ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 2 (1997) с. 204–207

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 2 (1997) p. 204–207

ПОРЯДОК І ФРАКТАЛЬНІСТЬ АМОРФНО–КРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ

Г. В. Козлов, В. О. Білошенко, В. М. Варюхін, В. У. Новіков
Донецький фізико–технічний інститут НАН України

(Отримано 6 червня 1996)

На прикладі поліетилену досліджено взаємозв'язок між фрактальною вимірністю структури і параметрами, що характеризують ступінь упорядкування структури аморфно–кристалічних полімерів. З застосуванням уявлень фрактального аналізу і кластерної моделі розглянуто еволюцію структури під час їхньої твердофазної витяжки.

Ключові слова: фрактальність, ступінь упорядкування, полімери, кластерна модель, твердофазна витяжка.

PACS number(s): 61.41.+e

Фрактальні концепції з успіхом застосовують для опису металевих матеріалів з аморфною або кристалічною структурою [1–3]. У випадку полімерів вони поки що не одержали широкого розповсюдження, що зумовлено насамперед складною структурною організацією цих об'єктів. Проте добре відомо, що полімери мають фрактальну, а точніше, мультифрактальну структуру [4]. Як і всі реальні фрактали, вона виявляє фрактальні властивості тільки в обмеженому інтервалі лінійних масштабів [1, 4], який становить 3–50 Å[5, 6]. Фрактальність структури полімерів визначається її фундаментальною властивістю — термодинамічною нерівновагою. Як відомо [7], фрактальні структури формуються в умовах, далеких від рівноваги, а на фрактальну вимірність суттєво впливає наявність аморфної фази [2]. Це дуже важливо для класу матеріалів, який розглядаємо, оскільки немає полімерів зі 100% ступенем кристалічності [8]. Водночас аморфні полімери, навіть при температурах, що перевищують температуру склування (T_c), мають локальний порядок [9].

Ми дослідили взаємозв'язок між фрактальною вимірністю структури d_f та низкою параметрів, що характеризують структурний стан, для кількох різновидів поліетилену. З використанням цих результатів проаналізовано структурні зміни, які відбуваються в процесі витяжки надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ) і наповненого композиту на його основі під час переробки їх за методом твердофазної екструзії [10]. Для побудови відповідних кореляцій використано раніше одержані дані для поліетилену високої густини (ПЕВГ) різних марок (273, 276 і 277, згідно з ДСТ 164388–85) і поліетилену низької густини (ПЕНГ) [11], а також НВМПЕ і композиції НВМПЕ-боксит [10, 12]. Методики розрахунків екструзійного λ_e та молекулярного λ_m ступенів витяжки, ступенів кристалічності, відносної частки нещільно пакованої матриці і механічних характеристик викладено в [10, 12–14].

На рис. 1 показано співвідношення між ступенем кристалічності K_Γ, розрахованим за даними вимірювань густини, і d_f. Останню визначали із рівняння [1]

$$d_f = (d-1)(1+\mu), \tag{1}$$

де d — евклідова вимірність простору, яка в нашому випадку дорівнює 3; μ — коефіцієнт Пуассона, який можна розрахувати з результатів механічних випробувань згідно з [15] за формулою

$$\frac{\sigma_\text{п}}{E} = \frac{1-2\mu}{6(1+\mu)}, \tag{2}$$

де $\sigma_\text{п}$ — межа плинності; E — модуль пружності.

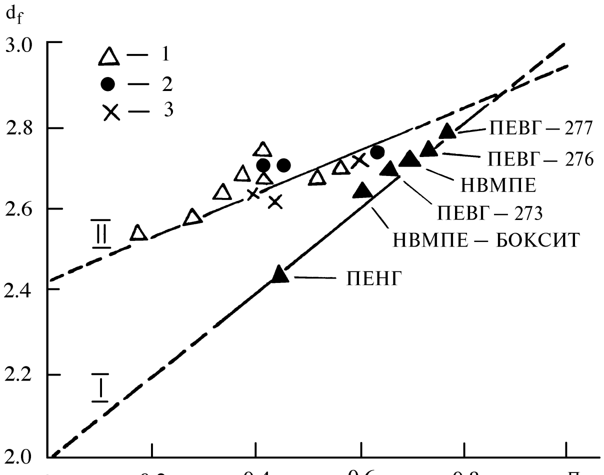

Рис. 1. Співвідношення між фрактальною вимірністю структури d_f, ступенем кристалічності K_Γ (I) та зведеною часткою нещільно пакованої матриці (II) для різновидів поліетилену і композиту: 1, 2 — ударні випробування (1 — зразки з надрізом, 2 — без надрізу); 3 — розтяг плівкових зразків.

