

Структура и свойства полимеров в рамках фрактального подхода

В.У.Новиков, Г.В.Козлов

Московский государственный открытый университет

129805, Москва, ул. П.Корчагина, 22, кор. 2, факс (095) 283–8071

Кабардино-Балкарский государственный университет

360004, Нальчик, ул. Чернышевского, 173, факс (866) 225–4475

Рассмотрены различные проявления фрактальности при описании процессов синтеза макромолекул и формирования структуры квазиравновесного состояния полимеров, флуктуационного свободного объема, макромолекулярных каркасов, параметров порядка и диссипативных структур, являющихся центрами сдвиговых напряжений в кластерах. Показана возможность численного моделирования свойств сетчатых полимеров в рамках фрактального формализма. Описаны методы определения фрактальной размерности.

Библиография — 248 ссылок.

Оглавление

I. Введение	572
II. Фрактальный анализ структуры полимеров	572
III. Моделирование структуры и свойств полимеров	587
IV. Экспериментальное определение фрактальной размерности	594
V. Заключение	596

I. Введение

Использование в исследованиях только евклидовой геометрии, описывающей тела с целочисленной размерностью, ограничивает возможности адекватного изучения реальных (природных и искусственных) объектов, так как в этом случае за пределами сферы изучения остается множество объектов с дробной (фрактальной) размерностью. Свойства таких объектов можно описать в рамках фрактальной геометрии.^{1,2}

К фракталам относятся широко распространенные природные и синтетические полимеры. Полимер состоит из длинных цепей макромолекул. Благодаря такому строению полимер обладает свойствами, отличными от свойств других классов твердых тел. Основными характеристиками макромолекулярной цепи являются ее длина и жесткость.^{3–5}

Структура стеклообразного полимера термодинамически неустойчива. Именно в результате термодинамически неравновесных процессов формируются фрактальные структуры.⁶ Классическим примером, подтверждающим это, является поверхность разрушения полимеров. Экспериментально показано, что фрактальные свойства поверхности разрушения не зависят от термодинамического состояния твердого тела.⁷ Это обусловлено термодинамической неравновесностью процесса разрушения.⁸ В реакциях синтеза

полимеров, протекающих в растворе (а таких большинство⁹), основным структурным элементом является макромолекулярный клубок, который, как известно,¹⁰ — фрактал. Для описания объекта в рамках евклидовой геометрии достаточно одного параметра — евклидовой размерности d , а для описания фрактальных объектов необходимы, как минимум, три параметра: d , хаусдорфова и спектральная (фрактонная, d_s) размерности.¹¹ Следовательно, вопрос — применять или не применять методы фрактального анализа для описания структуры макромолекулярного клубка и полимера — не является выбором исследователя, а диктуется корректностью подхода к выбору методики исследования.[†]

Методы фрактального анализа и модели необратимой агрегации позволяют по-новому осмыслить процессы синтеза и дают возможность получать результаты, которые трудно (или нельзя) получить другими методами. Все изложенное выше определило цель работы — обобщить результаты применения фрактального подхода к процессам синтеза и анализу структуры и свойств стеклообразных полимеров.

II. Фрактальный анализ структуры полимеров

1. Модель и структура макромолекулярного клубка

Для физически обоснованного описания таких процессов, как флоккуляция, полимеризация и т.д. созданы различные модели необратимой агрегации,^{15–18} в основу которых положена физическая картина формирования крупных объектов из более мелких. Необходимость использования таких моде-

В.У.Новиков. Профессор кафедры физической химии МГОУ.
E-mail: vknovik@cityline.ru

Г.В.Козлов. Старший научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений КБГУ. Телефон: (866) 222–4144.
Область научных интересов авторов: физикохимия полимеров, моделирование, синергетика и фрактальный анализ полимеров.

[†] С необходимыми понятиями и определениями, отражающими специфику изложенных ниже результатов, можно познакомиться в работах^{12–14}.

лей в данном обзоре обусловлена тем, что в описываемых ими процессах формируются фрактальные объекты.

Значение фрактальной размерности макромолекулярного клубка в растворе (D) определяется двумя типами взаимодействий: взаимодействиями элементов клубка между собой и взаимодействиями полимер–растворитель.¹⁹ Подробно эти типы взаимодействий рассмотрены в работе²⁰. В частности, показано влияние жесткости цепи, характеризующейся длиной сегмента Куна (A), на величину D . Для гибко-, полужестко- и жесткоцепных полимеров получены линейные зависимости $D(A)$ (рис. 1): увеличение жесткости цепи (повышение A) приводит к снижению D , а это означает переход к макромолекулярным клубкам с меньшей компактностью.^{10, 21} Значения D , полученные экстраполяцией к $A = 0$, различны. Наименьшее значение — у жесткоцепных полимеров, что отражает сложность формирования макромолекулярных клубков в них.²²

Зависимость $D(A)$ для гибко- и полужесткоцепных полимеров при $A = 0$ экстраполируется к $D = 2$, что соответствует размерности клубка в Θ -растворителе.²⁰ Таким образом, идеальной конформацией в хороших растворителях может обладать только гипотетическая абсолютно гибкая макромолекула ($A = 0$). Для достижения такой конформации в случае реальных полимерных цепей ($A > 0$, т.е. фактически для изолированного макромолекулярного клубка) необходим выбор растворителя, компенсирующего эффект исключенного объема.¹⁹ Для жесткоцепных полимеров аналогичная экстраполяция к $A = 0$ дает величину $D \approx 1.67$. Это значение соответствует размерности клубка в хорошем растворителе.¹⁰ Однако следует заметить, что для таких полимеров Θ -условия могут быть реализованы при значении показателя в уравнении Марка–Куна–Хаувинка $a \neq 0.5$ (или $D \neq 2$). Так, в работе²² для полиарилата Θ -условия получены при $a = 0.8$, что согласно уравнению¹⁸

$$D = \frac{3}{1+a} \quad (1)$$

соответствует $D \approx 1.67$. Таким образом, разные значения D для указанных классов полимеров при экстраполяции зависимости $D(A)$ к $A = 0$ могут соответствовать разным критериям достижения Θ -условий.

В работах^{20, 23} приведены два альтернативных аналитических выражения для оценки D как функции молекулярных характеристик полимера C_∞ и S (C_∞ — характеристическое

отношение, которое является показателем статистической гибкости цепи,²⁴ S — площадь поперечного сечения макромолекулы):

$$C_\infty = \frac{D}{3(2-D)} + \frac{4}{3}, \quad (2)$$

$$D = 2 - 4 \left(\frac{2}{C_\infty S} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Сравнение значений D , рассчитанных по уравнениям (2), (3) и по уравнению (1) показало их хорошее соответствие.²⁰

Взаимодействия полимер–растворитель, также влияющие на D макромолекулярного клубка в растворе, можно охарактеризовать несколькими способами. Можно, например, использовать постоянную Хаггинса k_H , отражающую степень взаимодействия полимер–растворитель.²⁴ Полученное в рамках такого подхода уравнение показывает зависимость D от молекулярной массы M полимера²²

$$D = \frac{3 \ln M}{\ln M + \ln(7.14 k_H - 1) - \ln k_\eta - \ln k_H}, \quad (4)$$

где k_η — постоянная в уравнении Куна–Марка–Хаувинка.

Экспериментально полученная²⁰ зависимость $D(k_H^{-2})$ показывает, что и увеличение жесткости, и улучшение термодинамического качества растворителя по отношению к полимеру дают одинаковый эффект, а именно повышение k_H . Это, в свою очередь, приводит к снижению k_H^{-2} и уменьшению D . Пределы корреляции $D(k_H^{-2})$ соответствуют интервалу $1.5 < D < 2.286$, что позволяет использовать указанную корреляцию для прогнозирования структуры макромолекулярного клубка в разбавленных растворах.

Другой мерой взаимодействия полимер–растворитель является разность параметров растворимостей полимера и растворителя.²⁵ Для полиарилата на зависимости D от параметра растворимости растворителя, используемого при синтезе, наблюдается типичная для подобных соотношений куполообразная форма графика (рис. 2, кривая 1), которая подтверждает увеличение D (повышение компактности макромолекулярного клубка) по мере ухудшения термодинамического качества растворителя.

Фрактальная размерность макромолекулярного клубка D одновременно может служить мерой объемных взаимодействий этого клубка: для клубка в Θ -растворителе D , равное 2, характеризует отсутствие объемных взаимодействий (параметр взаимодействий $\varepsilon = 0$), $D < 2$ означает взаимодействия отталкивания ($\varepsilon > 0$), $D > 2$ — взаимодействия притяжения ($\varepsilon < 0$). Основу простой методики определения D составляет уравнение²⁶

$$D = \left(\frac{5[\eta]}{[\eta]_\Theta^{2/3}} - 3 \right) \left(\frac{3[\eta]}{[\eta]_\Theta^{2/3}} - 2 \right)^{-1}, \quad (5)$$

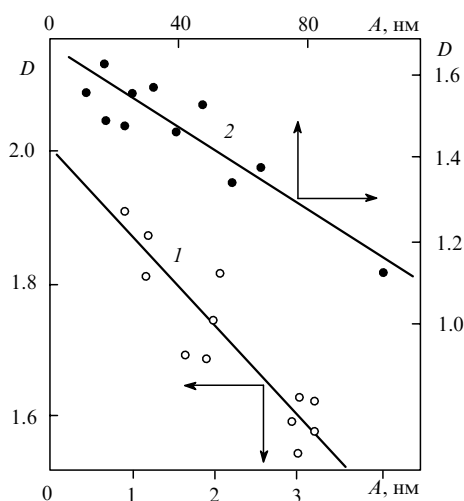


Рис. 1. Зависимость фрактальной размерности D макромолекулярного клубка от длины сегмента Куна A для гибко- и полужесткоцепных (коэффициент корреляции 0.82) (1), а также жесткоцепных полимеров (коэффициент корреляции 0.85) (2).

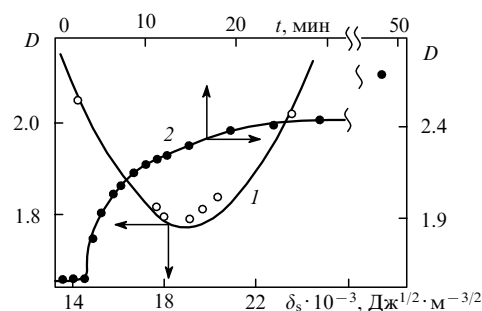


Рис. 2. Зависимость фрактальной размерности D макромолекулярного клубка для полиарилата от параметра растворимости δ_s растворителя, используемого при синтезе (1), и от времени реакции t (2).

где $[\eta]$ и $[\eta]_\Theta$ — характеристические вязкости растворов полимера в произвольном растворителе и Θ -растворителе соответственно.

Используя фрактальный анализ, можно из одних и тех же экспериментальных данных дополнительно к результатам молекулярной гидродинамики получить еще некоторую полезную информацию.²⁷ Ниже на отдельных примерах будет продемонстрировано это положение.

Фрактальная размерность D характеризует степень «открытости» структуры фрактала: чем меньше D , тем интенсивнее проникновение частиц внутрь фрактального кластера (тем он «доступнее» для реакции).²⁸ Аналитически это выражается следующим соотношением:²⁹

$$Q \propto t^{(3-D)/2}, \quad (6)$$

где Q — степень конверсии полимера, t — текущее время реакции.

Соотношение (6) является основным скейлинговым соотношением, которое используют для описания кинетики полимеризации.^{30–37} Отметим, что для евклидовых клубков (компактных глобул) процесс идти не может, для таких клубков $D = d = 3$ и $Q = \text{const}$. Естественно, что в общем случае в соотношение (6) должны входить и диффузионные параметры, и начальная концентрация реагентов.

Прямое отношение к рассматриваемой проблеме структуры молекулярного клубка имеет зависимость процессов агрегации от концентрации агрегирующихся частиц c (начальная концентрация c_0) в некотором пространстве.³⁸ Если во время роста кластера (макромолекулярного клубка) его плотность ρ снижается до плотности окружающей среды (раствора полимер–мономер), то осуществляется переход от одного класса универсальности диффузионно-ограниченной агрегации (ДОА) к другому — а именно от агрегации частица–кластер к агрегации по модели Идена,³⁹ и далее молекулярный клубок прекращает свой рост, достигая критического радиуса R_c .³⁷ Такое изменение ρ возможно только для фракталов, поскольку их плотность зависит от радиуса инерции R_g , являющегося для них критическим (см.³⁷)

$$\rho \propto b R_g^{D-d}, \quad (7)$$

где b — коэффициент пропорциональности.

Для евклидовых объектов $D = d$ и $p = \text{const}$. Рассматриваемому в рамках модели ДОА переходу предшествует еще один переход между классами универсальности — от агрегации кластер–кластер к агрегации частица–кластер, который сильно снижает скорость реакции, но не прекращает ее.⁴⁰

Для описания синтеза полимера в рамках ДОА кластер–кластер может быть использовано соотношение^{40–42}

$$R_g \propto \left(\frac{4c_0 k T}{3\eta_0 m_0} t \right)^{1/D}, \quad (8)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, η_0 — начальная вязкость среды, t — время реакции, m_0 — масса элементарного звена.

Увеличение D означает повышение степени разветвленности макромолекулярного клубка.²² Это положение иллюстрируется расчетом спектральной размерности d_s , характеризующей степень связности фрактала. Для набухших клубков с учетом эффекта исключенного объема d_s можно оценить из следующего уравнения:⁴³

$$D = d_s \frac{d+2}{d-2}. \quad (9)$$

Отметим, что для линейных полимеров $d_s = 1$, для разветвленных $d_s = 1.33$.^{42, 43} Структура клубка, формирующаяся в процессе синтеза, во многом определяет молекулярную массу получаемого полимера. При увеличении D возрастает компактность клубка и уменьшается его плотность.⁴⁴ Основными моделями в этом случае являются: образование в системе плотной упаковки макромолекуляр-

ных клубков, возникновение сетки зацеплений и описание эффекта автоускорения с учетом концепции свободного объема. Во всех моделях главной причиной формирования макромолекулярного клубка считается повышение вязкости в системе мономер–полимер.⁴⁵

Для описания предельных режимов динамики роста агрегатов в реакционной ванне с начальной концентрацией мономера c_0 авторы работы⁴⁶ ввели характеристический масштаб длины ξ , определяющий качественный переход от фрактального объекта к нефрактальному

$$\xi \propto c_0^{-1/(d-D)}. \quad (10)$$

Первый режим реализуется при $R_g \ll \xi$, плотности клубка, гораздо большей плотности среды в реакционной ванне, размере агрегата (степени полимеризации для макромолекулярного клубка) N при этом (см.⁴⁶)

$$N(c_0, t) \propto (c_0 t)^{D/(2+D-d)}. \quad (11)$$

Второй режим реализуется при $R_g \gg \xi$, примерно одинаковых плотностях агрегата и среды в реакционной ванне и

$$N(c_0, t) \propto c_0^{(1+d)/(d-D)} t^d. \quad (12)$$

Связь между N и Q в рамках моделей необратимой агрегации можно найти, используя основное скейлинговое соотношение (6) и соотношение (8), в котором все параметры, кроме c_0 , η_0 и t , приняты постоянными,

$$Q \propto c_0^{(D-1)/2} \eta_0^{(5-D)/2} N^{(3-D)/2}. \quad (13)$$

Используя полученное соотношение, можно оценить зависимость Q от t для двух рассмотренных выше режимов. Все зависимости нелинейные и показывают рост скорости реакции с увеличением t , т.е. эффект автоускорения.

