

УДК 541.64.539.2

ДИСКРЕТНО-ВОЛНОВАЯ ПРИРОДА НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ АМОРФНОГО ПОЛИИМИДА

© 1994 г. В. Н. Бовенко, В. М. Старцев

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 01.07.93 г.

Предложен "сценарий" формирования иерархии структурных уровней аморфного полимера в процессе отверждения, учитывающий единство дискретно-волновых свойств вещества в конденсированном состоянии. Установлены неизвестные ранее явление структурной самоорганизации полимера и закономерность масштабной инвариантности элементов надмолекулярной структуры в пленке.

ВВЕДЕНИЕ

Имеющиеся в литературе данные по изучению надмолекулярной структуры (НМС) аморфных полимеров отражают, как правило, результаты анализов конечного продукта. Они не учитывают температурно-структурной предыстории (ТСП) отверждения, в рамках которой поглощенная полимером энергия расходуется на его структурные превращения. А результатом этих превращений может стать не только простое полидисперсное распределение элементов НМС конечного продукта, но и возникновение иерархии структурных уровней, совокупность которых образует надмолекулярную организацию (НМО) полимера.

В работе [1] исследовали процесс формирования НМС полиимидных пленок, полученных путем ступенчатой термической циклизации полiamидокислоты. Наблюдали тенденцию к увеличению размеров элементов НМС по мере повышения температуры циклизации за счет агрегации элементов предыдущего уровня. В твердом (стеклообразном) полимере такие процессы маловероятны. Поэтому было сделано предположение, что при ступенчатом режиме отверждения имеет место последовательность циклов стеклование–расстекловывание. В рамках этих циклов происходит "размораживание" подвижности элементов НМС и их релаксация в течение определенного времени в новое метастабильное состояние.

Более подробный анализ НМС полностью циклизованной ПИ-пленки показал [2], что распределение элементов структуры по размерам может быть полимодальным, т.е. в объеме существуют несколько подуровней, образующих иерархию НМО полимера. При этом становится очевидным, что "вектор эволюции" перестройки структуры в каждом цикле направлен от хаоса к порядку. Такой выбор системы не позволяет предсказать существующие модели флук-

туационного свободного объема [3 - 5] и кластерная [6, 7].

Направление поиска подсказывает анализ экспериментальных данных, полученных в работах [8, 9] при исследовании свойства дискретности конденсированных сред в предразрушающем состоянии. Оказалось, что полимодальность в распределении частиц по размерам удается проследить в диапазоне пространственных масштабов в 15 порядков (10^{-10} - 10^5 м). При этом отношение последовательно расположенных преимущественных размеров лежит в сравнительно узком интервале от 2.1 до 3.1 единицы, среднее значение которого 2.6 ± 0.5 совпадает с величиной дискретно-волнового критерия микроразрушения твердых тел B_λ . По-видимому, это общая закономерность устройства объектов материального мира. Единство дискретной и волновой природы физических процессов, протекающих при обмене энергией или веществом с окружающей средой, воплощает автоколебательная модель твердого тела [8 - 11].

Если структурная релаксация в последовательности циклов стеклование–расстекловывание имеет автоколебательный характер, то это, согласно модели, с неизбежностью проявится в полимодальности распределения элементов НМО по размерам. Следствием иерархии структурных уровней полимера должно стать немонотонное изменение его макросвойств до температуры стеклования T_c и наличие нескольких релаксационных переходов. Проверке этих предположений и посвящена настоящая работа.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали аморфные ПИ-пленки толщиной около 60 мкм, которые получали путем ступенчатой температурной циклизации (353, 403, 448, 473