На перший погляд, одержаний результат чудово узгоджується з уявленнями [16]: повністю розупорядкований полімер ($K_\Gamma = 0$) має фрактальну вимірність 2, а повністю впорядкований ($K_\Gamma = 1$) — 3. Однак слід зауважити, що величина K_Γ враховує не тільки області дальнього порядку [12, 15, 17]. Використання значень рентґенівського ступеня кристалічності K_p помітно погіршує цю кореляцію. Наприклад, для НВМПЕ $K_\Gamma = 0.72$, а $K_p = 0.53$ при одному значенні d_f. Про низку суперечностей свідчать і результати досліджень [10–12, 14]: під час ударних випробувань зразків ПЕВГ спостерігали зниження d_f за умови $K_\Gamma = \text{const}$; для екструдатів НВМПЕ і композиції НВМПЕ-боксит K_Γ збільшувалося при практично сталому d_f. З цих фактів можна зробити висновок про те, що фрактальна вимірність структури аморфно–кристалічних полімерів залежить не тільки від ступеня кристалічності, але й від характеру структурного стану аморфної фази.

Останній можна описати з використанням кластерної моделі структури аморфних полімерів [18, 19], яка припускає існування в них областей локального порядку (кластерів), оточених нещільно пакованою матрицею. Для аморфно–кристалічних полімерів відносні частки аморфної $\phi_\text{а}$ і кристалічної $\phi_\text{к}$ фаз співвідносяться як $\phi_\text{а} = 1 - \phi_\text{к}$, причому $\phi_\text{к} = K_p$. Відповідно відносні частки нещільно пакованої матриці $\phi_\text{м}$ і кластерів $\phi_\text{кл}$ пов'язані співвідношенням [13]

$$\phi_\text{м} = \phi_\text{а} - \phi_\text{кл} = 1 - K_p - \phi_\text{кл}. \qquad (3)$$

На рис. 1 показана залежність зведеної частки нещільно пакованої матриці $\phi_\text{М}^\Pi$ від d_f для ПЕВГ–273. Вибір $\phi_\text{М}^\Pi$ замість $\phi_\text{м}$ зумовлений тим, що вона відображає відносну частку нещільно пакованої матриці, розраховану не на весь полімер, а тільки на його аморфну фазу:

$$\phi_\text{М}^\Pi = \frac{\phi_\text{м}}{1 - K_\text{р}}. \qquad (4)$$

Для з'ясування спільності кореляції, яку припускаємо, використані дані [11] ударних випробувань і випробувань на розтяг. Аналітично одержану залежність можна записати так:

$$d_f = 2.44 + 0.45\phi_\text{М}^\Pi = 2.44 + \frac{0.45\phi_\text{М}}{1 - K_p}. \qquad (5)$$

Залежність $d_f(\phi_\text{М}^\Pi)$ свідчить, що значення $d_f = 2$ для поліетилену недосяжне. Це зрозуміло, оскільки $d_f = 2$, по суті, вимірність окремого ланцюга, а не блокового полімеру [20]. При $\phi_\text{М}^\Pi = 1$ $d_f = 2.92$ і не досягає теоретичного значення $d_f = 3$. Згідно з рівнянням (1) це відповідає $\mu \approx 0.475$ [1].

Із рівняння (5) випливає, що є різні типи залежностей d_f від ступеня локального і далекого порядку. Збільшення ступеня локального порядку (тобто зменшення $\phi_\text{м}$) зменшує d_f. Збільшення ступеня кристалічності, який характеризує наявність далекого порядку, збільшує d_f. Останній висновок узгоджується з попередньою залежністю, зображеною на рис. 1.

