

УДК 669.017

Формирование структуры сетчатых эпоксиполимеров: фрактальная модель

З. М. Амиршихова, Г. М. Магомедов, Г. В. Козлов

Показано, что формирование структуры эпоксиполимеров происходит во фрактальном пространстве, создаваемом рыхлоупакованной матрицей. Влияние плотности сшивки на размерность указанного пространства не является однозначным. Размерность фрактального пространства, в котором формируется наноструктура, определяет величину модуля упругости эпоксиполимеров.

PACS: 81.07.-b

Ключевые слова: эпоксиполимер, фрактальное пространство, плотность сшивки, наноструктура, модуль упругости.

Введение

В настоящее время стало очевидным, что полимерные системы в силу особенностей своего строения всегда являются наноструктурными системами [1]. Однако трактовка такой структуры может быть различной. Так, авторы [2] использовали для этой цели кластерную модель структуры аморфного состояния полимеров [3], которая предполагает, что указанная структура состоит из областей локального порядка (кластеров), погруженных в рыхлоупакованную матрицу. В этом случае последняя рассматривается как матрица естественного нанокompозита, а кластеры — как нанонаполнитель. Кластер представляет собой набор нескольких плотноупакованных коллинеарных сегментов разных макромолекул с размерами до нескольких нанометров [3]. Показано, что такие кластеры являются истинными наночастицами — объектами наномира (нанокластерами) [2].

Трактовка полимера как естественного нанокompозита или квазидвухфазной структуры [4] выдвигает на первый план взаимодействие компонентов такой структуры, которая для нанокompозитов выражается, прежде всего, в формировании межфазных областей [2]. Отметим, что в процессе усиления (повышения модуля упругости нанокompозита по сравнению с матричным полимером)

межфазные области играют такую же роль, как и собственно нанонаполнитель [2]. Такой механизм обусловлен формированием структуры нанокompозитов с неорганическим нанонаполнителем [2] и естественных нанокompозитов (линейных аморфных полимеров) [5] в трехмерном евклидовом пространстве. Поэтому целью настоящей работы является исследование формирования структуры сетчатых эпоксиполимеров в рамках фрактального анализа.

Эксперимент

Использованы сшитые эпоксидные полимеры (ЭП) на основе диглицидилового эфира бисфенола А (ЭД-22). В качестве сшивающего агента применяли 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (ДХ) и изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) в присутствии трис-(диметиламинометил)-2,4,5-фенола в качестве катализатора. Отношение сшивающего агента к реакционно-способным группам эпоксидного олигомера $K_{ст}$ варьировалось в пределах 0,50—1,50. Использованы четыре серии ЭП — две из них сшивались при атмосферном давлении (ЭД-ДХ-1 и ЭД-ИМТГФА-1) и две — при давлении 200 МПа (ЭД-ДХ-2 и ЭД-ИМТГФА-2). Это позволило получить 20 образцов ЭП, различающихся топологией сшитых каркасов.

Термомеханический анализ (ТМА) выполнен в условиях одноосного сжатия при давлении 1,2 МПа и скорости подъема температуры 2 К·мин⁻¹. Согласно данным ТМА была определена среднестатистическая молекулярная масса M_c участка цепи между узлами химической сшивки [6]:

$$M_c = \frac{3\rho RT_H \Delta \varepsilon}{Ph_0}, \quad (1)$$

Амиршихова Зухра Магомедрасуловна, аспирант.
Магомедов Гасан Мусаевич, проректор, зав. кафедрой.
Дагестанский государственный педагогический университет.
Дагестан, 367026, г. Махачкала.

Козлов Георгий Владимирович, старший научный сотрудник.

Кабардино-Балкарский государственный университет.
Россия, 360000, Кабардино-Балкария, г. Нальчик.
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20 октября 2010 г.

где ρ — плотность полимера, равная, примерно, 1250 кг/м^3 ;

R — универсальная газовая постоянная;

T_n — начальная температура вынужденной высокоэластичности;

$\Delta\varepsilon$ — квазиравновесная высокоэластическая деформация;

h_0 — исходная высота образца;

P — удельная нагрузка на образец.