Одной из возможных причин автоускорения считается взаимопроникновение сжатых до Θ -размера макромолекулярных клубков с образованием устойчивой сетки молекулярных зацеплений.^{47, 48} В ряде случаев в определенных условиях синтеза предполагается отсутствие автоускорения, в частности при малых значениях c_0 и η_0 .⁴⁵

Необходимо указать, что рассмотренный вариант расчета $Q(t)$ не учитывает исчерпания мономера в ходе реакции. Исчерпание мономера приводит к существенному снижению скорости реакции. Иначе говоря, эффекты автоускорения и исчерпания мономера в ходе реакции действуют в противоположных направлениях и при малых c_0 появляется возможность подавления первого эффекта вторым.

Один из основных процессов при синтезе полимеров — гелеобразование — и ему традиционно уделяется много внимания. Однако существует несколько определений точки гелеобразования и несколько методов нахождения ее на кривой $Q(t)$. Так, точкой гелеобразования считают точку, в которой раствор начинает проявлять некоторые свойства твердого тела (упругость, хрупкость и т.д.).⁴⁸ В процессах синтеза полимеров точкой гелеобразования называют переход от начального участка полимеризации к участку автоускорения.⁴⁹ В физике полимеров используют понятие точки гелеобразования как точки, в которой образуется кластер, стягивающий систему (распространяющийся от одного края системы до другого).³⁶ В работе⁵⁰ точка гелеобразования на кривой $Q(t)$ рассчитывается в рамках подхода, использующего модели ДОА. Разные подходы и определения гелеобразования вызывают неопределенность при его толковании.

Если эффект гелеобразования трактуют как формирование кластера, стягивающего систему, то параметры, описывающие эту систему, существенно изменяются.³⁶ Так, скорость v перемещения кластеров (макромолекулярных клубков) с массой m предполагается равной⁵⁰

$$v = m^\alpha, \quad (14)$$

где α — скейлинговый показатель.

В точке гелеобразования показатель α меняет знак с отрицательного на положительный. Это означает, что до точки гелеобразования большей подвижностью обладают меньшие по размеру кластеры, а за точкой гелеобразования наибольшей подвижностью будет обладать стягивающий кластер.

В точке гелеобразования меняются также статистические геометрические характеристики системы. Теоретически и экспериментально³⁶ показано, что типичные для макромолекулярного клубка в растворе значения D порядка 1.6–2.1 увеличиваются до ~ 2.5 (см.²¹), характеризующего кластер Виттена–Сандера.¹⁵ В рамках ДОО кластер–кластер зависимость R_g от времени определяется так:⁵¹

$$R_g \propto t^{1/z}, \quad (15)$$

где показатель z связан с D и α соотношением

$$z = D(1 - \alpha) - (d - 2). \quad (16)$$

Для описания полимерных систем широко используют функцию распределения размеров кластеров (макромолекулярных клубков), которую в физикохимии полимеров определяют как функцию молекулярно-массового распределения (ММР). Фрактальная размерность D дает ограниченную информацию о процессе агрегации (полимеризации): она является статической величиной и не описывает динамику агрегации; кроме того, D характеризует геометрические свойства только одного кластера (макромолекулярного клубка) и не может быть использована для описания совокупностей кластеров в системе. Для этого требуется исследование функции распределения размеров кластеров $n_s(t)$, где n_s — число кластеров, состоящих из s единиц, в момент времени t .⁵²

В работах^{40, 50, 52, 53} проанализировано описание распределения размеров кластеров в модели ДОО кластер–кластер. Эта модель полностью применима, например, для описания полимеризации полиметилдиаммонийхлорида (ПМДАХ). Оцененная по уравнению (1) величина D , равная 1.65 для данного полимера, является типичной фрактальной размерностью агрегатов, полученных в процессе ДОО кластер–кластер.³⁷ С учетом этого при описании молекулярно-массового распределения ПМДАХ используют функцию⁵²

$$n_s(t) \propto s^{-2} t^z. \quad (17)$$

Рассмотрим методы оценки параметров, входящих в соотношение (17). Значения $n_s(t')$ для точки гелеобразования определяют из экспериментальных кривых ММР $W_i(N)$ следующим образом. Предполагают, что $N = s$, а доля полимера, соответствующая s_i , примерно равна суммарной весовой доле фракции полимера W_i . Разделив W_i на s_i и умножив на максимальную степень конверсии Q_i , получим величину $n_s(t')$. Показатель z определяют по уравнению (16). Коэффициент диффузии D_s в рамках модели ДОО обычно представляют по аналогии с уравнением (14) в виде^{51, 52}

$$D_s \propto s^\alpha. \quad (18)$$

С учетом определения D_s (см.⁵⁴) из уравнения (18) легко получить

$$\alpha \propto -\ln \eta_0. \quad (19)$$

В работах^{51, 52} показано, что α определяет вид функции ММР. Для $\alpha < -0.5$ получены куполообразные кривые распределения, имеющие максимум; для $\alpha > -0.5$ — монотонно спадающие кривые. Для ПМДАХ кривые ММР также имеют куполообразную форму. Если предположить в соотношении (19) знак равенства, то в этом случае α будет изменяться в пределах от -1 до -3 , что полностью согласуется с экспериментальными кривыми ММР. Положение максимума ММР N_{\max} определяется соотношением⁵⁵

$$N_{\max} \propto \frac{-\alpha}{1 - \alpha}. \quad (20)$$

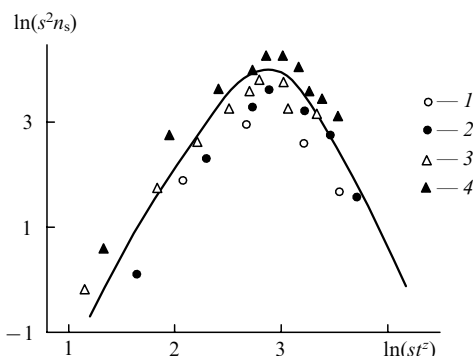


Рис. 3. Обобщенная кривая ММР в форме функции $\ln(s^2 n_s)$ от $\ln(st^z)$ для ПМДАХ, синтезированного при c_0 , равной 1.0 (1), 2.5 (2), 4.0 (3) и 5.0 (4) моль \cdot л $^{-1}$.

Увеличение c_0 приводит к росту η_0 , а также α и N_{\max} .

На рис. 3 представлены зависимости $\ln(s^2 n_s)$ от $\ln(st^z)$ для образцов ПМДАХ, синтезированных при разных c_0 . Видно, что все экспериментальные точки укладываются на одну кривую. Это — основной результат, подтверждающий корректность использования моделей необратимой агрегации для описания процесса полимеризации.

Используя обобщенную кривую, приведенную на рис. 3, можно прогнозировать кинетику ММР как функцию t . Для этого сначала задают величину $s = N$ и определяют значение st^z при произвольном t . Затем с помощью графика на рис. 3 находят соответствующее значение $s^2 n_s$ и определяют W_i . Такой же расчет повторяют для другого s и т.д.

На примере серии аморфных стеклообразных сополимеров — ароматических сополиэфирсульфонформалей (АПЭСФ) — выполнен анализ связи между структурами макромолекулярного клубка и твердого полимера и ее влияния на температуру стеклования T_g . Переход к конденсированному состоянию характеризуется изменением окружения макромолекулярного клубка: вместо молекул растворителя он находится в окружении аналогичных клубков. Это приводит к изменению фрактальной размерности клубка⁴⁴ и, соответственно, к изменению фрактальной размерности структуры полимера в целом.⁵⁶

Чтобы получить аналитическое выражение, показывающее связь между структурой и свойствами полимеров, необходима конкретная количественная модель структуры. В качестве таковой была использована кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров.⁵⁷ В основу этой модели положено понятие локального (ближнего) порядка. Относительная доля плотноупакованных сегментов в кластерах ϕ_{cl} является параметром порядка, который связан с T_g следующим соотношением:⁵⁸

$$\phi_{cl} \approx 0.03(T_g - T)^{0.55}, \quad (21)$$

где T — температура испытания.

В рамках кластерной модели переход стекло–жидкость рассматривают как термофлуктуационный распад кластеров при $T = T_g$.⁵⁹ Фрактальные концепции взаимосвязаны с кластерной моделью, и соотношение основных характеристик этих моделей дается в виде⁶⁰

$$d_f = d - 6 \left(\frac{\phi_{cl}}{SC_\infty} \right)^{1/2}, \quad (22)$$

где d_f — фрактальная размерность надмолекулярной (надсегментальной) структуры полимера

$$d_f = (d - 1)(1 + \mu), \quad (23)$$

где μ — коэффициент Пуассона.

Значения S для составляющих АПЭСФ фрагментов сульфона и формала приняты равными 35 и 23 Å² соответ-

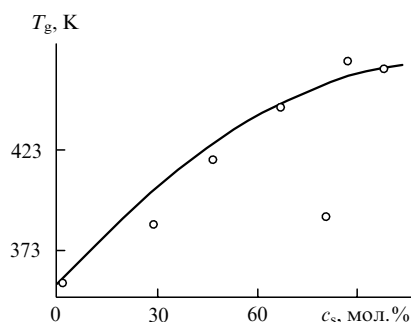


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования T_g от содержания фрагментов сульфона. Кривая — эксперимент, точки — расчет.¹⁴

ственно,⁴⁸ а S для сополимеров оценены из условия аддитивности. Значения C_∞ рассчитаны по уравнению:⁶⁰

$$C_\infty = \frac{d_f}{d(d - d_f) + 4/3}. \quad (24)$$

Используя уравнения (21)–(24), можно рассчитать T_g , исходя только из структуры макромолекулярного клубка в растворе, характеризуемой D , и молекулярного параметра S . Экспериментальные и рассчитанные согласно предложенной методики значения T_g хорошо согласуются, расхождение между ними не превышает 4% (рис. 4).

2. Иерархия и эволюция диссипативных структур в полимерах

В последние годы для поиска соотношений, отражающих связь между структурой и свойствами стеклообразных полимеров используют принципы синергетики неравновесных систем и фрактальный анализ,^{61–64} поскольку аморфный полимер представляет собой термодинамически неравновесную систему.

Основным отличием полимеров от других классов твердых тел является то, что они состоят из длинных цепей макромолекул. Поэтому естественно предположить, что в основе построения структурной иерархии полимеров (в том числе и сетчатых) должна лежать их молекулярная структура. В последние годы характеристическое отношение C_∞ все чаще применяют для описания свойств полимеров в качестве молекулярного параметра, заменяя при этом, например, такие характеристики, как a/σ (a — «толщина» цепи, σ — ее жесткость).^{65,66} По мнению Бойера и Миллера⁶⁷ это обусловлено тем, что σ имеет большую неопределенность, чем C_∞ : σ зависит от углов валентных связей макромолекулы, C_∞ — от длины этих связей, а обычно длины связей определяют значительно точнее, чем валентные углы. Не возражая против правомерности такого вывода, мы тем не менее полагаем, что причины широкого применения параметра C_∞ носят более глубокий, фундаментальный характер (см., например, работы^{60–64,68–71}), что будет продемонстрировано на примере эпоксидиановых полимеров, отвержденных диамином (ЭП-1) и ангидридом (ЭП-2). Например, для оценки брэгговского интервала d_B этих полимеров была использована широкоуголовая рентгенодифрактометрия.⁷¹ Это позволило, моделируя макромолекулу как цилиндр, определить ее диаметр ϕ (и, следовательно, площадь поперечного сечения S) из соотношения

$$\phi \approx 1.22 d_B. \quad (25)$$

Затем, используя эмпирическое соотношение⁷¹

$$T_g \approx 129 \left(\frac{S}{C_\infty} \right)^{1/2}, \quad (26)$$

где T_g дано в К, S — в \AA^2 , можно рассчитать значения C_∞ для эпоксиполимеров.

Поведение твердого тела, подверженного механическому воздействию, определяется процессами образования (распада) и эволюции диссипативных структур (ДС), обеспечивающих оптимальный режим диссипации подводимой энергии.^{60,72,73} Это общее положение справедливо для всех полимеров. Полимеры обладают локальным порядком, который существует в виде ДС.^{74,75} Однако прямое применение фундаментальных принципов термодинамики и статистической физики неравновесных систем к исследованию процессов деформирования какого-либо класса материалов часто бывает затруднительно, а то и невозможно, без знания конкретной количественной модели структуры этого материала. Для аморфных полимеров в этом качестве может быть использована кластерная модель.^{57,74}

Особенностью ДС, которые формируются в полимерах, является существование универсальной иерархии пространственных масштабов (структурных уровней), что находит свое отражение и в иерархии линейных размеров структуры.^{60,73} Так, даже в упругоизотропных телах существует не менее трех независимых масштабов длины — l_1 , l_2 и l_3 , связанных между собой⁷³

$$l_1 = a, \quad (27)$$

$$l_2 = aL_0, \quad (28)$$

$$l_3 = aL_0A_i, \quad (29)$$

где a — минимальный масштаб, L_0 и A_i — коэффициенты автомодельности.

При выборе этих масштабов длины применительно к полимерам следует отбросить уровень атомных размеров, учитывая, что полимер состоит из длинных цепей макромолекул. Поэтому в качестве минимального масштаба a для полимеров следует принять длину связи в основной цепи макромолекулы l_0 , которая варьируется в пределах нескольких ангстрем.^{62,76} Тогда следующий структурный уровень (сегментальный) будет определяться длиной статистического сегмента l_{st} , определяемой по уравнению

$$l_{st} = l_0 C_\infty.$$

Следовательно, при условии $l_1 = l_0$ для этого структурного уровня получим^{77–79}

$$L_0 = C_\infty.$$

Следующим структурным уровнем в полимерах является топологический, параметры которого определяются характеристиками сетки макромолекулярных зацеплений («захлестов») в линейных полимерах и сетки узлов химических шпиков — в сетчатых. Характерным линейным размером для этого уровня является расстояние между зацеплениями или узлами химических шпиков R_s

$$R_s = 18 \left(\frac{2V_{cl}}{F} \right)^{-1/3}, \quad (30)$$

где V_{cl} — плотность кластерной сетки зацеплений, F — функциональность кластера.

Если равенство $L_0 = C_\infty$ сохраняется и для последующих структурных уровней, то уравнения (27)–(29) для полимеров можно переписать в виде⁷⁷

$$l_1 = l_0, \quad (31)$$

$$l_2 = l_{st} = l_0 C_\infty, \quad (32)$$

$$l_3 = R_s = l_0 C_\infty^2. \quad (33)$$

На рис. 5 приведена зависимость R_s от C_∞^2 . Распад зависимости на две прямые обусловлен, во-первых, большим разбросом литературных данных^{62,76,80} и, во-вторых, разными подходами к трактовке величины $l_2 = l_{st}$.^{62,81} Тем не

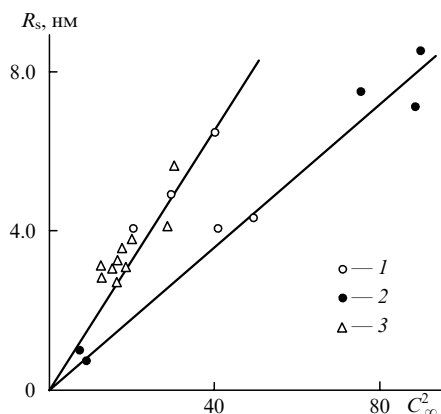


Рис. 5. Зависимость расстояния между зацеплениями (узлами химических сшивок) от характеристического отношения для аморфных стеклообразных (1), аморфно-кристаллических (2) и сетчатых (3) полимеров.⁷⁹

менее пропорциональность R_s и C_∞^2 служит доказательством того, что C_∞ является коэффициентом автомодельности при переходе масштаба размеров ДС от l_{st} к R_s .