Використовуючи закономірності зміни d_f та абсолютні значення d_f для поліетилену, розглянемо в рамках кластерної моделі еволюцію структури, яка відбувається під час твердофазної екструзії НВМПЕ і композиції НВМПЕ-боксит. Дані на рис. 2 свідчать про те, що зміна $\phi_\text{м}$ цих матеріалів зі збільшенням λ_e немонотонна і супроводжується появою максимуму $\phi_\text{м}$ поблизу $\lambda_e = 5$ (НВМПЕ) або $\lambda_e = 3$ (композит). Такий характер залежностей $\phi_\text{м}(\lambda_e)$ може вказувати на інтенсивне руйнування кластерів уже при невеликих λ_e, яке зумовлене орієнтаційними процесами. Відомо [12, 21], що $\lambda_\text{м}$ точніше відображає особливості орієнтації макромолекул у полімерах, які вивчаємо. Залежність $\phi_\text{кл}(\lambda_\text{м})$ вже однозначно свідчить про розпад локального порядку в НВМПЕ і композиті в інтервалі $\lambda_\text{м} = 1$–4 (рис. 3). При $\lambda_\text{м} > 4$ $\phi_\text{кл}$ не змінюється, а її абсолютне значення зовсім невелике і становить приблизно 5%.

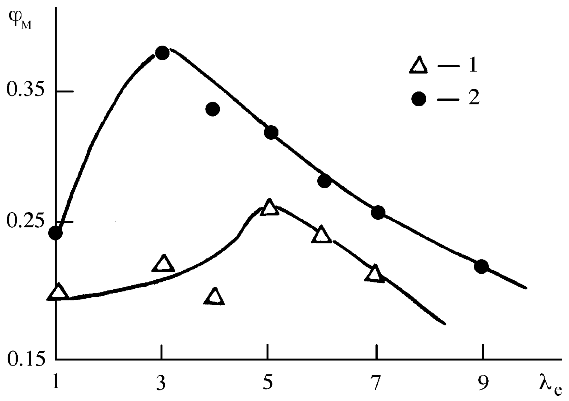

Рис. 2. Залежності частки нещільно пакованої матриці $\phi_\text{м}$ від екструзійного ступеня витяжки λ_e для НВМПЕ (1) і композиції НВМПЕ-боксит (2).

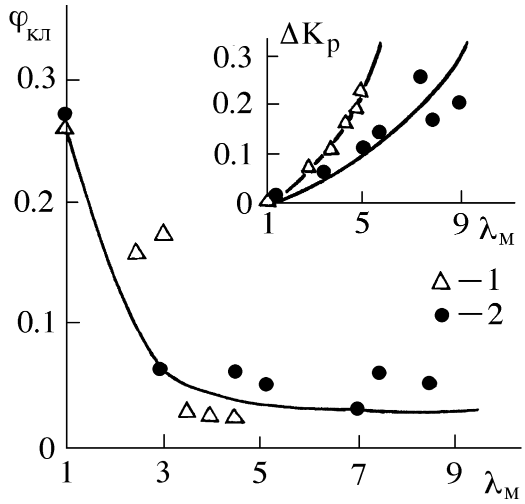

Рис. 3. Залежності частки кластерів $\phi_\text{кл}$ від молекулярного ступеня витяжки $\lambda_\text{м}$ для НВМПЕ (1) і композиції НВМПЕ-боксит (2). На вставці — залежності $\Delta K_p(\lambda_\text{м})$ для цих матеріалів.

На вставці рис. 3 показано залежності приросту ступеня кристалічності ΔK_p від $\lambda_{\text{м}}$. Ступінь кристалічності визначали як різницю між K_p екструдатів і контрольних зразків (тобто K_p при $\lambda = 1$). Порівняння їх із залежностями $\phi_{\text{м}}(\lambda_e)$ дає змогу вважати, що орієнтаційна кристалізація відбувається не за рахунок безпосереднього перетворення кластерів у кристаліти, оскільки порівнювані залежності не симбатні. Кристаліти формуються з нещільно пакованих ділянок аморфної фази, в тому числі і тих, що формуються внаслідок розпаду кластерів.