Далее можно рассчитать эффективную плотность шитого каркаса ν_c согласно следующему уравнению [6]:

$$\nu_c = \frac{2 \rho N_A}{3 M_c}, \quad (2)$$

где N_A — число Авогадро.

Как показали оценки величины ν_c согласно уравнению (2), она варьируется в пределах $(2-19) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$. Механические характеристики эпоксиполимеров получены в испытаниях на одноосное сжатие при температуре 293 К и скорости деформации $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Плотность указанных образцов определена гидростатическим взвешиванием с точностью до четвертого десятичного знака.

Результаты и обсуждение

Формирование структуры полимеров (или полимерной матрицы композитов) может быть реализовано либо в евклидовом, либо во фрактальном пространстве. Так, для дисперсно-наполненных композитов полигидроксиэфир-графит было показано, что формирование структуры их матрицы реализуется во фрактальном пространстве, которое создает каркас частиц (агрегатов частиц) наполнителя [7]. Оценить размерность пространства (аналога решетки в компьютерном моделировании) $D_{пр}$, в котором формируется структура полимера, позволяет следующее уравнение [7]:

$$\nu_F = \frac{2,5}{2 + D_{пр}}, \quad (3)$$

где ν_F — показатель Флори, который для плотносшитых полимерных систем определяется следующим образом [8]:

$$\nu_F = \frac{d_f}{1,665}, \quad (4)$$

где d_f — фрактальная размерность структуры, которую можно рассчитать из уравнения [9]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (5)$$

где d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, что в

нашем случае $d = 3$), ν — коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [10]:

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

где σ_T — предел текучести;

E — модуль упругости.

Формирование нанокластерной структуры происходит ниже температуры стеклования полимера [11] при отверждении смеси олигомер-отверждающий агент, т. е. в качестве $D_{пр}$ может рассматриваться размерность структуры рыхлоупакованной матрицы $d_f^{p.M}$. Эту размерность можно считать согласно правилу смесей:

$$d_f = d_f^{кл} \phi_{кл} + d_f^M (1 - \phi_{кл}), \quad (7)$$

где $d_f^{кл}$ — размерность кластеров, которая в силу их плотной упаковки принимается равной максимальной размерности для реальных твердых тел, а именно, $d_f^{кл} = 2,95$ [12], $\phi_{кл}$ — относительная доля кластеров, которую можно рассчитать с помощью уравнения [9]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\phi_{кл}}{S C_\infty} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где S — площадь поперечного сечения макромолекулы, принятая для исследуемых ЭП, равной 32 \AA^2 [13];

C_∞ — характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [14] и связано с размерностью d_f следующим уравнением [9]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (9)$$

На рис. 1 приведено сравнение размерностей $d_f^{p.M}$ и $D_{пр}$ исследуемых ЭП. Их хорошее соответствие однозначно указывает, что фрактальным пространством, где формируется нанокластерная структура эпоксиполимеров, является их рыхлоупакованная матрица, которая служит матрицей естественного нанокompозита. Поскольку для линейных аморфных полимеров $D_{пр} = 3$ [5], т. е. формирование их наноструктуры реализуется в трехмерном евклидовом пространстве, то достаточно очевидным является вывод, что причиной указанного различия служит наличие каркаса химических сшивков в исследуемых ЭП.