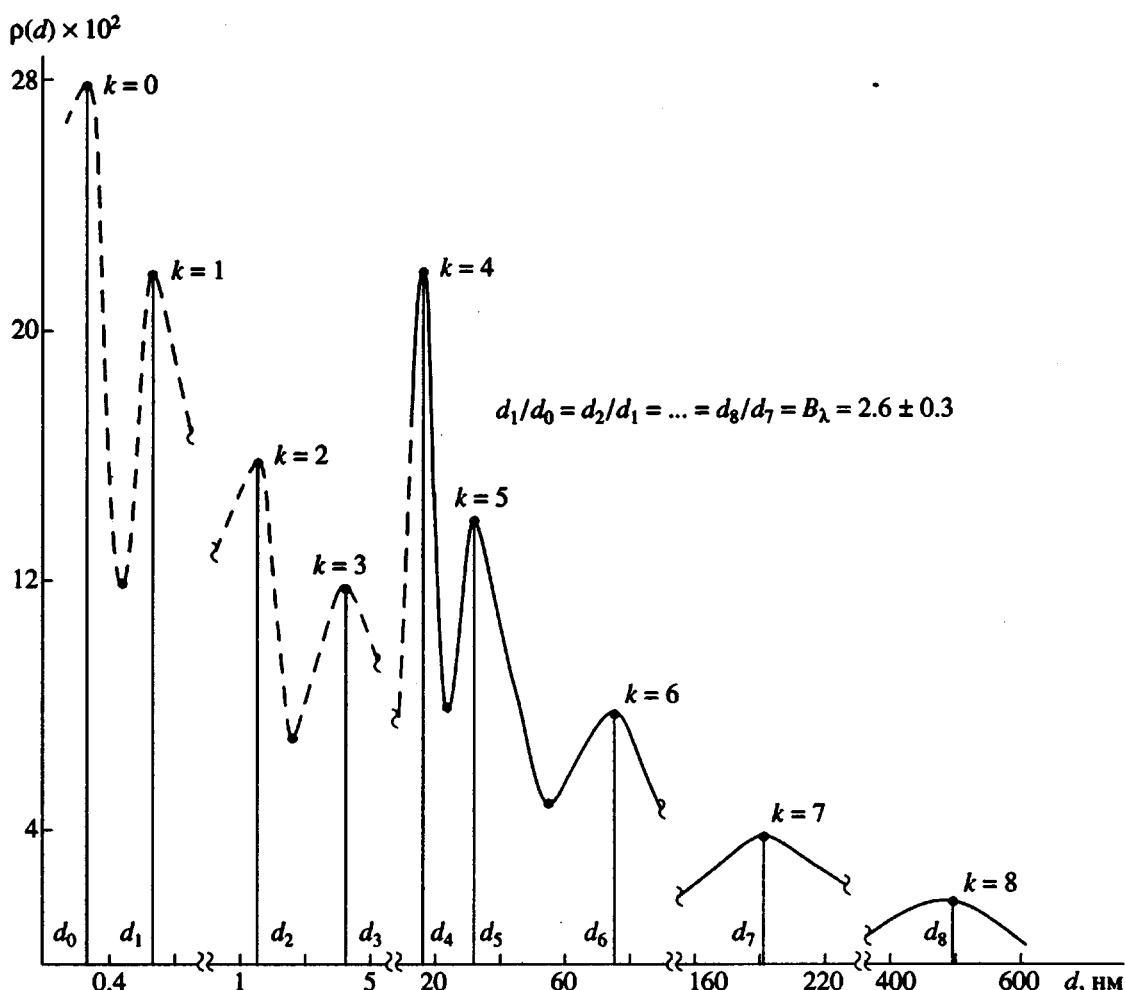


Рис. 1. Кривая распределения по размерам элементов надмолекулярной структуры полностью циклизованной ПИ-пленки. Пояснения в тексте.

и 498 К) пленки полиамидокислоты, синтезированной из диангидрида бензофенонетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира. Распределение по размерам элементов НМО полностью циклизованной ПИ-пленки определяли с помощью метода хорд [12] при анализе электронных микрофотографий реплик с поверхности пленки, подвергнутой травлению в плазме ВЧ кислородного разряда. Погрешность в определении размеров не превышала 5% при объеме выборки 500 частиц. Для определения величины релаксирующего модуля упругости E_p пленки использовали квазистатический метод релаксации напряжений при исходной деформации образца 3%. Логарифмический декремент свободных колебаний Δ определяли при частоте 2 Гц. Температурный диапазон испытаний 293 - 523 К. В методе релаксации напряжений интервал измерений составлял 10°. Величины Δ фиксировали через каждые 4° при плавном подъеме температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано распределение по размерам элементов НМО полностью циклизованной ПИ-пленки. Как видно, имеет место полимодальное распределение в интервале от 8 до 600 нм с пятью максимумами, соответствующими наиболее вероятным размерам 11, 27, 72, 195 и 490 нм. При этом оказалось, что в указанной последовательности иерархий структурных уровней отношение $d_{k+1}/d_k = 2.6 \pm 0.3$.

На рис. 2 представлены данные по изменению логарифмического декремента затухания Δ и релаксирующего модуля E_p ПИ-пленок в зависимости от температуры испытаний. Обнаружено пять релаксационных переходов при 318, 383, 438, 475 и 510 К. Кривую E_p можно разбить на пять температурных участков (I - V), в пределах которых величины E_p изменялись немонотонно и антибатно величинам $\Delta(T)$. Сложный ход кривой $E_p(T)$ – предмет отдельного обсуждения. Пока же отметим совпадение числа максимумов на кривой распределения частиц по размерам и релаксаци-

