

Обобщенная синергетическая модель стеклования полимерных материалов

М. Т. Башоров, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев

Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, Россия

Предложена обобщенная синергетическая наноструктурная модель взаимосвязи температуры стеклования и структуры полимерных материалов. Эта модель учитывает специфический для полимеров фактор — гибкость полимерной цепи. В рамках этой модели температура стеклования является точкой бифуркации, соответствующей вырождению нанокластеров.

PACS: 81.05.-t

Ключевые слова: синергетическая концепция, температура стеклования, полимерные материалы.

Введение

Согласно синергетической концепции Кадомцева—Шевченко [1], наномир отделяет макромир от мира элементарных частиц, причем объекты наномира имеют классические, квантовые и принципиально новые свойства.

Ранее на основе анализа эффектов структурообразования вблизи температуры плавления T_m низкомолекулярных веществ была выделена температурная область $T' \leq T_m \leq T''$, характеризующая самоорганизацию структур, не свойственная фазовому переходу первого рода [2].

В связи с концепцией особых свойств наномира наличие этой переходной области следует связать с областью, характеризующейся самоорганизацией нанокластерных структур; она разделяет структуры с характерными особенностями для твердого и жидкого состояний. Аналогичная зависимость наблюдается и при стекловании аморфных полимеров [2], у которых этот переход обусловлен формированием областей локального порядка (кластеров), имеющих размеры нанометрового диапазона ($\sim 0,5$ — $2,0$ нм) [3].

Авторы работы [4] показали зависимость температуры плавления от устойчивости формируе-

мых нанокластеров для низкомолекулярных веществ. Цель настоящей работы — выяснить факторы, влияющие на величину температуры стеклования полимерных материалов в рамках рассмотренной выше синергетической концепции на примере углепластиков на основе фенилона и сшитых эпоксиполимеров.

Описание эксперимента и результаты

В качестве полимерного связующего использован ароматический полиамид-фенилон [5], а в качестве наполнителя — углеродное волокно (УВ) диаметром 7—9 мкм и длиной 3 мм. Композит готовили "сухим" способом, включающим смешение компонентов во вращающемся электромагнитном поле. Для этого в реактор загружали порошкообразный полимер, УВ с объемным содержанием $\varphi_f \approx 0,115$ и неравноосные ферромагнитные частицы длиной 40 нм. Далее реактор помещали в точку генератора электромагнитного аппарата. Под воздействием вращающегося электромагнитного поля ферромагнитные частицы начинают вращаться, сталкиваясь между собой, в результате чего УВ равномерно (хаотически) распределяются в полимерной матрице. В результате соударений частицы истираются, и продукты износа попадают в композицию. Для удаления ферромагнитных частиц после смешения использовали два метода: магнитной сепарации и механической [6].

Термические свойства определены на дифференциальном сканирующем калориметре модели UT-C-400 при скорости нагрева 10 К/мин. Температура стеклования T_g определена как соответствующая середине участка подъема изменения энthalпии dH/dt [7].

Образцы для исследования механических свойств готовили методом горячего прессования при температуре 603 К и давлении 55 МПа. Испытания на сжатие выполнены на машине FP-100 при температуре 293 К и скорости деформации 10^{-3} с^{-1} .

Кроме того, использованы данные для эпоксиполимеров (ЭП) на основе диглицидилового эфира бисфенола А (ЭД-22). Отверждение проводили изометилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии ускорителя (трисдиметиламинометилфенола) или 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном. Варьирование топологической структуры ЭП осуществляли путем изменения соотношения отвердителя/олигомер в молях (эквивалентах) K_K от 0,5 до 1,5. Это позволило изменять плотность узлов сетки химических сшивок ν_c [8].

Деформационно-прочностные характеристики получены в испытаниях на одноосное сжатие при температуре 293 К и скорости деформации $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Температура стеклования ЭП определена термо-

механическим анализом в условиях одноосного сжатия при напряжении 1,2 МПа и скорости нагрева 2 К/мин [8].

Теоретический анализ

Рассмотрим методику расчета числа статистических сегментов в одном нанокластере n_{cl} . Фрактальная размерность структуры d_f рассматриваемых полимерных материалов рассчитана согласно уравнению [9]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (1)$$

где d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в нашем случае $d = 3$);

ν — коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [10]:

$$\frac{\sigma_Y}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (2)$$

где σ_Y — предел текучести;

E — модуль упругости.

Величина характеристического отношения C_∞ , которая является показателем статистической гибкости полимерной цепи [11], определена следующим образом [3]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (3)$$

Далее можно определить относительную долю нанокластеров φ_{cl} с помощью уравнения [3]

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\varphi_{cl}}{SC_\infty} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где S — площадь поперечного сечения макромолекулы, равная для фенилона $17,6 \text{ \AA}^2$ и для ЭП — $30,7 \text{ \AA}^2$ [12].