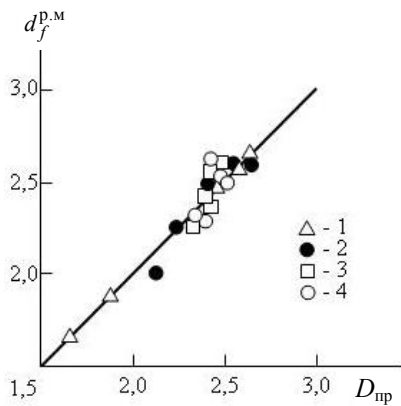


Рис. 1. Сравнение фрактальных размерностей рыхлоупакованной матрицы $d_f^{p,m}$ и пространства D_{np} , в котором формируется нанокластерная структура для эпоксиполимеров ЭД-ДХ-1 (1), ЭД-ДХ-2 (2), ЭД-ИМТГФА-1 (3) и ЭД-ИМТГФА-2 (4)

На рис. 2 приведена зависимость $D_{np}(v_c)$, которая позволяет сделать достаточно интересные выводы. Как можно видеть, для большей части исследуемых ЭП величина D_{np} близка к 2,5 и медленно снижается по мере роста v_c . Напомним, что структура сетчатых полимеров моделируется набором большого числа кластеров Виттена-Сандера, размерность которых равна, примерно, 2,5 [15]. Однако для четырех образцов ЭП с величинами $D_{np} = 1,67-2,18$ зависимость $D_{np}(v_c)$ изменяет свой характер на противоположный и теперь наблюдается более быстрый спад D_{np} по мере снижения v_c .

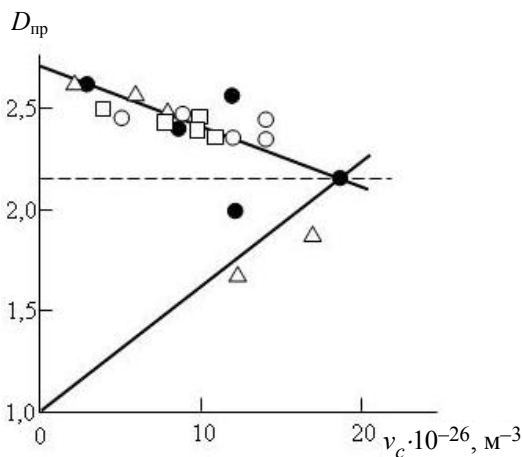


Рис. 2. Зависимость размерности пространства D_{np} , в котором формируется нанокластерная структура, от плотности сшивки v_c . Обозначения те же, что и на рис. 1. Горизонтальная штриховая линия указывает граничную размерность D_{np} для механизмов частица-кластер и кластер-кластер

На рис. 2 горизонтальной штриховой линией указана граничная величина $D_{np} \approx 2,12$, соответствующая изменению механизма формирования структуры рыхлоупакованной матрицы ЭП — от механизма частица-кластер ($D_{np} > 2,12$) к механиз-

му кластер-кластер ($D_{np} < 2,12$) [16]. Следовательно, при достаточно высоких степенях химической сшивки формирование структуры рыхлоупакованной матрицы происходит не присоединением частиц (статистических сегментов), а объединением групп этих сегментов. Обратим внимание на тот факт, что для образцов ЭД-ДХ-1 величины $D_{np} = 1,67$ и $1,88$, тогда как для ЭД-ДХ-2 $D_{np} = 2,0$ и $2,24$ при одинаковых значениях $K_{ст}$. Величины $D_{np} < 2$ предполагают образование несплошностей или разрывов (дефектов) в структуре рыхлоупакованной матрицы, что и наблюдается для образцов ЭД-ДХ-1, полученных при атмосферном давлении. В то же время образцы ЭД-ДХ-2, сшитые при гидростатическом давлении 200 МПа, таких несплошностей не имеют ($D_{np} \geq 2,0$). Отметим, что на образование указанных несплошностей (и, следовательно, на величину D_{np}) влияет не только приложение давления, но и тип сшивающего агента: для образцов ЭД-ИМТГФА $D_{np} \geq 2,22$.

Формирование несплошностей в эпоксиполимерах ЭД-ДХ подтверждают данные рис. 3, где приведены зависимости плотности ρ образцов эпоксиполимеров от $K_{ст}$. Сплошная кривая на этом рисунке дает теоретическую зависимость $\rho(K_{ст})$, рассчитанную согласно правилу смесей:

$$\rho = \rho_{кл} \phi_{кл} + \rho_{p.m.} (1 - \phi_{кл}), \quad (10)$$

где $\rho_{кл}$ и $\rho_{p.m.}$ — плотности кластеров и рыхлоупакованной матрицы, принятые равными 1300 и 1200 $кг/м^3$, соответственно.