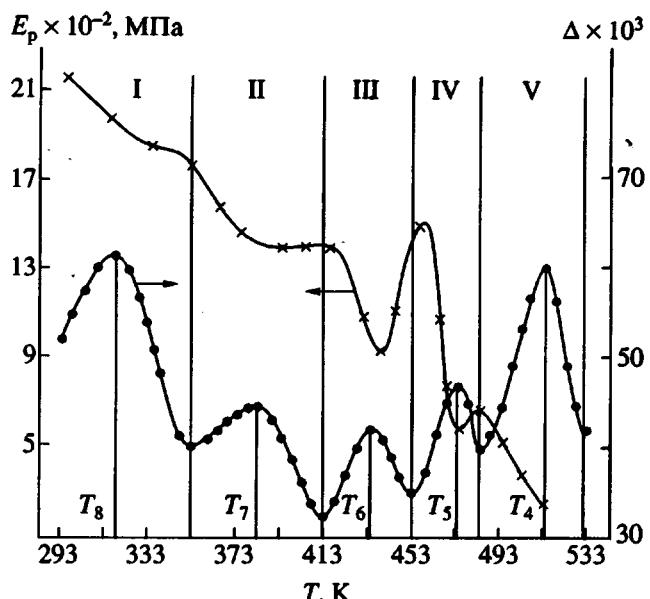


Рис. 2. Влияние температуры прогрева T на величины логарифмического декремента затухания Δ и релаксирующего модуля E_p полностью циклизованной ПИ-пленки.

онных переходов с числом этапов отверждения ПИ-пленки.

Принципиальной особенностью эксперимента является выявленное постоянство отношения преимущественных размеров НМО. На языке синергетики [13] это означает, что в процессе ступенчатого отверждения ПИ происходит формирование стационарной диссипативной структуры, которая обладает свойством геометрической (масштабной) инвариантности. В нашем случае следует, видимо, говорить о формировании иерархии структурных уровней НМО за счет самоорганизации элементов. Предпосылкой для эффекта самоорганизации, как известно [8 - 11, 13], является наличие потока энергии, поступающего в систему от внешнего источника, например нагревателя. Полимер, диссирирующий поступающую энергию, приобретает способность к автоколебательному или автономному образованию НМС, т.е. становится активной открытой системой с присущими ей элементами: источник энергии; накопители энергии – элементарные объемы вблизи дефектов, каждый из которых является открытой термодинамической подсистемой; положительная обратная связь, которая осуществляется за счет процессов переноса; при этом поводом к возникновению положительной обратной связи являются флуктуации, всегда имеющиеся в открытой системе.

Математический аспект проблемы заключается в следующем. В отличие от ньютоновской теории дифференциальных вычислений, которая позволяет описывать лишь плавные непрерывные процессы, автоколебательная модель твер-

дого тела [8 - 11] открывает возможность исследования скачкообразных переходов, разрывов и внезапных качественных изменений. Эти изменения, согласно теории особенностей, бифуркаций и катастроф [14], означают превращение нелинейной динамической системы не общего положения в систему общего положения, которую трудно описать аналитически. Если автоколебательная система зависит от параметра (температуры, скорости деформации и т.п.), то при его переходе через некоторое критическое значение динамика системы резко изменяется. Такая перестройка установившихся режимов движения в системе называется бифуркацией. При непрерывном изменении параметра возникает последовательность бифуркаций, которую принято называть "сценарием" развития диссипативной структуры или картиной развития иерархии структурных уровней самоорганизации. Наиболее известные из них (бифуркация Андронова–Хопфа [13], картина Ландау–Хопфа [13], сценарии Рюэля–Такенса [15], Фейгенбаума [16], Пома–Манневиля [13]) не учитывают специфики атомно-молекулярного строения реального твердого тела, заключающейся в единстве дискретных и волновых свойств вещества в конденсированном состоянии. "Сценарий" формирования и развития иерархии структурных уровней в этом случае может быть представлен с помощью итерационного процесса [8, 9]

$$l_k = \langle a \rangle B_\lambda^k; \quad \lambda_k = \langle a \rangle B_\lambda^{k+1}; \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (1)$$

где l_k – характерный пространственный масштаб структурных изменений; λ_k – длина цуга излучения, вызванного перестройкой структуры; k – номер подуровня структурной иерархии; $B_\lambda = \lambda_b / \langle a \rangle = 2.61 \dots$ – дискретно-волновой критерий микроразрушения; λ_b – наименьшая длина цуга акустического излучения.

С математической точки зрения два ряда геометрической прогрессии (1) являются частными случаями более общего преобразования

$$x_{n+1} = \{B_\lambda x_n\}, \quad 0 < x < 1, \quad (2)$$

где фигурные скобки обозначают дробную часть аргумента.

Такому алгоритму развития, как показано в работе [9], соответствует дискретно-волновая модель перемешивания. В случае ПИ-пленки непосредственной причиной, вызывающей процесс самоорганизации структуры, является последовательность циклов стеклование–расстекловывание, а физическим механизмом – авторезонансное взаимодействие элементов структуры в пределах (временных) этих циклов. Весь процесс мы предлагаем охарактеризовать как "тепловое диспергирование" стеклообразного полимера, поскольку он при обмене энергией и веществом с окружающей средой находится в предразрушающей состоянии.

