

УДК 678.744.335.01:539.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. С. СЕРЕДА, Б. П. ШТАРКМАН, С. А. АРЖАКОВ

**О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ
УПАКОВКИ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 24 X 1973)

Неоднородность молекулярных упаковок, проявляющаяся в низкомолекулярных жидкостях в виде «ситотаксических областей»⁽¹⁾, или роев⁽²⁾, должна проявляться и в аморфных полимерах. В них, как и в низкомолекулярных жидкостях, существует некоторый локальный порядок и отсутствует дальний порядок. Этот факт нашел отражение в ряде моделей молекулярных упаковок. Существенным шагом вперед был отказ от общепринятой ранее войлочной модели, вместо которой была предложена модель пачек⁽³⁾. Позднее в развитие пачечной модели были предложены модели бахромчатых фибрилл⁽⁴⁾, доменов, соединенных проходными цепями⁽⁵⁻⁷⁾, и, наконец, доменно-фибрillярная модель, предусматривающая упаковку фибрилл, построенных из складчатых доменов, в более крупные образования — супердомены⁽⁸⁾. Все эти модели исходят из неоднородности молекулярных упаковок: наряду с областями упорядоченной структуры, характеризующимися плотной упаковкой, существуют относительно рыхлоупакованные участки. Представляется весьма важным количественное определение локальных плотностей упаковок и размеров отдельных областей. К числу методов, позволяющих произвести такую оценку, относятся оптические методы, в первую очередь исследование светорассеяния. Одна из попыток количественно оценить неоднородность упаковок по рассеянию света была предпринята Дебаем и Бики⁽⁹⁾, которые в качестве характеристик неоднородности использовали среднеквадратичную флуктуацию диэлектрической проницаемости $\bar{\eta}^2$ и корреляционную функцию $\gamma(r)$, являющуюся мерой корреляции между двумя флуктуациями η в зависимости от расстояния r между ними. Размер неоднородности принимался равным такому r , для которого $\gamma(r)=0,5$. По данным⁽⁹⁾ для полиметилметакрилата (ПММА), $(\bar{\eta}^2)^{1/2}=2,76 \cdot 10^{-4}$, что в терминах показателей преломления (\bar{m}^2) соответствует приблизительно $1,7 \cdot 10^{-2}$, а r равно $0,225 \mu$. Следует учесть, что в работе⁽⁹⁾ использован очень узкий диапазон длин волн, а выбор аналитического выражения для $\gamma(r)$ и расчет r при $\gamma(r)=0,5$ диктовался необходимостью максимально упростить вычисления. Для определения размеров D_{32} рассеивающих центров (р.п.) (D_{32} — отношение объема р.п. к его поверхности) от релеевских (D_{32} пренебрежимо мало по сравнению с длиной волны, падающей на образец) до разрешаемых оптическими микроскопами можно использовать измерения коэффициента пропускания⁽¹⁰⁾. Нами была решена задача для прозрачного полимерного стекла с пренебрежимо малым поглощением, путем замены его (адекватной в оптическом смысле) моделью, отражающей его неоднородность: набором сфер, внутри которых m является постоянной величиной (различной для разных сфер), а между сферами $m=1$.

Метод решения задачи и один из возможных способов выражения результатов в виде таблицы разрешенных значений m и диаметров р.п.— D_{32} описан в⁽¹¹⁾. Однако наиболее наглядно и точно результаты можно представить в виде гистограмм для $\Delta m=m-1$ и D_{32} , если бесконечное множест-

во решений модифицированного уравнения пропускания ⁽¹²⁾

$$T = \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{KC_v}{D_{32}} l \right),$$

составляющих генеральные совокупности решений на каждой длине волны, где $T \neq 0$, заменить принадлежащими этим совокупностям выборками. В приведенном выше уравнении T — коэффициент пропускания; K — коэффициент рассеяния Ми ⁽¹³⁾; C_v — объемная концентрация р.ц. с диаметром D_{32} ; l — оптическая длина пути пучка в образце. Полученное копечное чис-

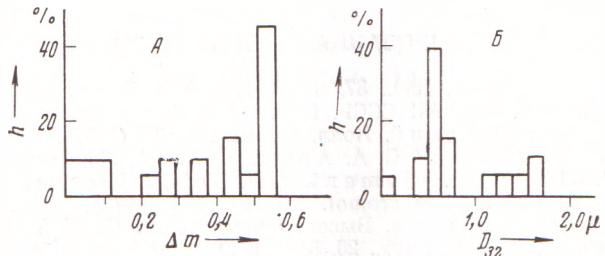


Рис. 1. Гистограмма распределения $\Delta t = m - 1$ (A) и диаметров р.ц. D_{32} (B)