Рис. 6 иллюстрирует соотношение величин R_s , рассчитанных по уравнениям (30) и (33). Увеличение R_s по мере повышения гибкости цепи (роста C_∞) отмечено Аарони⁷⁶ для большого числа линейных полимеров

$$R_s \approx 10 C_\infty. \quad (34)$$

Для сетчатых полимеров имеет место аналогичное соотношение

$$R_s \approx 5 C_\infty. \quad (35)$$

Таким образом, можно предположить, что величина C_∞ , коррелирующаяся с R_s , контролируется топологией полимера, изменять которую можно, варьируя плотность сшивки v_s .

В полимерах существует еще один специфический масштаб размеров — длина участка макромолекулы между зацеплениями или узлами химических сшивок L_s , которая может быть определена по уравнению

$$L_s = \frac{F_{ch}}{2Sv_s}, \quad (36)$$

где F_{ch} — функциональность узла химической сшивки ($F_{ch} = 4$).¹⁴

На рис. 7 приведена зависимость L_s от C_∞^3 , которую можно аппроксимировать прямой, проходящей через начало координат. Отношение L_s/C_∞^3 имеет порядок величины l_0 .^{62,76} Следовательно, и для этого, типичного для полимеров структурного уровня C_∞ можно принять в качестве коэффициента автомодельности.^{82–84}

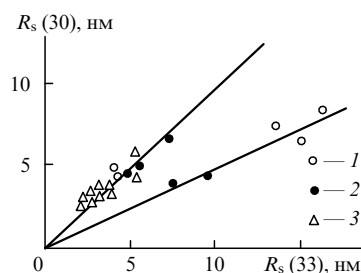


Рис. 6. Соотношение расстояний между зацеплениями (узлами химических сшивок) R_s , рассчитанными по уравнениям (30) и (33) для аморфных стеклообразных (1), аморфно-кристаллических (2) и сетчатых (3) полимеров.⁷⁹

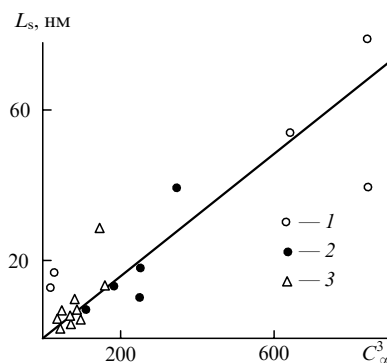


Рис. 7. Зависимость длины участка макромолекулы между зацеплениями (узлами химической сшивки) L_s от характеристического отношения C_∞^3 для аморфных стеклообразных (1), аморфно-кристаллических (2) и сетчатых (3) полимеров.⁷⁹

Рассмотрим эволюцию ДС сетчатых полимеров в процессе их деформирования. В работе⁷⁴ показано, что пластическая деформация в аморфных полимерах реализуется именно в кластерах, а предел текучести для них зависит только от плотности кластерной сетки зацеплений (v_{en}), т.е. числа плотноупакованных сегментов в единице объема полимера. Текучесть можно рассматривать как потерю кластерами устойчивости в поле механических напряжений, а холодное течение полимера — как деформирование расстеклованной рыхлоупакованной матрицы, в которой роль химических сшивок играет кластерная сетка зацеплений.⁸⁵ Такая трактовка позволяет персонифицировать структурные изменения, происходящие при деформировании сетчатых полимеров, в рамках модели перколяционного кластера.^{60, 72–74}

Как отмечалось выше, особенностью ДС, формируемых (или имеющихся) в деформируемом теле, является существование универсальной иерархии структурных уровней.⁸⁶ Баланкин^{87,88} предположил, что в основе иерархического строения ДС твердого тела лежит фундаментальное свойство — сдвиговая устойчивость, обуславливающая различие характерных пространственных масштабов областей локализации и диссипации энергии, «закачиваемой» в тело при внешнем воздействии. Характерный масштаб областей (l_s), в которых рассеивается избыточная энергия, пропорционален модулю сдвига G . Поскольку эти области в рамках кластерной модели можно ассоциировать с кластерами, то в качестве l_s целесообразно использовать характеристический размер l_{st} . Рис. 8 иллюстрирует соотношение между G и l_{st} , которое аппроксимируется прямой, проходящей через начало координат, что подтверждает корректность применения l_{st} в качестве l_s .

Учитывая приведенную выше трактовку процесса холодного течения и уравнение (30), в качестве следующего уровня в иерархии структурных уровней следует принять расстояние между кластерами R_{cl} . Характерный размер областей локализации закачиваемой энергии

$$l_e \propto B + \frac{4}{3}G, \quad (37)$$

где B — модуль всестороннего сжатия.⁷³ Возможность отождествить R_{cl} и l_e проверяют следующим образом. Отношение пространственных масштабов ДС соседних структурных уровней L_i и L_{i+1} выражается так:⁷³

$$\frac{L_{i+1}}{L_i} = \frac{l_e}{l_s} = \left(B + \frac{4}{3}G \right) G^{-1} = A_i. \quad (38)$$

Очевидно, умножив отношение $[B + (4/3)G]/G$ на l_s , равный l_{st} , можно получить l_e . Значение R_{cl} может быть оценено с помощью уравнения (30).

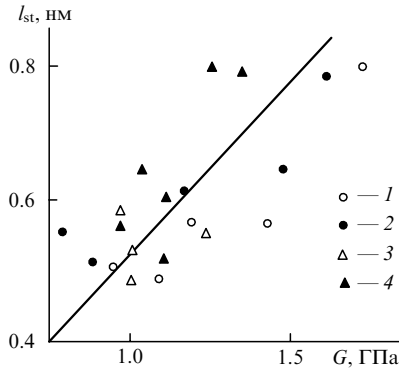


Рис. 8. Соотношение между длиной статистического сегмента l_{st} и модулем сдвига G для ЭП-1 (1), ЭП-2 (2), а также для отвержденных при гидростатическом давлении 200 МПа ЭП-1 (3) и ЭП-2 (4).⁷⁸

Зависимость между l_e и $[B + (4/3)G]$ также оказалась линейной (рис. 9), что подтверждает принципиальную возможность использования параметра l_e в качестве характерного размера областей локализации закачиваемой энергии. Однако окончательное подтверждение этого предположения можно получить, сравнив величины l_e и R_{cl} . Соответствие между этими параметрами установлено в работе⁶⁰ и обнаружено также, что R_{cl} систематически превышает l_e на ~ 0.8 нм. Объяснить наблюдаемое соотношение между l_e и R_{cl} можно с помощью модели кластерной структуры аморфного полимера (рис. 10).⁸⁹ Очевидно, уменьшение R_{cl} на величину ~ 0.8 нм, примерно равную l_{st} , означает, что закачиваемая энергия распределяется не во всем объеме полимера, а локализуется только в рыхлоупакованной матрице, поскольку из рассмотрения исключается кластер с характерным размером l_{st} . Сравнение значений l_e и разности $R_{cl} - l_{st}$ (рис. 11) подтверждает этот вывод. Следовательно, оцененные в рамках кластерной модели структурные характеристики l_e и $R_{cl} - l_{st}$, рассматриваемые как пространственные масштабы ДС соседних уровней (см. уравнение (38)), позволяют оценить коэффициент автомодельности процесса механического деформирования сетчатого полимера A_i , который равен фрактальной размерности D_f областей локализации избыточной энергии в пластически деформированной среде. В первом приближении величину D_f можно выразить через коэффициент Пуассона μ :⁷²

$$D_f = 2 \frac{1 - \mu}{1 - 2\mu}. \quad (39)$$

Соотношение между размерностью D_f и коэффициентом автомодельности A_i для рассматриваемых сетчатых полимеров иллюстрирует рис. 12. Видно, что и абсолютные вели-

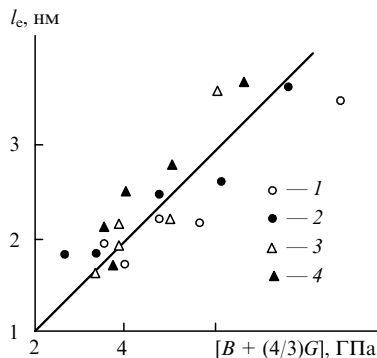


Рис. 9. Соотношение характеристического размера областей локализации закачиваемой энергии l_e и параметра $[B + (4/3)G]$. Обозначения см. рис. 8.⁷⁸

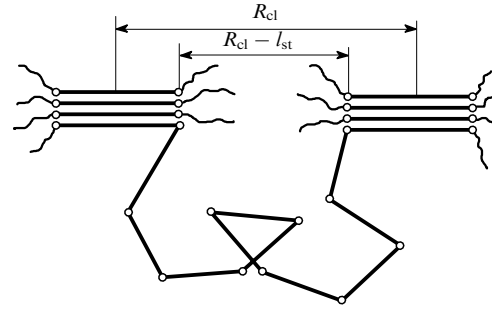


Рис. 10. Параметры модели кластерной структуры аморфного полимера.

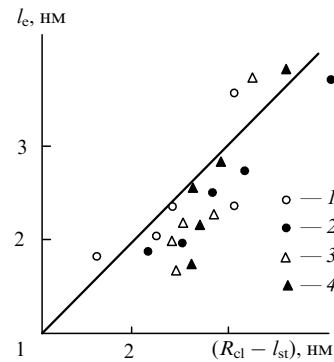


Рис. 11. Соотношение характеристического размера областей локализации закачиваемой энергии l_e и величины $(R_{cl} - l_{st})$. Обозначения см. рис. 8.

чины, и тенденции изменения этих параметров согласуются. Следовательно, процессы текучести и холодного течения сетчатых полимеров хорошо описываются в рамках термодинамики неравновесных процессов, а кластерная модель структуры аморфного полимера дает корректное описание структуры сетчатых полимеров. Очевидно также, что кластеры идентифицируются как ДС.

Аналогичные результаты получены для пленочных образцов линейного полимера — полиарилатсульфона.⁹⁰ Используя уравнение (38) и отношение (см. ¹⁴)

$$\frac{L_s}{l_{st}} = \left(\frac{R_s}{l_{st}} \right)^D, \quad (40)$$

можно получить

$$A_i = D_f \approx \left(\frac{L_s}{l_{st}} \right)^{1/D}. \quad (41)$$

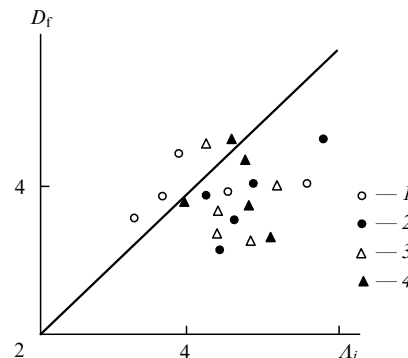


Рис. 12. Соотношение между фрактальной размерностью областей локализации избыточной энергии D_f и коэффициентом автомодельности A_i . Обозначения см. рис. 8.

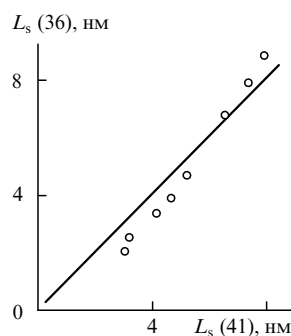


Рис. 13. Соотношение длин участков макромолекул между зацеплениями, определенных по уравнениям (36) и (41) для полиарилатсульфона.⁹⁰

Рис. 13 иллюстрирует хорошее соответствие величин L_s , оцененных по уравнениям (36) и (41). Это свидетельствует о том, что длины макромолекулы между зацеплениями и кластерами также подчиняются (контролируются) иерархии ДС.⁹⁰

Учитывая изложенные выше результаты, можно предположить, что коэффициент автомодельности A_i в уравнении (38) равен C_∞ . Тогда это уравнение преобразуется к виду:

$$\frac{B}{G} + \frac{4}{3} = C_\infty, \quad (42)$$

Величины B и G можно выразить через модуль Юнга (E) и фрактальную размерность структуры d_f полимера следующим образом:⁹¹

$$B = \frac{E}{d(d - d_f)}, \quad (43)$$

$$G = \frac{E(d - 1)}{2d_f}, \quad (44)$$

где $d = 3$.

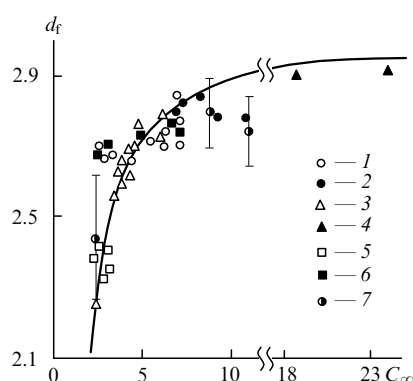


Рис. 14. Зависимость фрактальной размерности структуры d_f полимеров от характеристического отношения C_∞ .

Сплошная линия — расчет по уравнению (45); точки — расчет по уравнению (23): 1 — линейные полимеры, ударные испытания; 2 — линейные полимеры, расчет d_f по данным работы⁶⁰; 3 — сетчатые эпоксиполимеры; 4 — сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полученный твердофазной экструзией; 5 — полиарилат, полученный твердофазной экструзией при $T > T_g$; 6 — линейные полимеры, испытания на растяжение; 7 — линейные полимеры, расчет d_f по данным малоугловой рентгенографии. Для образца 7 приведены величины экспериментальной погрешности.⁶⁰

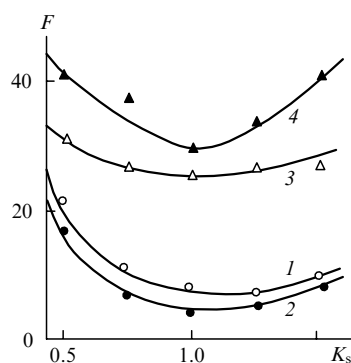


Рис. 15. Зависимости функциональности кластеров от отношения отвердитель : олигомер для эпоксиполимеров ЭП-1 (1, 3) и ЭП-2 (2, 4) до (1, 2) и после (3, 4) достижения предела текучести.¹¹²

Используя уравнения (42)–(44), можно количественно оценить взаимосвязь между молекулярным параметром C_∞ и фрактальной размерностью d_f :⁹²

$$\frac{2d_f}{d(d - 1)(d - d_f)} + \frac{4}{3} = C_\infty. \quad (45)$$

Зависимости величин d_f , рассчитанных по уравнениям (23) и (45) для полимеров разных классов, приведены на рис. 14. Видно хорошее соответствие результатов. Отметим полную независимость методов расчета: в уравнении (23) использованы результаты механических испытаний, а в уравнении (45) — литературные данные для C_∞ .⁹²

Эволюция ДС при воздействии на полимер разных факторов рассмотрена в работах^{64, 93, 94}. На рис. 15 приведены зависимости функциональности кластеров F от отношения отвердитель : олигомер (K_{st}) для эпоксиполимеров в недеформированном и деформированном состоянии. Наиболее характерное отличие сравниваемых зависимостей — значительное повышение F при достижении предела текучести. Одновременное снижение V_{cl} и увеличение F при деформировании полимеров до предела текучести^{64, 93} означает распад нестабильных кластеров, имеющих небольшие значения F , в результате чего остаются только стабильные кластеры с большими значениями F .⁹⁵ Распад нестабильных кластеров вызывает механическое расстекловывание рыхлоупакованной матрицы, этим и объясняется пластическое поведение полимера в области плато вынужденной высокоэластичности (холодное течение).^{96, 97}

В процессе теплового старения наблюдается противоположный эффект: увеличение локального порядка (повышение V_{cl}) и подавление молекулярной подвижности цепей (снижение D).⁹⁴

Экспериментальное подтверждение фрактальности кластерной структуры (или ДС) получено методом широкоуголовой рентгенографии.^{98–100} Интегральную интенсивность аморфного гало I_{cl} можно рассматривать как меру распределенных частиц (кластеров), а его полуширину l_{cl} — как меру их эффективного размера; взаимосвязь этих величин на примере ЭП-1 иллюстрирует рис. 16. Зависимость $I_{cl}^{-1}(l_{cl})$, приведенная в логарифмических координатах, легко преобразуется к виду⁹⁸

$$I_{cl}^{-1} \propto l_{cl}^{d_f}, \quad (46)$$

где $d_f \approx 2.70$.