При $\lambda_{\text{м}} \approx 4$ розпад локального порядку, зумовлений орієнтаційними процесами, практично завершується. Покажемо, що ця величина не випадкова, а залежить від деяких обставин. Згідно з [22], локальна деформація полімерів на молекулярному рівні контролюється параметрами сітки макромолекулярних зчеплень, а саме: довжиною ділянки ланцюга між зчепленнями L_c та відстанню між вузлами зчеплень R_c. Очевидно, що повна витяжка цієї ділянки ланцюга досягається за умови $L_c = R_c$, а максимально можливий ступінь молекулярної витяжки

$$\lambda_{\text{М}}^{max} = \frac{L_c}{R_c}. \tag{6}$$

Якщо змоделювати полімерний ланцюг у вигляді циліндра з площею поперечного перерізу S, то довжина полімерних ланцюгів, яка припадає на одиницю об'єму полімеру, буде становити S^{-1}. У цьому випадку довжина ділянки ланцюга між зчепленнями

$$L_c = \frac{1}{S\nu_c}, \tag{7}$$

де ν_c — щільність сітки зчеплень. Причому для поліетилену $S = 18.3$ Å [13]. Значення ν_c можна обчислити з відомого співвідношення теорії каучукової високоеластичності [19]:

$$\nu_c = \frac{\rho N_{\text{a}}}{M_c}, \tag{8}$$

де ρ — густина полімеру; N_{a} — число Авогадро; M_c — молекулярна маса ділянки ланцюга між зчепленнями. Прийнявши $\rho \approx 1$ г/см^3, $N_{\text{a}} \approx 6 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$, $M_c = 1390$ г/моль [23], для НВМПЕ одержимо $\nu_c \approx 0.43 \cdot 10^{21}$ см$^{-1}$.

Для визначення R_c скористаємося рівнянням, запропонованим у [23]:

$$R_c = 18 \left(\frac{F}{2\nu_c}\right)^{1/3} \text{Å}, \tag{9}$$

де F — функціональність вузла зчеплень, що для традиційного молекулярного захльосту дорівнює 4 [22].

Оцінки, які виконано з використанням рівнянь (6)–(9), дають для НВМПЕ $\lambda_{\text{М}}^{max} \approx 4.2$. Це означає, що при $\lambda_{\text{м}} \approx 4$ досягається значення $\lambda_{\text{м}} \approx \lambda_{\text{М}}^{max}$, коли полімерні ланцюги майже повністю зорієнтовані вздовж осі деформації. Звідси мінімальне значення $\phi_{\text{кл}}$, тобто ступеня локального порядку в аморфній фазі НВМПЕ.

Інший метод розрахунку ґрунтується на співвідношенні [24]

$$D = \frac{\ln n_c}{\ln(4 - d_f) - \ln(3 - d_f)}, \tag{10}$$

де D — фрактальна вимірність ділянки ланцюга між зчепленнями; n_c — кількість статистичних сегментів, що відповідає цій ділянці.

Рівняння (10) дає співвідношення між ступенями молекулярної рухливості ланцюга і рівнем локального порядку в полімері, які відповідно характеризуються параметрами D та d_f. Причому

$$n_c = \frac{L_c}{l_c}, \tag{11}$$

де l_c — довжина статистичного сегменту, яка визначається з формули [23]:

$$l_c = l_0 c_\infty. \tag{12}$$

У рівнянні (12) l_0 — довжина реального зв'язку скелетного ланцюга; c_∞ — характеристичне відношення (для поліетилену $l_0 = 1.54$ Å [13], $c_\infty = 6.8$ [23]). Рівняння (10)–(12) дають $D = 1.06$ при $d_f \approx 2.9$, що відповідає витягові ланцюга, дуже близькому до максимального (при $D = 1$) [24].

Одержані результати свідчать про те, що максимальний ступінь розпаду кластерів відповідає цілком витягнутим макромолекулам в аморфній фазі поліетилену. Наявність наповнювача хоч і не впливає на руйнування локального порядку під час орієнтації, але гальмує процес орієнтаційної кристалізації, про що свідчать залежності $\Delta K_{\Gamma}(\lambda_{\text{м}})$ (вставка рис.3).

Отже, варіація фрактальної вимірності структури d_f реальних аморфно–кристалічних полімерів менша від теоретичної. Абсолютна величина d_f визначається ступенем як локального, так і далекого порядку, причому вплив цих параметрів має протилежний характер. Застосування кластерної моделі структури аморфних полімерів разом з фрактальним аналізом дало змогу з'ясувати механізм перебудови аморфно–кристалічних полімерів під час твердофазної екструзії на прикладі НВМПЕ.