Выявленная закономерность масштабной инвариантности d_{k+1}/d_k подуровней НМО пленки ПИ позволяет предсказать существование еще четырех подуровней в субмикроскопической области размеров с преимущественными величинами 4.5; 1.8; 0.7 и 0.3 нм (они отмечены штриховой линией на рис. 1). Самый маленький размер 0.3 нм относится к "нулевому" уровню НМО, т.е. параметр $\langle a \rangle$ в выражении (1) для полимеров приобретает значение минимального межмолекулярного расстояния. С учетом B_λ экстраполяцию преимущественных размеров можно осуществить и в область больших величин d : 1.27 (d_9); 3.3 (d_{10}); 8.8 (d_{11}); 22.3 (d_{12}) и 56 мкм (d_{13}). Последний уровень НМО лимитируется толщиной пленки. Что касается общего количества подуровней НМО пленки ПИ, то оно совпадает с числом зафиксированных в работе [2] уровней прочности и деформации ПИ-пленки такой же толщины, связанных с внутренними дефектами. Такое же количество релаксационных переходов зафиксировано недавно в работе [17] при исследовании линейного атактического ПММА. Эти результаты, как и данные рис. 2, подтверждают определяющую роль ТСП полимера в формировании его макропроприй. Выявленные на рис. 2 релаксационные переходы и "ступеньки" на кривой E_p связаны с подуровнями $d_4 - d_8$ в иерархии структурных уровней на рис. 1. Другие подуровни НМО не проявились из-за выбранного температурного диапазона испытаний.

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе результаты имеют большое научно-техническое значение, так как теория и эксперимент получают новый метрологический базис для накопления информации о диссипативных структурах в полимерах. Действительно, исходя из обнаруженной дискретно-волновой природы НМО, можно предсказывать существование дискретных энергетических и временных спектров структур ВМС. При этом установление корреляций между пространственными, временными и энергетическими спектрами НМО будут иметь практическое значение для прогнозирования физико-механических свойств полимеров. Плодотворным может оказаться использование теории фракталов для выяснения принципов построения НМО полимеров в процессе их отверждения.

ВЫВОДЫ

Установлено неизвестное ранее явление структурной самоорганизации аморфного полимера, заключающееся в формировании иерархии

структурных уровней, обусловленном автоколебательным характером структурной релаксации, и проявляющееся в полимодальности распределения элементов НМО по размерам.

Обнаружена неизвестная ранее для аморфных полимеров закономерность масштабной инвариантности элементов НМО, заключающаяся в том, что отношение размеров, соответствующих последовательно расположенным максимумам на кривой распределения по размерам элементов НМО, сохраняется равным дискретно-волновому критерию микроразрушения твердого тела $B_\lambda = 2.6$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Старцев В.М., Чугунова Н.Ф., Матвеев В.В., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2378.
- Старцев В.М., Чугунова Н.Ф., Пикаева В.И., Бартенев Г.М., Огарев В.А. // Физ.-хим. механика материалов. 1988. Т. 24. № 6. С. 87.
- Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных систем. Новосибирск: Наука, 1982.
- Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. 3rd. ed. N.Y.: Wiley, 1980.
- Lipatov Yu.S. // Adv. Polym. Sci. 1978. V. 26. P. 64.
- Белоусов В.М., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 630.
- Sanditov D.S., Kozlov G.V., Belousov V.M., Lipatov Yu.S. // Ukr. Polym. J. 1992. V. 1. № 3/4. P. 241.
- Бовенко В.Н. // Прогноз землетрясений. 1983. № 4. С. 70.
- Бовенко В.Н., Горобец Л.Ж. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1095.
- Бовенко В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 3. С. 509.
- Бовенко В.Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1097.
- Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976.
- Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в сингегетику. М.: Наука, 1990.
- Арнольд В.И. // Успехи физ. наук. 1983. Т. 141. № 4. С. 571.
- Ruelle D. Chaotic Evolution and Strange Attractors. London: Cambridge University Press, 1988.
- Фейгенбаум М. // Успехи физ. наук. 1983. Т. 141. № 2. С. 343.
- Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карадашова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.

Corpuscular-Wave Nature of Supramolecular Structure in Amorphous Polyimide

V. N. Bovenko and V. M. Startsev

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

Abstract – A scenario is proposed for formation of a hierarchy of the structural levels in amorphous polymer during its hardening. This scenario takes into account the corpuscular-wave dualism of condensed matter. A previously unknown phenomenon of structure self-organization in polymer has been discovered and regularities of the scaling invariance of the elements of supramolecular structure in polymeric film investigated.