

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2003, том 45, № 4, с. 660–664

УДК 541.64:539.2

ФЛУКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ И КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. Г. В. Козлов, Ю. С. Липатов

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 18.03.2002 г.

Принята в печать 07.10.2002 г.

Показана идентичность кооперативно перестраивающихся областей в рамках флюктуационной теории стеклования и кластеров в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров. Последняя модель является более общей, поскольку она позволяет выполнить корректный теоретический расчет структурных параметров как в термодинамически неравновесном, так и в квазиравновесном состояниях, тогда как теория Адама и Гиббса – только в последнем.

В настоящее время существует достаточно много теоретических моделей для описания структуры аморфного состояния полимеров. Основным их недостатком является отсутствие точной количественной идентификации указанной структуры и, как следствие, невозможность использования этих моделей для количественного описания и прогнозирования свойств полимеров. Тем не менее большинство структурных моделей (за исключением модели “войлока” Флори [1]) предполагают микрогетерогенность структуры полимеров в интервале линейных масштабов от нескольких ангстрем до нескольких десятков ангстрем [2–6].

Кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров [6, 7] не имеет указанных недостатков. Эта модель постулирует наличие в структуре аморфного состояния полимеров областей локального порядка (кластеров), состоящих из нескольких коллинеарных плотно упакованных сегментов разных макромолекул, окруженных рыхло упакованной матрицей. Таким обра-

зом, кластер является аморфным аналогом кристаллита с вытянутыми цепями, в силу чего он может рассматриваться как многофункциональный узел физической сетки макромолекулярных зацеплений. Длина сегмента в кластере принимается равной длине статистического сегмента (“участка жесткости” цепи). Эта модель дает количественную идентификацию областей локального порядка (кластеров) и окружающей их рыхло упакованной матрицы, что позволяет успешно применять ее для описания различных свойств полимеров [6, 7]. Кроме того, кластерная модель превосходно согласуется с такими современными теоретическими представлениями, как теория перколяции [8], модель необратимой агрегации Виттена–Сандера [9], диссипативные структуры [10] и фрактальный анализ [11].

Цель настоящей работы состоит в демонстрации соответствия кластерной модели флюктуационной теории стеклования. При этом будут показаны возможности кластерной модели для объяснения некоторых неясностей флюктуационной теории [12].

E-mail: i_dolbin@mail.ru (Козлов Георгий Владимирович), lipatov@imchem.kiev.ua (Липатов Юрий Сергеевич).

Флуктуационная теория стеклования позволяет оценить объем V_a так называемой кооперативно перестраивающейся области (КПО) [2, 12]

$$V_a = kT_c^2 \frac{\Delta(C_V^{-1})}{\rho(\delta T)^2}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T_c – температура стеклования, $\Delta(C_V^{-1})$ – обратная величина скачка теплоемкости при переходе стеклования, ρ – плотность полимера при T_c , δT – средняя флуктуация температуры на одну КПО.

Bittrich [12] оценил характеристическую длину КПО ξ_A в предположении ее сферической формы для трех полимеров: ПММА, ПС и ПВХ. Было показано, что величина ξ_A лежит в пределах 0.2–2.5 нм в интервале температур 323–348 К и снижается по мере роста температуры [12]. Поскольку и КПО [2], и кластеры [13] имеют термофлуктуационную природу, для определения не противоречивости двух указанных моделей естественно сравнить температурные зависимости ξ_A и размера кластера для указанных полимеров. Кластерная модель предполагает снижение числа сегментов в кластерах по мере роста температуры [13]. Так как кластер рассматривается как аналог кристаллита с вытянутыми цепями, состоящий из нескольких коллинеарных плотно упакованных сегментов, уменьшение числа сегментов в кластере при увеличении температуры предполагает снижение площади его поперечного сечения, схематически показанного на вставке рис. 1, и соответственно диаметра кластера $D_{кл}$. Поэтому для решения поставленной задачи естественно сравнить температурные зависимости ξ_A и $D_{кл}$ как характеристических размеров микрогетерогенности структуры в обеих моделях.