Такая зависимость типична для фрактальных структур и служит экспериментальным подтверждением фрактальности структуры полимеров, причем значение d_f хорошо согласуется со значениями фрактальной размерности для других эпоксиполимеров (см., например, работу⁶⁹).

Фундаментальная трактовка процесса разрушения полимеров, включающая в качестве составной части дилатонную

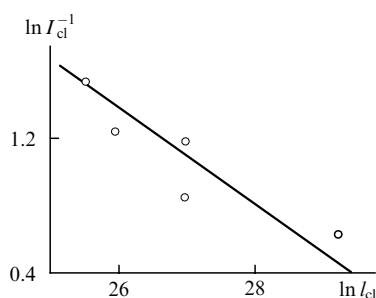


Рис. 16. Зависимость обратной величины интегральной интенсивности рассеивания рентгеновских лучей от полуширины кластера для ЭП-1.⁹⁸

концепцию,^{101–103} предложена в работе¹⁰⁴. В соответствии с дилатонной моделью предполагается образование отрицательной флуктуации плотности — дилатона, длина которого определяется длиной свободного пробега фононов Λ_f . В этом случае коэффициент перегрузки χ на разрываемых связях зависит от Λ_f и межатомного расстояния a_{at} (см.¹⁰¹)

$$\chi = \frac{\Lambda_f}{a_{at}}. \quad (47)$$

Для ориентированных полимеров получены значения Λ_f порядка 10 нм, а χ — порядка 30–40.¹⁰³ Однако для неориентированных полимеров было обнаружено, что $\chi \leq 1$, т.е. $\Lambda_f \leq a_{at}$. Такие дилатоны были названы «вырожденными» (практически это означает отсутствие у фононов свободного пробега).^{105–107}

Использование концепции фрактала²⁸ позволило дать кажущемуся противоречию фундаментальную трактовку. Фрактонами называют колебательные возбуждения, локализованные на фрактале. Поскольку участок цепи между зацеплениями или сшивками является фракталом, то фонon, локализованный на этом участке, становится фрактоном. Локализация фонона означает отсутствие у него свободного пробега, этим и объясняется значение $\chi \leq 1$.

При ориентации полимера происходит вытяжка рассматриваемого участка цепи, и в конечном итоге он становится прямым, в этом случае его хаусдорфова размерность D равна топологической

$$D = d_t = 1 \quad (48)$$

и происходит переход от фрактального поведения к эвклидову: фонon делокализуется, приобретает определенную длину свободного пробега, контролируемую структурой ориентированного полимера, и тогда $\chi > 1$. Таким образом, дилатонная концепция, по существу, является частным случаем фрактонной (при $D = 1$).¹⁰⁴

Между параметрами χ и D получено следующее соотношение:¹⁰⁴

$$\chi \simeq D^{-2}. \quad (49)$$

Увеличение молекулярной подвижности (рост D) приводит к релаксации напряжения на цепях неориентированного полимера ($\chi < 1$).¹⁰⁸

Общность характеристик фрактального анализа позволяет установить взаимосвязь структур для разных агрегатных (фазовых) состояний полимера. Например, макромолекулярный клубок (кластер) в растворе и структура полимера в конденсированном состоянии являются фракталами с размерностями D и d_f соответственно.^{44,109} Это обстоятельство может быть использовано для прогнозирования структуры твердого полимера уже на стадии синтеза.^{110–112} Величина D с учетом взаимодействий исключенного объема определяется уравнением (9). Для линейных полимеров в этом уравнении следует принять $d_s = 1$.⁴³ Переход в конденсированное состояние характеризуется измене-

нием окружения макромолекулярного клубка: вместо молекул растворителя он находится в окружении аналогичных клубков. Это приводит к изменению фрактальной размерности d_f для конденсированного состояния⁴⁴

$$d_f = \frac{d_s(d+2)}{2}. \quad (50)$$

При условии $d_s = 1$ и $d = 3$ для линейных полимеров с помощью уравнений (9) и (50) получаем¹¹¹

$$d_f = 1.5D. \quad (51)$$

Уравнение (51) наглядно демонстрирует связь между структурами клубка в растворе и конденсированного состояния полимеров.

3. Квазиравновесное состояние полимеров

До сих пор не удалось получить ни полностью упорядоченного, ни полностью разупорядоченного полимера. Одной из причин такого положения является цепная природа полимерных молекул (в частности, формирование петель в процессе кристаллизации полимера).¹¹³ Тенденцию перехода к более равновесному состоянию в полимерах часто связывают с повышением степени их упорядоченности.¹¹⁴ Учитывая это, можно предположить, что в процессах, в которых данная тенденция реализуется (например, таких как физическое старение, термоусадка и т.д.), происходит конкуренция двух механизмов противоположной направленности. Увеличению степени упорядоченности препятствует энтропийное «натяжение» макромолекул, и при достижении баланса термодинамических сил этих механизмов полимер достигает некоторого квазиравновесного состояния.⁶⁰ Нарушение баланса в ту или иную сторону определяет направление изменений в структуре полимера. Иначе говоря, в определенных условиях для полимера возможен переход не только к более, но и к менее равновесному состоянию. По своей физической сути последний процесс может быть назван «антирелаксацией». Некоторые причины и следствия этого процесса для ряда полимеров будут рассмотрены ниже с применением кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров и фрактального анализа.

Термоусадка экструдированных образцов полиарилата реализуется в рыхлоупакованной матрице,¹¹² поэтому в качестве фрактальной размерности, определяющей процесс в структурном компоненте (например, в трубке), следует принять величину D_f . На рис. 17, а приведена зависимость термоусадки ψ от D_f для экструдатов, из которой следует, что при $D_f \simeq 3$ величина термоусадки меняет знак. Этот факт сам по себе очень интересен. Экструдаты с $D_f > 3$ характеризуются переходом в процессе релаксации (термоусадки) от структуры менее плотноупакованной (с большей D_f) к структуре более плотноупакованной (с меньшей D_f) и поэтому более равновесной. Поведение же образцов с $D_f < 3$ требует пояснения. На первый взгляд кажется, что по мере уменьшения D_f и изменения структуры $\psi = 0$ должно означать пре-

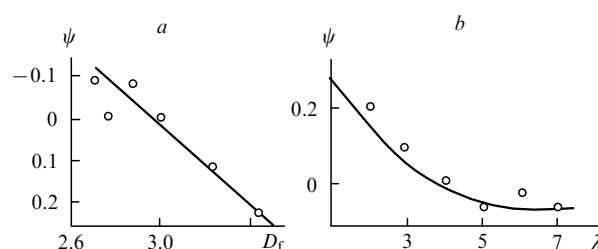


Рис. 17. Зависимости термоусадки ψ от размерности областей локализации избыточной энергии D_f (а) и экструзионной степени вытяжки λ (б) для экструдатов полиарилата.

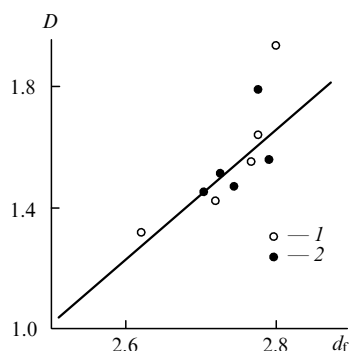


Рис. 18. Соотношение фрактальных размерностей участка макромолекулы между узлами химической сшивки D и структуры d_f для эпоксиполимеров ЭП-1 (1) и ЭП-2 (2).

крашение термоусадки. Однако этого не происходит, а ψ только меняет знак. Данный эффект легко объяснить двумя особенностями кластерной модели: произвольной ориентацией осей кластеров в пространстве и связностью кластеров «проходными» цепями, на которые накладываются ограничения гауссовой статистики.⁹⁷ Это означает, что плотной упаковки кластеров в полимере достичь невозможно, т.е. в аморфном полимере нельзя создать условия термодинамического равновесия. Это послужило причиной введения упомянутого выше понятия «квазиравновесного» состояния,¹¹⁵ в котором силы, обуславливающие тенденцию полимера к термодинамическому равновесию и, следовательно, к повышению степени локального упорядочения, сбалансированы энтропийными силами «проходных» цепей. Последний фактор может привести к переходу аморфного полимера от термодинамически более равновесного к термодинамически менее равновесному состоянию. Экспериментальная зависимость ψ от степени вытяжки λ подтверждает такую направленность процесса термоусадки (рис. 17, б).

Наиболее характерной особенностью соотношения между D и d_f (рис. 18) является достижение предельного значения $D = 1$ не при $d_f = 2$, а при $d_f = 2.5$. Напомним, что размерность D характеризует подвижность (деформируемость) участка макромолекулы между узлами химической сшивки (зацеплений) и $D = 1$ соответствует потере этим участком цепи молекулярной подвижности. Квазиравновесное состояние соответствует «замораживанию» молекулярной подвижности полимерных цепей и, как следствие, переходу к хрупкому разрушению, которое реализуется при $D_f < 3$.⁸⁷ Поскольку D_f и d_f связаны между собой соотношением⁸⁷

$$D_f = 1 + \frac{1}{3 - d_f}, \quad (52)$$

то нетрудно видеть, что $d_f = 2.5$ соответствует $D_f = 3$.

На зависимостях d_f от относительной доли рыхлоупакованной матрицы φ_{lp} для полиметилметакрилата, полиэтилена высокой плотности, поликарбоната и полиарилата (рис. 19) обращает на себя внимание тот факт, что при $\varphi_{lp} = 0$ (гипотетическом достижении полной локальной упорядоченности) величины d_f экстраполируются к некоторым значениям d_f^0 (разным для разных полимеров), превышающим нижнее предельное значение 2. Используя литературные данные для C_∞ (см., например,¹¹³), можно по уравнению (45) рассчитать теоретические значения d_f^t и сравнить их с предельными значениями d_f^0 (см. рис. 19). Между параметрами d_f^t и d_f^0 наблюдается хорошее соответствие (табл. 1), которое отражает реализацию квазиравновесного состояния. Используя уравнение (45), а также соотношение

$$\varphi_{cl} = C_\infty l_0 S V_{cl}, \quad (53)$$

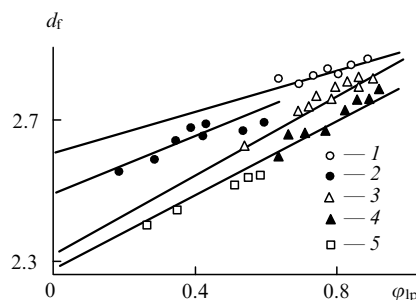


Рис. 19. Зависимости фрактальной размерности структуры d_f от доли рыхлоупакованной матрицы φ_{lp} для полиметилметакрилата (1), полиэтилена высокой плотности (2), поликарбоната (3), полиарилата (4), экструдатов полиарилата (5).

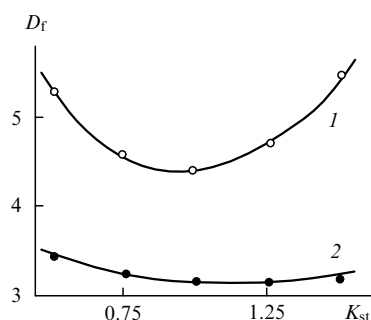


Рис. 20. Зависимости размерности областей локализации избыточной энергии D_f от отношения отвердитель : олигомер K_{st} непосредственно после изготовления образцов ЭП-2 (1) и после их физического старения (2).

можно определить следующие пределы: при $C_\infty > 3$ достижение квазиравновесного состояния вообще невозможно; при $C_\infty = 2-3$ возможно, что $D_f < 3$; величина $d_f = 2$, соответствующая $D_f = 2$, достижима только для полимера с $C_\infty = 2$. Анализ результатов, полученных по уравнению (45), а также данных, приведенных на рис. 19 и в табл. 1, показывает, что уравнение (45) определяет минимально возможные при данном C_∞ значения d_f .

Этим объясняются расхождения между значениями d_f , рассчитанными по уравнениям (23) и (45): первое дает реальную величину d_f , а второе — минимально возможную.

Зависимости D_f от отношения отвердитель : олигомер (рис. 20) для ЭП-2 сразу после изготовления образцов (кривая 1) и после выдержки при комнатной температуре в течение 1.5 лет (физическое старение) (кривая 2), показывают, что в процессе старения D_f приближается к 3, причем этот эффект более ярко выражен для неравновесных систем с недостатком или избытком отвердителя. Минимальное значение C_∞ для эпоксиполимера с $K_{st} = 1.0$ равно 3.38.⁷¹ С учетом этого оценка минимального значения D_f также дала ~ 3.38 . Эта оценка хорошо согласуется с экспериментальным значением D_f состаренного полимера ($D_f \approx 3.16$).

Таблица 1. Фрактальные размерности структур полимеров d_f^t и d_f^0 .

Полимер	d_f^t	d_f^0
Полиметилметакрилат	2.55	2.60
Полиэтилен высокой плотности	2.53	2.49
Поликарбонат	2.29	2.31
Полиарилат	2.23	2.27
Эпоксиполимер	2.58	2.51

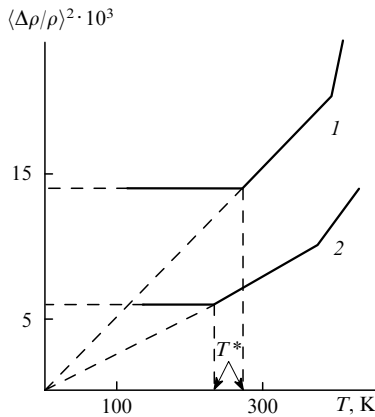


Рис. 21. Температурные зависимости флуктуаций плотности $\langle \Delta \rho / \rho \rangle^2$ для полиметилметакрилата (1) и полиэтилентерефталата (2).¹¹⁷

Наличие квазиравновесного состояния подтверждают также температурные зависимости флуктуаций плотности $\langle \Delta \rho / \rho \rangle^2$ (рис. 21), которые уменьшаются по мере роста температуры и стремятся к нулю при $T = 0$, что соответствует идеальной структуре. Однако существует переход при T^* , ниже которой $\langle \Delta \rho / \rho \rangle^2$ отклоняется от предсказываемого поведения¹¹⁶ и остается постоянной при варьировании температуры. Предполагается, что флуктуации плотности выше T^* обусловлены локальной подвижностью последовательностей в основной цепи полимера, но ниже T^* эта подвижность «замораживается». Такое объяснение полностью согласуется с трактовкой квазиравновесного состояния ($D = 1$). Подробно природа температуры T^* рассмотрена в работе¹¹⁷.

Таким образом, введение такого понятия как квазиравновесное состояние полимеров позволяет объяснить ряд экспериментально наблюдаемых фактов. Применение кластерной модели и фрактального анализа позволяет указать направленность процесса синтеза и оценить его основные характеристики.

