термической нагрузки — на рис. 3. Для образцов, не подвергавшихся термоциклическим нагрузкам, наблюдается хорошее соответствие значений радиусов корреляции ($R_1=1{,}01$; $R_2=4{,}08$) и толщины мембраны ($l_1=1{,}5$; $l_2=3{,}5$ мм), при которой происходит скачок значений величины $\lg P$, который свидетельствует о переходе от одного механизма газопроницаемости к другому. Кривые газопроницаемости для образцов, подвергшихся 10 циклам термической нагрузки, показывают следующее. Для образца 2 газопроницаемость по молекулярному механизму реализуется при всех исследованных толщинах мембраны. Степень дефектности для данного образца лежит правее критической области. Для образца 1 газопроницаемость реализуется по активационному механизму. Степень дефектности названного образца лежит внутри критической области, и в данном эксперименте протекание не реализовалось. Вместе с тем для образца 1, подвергшегося 10 циклам термической нагрузки, кривая га-

зопроницаемости лежит выше аналогичной кривой для этого образца без термоциклических нагрузок, что также находится в соответствии с оценкой теории протекания.

Таким образом, данные по исследованию газопроницаемости находятся в соответствии с результатами морфологического исследования, обработанными с помощью аппарата теории протекания.

Применение аппарата теории протекания для исследования структурных полимерных систем не ограничивается исследованием газонаполненных полимеров. Существует множество явлений в полимерных системах, да и вообще в объектах, являющихся предметом изучения физической химии, которые обладают критическим характером, т. е. при непрерывном изменении какого-то параметра системы ее свойства при достижении «критического» значения этого параметра претерпевают скачкообразное изменение. Предположение о том, что причиной скачкообразных изменений свойств исследуемой системы является непрерывное изменение определенного уровня ее структуры, позволит проанализировать данный уровень структуры и прогнозировать поведение системы при изменении критического параметра. Для этого необходимо, исходя из физического смысла, определить, что является элементом структуры на данном уровне, как эти элементы связаны между собой, что характеризует связанность элементов в структуре (т. е. что является критическим параметром), как изменение структуры при переходе через порог протекания изменяет свойства исследуемой системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Киркпатрик С.* В кн.: Теория и свойства неупорядоченных материалов/Пер. с англ. под ред. Бонч-Бруевич В. Л. М.: Мир, 1977, с. 261.
2. *Лущейкин Г. А.* Успехи химии, 1983, т. 52, № 8, с. 1410.
3. *Broadbent S. R., Hammersly J. M.* Proc. Camb. Phil. Soc., 1957, v. 53, p. 629.
4. *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* Успехи физических наук, 1975, т. 117, № 3, с. 401.
5. *Shante V. K. S.* Advances Phys., 1971, v. 20, p. 325.
6. *Берлин Л. А., Шутов Ф. А.* Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М.: Наука, 1980, с. 168.
7. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 156.
8. *Осипов О. А.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1322.
9. *Шейдегер А. Е.* Физика течения жидкостей через пористые среды. М.: Гостоптехиздат, 1960.
10. *Салтыков С. А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976, с. 206.
11. *Рейтлингер С. А.* Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1975, с. 55.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
6.II.1985

THE POSSIBILITY TO ANALYSE THE STRUCTURE OF GAS-FILLED POLYMERS FROM THE VIEWPOINT OF THE FLOW THEORY

Gerasimov V. K., Zlobin V. B., Chalykh A. Ye.

Summary

The possibility to analyse the structure of gas-filled polymers using the flow theory apparatus is shown. From analysis of the porous structure using the scanning electron microscopy the conditions of the cluster appearance have been determined. The formation of a cluster is confirmed by studies of gas permeability.