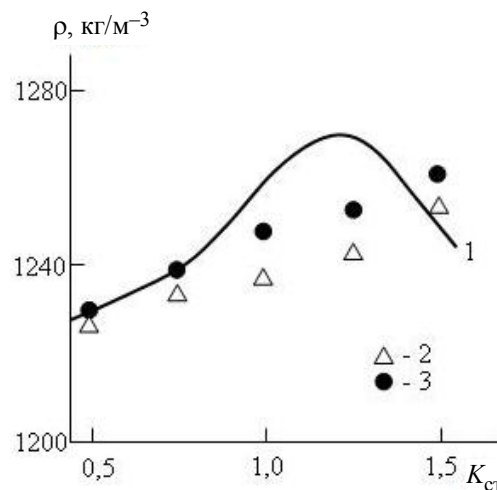


Рис. 3. Зависимость плотности ρ от величины $K_{ст}$ для эпоксиполимеров ЭД-ДХ: 1 — расчет по уравнению (10); 2, 3 — экспериментальные данные для ЭД-ДХ-1 (2) и ЭД-ДХ-2 (3)

Корректность такого выбора подтверждается соответствием экспериментальных и рассчитанных согласно уравнению (10) величин ρ при $K_{ст} = 0,50, 0,75$ и $1,50$. Однако при $K_{ст} = 1,0$ и $1,25$, т. е. при наименьших значениях $D_{np} \leq 2,18$, наблю-

дается расхождение теории и эксперимента, а именно, экспериментальные значения ρ ниже рассчитанных по правилу смесей, причем чем меньше $D_{\text{пр}}$, тем больше это расхождение.

Состояние структуры полимерных материалов, которое в конечном итоге определяется механизмами ее формирования, всегда оказывает влияние на свойства указанных материалов. Поэтому выполненный выше анализ представляет и чисто прикладной интерес. Для подтверждения этого постулата на рис. 4 приведена зависимость модуля упругости $E_{\text{ЭП}}$ исследуемых ЭП от $D_{\text{пр}}^2$ (такая форма зависимости $E_{\text{ЭП}}(D_{\text{пр}})$ выбрана с целью ее линейризации). Как можно видеть, получена линейная корреляция между $E_{\text{ЭП}}$ и $D_{\text{пр}}$, аналитически описываемая следующим эмпирическим уравнением:

$$E_{\text{ЭП}} = 0,56D_{\text{пр}}^2 \text{ (в единицах ГПа).} \quad (11)$$

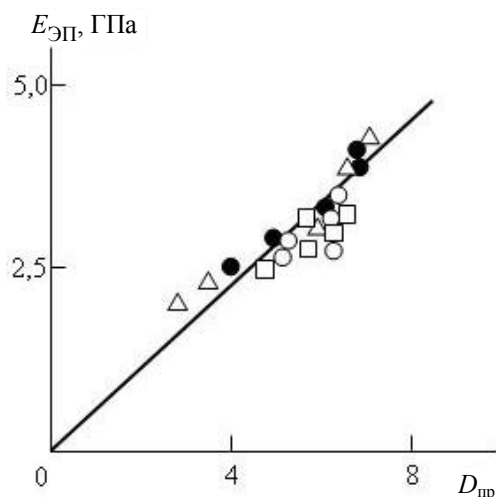


Рис. 4. Зависимость модуля упругости $E_{\text{ЭП}}$ от размерности пространства $D_{\text{пр}}$, в котором формируется нанокластерная структура. Обозначения те же, что и на рис. 1