[1] А. С. Баланкин, *Синергетика деформируемого тела*, ч. 1 (МО СССР, Москва, 1991).
[2] В. С. Иванова, А. С. Баланкин, И. Ж. Бунин, А. А. Оксогоєв, *Синергетика и фракталы в материаловедении* (Наука, Москва, 1994).
[3] В. С. Иванова, А. С. Баланкин, О. А. Банных, Изв. РАН, Металлы **2**, 11 (1992).
[4] Е. Федер, *Фракталы* (Мир, Москва, 1991).
[5] В. А. Багрянский, В. К. Малиновский, В. Н. Новиков, Л. М. Пущаева, А. П. Соколов, ФТТ **30**, 2360 (1988).
[6] М. Г. Землянов, В. К. Малиновский, В. Н. Новиков, П. П. Паршин, А. Н. Соколов, ЖЭТФ **101**, 284 (1992).
[7] Л. М. Сандер, В мире науки, **3**, 62 (1987).
[8] Б. Вундерлих, *Физика макромолекул, т. 2* (Мир, Москва, 1979).
[9] В. А. Берштейн, В. М. Егоров, *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико–химии полимеров* (Химия, Ленинград, 1990).
[10] В. А. Белошенко, В. Г. Гринев, Э. М. Кузнецов, Л. А. Новокшонова, В. Г. Слободина, О. И. Кудинова, В. М. Рудаков, Г. М. Тарасова, Физика и техника высоких давлений **4**, 91 (1994).
[11] Н. И. Машуков, В. Д. Сердюк, Г. В. Козлов, Е. И. Овчаренко, Г. П. Галдышев, А. Б. Водахов, *Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода* Препринт (Москва, ИХФ АН СССР, 1990).
[12] В. А. Белошенко, Г. В. Козлов, В. Г. Слободина, Э. В. Прут, В. Г. Гринев, Высокомол.соед.Б. **37**, 1089 (1995).
[13] Н. И. Машуков, О. А. Васнецова, А. Х. Маломатов, Г. В. Козлов, Лакокрасочные материалы и их применение **1**, 16 (1992).
[14] Г. В. Козлов, В. Д. Сердюк, Л. Д. Мильман, Высокомол. соед. Б. **35**, 2049 (1993).
[15] Г. В. Козлов, Д. С. Сандитов, *Ангармонические эффекты и физикомеханические свойства полимеров* (Наука, Новосибирск, 1994).
[16] S. Alexander, R. Orbach, J. Phys. Lett. **43**, L625 (1982).
[17] L. Mandelkern, Polymer J. **17**, 337 (1985).
[18] В. Н. Белоусов, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев, Ю. С. Липатов, Докл.АН СССР **313**, 630 (1990).
[19] D. S. Sanditov, G. V. Kozlov, V. N. Belousov, Yu. S. Lipatov, Ukrain. Polymer J. **1**, 241 (1992).
[20] N. F. Vilgis, Physica A **158**, 341 (1988).
[21] M. P. S. Watts, A. E. Zachariades, J. Mater. Sci. **15**, 426 (1980).
[22] E. J. Kramer, Polymer Engng. Sci. **24**, 761 (1984).
[23] S. Wu, J. Polymer Sci., Part B, Polymer Phys. **27**, 723 (1989)
[24] Г. В. Козлов, В. А. Белошенко, М. А. Газаев, В. Н. Варюхин, Физика и техника высоких давлений **5**, 74 (1995).

ORDER AND FRACTALITY OF SEMI–CRYSTALLINE POLYMERS

G. V. Kozlov, V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, V. N. Novikov
Donetsk Physical–Technical Institute of the Ukrainian Acad. Sci.

With the example of polyethylene different types of relationships between the fractal dimensionality of structure and parameters characterizing the degree of structure order have been investigated for the case of semi-crystalline polymers. Attention was paged to the degree of crystallinity and the degree of local order in the amorphous phase. The latter one was calculated by means of the representations of the cluster model of the amorphous polymer structure. The obtained results have been used to consider the evolution of the structure under the solid-phase stretching of superhighmolecular polyethylene and of the composition filled on its basis.