ло решений группируется по известным правилам математической статистики в гистограммы с десятью классами. На рис. 1A представлена типичная гистограмма Δt для ПММА. Данный образец был получен методом блочной полимеризации при температуре 60° С с использованием дициклогексилпероксикарбоната в качестве инициатора. При рассмотрении гистограммы обращают на себя внимание следующие ее особенности. Наибольшие значения Δt составляют приблизительно 0,55—0,57, что в пересчете по уравнению Лоренц — Лорентца (молярная рефракция принималась равной 24,767 ⁽¹⁴⁾), приводит к величинам плотности ρ до 1,29 г/см³. Существование этих участков не противоречит современным представлениям о моделях аморфного полимера, упомянутым выше, а решение задачи для совокупности сфер с различными Δt и D_{32} трансформируется в предложенные модели в силу неразличимости сферических р.ц. и р.ц. других геометрических форм ^(9, 15). Представление о наиболее вероятных размерах р.ц. можно получить из гистограммы D_{32} (рис. 1B). В приведенном примере наиболее вероятен $D_{32} \approx 0,5 \mu$, однако существующие р.ц. с размерами более 1,5 μ подтверждают гипотезу о существовании супердоменов в аморфном полимере. Неоднородность конкретного образца аморфного полимера оказалось удобным характеризовать статистическими параметрами, наиболее чувствительными к предыстории образца и воздействиям на него: средними выборок \bar{x} для D_{32} и Δt и соответствующими среднеквадратичными отклонениями $(\sigma^2)^{1/2}$:

\bar{x}	Δt	D_{32}, μ
$(\sigma^2)^{1/2}$	0,427 (0,79)	0,870 (1,34)
	0,147 (3,67)	0,513 (2,95)

В скобках даны относительные погрешности вычисленных параметров в процентах.

Для ряда исследованных нами образцов ПММА, отличающихся предысторией, Δt^2 составляет от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2,1 \cdot 10^{-2}$, а средние значения D_{32} — от 0,6 до 0,9 μ . В принципе, это дает удовлетворительное совпадение с результатами Дебая и Бики, особенно, если учесть упомянутые выше упрощения в решении задачи ⁽⁹⁾ и все возможные варианты условий получения и последующей обработки полимера.

Найдено, что изменения в предыстории и воздействиях вызывают изменения \bar{x} и $(\sigma^2)^{1/2}$ для Δt и D_{32} , значительно превышающие погрешность вычислений для всех образцов. Очевидно, что с уменьшением неоднородности образца ширина распределения Δt стремится к нулю, а D_{32} — к постоянной величине, зависящей от интервала длин волн, в котором $T \neq 0$. Таким образом, гистограммы, приведенные выше, и их статистические параметры могут быть количественной мерой неоднородности молекулярных упаковок в аморфных полимерах и отражают современные представления о структуре полимерных стекол.

Поступило
17 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. W. Stewart, Phys. Rev., **37**, 9 (1931). ² Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945. ³ В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл. журн., **19**, 131 (1957). ⁴ G. W. Hearle, J. Polym. Sci., **28**, 433 (1958). ⁵ С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **B13**, 318 (1971). ⁶ J. J. Clement, P. H. Geil, J. Macromol. Sci., **B5**, 505, 535 (1971). ⁷ G. S. Y. Yeech, J. Macromol. Sci., **B6**, 465 (1972). ⁸ С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A15**, № 5 (1973). ⁹ Р. Дебуе, А. М. Висч, J. Appl. Phys., **20**, 518 (1949). ¹⁰ К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, 1951. ¹¹ Ю. С. Середа, Б. П. Штаркман, Тр. по химии и хим. технол., Горький, в. 3, 125 (1972). ¹² R. A. Dobbins, G. S. Jizmagian, J. Opt. Soc. Am., **56**, 1336 (1966). ¹³ G. Mie, Ann. Phys., **25**, 377 (1908). ¹⁴ S. Nose, Polym. Letters, **2**, 1127 (1964). ¹⁵ Л. М. Мороз, Я. И. Френкель, Колл. журн., **11**, 178 (1949).