Следовательно, для получения как можно более высоких значений $E_{\text{ЭП}}$ следует добиваться формирования наноструктуры эпоксиполимеров в пространстве с более высокой размерностью $D_{\text{пр}}$. Так, максимально возможное значение $E_{\text{ЭП}}$ при формировании структуры в евклидовом пространстве с $D_{\text{пр}} = 3$ равно 5,04 ГПа. Отметим, что общепринятое мнение о том, что увеличение плотности сшивки повышает модуль упругости сшитых систем, не является корректным. Так, для исследуемых ЭП при $\nu_c = (2-4) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ величина $E_{\text{ЭП}} = 3,2-4,3 \text{ ГПа}$, а при $\nu_c = (17-19) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ — $E_{\text{ЭП}} = 2,3-2,8 \text{ ГПа}$, т. е. увеличение плотности сшивки в

6 раз приводит к снижению модуля упругости примерно в 1,5 раза.

Выводы

Результаты настоящей работы показали, что формирование нанокластерной структуры исследуемых эпоксидных систем реализуется во фрактальном пространстве (аналог фрактальной решетки в компьютерном моделировании), которое создает рыхлоупакованная матрица. Влияние плотности сшивки на размерность указанного пространства не является однозначным и определяется механизмом агрегации, реализуемым при формировании структуры. Размерность этого пространства однозначно определяет величину модуля упругости исследуемых эпоксиполимеров.

Литература

1. Иванчев С. С., Озерин А. Н. //Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 8. С. 1531.
2. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. — New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008.
3. Козлов Г. В., Новиков В. В. // УФН. 2001. Т. 171. № 7. С. 717.
4. Козлов Г. В., Белоусов В. Н., Микитаев А. К. // Физика и техника высоких давлений. 1998. Т. 8. № 1. С. 101.
5. Bashorov M. T., Kozlov G. V., Zaikov G. E., Mikitaev A. K. // Chemistry and Chemical Technology. 2009. V. 3. No. 2. P. 107.
6. Kozlov G. V., Beloshenko V. A., Varyukhin V. N., Lipatov Yu. S. // Polymer. 1999. V. 40. No. 4. P. 1045.
7. Козлов Г. В., Лунатов Ю. С. // Механика композитных материалов. 2004. Т. 40. № 6. С. 827
8. Kozlov G. V., Temiraev K. B., Shustov G. B., Mashukov N. I. // J. Appl. Polymer Sci. 2002. V. 85. No 6. P. 1137
9. Kozlov G. V., Zaikov G. E. Structure of the Polymer Amorphous State. — Leiden-Boston: Brill Academic Publishers, 2004.
10. Козлов Г. В., Сандитов Д. С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. — Новосибирск: Наука, 1994.
11. Белошенко В. А., Козлов Г. В., Лунатов Ю. С. // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 10. С. 2903—2906.
12. Баланкин А. С. Синергетика деформируемого тела. — М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991.
13. Козлов Г. В., Белошенко В. А., Кузнецов Э. Н., Лунатов Ю. С. // Доклады НАН Украины. 1994. № 12. С. 126.
14. Будтов В. П. Физическая химия растворов полимеров. — СПб.: Химия, 1992.
15. Козлов Г. В., Шогенов В. Н., Микитаев А. К. // Инженерно-физический журнал. 1998. Т. 71. № 6. С. 1012.
16. Шогенов В. Н., Козлов Г. В. Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров. — Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002.

Cross-linked epoxy polymers structure formation: the fractal model

Z. M. Amirshikhova, G. M. Magomedov

Daghestan State Pedagogical University, Makhachkala, Daghestan, 367026, Russia

G. V. Kozlov

Kabardino-Balkar State University, Nalchik, kabardino-Balkaria, 360000, Russia

E-mail: i_dolbin@mail.ru

It has been shown that epoxy polymers nanostructure formation occurs in fractal space, created by loosely-packed matrix. The cross-linking density effect is not unequivocal. The fractal space dimension, in which a nanostructure is formed, defines epoxy polymers elasticity modulus value.

PACS: 81.07.-b

Keywords: epoxy polymer, fractal space, cross-linking density, nanostructure, elasticity modulus.

Bibliography — 16 references.

Received October 20, 2010

* * *