4. Флуктуационный свободный объем в полимерах

Свойства полимеров связаны главным образом с молекулярной подвижностью и структурой, определяемой степенью упорядоченности макромолекул.¹¹⁸ Одним из параметров, наиболее удобным для феноменологического описания структуры, является свободный объем, точнее, одна из его компонент — флуктуационный свободный объем.¹¹⁹ Как правило, относительная доля последнего f_{iv} оценивается не из характеристик структуры полимера, а исходя из его свойств. В рамках кластерной модели аморфного состояния полимеров^{74, 120, 121} было показано,⁵⁷ что образование микрополости флуктуационного свободного объема представляет собой процесс отсоединения (диссоциации) сегмента от области локального порядка (кластера), а «схлопывание» микрополости — процесс присоединения сегмента к кластеру. Если принять предложенный механизм, то необходимо рассмотреть по крайней мере два вопроса. Первый касается энергетического процесса. Кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров постулирует термофлуктуационный характер локального порядка, согласно которому по мере увеличения температуры число сегментов в кластерах уменьшается,¹²² что приводит к образованию новых микрополостей флуктуационного свободного объема (природа которых подробно рассмотрена в статье¹²³) и росту f_{iv} . Очевидно, что значение энергии тепловых флуктуаций имеет порядок kT , энергия

образования микрополости (ε_h) может быть оценена по уравнению

$$\varepsilon_h = kT_g \ln \frac{1}{f_{iv}}. \quad (54)$$

Поскольку в стеклообразном состоянии ожидаемое максимальное значение f_{iv} составляет 0.159 (по самым «жестким» оценкам¹²⁴), а $T < T_g$, то очевидно, что энергии тепловых флуктуаций недостаточно для образования микрополости.

Второй вопрос — оценка величины f_{iv} . Для этого можно использовать уравнение

$$f_{iv} \simeq 0.017 \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu}. \quad (55)$$

Для стеклообразных аморфных полимеров $f_{iv} \simeq 0.050 - 0.090$,¹²¹ что существенно выше общепринятого значения $f_{iv} \simeq 0.025 \pm 0.003$ для большинства полимеров, полученного в рамках концепции Вильямса — Ланделла — Ферри (ВЛФ).¹¹⁸

Для оценки ряда свойств полимеров требуются не только интегральная характеристика f_{iv} , но и параметры отдельной микрополости флуктуационного свободного объема, которая традиционно представляется в виде сферы объемом V_h .¹¹⁹

Напомним, что значение фрактальной размерности структуры полимеров находится в интервале $2 \leq d_f \leq 3$. Можно предполагать, что и флуктуационный свободный объем как элемент структуры также обладает фрактальными свойствами. С помощью уравнений (55) и (23) найдена зависимость f_{iv} от d_f (см.⁶⁰)

$$f_{iv} \simeq 8.5 \cdot 10^{-3} \frac{d_f}{3 - d_f}. \quad (56)$$

Если сделанное выше предположение верно, то должно быть справедливо следующее общее соотношение:¹²⁵

$$N_h \propto r_h^{D_{fv}}, \quad (57)$$

где N_h — число микрополостей, r_h — их характеристический размер, D_{fv} — фрактальная размерность флуктуационного свободного объема.

Величину r_h в первом приближении можно выразить через объем микрополости как $V_h^{1/3}$, определив последний из уравнения

$$V_h = \frac{3(1 - \mu)kT_g}{f_{iv}E}. \quad (58)$$

Такое приближение, хотя и вносит определенную погрешность в количественные результаты, но не меняет общность выводов.

Число микрополостей N_h оценивается отношением¹¹⁹

$$N_h = \frac{f_{iv}}{V_h}. \quad (59)$$

На рис. 22 представлены зависимости $\ln N_h$ от $\ln V_h^{1/3}$ для образцов трех эпоксиполимеров — ЭП-1, ЭП-2 и сшитого ЭП-2, который обозначим ЭП-3. Видно, что зависимости линейны, а это — характерный признак фрактального поведения. Определенные с помощью соотношения (57) значения D_{fv} для эпоксидных систем ЭП-1 и ЭП-2 составили 5.9, а для ЭП-3 — 2.7.

Очевидно, что рассчитанные подобным образом значения D_{fv} являются усредненными, тем не менее они дают основание для важного вывода: в общем случае микрополости флуктуационного свободного объема могут быть представлены D_{fv} -мерной сферой; моделирование трехмерной сферой — частный случай. Значения D_{fv} близки к соответствующим значениям размерности областей локализации избыточной энергии D_f , определяемой по уравнению (39). Кроме того, величина D_f равна коэффициенту авто-модельности A_i и, следовательно, C_∞ . В такой трактовке

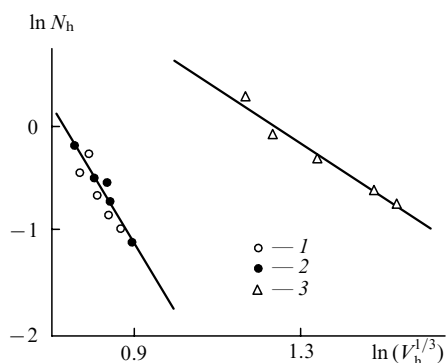


Рис. 22. Зависимости числа микрополостей флуктуационного свободного объема от их размера для ЭП-1 (1), ЭП-2 (2) и ЭП-3 (3).

фрактальная размерность D_{fv} тесно связана с характеристиками структуры полимеров.

Теперь рассмотрим энергетический критерий образования микрополости объемом V_h . Для этого воспользуемся концепцией свободного разрушения твердых тел,¹²⁶ согласно которой в ограниченном объеме V можно накопить ограниченное количество потенциальной энергии с плотностью A^* , а для образования новой поверхности необходимо затратить работу, равную произведению площади поверхности S_n на удельную поверхностную энергию σ_n . В случае свободного разрушения имеет место¹²⁷

$$A^*V = \sigma_n S_n. \quad (60)$$

Применительно к формированию микрополости объемом $V = V_h$ соотношение (60) можно представить следующим образом:⁸⁷

$$\frac{V}{S_n} = \frac{\sigma_n}{A^*}. \quad (61)$$

Для D_{fv} -мерной сферы справедливо⁸⁷

$$\frac{V}{S_n} = \frac{r_h}{D_{fv}}. \quad (62)$$

Величину σ_n можно представить так:¹¹⁹

$$\sigma_n = \frac{\varepsilon_h}{2V_h^{2/3}}, \quad (63)$$

где ε_h оценивается по уравнению (54).

И наконец, определив A^* как отношение

$$A^* = \frac{kT}{V_h}, \quad (64)$$

с помощью уравнений (61) и (63) получим

$$D_{fv} = \frac{4\pi T}{T_g \ln(1/f_{fv})}. \quad (65)$$

Поскольку процесс старения можно рассматривать как стремление к термодинамическому равновесию,¹¹⁴ то предполагается, что условие $D_{fv} = 3$ отвечает некоторому квазиравновесному состоянию полимера. С учетом этого можно сделать несколько выводов. Во-первых, повышение температуры при прочих равных условиях означает рост D_f и, следовательно, увеличение термодинамической неравновесности полимера как системы. Из уравнения (39) следует, что рост D_f сопровождается увеличением μ , этим объясняется хорошо известный факт увеличения коэффициента Пуассона полимеров с повышением температуры.^{74, 127, 128} Во-вторых, увеличение μ означает снижение степени локальной упорядоченности аморфных полимеров,^{70, 129} что выражается в уменьшении плотности кластерной сетки зацеплений V_{en} . Иначе говоря, увеличение V_{en} отражает тенденцию поли-

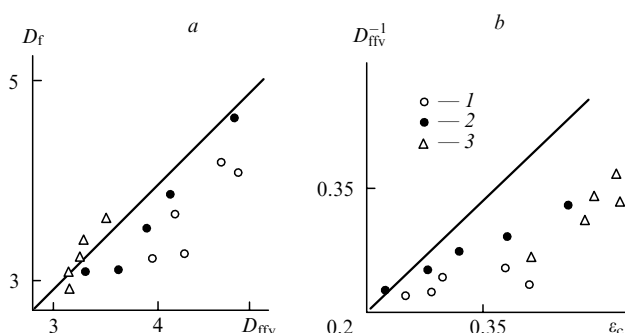


Рис. 23. Соотношения фрактальных размерностей области локализации избыточной энергии D_f и флуктуационного свободного объема D_{fv} (a), а также размерности флуктуационного свободного объема и критической деформации образования микрополостей ε_c (b) для ЭП-1 (1), ЭП-2 (2) и ЭП-3 (3).

мера к термодинамическому равновесию.¹¹⁴ В-третьих, при условии $D_{fv} = 3$ можно рассчитать относительную величину «квазиравновесного» свободного объема (f'_{fv}), которая для рассматриваемых эпоксиполимеров находится в интервале $\sim 0.028 - 0.042$, что достаточно близко к упомянутой выше величине f_{fv} в уравнении ВЛФ. Следовательно, оценка f_{fv} по уравнению (55) корректна, а большие абсолютные значения f_{fv} отражают довольно высокую степень термодинамической неравновесности эпоксиполимеров.

Рассмотрим общие положения концепции флуктуационного свободного объема на примере сшитых систем. Рис. 23, a иллюстрирует соотношение между фрактальными размерностями областей локализации избыточной энергии D_f (см. уравнение (39)), и флуктуационного свободного объема D_{fv} (см. уравнение (65)). Видно близкое соответствие рассматриваемых размерностей.[‡] Следовательно, величиной f_{fv} действительно можно охарактеризовать структуру полимера.

Для образования микрополости объемом V_h требуется локальная критическая деформация ε_c .¹³⁰

$$\varepsilon_c = \frac{1}{3} \frac{\ln(1/f_{fv})}{3\gamma}, \quad (66)$$

где γ — параметр Грюнайзена, характеризующий ангармонизм межмолекулярных связей полимера, а коэффициент 3 введен в предположении, что микрополость является трехмерной. Учитывая последнее, этот коэффициент следует заменить на D_{fv} , и уравнение (66) примет вид

$$\varepsilon_c = \frac{\ln(1/f_{fv})}{3\gamma D_{fv}}. \quad (67)$$

Таким образом, чем сильнее выражена фрактальность флуктуационного свободного объема (чем больше D_{fv}), тем меньше ε_c и тем легче происходит образование микрополости. Этот факт отражен на зависимости ε_c от D_{fv}^{-1} (рис. 23, b). Величину γ определяли по уравнению¹³⁰

$$\gamma \approx 0.74 \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu}. \quad (68)$$

Отметим, что параметр Грюнайзена изменяется симбатно D_{fv} и связан с размерностью флуктуационного свободного объема следующим простым соотношением:

$$\gamma \approx D_{fv} - 1. \quad (69)$$

Иначе говоря, параметр Грюнайзена также является фрактальной характеристикой, для квазиравновесных усло-

[‡] Некоторое расхождение обусловлено флуктуационной природой свободного объема.

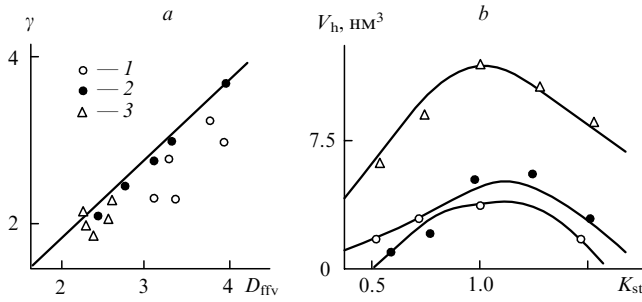


Рис. 24. Соотношение между параметром Грюнэизена γ и размерностью флуктуационного свободного объема D_{fv} (a), а также зависимости V_h от K_{st} (b) для ЭП-1 (1), ЭП-2 (2) и ЭП-3 (3).

вий $\gamma = 2$. Значения $\gamma > 2$ означают повышенную неравновесность системы.¹³¹

На рис. 24 представлены зависимости γ от D_{fv} и V_h от K_{st} для трех эпоксиполимеров. Значения V_h для ЭП-1 и ЭП-2 изменяются от 0.97 до 7.31 нм³, но для ЭП-3 они выше и находятся в пределах 5.45–10.1 нм³. В рамках концепции свободного разрушения это означает, что для образования микрополости в системе, состояние которой близко к квазиравновесному, требуется больше тепловых флуктуаций с энергией kT , чем в неравновесных системах (ЭП-1 и ЭП-2). Это же требование справедливо и для каждой отдельно взятой композиции, что подтверждается наличием максимума на зависимости V_h от K_{st} при $K_{st} = 1.0$; достигаемую степень равновесности можно оценить как разность

$$\Delta f_{iv} = f_{iv} - f'_{iv}. \quad (70)$$

Смысл подобной оценки очевиден при сравнении графиков $f_{iv}(K_{st})$ и $f'_{iv}(K_{st})$ для ЭП-1 и ЭП-3 (рис. 25, a). Наибольшим приближением к квазиравновесному состоянию обладают, как отмечалось выше, образцы с $K_{st} = 1.0$. Составленные образцы ЭП-3 при $K_{st} = 1.0$ уже достигли этого состояния и дальнейшее их старение не изменяет структуры. Наименьшей стабильностью в процессе физического старения обладают образцы с $K_{st} \leq 0.50$ и $K_{st} \geq 1.50$, что проявляется в соответствующем изменении их свойств. Снижение модуля упругости в процессе старения ЭП-1 составило 1.7 ГПа при $K_{st} = 1.50$ и 1.1 ГПа при $K_{st} = 1.0$. Следовательно, сравнивая графики $f_{iv}(K_{st})$ и $f'_{iv}(K_{st})$, можно продемонстрировать степень термодинамической неравновесности сшитых систем и предсказать возможные изменения их структуры и свойств в процессе физического старения.

Приближение полимера к равновесному состоянию можно охарактеризовать степенью его упорядоченности. Используя кластерную модель, достаточно просто количественно оценить эту тенденцию с помощью параметров

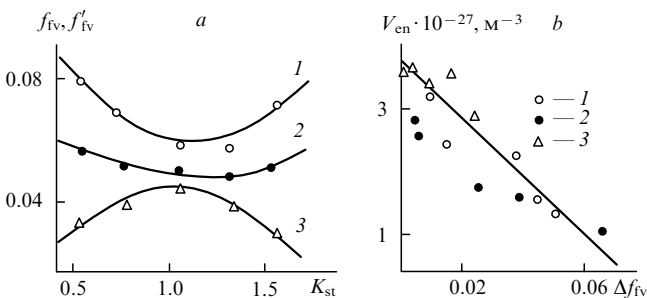


Рис. 25. Зависимости f_{iv} от K_{st} (a) и плотности кластерной сетки зацеплений V_{en} от величины Δf_{iv} (b) для эпоксиполимеров. a: 1 — ЭП-1, $f'_{iv}(K_{st})$; 2 — ЭП-1, $f_{iv}(K_{st})$; 3 — ЭП-3, $f_{iv}(K_{st})$; b: 1 — ЭП-1, 2 — ЭП-2, 3 — ЭП-3.

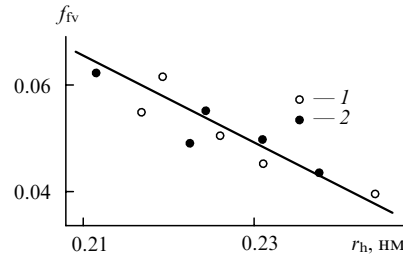


Рис. 26. Зависимость относительного флуктуационного свободного объема f_{iv} от радиуса микрополостей свободного объема r_h для ЭП-1 (1) и ЭП-2 (2).