Величину молекулярной массы участка цепи между нанокластерами M_{cl} определяли как [3]:

$$M_{cl} = \frac{\rho N_A S l_0 C_\infty}{\varphi_{cl}}, \quad (5)$$

где ρ — плотность полимера, равная 1400 кг/м^3 для фенилона [5], и 1200 кг/м^3 — для ЭП [8];

N_A — число Авогадро;

l_0 — длина скелетной связи основной цепи, равная для обоих исследуемых полимеров $1,25 \text{ \AA}$ [13].

Как известно [14], молекулярная масса M_e между традиционными зацеплениями ("захлестами" цепей) масштабируется с C_∞ следующим образом:

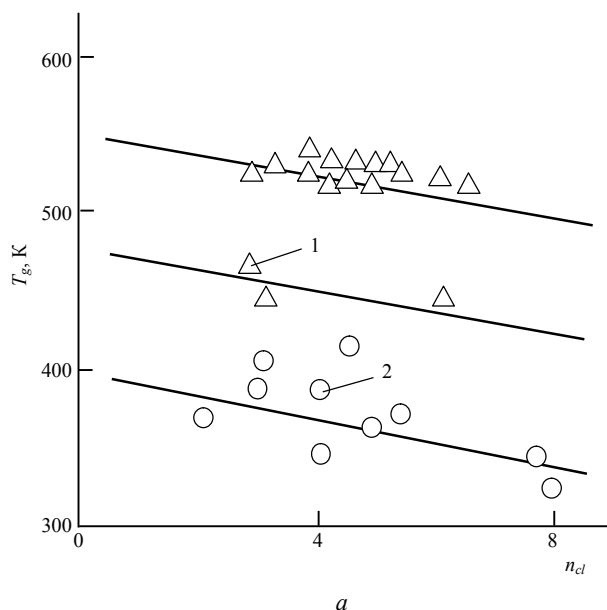
$$\frac{M_{e1}}{M_{e2}} = \left(\frac{C_{\infty 1}}{C_{\infty 2}} \right)^2. \quad (6)$$

Для исходного фенилона $M_{e1} \approx 1750$, $C_{\infty 1} = 3$, и тогда соотношение (6) позволит оценить величину M_{e2} для полимерной матрицы углепластиков. И наконец, величину n_{cl} можно определить из уравнения [3]

$$n_{cl} = \frac{2M_e}{M_{cl}}. \quad (7)$$

Для сшитых ЭП в уравнении (7) вместо M_e использована молекулярная масса участка цепи между узлами химической сшивки [8].

На рисунке, *a* приведены зависимости $T_g(n_{cl})$ для исследуемых полимерных материалов, которые распадаются на три прямые с примерно одинаковым наклоном. Аналогичные зависимости $T_m(n_{cl})$ получены для нанокластеров кремния [4].

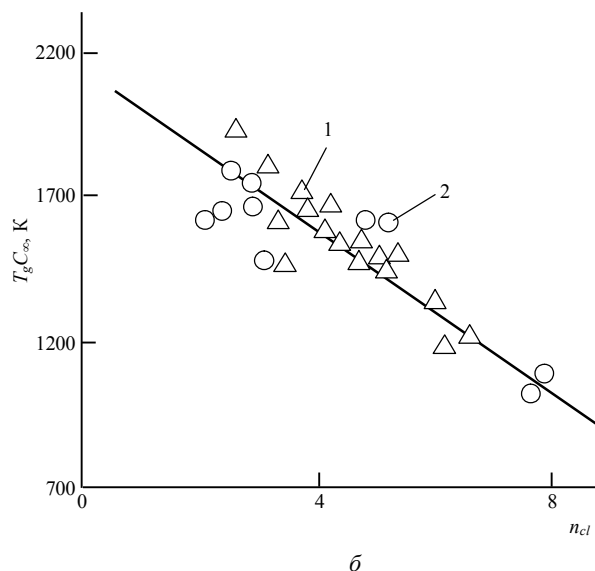


линейная, а при $m \geq 2$ — нелинейная обратная связь) [15].

Авторы работы [2] показали, что для углепластиков нижняя прямая относится к нанокластерам с более низкой устойчивостью ($\Delta_i = 0,213$) по сравнению с верхней прямой, отвечающей нанокластерам с более высокой T_g ($\Delta_i = 0,324$). Это наблюдение полностью согласуется с данными для нанокластеров кремния [4]. Однако зависимость $T_g(n_{cl})$ для ЭП расположена ниже двух прямых для углепластиков, хотя величины Δ_i для сшитых ЭП варьируются в пределах 0,213—0,324. Иначе говоря, при одинаковых n_{cl} и Δ_i для разных полимеров могут быть получены разные значения T_g . Это предполагает существование, по крайней мере, еще одного фактора, влияющего на величину T_g .