Оценить величину $D_{кл}$ можно разными способами [11], но мы выбрали теоретическую оценку этого параметра как наиболее общую. Поскольку сравниваются результаты, полученные в разных лабораториях, на полное соответствие рассчитывать трудно. Поэтому теоретический метод в таких условиях является и наиболее простым. Была выбрана следующая методика расчета $D_{кл}$. Сначала определяется относительная доля кластеров $\Phi_{кл}$ как функция T на основе переколяционного соотношения [9]

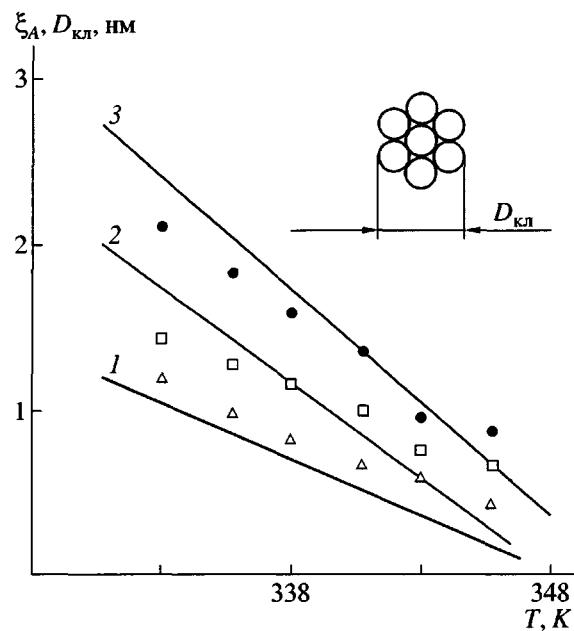


Рис. 1. Зависимости характеристической длины КПО ξ_A (прямые) и диаметра кластеров $D_{кл}$ (точки) от температуры T для ПММА (1), ПВХ (2) и ПС (3). На вставке – схематическое изображение поперечного сечения кластера.

$$\Phi_{кл} = 0.03(T_c - T)^{0.55} \quad (2)$$

Затем определяется плотность $v_{кл}$ кластерной сетки зацеплений [11]:

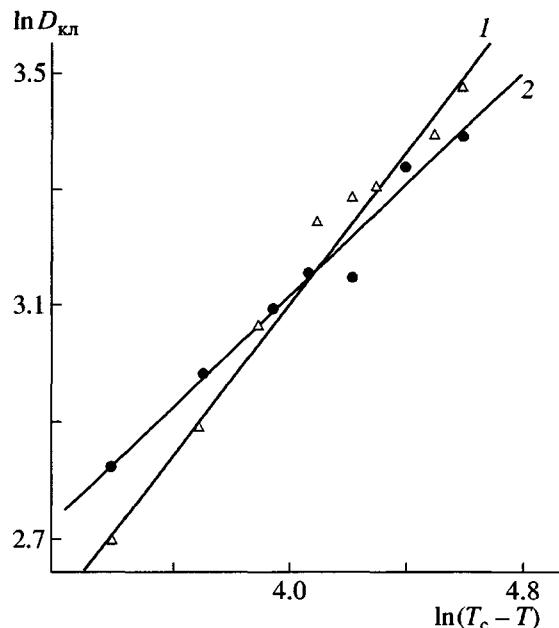
$$v_{кл} = \frac{\Phi_{кл}}{C_{\infty} l_0 S}, \quad (3)$$

где C_{∞} – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [14], l_0 – длина скелетной связи основной цепи, S – площадь поперечного сечения макромолекулы. Необходимые для расчета параметры приняты по данным работ [15–18].

Далее можно определить функциональность кластера F из следующего аппроксимационного уравнения [19]

$$F = \frac{4M_3}{M_{кл}} \quad (4)$$

Здесь M_3 и $M_{кл}$ – ММ участков цепи между макромолекулярными захлестами и кластерами соответственно.