V_{en} или ϕ_{cl} .^{57, 132} Зависимость V_{en} от Δf_{iv} (рис. 25, b) показывает, что степень локального порядка может служить показателем термодинамической неравновесности структуры полимера. При экстраполяции прямой $V_{en}(\Delta f_{iv})$ к $\Delta f_{iv} = 0$ получаем $V_{en} \approx 3.8 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, что примерно в 1.5 раза меньше максимального значения V_{en} , найденного как отношение общей длины макромолекулы на единицу объема полимера к длине статистического сегмента.¹³³ Это расхождение обуславливает правомерность применения термина «квазиравновесное состояние» к структуре полимера с $\Delta f_{iv} = 0$. Очевидно, что равновесное состояние предполагает полную упаковку макромолекул в области локального порядка. В работе⁷⁰ показано, что условие $\Delta f_{iv} = 0$ недостижимо для рассматриваемых эпоксиполимеров даже при максимально возможном значении V_{en} . Еще одной важной особенностью квазиравновесного состояния является температурная зависимость параметров, в частности f_{iv} (см. уравнение (65)). При $V_{en} = 0$ прямая $V_{en}(\Delta f_{iv})$ экстраполируется к $\Delta f_{iv} \approx 0.077$, что также имеет определенный физический смысл: при $f'_{iv} = 0.035$ (см. рис. 25, a) и $\Delta f_{iv} \approx 0.077$ величина f_{iv} составляет 0.112, что близко к флуктуационному свободному объему при T_g .^{118, 119} Следовательно, распад кластеров можно отождествить с процессом стеклования сшитых полимеров.

Таким образом, изложенные результаты свидетельствуют о фрактальности флуктуационного свободного объема в сетчатых полимерах, в связи с чем следует отметить одно важное обстоятельство, которому ранее не уделялось должного внимания. В соответствии с уравнением (58) V_h уменьшается по мере роста f_{iv} . В работах^{134, 135} для пор с размерами порядка нескольких нанометров было показано, что

$$-\frac{dV}{d\rho} \propto \rho^{2-D'}, \quad (71)$$

где V — общий объем пор, ρ — средний радиус пор, D' — фрактальная размерность структуры пористого материала.

По разным оценкам линейные размеры микрополостей свободного объема r_h изменяются в пределах от 0.2 до 1.5 нм.^{136–142} Если положить $V_h = f_{iv}$ и $\rho = r_h$, то очевидно, чтобы уравнение (71) имело физический смысл, наклон зависимостей $f_{iv}(r_h)$ должен быть отрицательным. Расчетные значения D' для ЭП-1 и ЭП-2 варьируют в пределах от 4.78 до 5.31, что согласуется с оценками D_{fv} и D_f , сделанными выше. На рис. 26 представлена зависимость f_{iv} от r_h , которая оказалась линейной и имеющей отрицательный наклон. Рис. 27 иллюстрирует соотношение величин D_f и D' . Видно, что D' систематически превышает значения D_f , но обе величины имеют одинаковые тенденции изменения и расхождение не превышает 25%. Это также свидетельствует о фрактальности свободного объема, размерность которого отражает степень «закачки» энергии в полимер и не совпадает с соответствующей размерностью структуры полимера.

Рассмотрим влияние процесса «закачки» энергии (механической или тепловой) на образование свободного объема в

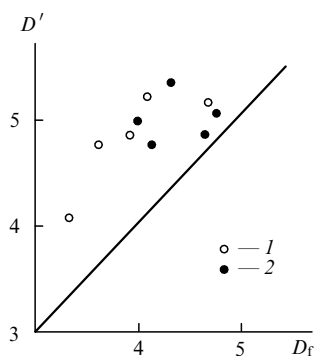


Рис. 27. Соотношение между фрактальными размерностями D' и D_f , рассчитанными по уравнениям (71) и (39) соответственно для ЭП-1 (1) и ЭП-2 (2).

эпоксиполимерах. В рамках кинетической теории Френкеля¹¹⁵ радиус микрополости свободного объема r_h зависит от поверхностного натяжения σ

$$r_h^2 = \frac{\epsilon_h}{4\pi\sigma}. \quad (72)$$

Уравнение (72), являющееся аналогом соотношения (63), позволяет рассчитывать σ , если известны значения r_h и ϵ_h . Зависимость найденных таким образом значений σ от D_f для ЭП-1 и ЭП-2 приведена на рис. 28. Увеличение D_f (усиление «закачки» энергии извне) приводит к снижению σ , что облегчает процесс формирования микрополости флуктуационного свободного объема. Отметим, что при $D_f = 7.7$ величина σ обращается в нуль. Физически это маловероятно, тем не менее резкое снижение σ по мере приближения к $D_f \approx 7.7$ очевидно. Указанному значению D_f соответствует $\mu \approx 0.425$ (согласно уравнению (39)), которое, в свою очередь, соответствует процессам механического⁷⁴ и теплового¹⁴³ стеклования. Экспериментально показано резкое увеличение V_h (и, следовательно, снижение σ) при T_g (см.¹³⁶) и предела текучести (см.¹⁴⁴).

Зависимость f_{iv} от D_f представлена на рис. 29. Прямая линия проведена в предположении, что при $\mu = 0$ (что соответствует плотной упаковке аморфного полимера¹²⁹) $D_f = 2$ и $f_{iv} = 0$, а при максимально возможной величине f_{iv} при T_g ($f_{iv}^t \approx 0.159$ (см.¹²⁴)) $\mu \approx 0.44$ и $D_f^t \approx 9.3$. Значения f_{iv} , рассчитанные по уравнению (55) для ЭП-1 и ЭП-2, соответствуют предложенной модели. Следовательно, «закачка» энергии в полимер приводит к повышению размерности областей ее локализации и к увеличению флуктуационного свободного объема.

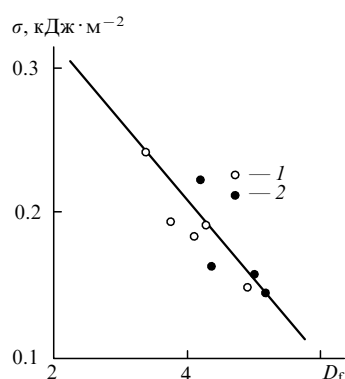


Рис. 28. Зависимость поверхностного натяжения от фрактальной размерности областей локализации избыточной энергии для ЭП-1 (1) и ЭП-2 (2).

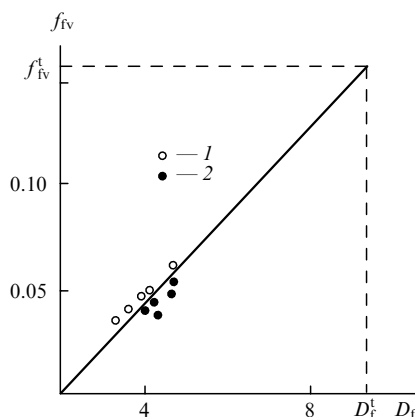


Рис. 29. Соотношение между относительным флуктуационным свободным объемом f_{iv} и размерностью областей локализации избыточной энергии D_f .

Точки — расчет f_{iv} по уравнению (55) для ЭП-1 (1) и ЭП-2 (2). Пояснения см. в тексте.¹⁵³

Таким образом, флуктуационный свободный объем в стеклообразных полимерах обладает фрактальной структурой, вследствие чего составляющие его микрополости можно моделировать D_{fiv} -мерной сферой. Размеры микрополостей контролируются объемом, в котором накапливается необходимая для их образования энергия тепловых флуктуаций. Абсолютные значения f_{iv} могут характеризовать термодинамическую неравновесность структуры полимера; для квазиравновесных структур она принята равной f_{iv} в известном уравнении ВЛФ. Размерность областей свободного объема (совпадающая с соответствующей размерностью областей локализации «закачиваемой» извне энергии) отражает степень энергетического возбуждения структуры полимера.

5. Фрактальные характеристики полимеров в процессах, зависящих от времени

К полимерам применим принцип температурно-временной суперпозиции,^{145, 146} в соответствии с которым структурные (в том числе и фрактальные) характеристики полимеров являются функцией временного масштаба испытаний. В этой связи рассмотрим влияние фактора времени на фрактальные характеристики в таких типичных для полимеров процессах, как тепловое старение и релаксация.

Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) от хаусдорфовой размерности для ряда сополимеров при частотах измерений 1 и 10 кГц имеют разные наклоны. Это препятствует корректному прогнозированию $\text{tg } \delta$. Указанное различие легко объяснить в рамках кластерной модели. Величина φ_{cl} является параметром порядка структуры полимера⁶⁰ и в силу термодинамической неравновесности структуры является функцией временного масштаба t . В общем случае зависимость от времени параметр порядка $\varphi_{cl}(t)$ определяется так:¹⁴⁷

$$\varphi_{cl}(t) = \varphi_{cl}^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (73)$$

где φ_{cl}^0 — значение φ_{cl} при очень больших t , τ_0 — время релаксации в нормальных условиях.

Если выразить временной масштаб эксперимента через π/ω (ω — частота измерений) и положить время релаксации $\tau \approx 10$ мс, то можно оценить φ_{cl} как функцию частоты и, следовательно, получить разные значения D для частот 1 и 10 кГц. Увеличение D (уменьшение t) приводит к росту φ_{cl} (согласно уравнению (73)) и уменьшению D (см.¹⁴). С учетом этого зависимость $\text{tg } \delta$ от D для обеих указанных частот описывается одной прямой.²⁶ Это позволяет дать обобщен-

ное определение кластеров как областей, в которых невозможно протекание релаксационных процессов.

Физическое старение аморфных стеклообразных полимеров представляет собой изменение структуры и свойств со временем и отражает термодинамически неравновесную природу указанных полимеров.¹¹⁴ При достаточно низких (порядка комнатной) температурах этот процесс идет довольно медленно, и существенные изменения свойств происходят в течение нескольких лет.^{94, 148} Поэтому прогнозирование таких явлений должно выполняться с учетом как пространственного, так и временного беспорядка систем. Пространственная неоднородность структуры аморфных стеклообразных полимеров обуславливает довольно широкий диапазон скоростей релаксационных переходов. Пространственный беспорядок приводит к временному. В рамках фрактального анализа можно количественно оценить изменения структуры и свойств полимеров в процессе старения.

Исследование динамики реакций в неупорядоченных системах показало, что при больших временах для большинства реакций имеет место субординация, выражаемая общим соотношением¹⁴⁹

$$\Phi \propto t^{\alpha\gamma}, \quad (74)$$

где Φ — произвольная функция, зависящая от времени t , α и γ — коэффициенты, учитывающие пространственный и временной беспорядок.

Применительно к процессу физического старения изменение структуры со временем можно записать, исходя из общего соотношения (74) следующим образом:¹⁵⁰

$$V_{cl} = C V_{cl}^0 t^{\alpha\gamma}, \quad (75)$$

где V_{cl} и V_{cl}^0 — плотности кластерной сетки зацеплений состаренного и исходного полимеров соответственно; C — коэффициент пропорциональности. Показатель α можно определить в рамках фрактального анализа разностью $d_f - 2$, где d_f — фрактальная размерность структуры исходного эпоксиполимера, с учетом следующих соображений: интервал $2 < d_f \leq 3$ характеризует степень неупорядоченности структуры полимера¹⁵¹ и основную информацию об этом несет дробная часть d_f : чем больше d_f по абсолютной величине, тем ниже локальный порядок и, следовательно, выше пространственная неупорядоченность системы.¹⁵²

Квазиравновесное состояние полимеров характеризуется $d_f \approx 2.5$. Это значение отвечает полностью отрелаксированному полимеру с узким распределением размеров полостей свободного объема¹⁵³ и, следовательно, наименьшему временному беспорядку, характеризуемому спектром времен релаксации. Поэтому в работе¹⁵⁰ использовали следующую аппроксимацию:

$$\gamma = d_f - 2.5. \quad (76)$$

Таким образом, уравнение (75) можно окончательно переписать в виде

$$V_{cl} = V_{cl}^0 C t^{(d_f-2)(d_f-2.5)}, \quad (77)$$

где эмпирически определяемый коэффициент C составляет ~ 0.14 , а время старения выражено в секундах.

На рис. 30 представлены зависимости φ_{cl} от K_{st} для исходного (ЭП-2) и состаренного (ЭП-3) эпоксиполимеров. Для ЭП-3 приведены значения φ_{cl} , полученные экспериментально и рассчитанные с использованием уравнения (77). Видно хорошее соответствие результатов эксперимента и расчета. Максимальные расхождения при K_{st} , равном 0.50 и 1.50, не превышают $\sim 25\%$. Предполагается,¹⁵⁰ что основным источником погрешности является сильная степенная зависимость V_{cl} от d_f в уравнении (77).

Другой важный аспект процесса физического старения также обусловлен зависимостью φ_{cl} от K_{st} (см. рис. 30). Так, для разных K_{st} (и, следовательно, для разных плотностей

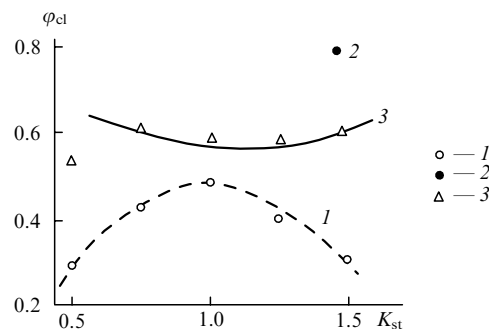


Рис. 30. Зависимость относительной доли кластеров φ_{cl} от отношения отвердитель : олигомер K_{st} для ЭП-2 (1) и ЭП-3 (2, 3). 1, 2 — экспериментальные данные, 3 — расчет с использованием уравнения (77).¹⁵⁰

химической сшивки v_s) интенсивность старения, выражаемая разностью φ_{cl} для ЭП-2 и ЭП-3, существенно различается. Минимальная интенсивность старения наблюдается для системы с $K_{st} = 1.0$,¹⁵² а отклонение от этого значения как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения, приводит к повышению интенсивности старения.¹⁰¹ Наблюдаемый эффект обусловлен ростом как α , так и γ (см. уравнение (77)) или, другими словами, увеличением фрактальной размерности структуры d_f .

В процессе физического старения меняются не только характеристики надмолекулярной структуры (d_f и D_f), но и показатель статистической гибкости цепи C_∞ . Используя уравнения (39) и (41), можно записать

$$A_i = C_\infty = D_f = 2 \frac{1 - \mu}{1 - 2\mu}. \quad (78)$$

В конечном итоге процесс физического старения приводит к выравниванию структур всех рассматриваемых эпоксиполимеров, независимо от плотности узлов химических сшивок (v_s в них изменяется примерно на порядок).¹⁵⁴ Естественно, что такое выравнивание структур определяет и существенное сближение свойств ЭП-2 и ЭП-3.⁹⁴

С практической точки зрения важно прогнозировать свойства полимеров в ходе их физического старения. Для этого можно использовать методику, предложенную в работе¹⁵⁰. В основе методики лежит уравнение (77). Зная величины V_{cl} и C_∞ , можно оценить D_f и рассчитать E (см.¹⁵⁵). Далее могут быть определены предел текучести σ_p (см.^{142, 148}) и ряд других характеристик полимеров (см.^{64, 156}).

В последние годы большое внимание уделяют исследованию процессов релаксации в сложных конденсированных системах. К таким системам следует отнести, например, аморфно-кристаллический полиэтилен, структура которого в нормальных условиях состоит из кристаллических областей, областей локального порядка и растеклованной рыхлоупакованной матрицы.^{157, 158} Интерес к таким исследованиям обусловлен тем экспериментально установленным фактом, что во многих различных системах корреляционные функции изменяются в соответствии с одной и той же экспоненциальной зависимостью

$$\varphi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad 0 < \beta < 1. \quad (79)$$

Параметры β и τ зависят как от материала, так и от внешних условий, например от температуры.