Как известно, основным отличием полимеров от низкомолекулярных твердых тел является то, что они состоят из длинных цепных макромолекул, в которых атомы связаны ковалентными связями, а межмолекулярное взаимодействие реализуется за счет ван-дер-ваальсовых связей.

Основной характеристикой полимерной цепи является ее гибкость, которую можно охарактери-



Зависимость от числа сегментов в кластере n_{cl} для углепластиков на основе фенилона (1) и эпоксиполимеров (2):
a — температуры стеклования T_g ; *b* — приведенной температуры стеклования $T_g C_\infty$

Как известно [15], отношение чисел

$$A_m = \frac{n_{cl}^i}{n_{cl}^{i+1}} = \Delta_i^{1/m} \quad (8)$$

характеризует адаптивность структуры нанокластера A_m к изменению внешнего воздействия, определяемую мерой ее устойчивости Δ_i и числом возможных перестроек m (при $m = 1$ реализуется

зависимость с помощью параметра C_∞ [10, 13, 14]. Исходя из этого данные рисунка, *a* были перестроены в координатах $T_g C_\infty(n_{cl})$, что показано на рисунке, *b*. Видно, что при таком построении все приведенные на рисунке, *a* результаты ложатся на одну линейную зависимость. Итак, для описания структуры и свойств полимерных материалов в рамках синергетики твердого тела необходимо учитывать специфику их молекулярного строения, т. е. принимать в расчет гибкость полимерных цепей.

Заключение

Предложена обобщенная синергетическая модель взаимосвязи температуры стеклования и структуры полимерных материалов. Эта модель учитывает специфический для полимеров фактор — гибкость полимерной цепи. Это позволяет осуществить количественное описание температуры стеклования очень различающихся полимерных материалов — полимерной матрицы углепластиков на основе фенилона и сшитых эпоксиполимеров. Предложенная модель структурообразования при переходе стеклования с учетом синергетической концепции наномира позволяет сделать вывод, что температура стеклования, определяемая в динамических условиях, является точкой структурной бифуркации, отвечающей вырождению нанокластеров.

Литература

1. Кадомцев Б. Б. Динамика и информация. — М.: УФН, 1999.
2. Маламатов А. Х., Козлов Г. В., Микитаев М. А. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов. — М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006.
3. Козлов Г. В., Новиков В. У.// УФН. 2001. Т. 171. № 7. С. 717.

4. Битюцкая Л. А., Машикина Е. С., Иванова В. С. Нанокластеры, самоорганизующиеся при температурах пред- и постплавления как объекты наномира, разделяющие структуры макротвердого и макрожидкого состояний: Труды Междунар. междисциплинар. симпозиума "Фракталы и прикладная синергетика" ФиПС-03. — М.: Изд-во МГОУ, 2003. С. 299.

5. Соколов Л. Б., Кузнецов Г. А., Герасимов В. Д.// Пласт массы, 1967. № 9. С. 21.

6. Бура А. И., Козлов Г. В.// Трение и износ. 2003. Т. 24. № 3. С. 279.

7. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. — Л.: Химия, 1990.

8. Козлов Г. В., Новиков В. У., Газаев М. А., Микитаев А. К.// Инженерно-физический журнал. 1998. Т. 71. № 2. С. 241.

9. Баланкин А. С. Синергетика деформируемого тела. — М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991.

10. Козлов Г. В., Санитов Д. С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. — Новосибирск: Наука, 1994.

11. Будтов В. П. Физическая химия растворов полимеров. — СПб.: Химия, 1992.

12. Aharoni S. M.// Macromolecules. 1985. V. 18. No. 12. P. 2624.

13. Aharoni S. M.// Ibid. 1983. V. 16. No. 9. P. 1722.

14. Wu S.// J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. 1989. V. 27. No. 4. P. 723.

15. Иванова В. С., Кузеев И. Р., Закиричная М. М. Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 1998.

Статья поступила в редакцию 16 октября 2008 г.

The generalized synergetic model of polymeric materials glass transition

M. T. Bashorov, G. V. Kozlov, A. K. Mikitaev

Kabardino-Balkan State University, 173 Chernyshevsky str., Nalchik, 360004, Kabardino-Balkaria, Russia
E-mail: i_dolbin@mail.ru

The generalized synergetic nanostructural model of glass transition temperature and polymeric materials structure interconnection was proposed. This model accounts factor, specific for polymers — a polymer chain flexibility. Within the frameworks of this model the glass transition temperature is bifurcation point, corresponding to nanoclusters degeneration.

PACS: 81.05.-t

Keywords: synergetic conception, glass temperature, polymeric materials.

Башоров Мусса Тогидович, старший науч. сотр.

Козлов Георгий Владимирович, старший науч. сотр.

Микитаев Абдулах Казбулатович, профессор, заведующий кафедрой ВМС

360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ

Тел. (8662) 42-41-44; факс (495) 337-99-55; E-mail: i_dolbin@mail.ru