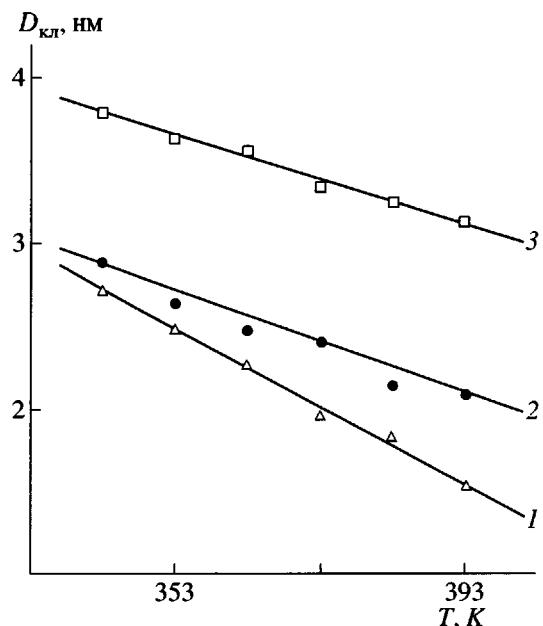


Рис. 3. Зависимости диаметра кластера $D_{\text{кл}}$ от температуры T для исходного (1), отожженного (2) и находящегося в квазиравновесном состоянии ПК (3).

мического кластера, согласно которой параметр порядка ε определяется так [20]:

$$\varepsilon = \left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{T_{\text{кр}}} \right)^{\nu}, \quad (9)$$

где $T_{\text{кр}}$ – критическая температура, для кластерной структуры равная T_c [23], критический показатель $\nu = 0.40$ [21].

Поскольку для структуры аморфных стеклообразных полимеров $\varepsilon = \Phi_{\text{кл}}$ [8], из уравнения (9) можно рассчитать величину $\Phi_{\text{кл}}$ для квазиравновесного состояния структуры и далее по изложенной выше методике – величину $D_{\text{кл}}$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости $D_{\text{кл}}$ для ПК трех типов: исходного, отожженного и гипотетического, находящегося в квазиравновесном состоянии. Во всех трех случаях наблюдается линейная корреляция $D_{\text{кл}}(T)$, согласующаяся с данными рис. 1 и работы [12], но наклон линейных графиков уменьшается по мере приближения структуры полимера к термодинамическому равновесию – от исходного (0.63) к гипотетическому (0.47) ПК.

Теперь вернемся к данным работы [12], где было показано, что хотя линейное уменьшение ξ_A

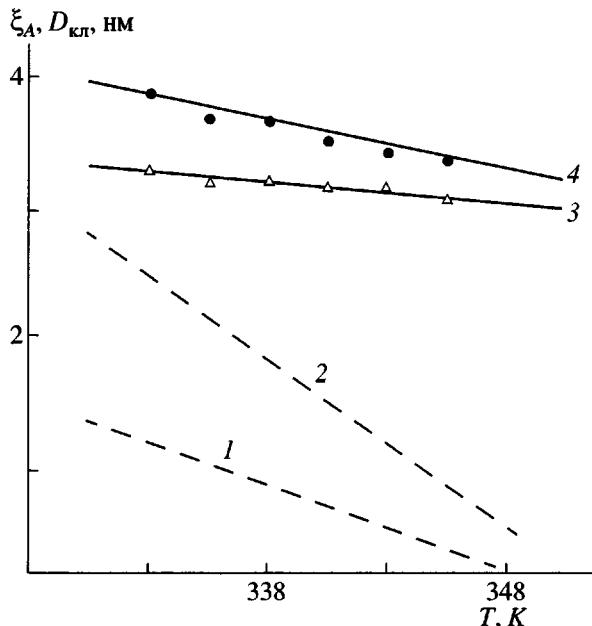


Рис. 4. Зависимости характеристической длины КПО ξ_A (1, 2) и диаметра кластера $D_{\text{кл}}$ от температуры для квазиравновесного состояния (3, 4) для ПММА (1, 3) и ПС (2, 4).

по мере роста температуры отвечает теории Адама и Гиббса [2], но наклон этих зависимостей гораздо больше предсказанного теоретически – примерно в ~3 раза для ПММА и в ~6 раз для ПС. Одной из возможных причин этого расхождения Bittrich [12] считает неравновесную природу тепловых флюктуаций. Полученные выше результаты для ПК позволяют дать этому расхождению более точное объяснение.