Закон, описываемый уравнением (79), впервые предложен Кольраушем и позже был использован Уильямсом и Уотсом для описания диэлектрической релаксации в полимерах (М.Шлезингер, Дж.Клафтер, см.¹⁴⁹, стр. 553). Основным затруднением в случае полимеров является идентификация

параметров уравнения (79) в терминах, описывающих структуру полимеров. В рамках фрактального анализа такая идентификация выполнена в работе³⁹.

В ударных испытаниях полимеров модуль упругости растет по мере уменьшения временного масштаба испытаний (при хрупком разрушении — времени до разрушения t') и может быть описан эмпирическим соотношением^{159, 160}

$$E = E_0(t')^{-m}, \quad (80)$$

где E_0 — «единственный» модуль, т.е. значение E при $t' = 1$ в выбранном временном масштабе, m — эмпирический показатель, характеризующий степень завершенности релаксационных процессов.

На рис. 31 представлена зависимость E от t' , соответствующая уравнению (80), для образцов полиэтилена высокой плотности с разными длинами острого надреза (увеличение этой длины снижает t') при температуре испытаний 293 К. По наклону линейного графика можно оценить показатель m , а экстраполяцией его к $t' = 1$ — величину E_0 . Отметим, что при определенных значениях t' (например, τ) зависимости $\ln E$ от $\ln(1/t')$ имеют излом, при $t' < \tau$ модуль упругости растет быстрее, чем при $t' > \tau$, что отражает увеличение показателя m . Этот эффект связан со степенью завершенности релаксационных процессов: при $t' > \tau$ эта степень высока и, соответственно, увеличение E невелико.

Трудность описания изменения E в уравнении (80) заключается в наличии двух эмпирических констант (E_0 и m), которые к тому же могут дискретно менять свои значения. Поэтому в работе¹⁵³ был выбран альтернативный метод, использующий уравнение Кольрауша (79). Для описания E это уравнение можно переписать в виде

$$E = E'_0 \exp \left[- \left(\frac{t'}{\tau_0} \right)^\beta \right], \quad 0 < \beta < 1, \quad (81)$$

где E'_0 — константа.

Рассмотрим физический смысл параметров, входящих в уравнение (81). Очевидно, что в качестве τ_0 можно принять величину τ (см. рис. 31). Константа E'_0 определяет максимальное значение модуля упругости E_{\max} , которое достигается для данного полимера в отсутствие релаксации. Интервал изменения подобной величины был определен в работе¹⁶¹ при очень высоких (порядка мегагерц) частотах испытаний и составил 1.1–2.6 ГПа для полиэтилена высокой и низкой плотности. И наконец, показатель β , характеризующий ширину спектра релаксации (пространственный беспорядок системы) может быть ассоциирован с дробной частью d_f , т.е. принят равным разности $d_f - 2$. Отметим, что и β , и $d_f - 2$ изменяются в одинаковых пределах. Следовательно, окончательный вариант уравнения Кольрауша для определе-

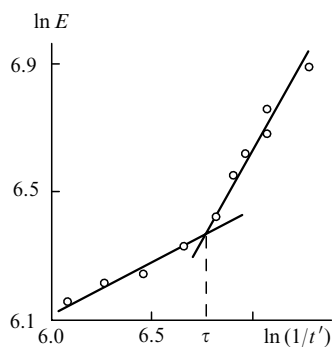


Рис. 31. Зависимость модуля упругости E от времени до разрушения t' (см. уравнение (80)), для образцов полиэтилена высокой плотности с острым надрезом.

$\tau = \tau_0$ — время релаксации.¹⁵³

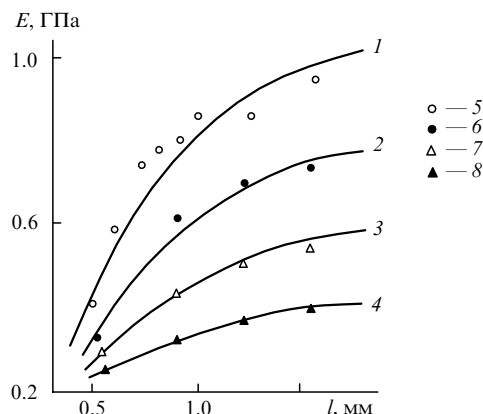


Рис. 32. Экспериментальные (1–4) и рассчитанные по уравнению (82) (5–8) зависимости модуля упругости E от длины острого надреза l для полиэтилена высокой плотности при температурах испытаний 293 К (1, 5), 313 К (2, 6), 333 К (3, 7) и 353 К (4, 8).¹⁵³

ния модуля упругости полимеров при высокоскоростном нагружении (хрупкое разрушение) можно записать в виде¹⁵³

$$E = E_{\max} \exp \left[- \left(\frac{t'}{\tau} \right)^{d_f - 2} \right], \quad 0 < (d_f - 2) < 1, \quad (82)$$

На рис. 32 приведены зависимости экспериментальных и рассчитанных по уравнению (82) величин E от длины острого надреза l для образцов полиэтилена высокой плотности при разных температурах. Видно хорошее соответствие результатов эксперимента и расчета.

Таким образом, методы фрактального анализа в сочетании с кластерной моделью структуры аморфных полимеров позволяют дать количественное описание процессов, зависящих от времени. Тот факт, что фрактальная размерность структуры d_f учитывает и пространственный, и временной беспорядок, обуславливает простоту полученных уравнений.¹⁵⁰

III. Моделирование структуры и свойств полимеров

1. Моделирование в рамках теории протекания

Перколяционные модели широко используют при описании критических явлений,¹⁶² в том числе в полимерах.^{162–166} Перколяционные кластеры являются однородными фракталами при $x \neq x_c$ (x — текущая координата, x_c — координата перколяционного перехода). Например, структура стеклообразных полимеров фрактальна при $T \neq T_g$ или, с учетом сказанного выше, при $T < T_g$.

Напомним, что фрактальные свойства структуры полимеров обусловлены наличием кластерной структуры или, точнее говоря, «замороженного» порядка. Однако, как уже отмечалось, в вопросе об абсолютной величине фрактальной размерности структуры d_f для аморфных полимеров существуют разногласия при общем ограничении $2 \leq d_f \leq 3$.¹²⁵ Так, в работе¹⁶⁷ на основании теоретических положений Александра и Орбаха⁴³ был сделан вывод, что d_f для идеального линейного разупорядоченного полимера равна 2, а для реальных аморфных полимеров она составляет 2.0–2.2. Сделаем несколько достаточно простых оценок d_f для эпоксиполимеров ЭП-1 и ЭП-2. Для перколяционной системы справедливо соотношение¹⁶²

$$d_f = d - \frac{\beta}{\nu}, \quad (83)$$

где d — размерность евклидова пространства, в которое погружен фрактал, β и ν — критические показатели перколяционной системы, связанные между собой

$$d\nu = 2\beta + \gamma_c, \quad (84)$$

γ_c — также критический показатель перколяционной системы. Рассчитанные по уравнению (83) параметры приведены в табл. 2.

Оценка по уравнению (84) показателя ν для ЭП-1 и ЭП-2 с использованием полученных ранее величин β и γ_c для $d = 3$ дает значения 0.67 и 1.15 соответственно, что согласуется с расчетным значением $\nu = 0.88$ (см. табл. 2).

Оцененные по уравнению (23) величины d_f для эпоксиполимеров находятся в пределах от 2.56 до 2.73, что достаточно хорошо согласуется со сделанными в настоящем обзоре оценками, но существенно выше, чем предполагалось ранее.^{43, 167}

В работе¹⁶⁷ приведено следующее отношение для перколяционных кластеров:

$$d_{\text{super}} = \frac{d_f}{d_s}, \quad (85)$$

где $d_{\text{super}} > 1$ — так называемый суперлокализованный показатель.

Используя величины d_{super} и d_s , полученные экспериментально для эпоксидиановых полимеров,^{167, 168} мы рассчитали d_f , которая оказалась равной 2.55. Это значение близко к сделанным выше оценкам. Отметим, что применение уравнения (85) к расчету d_{super} эпоксиполимеров стало возможным благодаря представлению их структуры как перколяционной системы.

Оценить d_f можно и не прибегая к экспериментально полученным величинам d_s , а используя только показатель d_{super} . С учетом уравнения (85) можно, например, размерность статистического блуждания d_w представить в виде

$$d_w = 2d_{\text{super}}. \quad (86)$$

Значения d_f для эпоксиполимера в соответствии с гипотезами Александра – Орбаха и Аарони – Штауффера⁴⁸ при $d_{\text{super}} = 1.85$ (см.¹⁶⁷) составили 2.47 и 2.70 соответственно. Эти значения близки к оценкам по уравнению (23).¹⁶⁷

Фрактальная размерность определяется беспорядком, который генерируется детерминистическим хаосом. Аналитически это положение выражается следующим образом:¹⁶⁹

$$d_f = \frac{S}{\lambda}, \quad (87)$$

где S — энтропия системы, λ — показатель Ляпунова.

Изменение энтропии ΔS хаотического процесса можно оценить, используя следующую простую формулу:^{170, 171}

$$\Delta S \approx 3kf_{iv} \ln f_{iv}, \quad (88)$$

где f_{iv} определяют по уравнению (55), k — постоянная Больцмана.

На рис. 33 приведена зависимость d_f (расчет по уравнению (23)) от ΔS (расчет по уравнению (88)) для рассматриваемых эпоксиполимеров. Эта зависимость имеет ряд интересных особенностей. Во-первых, экстраполяция прямой $d_f(\Delta S)$ к $\Delta S = 0$ дает значение $d_f = 2$. Из уравнения (88) следует, что условие $\Delta S = 0$ соответствует $f_{iv} = 0$. Последнее

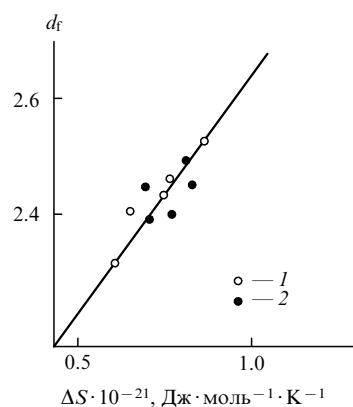


Рис. 33. Зависимость фрактальной размерности d_f структуры от изменения энтропии для ЭП-1 (1) и ЭП-2 (2).¹⁷⁰

означает плотную упаковку структуры эпоксиполимеров. Иначе говоря, для аморфного полимера $d_f = 2$ достигается в случае плотной упаковки, а не в случае идеального разупорядочения, как предполагалось в работе¹⁶⁷. Во-вторых, $d_f = 3$ достигается при значении ΔS , которое соответствует $f_{iv} \approx 0.157$. Насколько известно, это наибольшее теоретическое значение относительного свободного объема при T_g .¹²⁴ Иначе говоря, $d_f = 3$ соответствует расстеклованному состоянию полимера, т.е. распаду локального «замороженного» порядка. Это обстоятельство подтверждает взаимосвязь локального порядка и фрактальности аморфных полимеров. В-третьих, линейная зависимость d_f от ΔS означает, согласно уравнению (87), что $\lambda = \text{const}$. Следовательно, хаотическая компонента динамики формирования структуры одинакова для рассматриваемых эпоксиполимеров.¹⁷²

Таким образом, при температуре стеклования T_g в эпоксиполимерах образуется структура, которая является перколяционным кластером и хорошо описывается в рамках кластерной модели.^{57, 173} Поэтому можно предположить, что стеклование эпоксиполимеров является фазовым переходом, а величина ϕ_{cl} — параметром порядка. Кроме того, этот факт может быть еще одним доказательством фрактальности структуры сетчатых полимеров (при $T < T_g$) в интервале линейных масштабов $\sim 0.3 - 5.0$ нм. Фрактальная размерность структуры эпоксиполимеров существенно выше, чем предполагалось ранее (см., например,⁶⁰) и определяется беспорядком, который генерируется детерминистическим хаосом. Потеря структурой эпоксиполимера фрактальности, т.е. равенство $d_f = d$, достигается при температуре стеклования.

Отметим, что предложенная в работах^{166, 170} модель перколяционного кластера по своей сути аналогична концепции термического критического перехода.¹⁹ Согласно последней, доля элементов системы, принадлежащих наибольшему кластеру, пропорциональна параметру порядка, который варьируется около критической температуры T^* как ε^β , где $\varepsilon = (T - T^*)/T^*$.

2. Модель диффузионно-ограниченной агрегации

Общее описание моделей необратимой агрегации можно найти в работах^{12, 162, 174}. В этом разделе рассмотрим конкретные вопросы применения модели диффузионно-ограниченной агрегации (ДОА) для описания структуры аморфных полимеров. Отметим, что широко используемые для этой цели схемы компьютерного моделирования требуют конкретизации. Если кластерная модель структуры аморфных полимеров^{173–175} может быть описана как кластер Виттена – Сандера (WS), то это означает, что и модель, и кластер WS относятся к одному классу универсальности.

Таблица 2. Значения параметров перколяционных систем для эпоксиполимеров.

Параметр	Эксперимент		Расчет по уравнению (83)
	ЭП-1	ЭП-2	
ν	0.67	1.15	0.88
β/ν	0.537	0.504	0.455
d_f	2.46	2.50	2.545

Существует много причин для представления структуры аморфного полимера в виде кластеров WS и отнесения их к одному классу универсальности. Эти причины подробно рассмотрены в работе⁶⁰, здесь же укажем только три основные.¹⁷⁶ Первой является соответствие одному классу универсальности механизма агрегации, которым для кластеров WS будет присоединение отдельных частиц к растущим кластерам (агрегация типа частица–кластер). В кластерной модели¹⁷³ таким механизмом является присоединение статистического сегмента к области локального порядка, причем этот акт эквивалентен «схлопыванию» микрополости флуктуационного свободного объема.^{57, 121} Вторая причина вытекает из первой: в силу одинаковых механизмов агрегации структуры аморфных полимеров и кластеры WS имеют одинаковые скейлинговые показатели — размерности d_f (см.^{170, 171}) и D (см.¹⁷²) соответственно. Третья причина: известно,⁴⁴ что при синтезе полимеров в точке гелеобразования происходит изменение класса универсальности — механизм кластер–кластер меняется на механизм частица–кластер и при реализации последнего образуется кластер WS.