На рис. 4 приведено сравнение температурных зависимостей ξ_A по данным работы [12] и $D_{\text{кл}}$, рассчитанных для гипотетического квазиравновесного состояния структуры, для ПММА и ПС. Как видно, наклон зависимостей $D_{\text{кл}}(T)$ значительно меньше, чем $\xi_A(T)$, причем для ПММА – в 3 раза, а для ПС – в 3.5 раза, что приблизительно соответствует полученному в работе [12] расхождению наклонов теоретических и экспериментальных зависимостей $\xi_A(T)$ для указанных полимеров. Следовательно, расчет в рамках модели Адама–Гиббса [2] корректен только для равновесного состояния, тогда как кластерная модель (в сочетании с концепцией термического кластера) дает адекватные результаты и для неравновесных условий, в которых находится структура аморфного ПК в интервале используемых температур испытаний.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показали идентичность кооперативно перестраивающихся областей в рамках флуктуационной теории стеклования и кластеров в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров. Это обстоятельство определяет непротиворечивость двух указанных концепций. Тем не менее, кластерная модель является более общей, поскольку она позволяет корректный теоретический расчет структурных параметров как в термодинамически неравновесном, так и в квазиравновесном состояниях, тогда как теория Адама и Гиббса – только в последнем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. // Brit. Polym. J. 1976. V. 8. № 1. P. 1.
2. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
3. Lindenmeyer P.H. // Polym. J. 1979. V. 11. № 8. P. 677.
4. Багрянский В.А., Малиновский В.К., Новиков В.Н. // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 8. С. 2360.
5. Mermet A., Duval E., Etienne S., G'Sell C. // Polymer. 1996. V. 37. № 4. P. 615.
6. Козлов Г.В., Новиков В.У. // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 7. С. 717.
7. Kozlov G.V., Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Lipatov Yu.S. // Polymer. 1999. V. 40. № 4. P. 1045.
8. Козлов Г.В., Газаев М.А., Новиков В.У., Микитаев А.К. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 16. С. 31.
9. Козлов Г.В., Шогенов В.Н., Микитаев А.К. // Инж.-физ. журн. 1988. Т. 71. № 6. С. 1012.
10. Козлов Г.В., Шустов Г.Б., Темираев К.Б. // Вест. КГГУ, Сер. хим. науки. 1977. № 2. С. 50.
11. Козлов Г.В., Новиков В.У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. М.: Классика, 1998.
12. Bitrich H.-J. // Acta Polymerica. 1982. V. 33. № 12. P. 741.
13. Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 630.
14. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
15. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983.
16. Aharoni S.M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1722.
17. Wu S. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1989. V. 27. № 4. P. 723.
18. Aharoni S.M. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2624.
19. Козлов Г.В., Белоусов В.Н., Микитаев А.К., Машуков Н.И. // Докл. Адыгейской Междунар. АН (Черкесск). 1997. Т. 2. № 2. С. 94.
20. Family F. // J. Stat. Phys. 1984. V. 36. № 5–6. P. 881.
21. Соколов И.М. // Успехи физических наук. 1986. Т. 150. № 2. С. 221.
22. Козлов Г.В., Буря А.И., Сандитов Д.С., Сердюк В.Д., Липатов Ю.С. // Материалы, технологии, инструменты. 1999. Т. 4. № 2. С. 51.
23. Белошенко В.А., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 10. С. 2903.

The Fluctuation Theory of Glass Transition and the Cluster Model of the Amorphous-State Structure of Polymers

G. V. Kozlov and Yu. S. Lipatov

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

Abstract—Cooperatively rearranging regions in terms of the fluctuation theory of glass transition were shown to be identical to clusters defined by the cluster model of the amorphous-state structure of polymers. The latter model is more general, as it enables structural parameters both in thermodynamically nonequilibrium and quasi-equilibrium states to be accurately calculated, whereas the Adam–Gibbs theory is suitable only for the latter state.