Модельные представления (в рамках модели ДООА) позволили описать структуру ЭП-1 и ЭП-2, причем с использованием одного и того же скейлингового показателя, в качестве которого выступает размерность d_f .¹⁷⁵ Отметим, что трактовки термина «кластер» в кластерной модели¹⁷⁷ и в модели кластера WS различны. Если в последней под кластером понимают и область локального порядка, и выходящие из нее цепи, то в первой — только статистические сегменты, входящие в область локального порядка. Очевидно, что структуру полимерного образца нельзя рассматривать как единственный кластер WS. Поэтому по аналогии с авторами работы¹⁷⁷, предложившими модифицированный вариант модели WS, мы ассоциируем структуру эпоксиполимеров с набором кластеров WS, каждый из которых имеет размеры от l_{st} до R_{cl} . В связи с этим наиболее приемлемой модификацией модели WS является вариант множественных мест роста. Согласно модели WS, рост кластера WS реализуется на большом числе «затравок» и размер кластера R_{cl} связан с концентрацией свободных диффундирующих частиц N

$$N \simeq R_{cl}^{D-d}. \quad (89)$$

Присоединиться к области локального порядка имеют возможность только те статистические сегменты, которые находятся в рыхлоупакованной матрице. Увеличение степени локального порядка приводит к снижению температуры, при $R_{cl} = \text{const}$ это означает уменьшение разности $D - d$ или уменьшение D . Величина N принята равной произведению числа частиц (статистических сегментов) в единице объема на относительную долю рыхлоупакованной матрицы. На рис. 34 приведены зависимости фрактальных размерностей структуры эпоксиполимеров¹⁵⁶ и кластера WS, рассчитанных по уравнению (89), от отношения отвердитель : олигомер. Видно хорошее соответствие величин d_f и D .¹⁷⁵

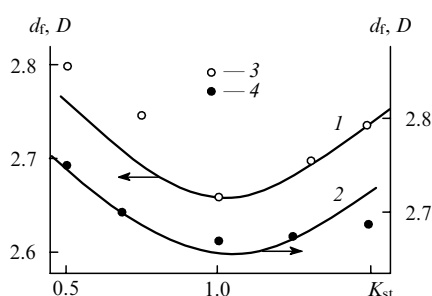


Рис. 34. Зависимости фрактальных размерностей d_f (1, 2) структуры и кластеров WS D (3, 4) от отношения отвердитель : олигомер K_{st} для ЭП-1 (1, 3) и ЭП-2 (2, 4).¹⁵⁶

Таким образом, модифицированный вариант модели агрегации частица–кластер¹⁷⁸ позволяет описывать структуры сетчатых полимеров с помощью D . Это обуславливает отнесение структуры сетчатых полимеров к рассматриваемому классу универсальности и, следовательно, описание ее свойств соотношениями для данного класса универсальности.¹⁷⁵

В работе¹⁷⁶ предложено описание локального порядка структуры аморфных полимеров (на примере поликарбоната и полиэтилена высокой плотности) в рамках модели WS. Для кластера WS можно записать следующее уравнение, характеризующее изменение его плотности ρ_{ws} в зависимости от радиуса R_{ws} и размерности D :¹⁷⁹

$$\rho_{ws} = \rho \left(\frac{R_{ws}}{a} \right)^{D-d}, \quad (90)$$

где ρ — плотность вещества кластера WS в состоянии плотной упаковки, a — нижняя граница фрактального поведения кластера WS, которую можно идентифицировать с длиной элементарного звена цепи полимера.

Для кластера WS имеют место соотношения $D < d$ и $\rho_{ws} < \rho$, определяющие условие $a < R_{ws}$. Изменение знака в двух первых неравенствах на знак равенства означает переход кластера в другой класс универсальности, например, переход к кластеру Идена.⁸⁷ В то же время, поскольку $\rho_{ws} \neq 0$ и $\rho \neq 0$, то и a не может быть равно нулю. Таким образом, в центре кластера WS всегда существует компактная ($D \simeq d$) область с размером a , которая для структуры аморфного полимера идентифицируется как область локального порядка. Данное положение является одним из условий существования кластера WS.¹⁸⁰ По этому поводу следует сделать два замечания.

Во-первых, причину образования компактной области на начальных стадиях формирования кластера WS легко понять: фрактальная природа кластера WS определяется экранирующим действием его «ветвей», препятствующих доступу частиц во внутренние области кластера.^{180, 181} Однако на первых стадиях роста эти «ветви» развиты слабо и их экранирующий эффект мал. Во-вторых, структура полимеров, как и всякий реальный (физический) фрактал, обладает фрактальными свойствами только в определенном интервале линейных масштабов.⁸⁷ Для полимеров экспериментально показано,^{167, 182} что такой интервал составляет от нескольких ангстрем до нескольких десятков ангстрем. Это означает наличие определенного градиента плотности полимера в указанном интервале масштабов, что, в свою очередь, предполагает чередование сгустков и разрежения вещества.¹⁸³ Кластерная модель^{173, 177} удовлетворяет этому условию, а, например, модель «войлочной» структуры полимеров Флори,¹¹³ не может объяснить экспериментально наблюдаемые фрактальные свойства.^{167, 182, 183}

Таким образом, при идентификации структуры аморфного полимера как кластера WS (точнее, набора таких кластеров) предполагают обязательное существование областей локального порядка. Для подтверждения этого в

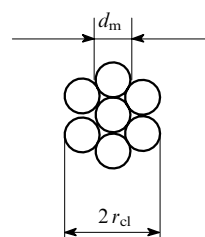


Рис. 35. Поперечное сечение области локального порядка, включающей семь статистических сегментов (d_m — диаметр макромолекулы полимера).¹⁷⁵

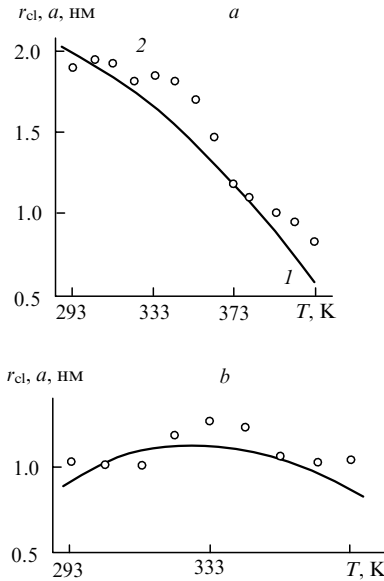


Рис. 36. Зависимости размеров областей локального порядка r_{cl} (кривая) в кластерной модели и компактных областей a (точки) в модели WS от температуры для поликарбоната (а) и полиэтилена высокой плотности (б).

работе¹⁷⁶ было выполнено сравнение величин a , рассчитанных по уравнению (90), и размера областей локального порядка r_{cl} (рис. 35). Величина r_{cl} может быть определена из следующего уравнения (при условии плотной упаковки):¹⁸⁴

$$r_{cl} = \left(\frac{n_{cl} S}{\pi \eta} \right)^{1/2}, \quad (91)$$

где n_{cl} — число статистических сегментов в кластере, η — плотность упаковки элемента, равная 0.74.¹⁸⁴

На рис. 36 приведены зависимости размеров областей локального порядка r_{cl} в кластерной модели¹⁷³ и компактных областей a в модели WS от температуры испытания для поликарбоната и полиэтилена высокой плотности. В работах^{176, 185} в качестве ρ_{WS} принято значение плотности рыхлоупакованной матрицы полимера, совпадающее с плотностью полимера выше температуры стеклования (плавления), а в качестве ρ — плотность кристаллических областей поликарбоната и полиэтилена. Кроме того, при расчете принималось

$$R_{cl} = R_{WS}, \quad (92)$$

$$D = d_f. \quad (93)$$

Абсолютные величины и тенденции вариаций параметров r_{cl} и a с изменением температуры хорошо согласуются. Определенный разброс величин a относительно r_{cl} обусловлен погрешностью оценки d_f по уравнению (23) в силу степенной зависимости a от D , оказывающей значительное влияние на точность сравнения.

Таким образом, можно считать, что экспериментальные результаты также показали¹⁸³ обязательное существование в структуре аморфного полимера в модели ДОО областей локального порядка. Для исследования структуры аморфного полимера может быть использован метод автокорреляционной функции¹⁷⁶

$$C(r) = \langle p(r') - p(r' + r) \rangle, \quad (94)$$

где $p(r')$ и $p(r' + r)$ — вероятности того, что в точках r' и $(r' + r)$ находятся частицы, из которых строится кластер (вероятность равна единице при наличии частицы и нулю в ее отсутствие). Автокорреляционная функция для расстояний

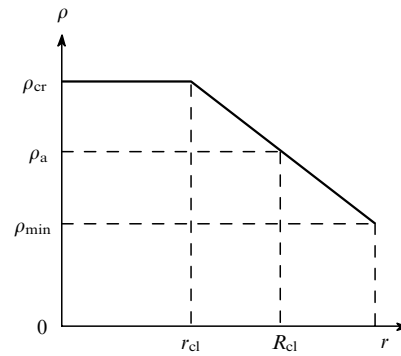


Рис. 37. Автокорреляционная функция $\rho(r)$ для поликарбоната. Пояснения см. в тексте.

r , больших нескольких шагов решетки, может быть представлена скейлинговым соотношением¹⁸⁶

$$C(r) \propto r^{-\alpha}, \quad (95)$$

где

$$\alpha = d - D. \quad (96)$$

Определив α в случае линейной автокорреляционной функции, можно оценить фрактальную размерность D объекта.

Схематическое изображение автокорреляционной функции для структуры аморфного полимера (в частности, поликарбоната) приведено на рис. 37: изменение плотности дано как функция расстояния, а начало отсчета ($r = 0$) помещено в центр области локального порядка (см. рис. 35). На некотором интервале от 0 до r_{cl} величина ρ постоянна и равна плотности области локального порядка, которая в первом приближении принята равной соответствующей величине ρ_{cr} для кристаллического поликарбоната.¹⁸⁷ Затем от r_{cl} до R_{cl} предполагается линейное снижение плотности до ρ_{min} , оцениваемой следующим образом. В работе¹⁸⁷ приведена усредненная плотность аморфного поликарбоната ρ_a , которая на рис. 37 соответствует середине наклонного линейного участка. Из простых геометрических соображений получим

$$\rho_{min} = \rho_a - (\rho_{cr} - \rho_a). \quad (97)$$

Теперь можно оценить величину α из соотношения

$$(\rho_{cr} - \rho_{min})^{-\alpha} \simeq \left(\frac{R_{cl}}{2} - r_{cl} \right)^{-\alpha}, \quad (98)$$

а затем рассчитать d_f для структуры полимера по уравнению (96), поскольку при моделировании этой структуры кластером WS справедливо равенство (93).¹⁷⁸

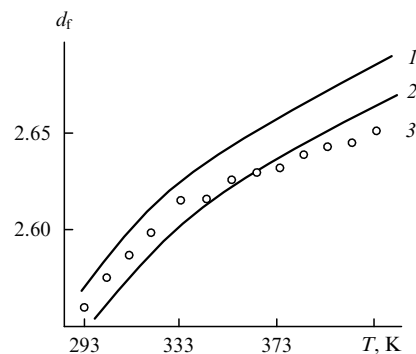


Рис. 38. Зависимости фрактальной размерности d_f структуры поликарбоната (1, 2) и кластера WS (3) от температуры. Определено с учетом реального (1) и «истинного» (2) предела текучести.

Температурные зависимости фрактальной размерности структуры поликарбоната, полученные экспериментально и рассчитанные в рамках модели WS с учетом уравнений (95) и (98), приведены на рис. 38. Видно достаточно хорошее соответствие результатов. Однако его можно улучшить, если использовать такую характеристику, как «истинный» предел текучести. В работе¹⁶⁶ d_f для поликарбоната при 293 К была определена пятью способами и найдено среднее значение $d_f \approx 2.51$. Этот результат хорошо согласуется со значением $d_f \approx 2.56$ при 293 К, полученным в рамках модели WS.

Напомним, что квазиравновесное состояние структуры полимеров в общем случае характеризуется $d_f = 2.5$. Такое же значение фрактальной размерности характерно для кластера WS в трехмерном пространстве при $N \rightarrow \infty$.¹⁸⁶ Поэтому ниже рассмотрим соответствие условий формирования квазиравновесного состояния для кластерной модели структуры аморфного полимера и модели WS. В упомянутой выше модификации модели WS (рост на большом числе «затравок»)¹⁷⁷ вводится понятие «расстояние диффузии» ξ , которое зависит от локального окружения каждой «затравки». Рост кластера WS продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто условие $\xi \approx R_{cl}$. Величины ξ и R_{cl} связаны с концентрацией свободных частиц (c_{fr}) следующим образом:¹⁷⁸

$$\xi \approx c_{fr}^{-1} R_{cl}^{D-d+2}. \quad (99)$$

Учитывая условие прекращения роста кластера WS, можно написать

$$c_{fr} \approx R_{cl}^{D-d}. \quad (100)$$

Используя это соотношение, можно найти концентрацию свободных частиц при прекращении роста кластера WS по достижении им размера R_{cl} (в дальнейшем она будет обозначаться как c_{ws}) или при достижении квазиравновесного состояния в рамках модели WS, поскольку и в этом случае диффузионный рост ограничивается взаимодействием соседних кластеров WS.

В свою очередь, концентрация частиц в кластере может быть определена в рамках кластерной модели.¹⁷³ Соотношения (45) и (53) позволяют связать d_f и относительную долю кластеров ϕ_{cl} . Полагая $d_f = 2.5$, можно оценить ϕ_{cl} для квазиравновесного состояния полимеров.¹⁵

Величина R_{cl} в модели¹⁷⁸ ограничена числом «затравок», которое, в свою очередь, равно числу кластеров WS, n_{ws} . В кластерной модели число статистических сегментов, которые входят в области локального порядка, приходящихся на единицу объема полимера, принимается равным плотности кластерной сетки V_{cl} . Функциональность F такой области представляет собой число цепей, выходящих из нее. Поскольку данная область (кластер) является аналогом кристаллита с вытянутыми цепями, число сегментов в одном кластере равно $F/2$. Число областей локального порядка N_{cl} , равное n_{ws} , в единице объема полимера можно определить из уравнения¹¹³

$$N_{cl} = \frac{2V_{cl}}{F}. \quad (101)$$

Как известно, в полимерах, кроме кластерной сетки зацеплений, имеется сетка традиционных «захлестов», которая, в отличие от кластерной, сохраняется и выше T_g .¹⁴⁶ Числа зацеплений для такой сетки, определенные выше T_g , можно найти, например, в работах^{62,76,188}. Плотность сетки «захлестов» (V_{en}) определяется по уравнению

$$V_{en} = \frac{\rho N_A}{M_{en}}, \quad (102)$$

где M_{en} — молекулярная масса цепи между зацеплениями.

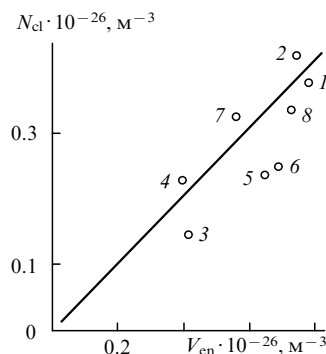


Рис. 39. Соотношение между плотностями кластеров N_{cl} и сетки макромолекулярных «захлестов» V_{en} для различных полимеров. 1 — полиэтилентерефталат, 2 — полиамид-6, 3 — полиэтилен, 4 — полипропилен, 5 — полистирол, 6 — полиметилметакрилат, 7 — поливинилхлорид, 8 — поликарбонат.

Рис. 39 иллюстрирует соотношение величин N_{cl} и V_{en} для восьми полимеров. Видно соответствие этих параметров как по абсолютной величине, так и по тенденции их изменения. Достаточно большой разброс объясняется соответствующим расхождением значений M_{en} в разных источниках для одного и того же полимера (например, для полиэтилена $M_{en} = 737$ (см.⁶²) и 1900 г·моль⁻¹ (см.¹⁸⁸)). Тем не менее, приняв условие $N_{cl} \approx V_{en}$, можно идентифицировать V_{en} как плотность «затравок» и определить величину R_{cl} , исходя из уравнения (30).

Использование размерных значений R_{cl} в уравнении (100) приводит к тому, что величина c_{ws} будет зависеть от размерности R_{cl} . Поэтому в качестве масштаба был выбран нижний предел (b), на котором проявляются фрактальные свойства ($b \approx 0.5$ нм (см.¹⁷³)), и в уравнении (100) использован безразмерный параметр R_{cl}/b . При другом значении b c_{ws} незначительно изменяется, но тенденция ее вариаций сохраняется.

В работе¹⁸⁹ показано, что минимальное значение $d_{fmin} = 2.5$ характерно только для полимеров с $C_\infty = 3$. Значение d_{fmin} может быть определено с помощью модификации уравнения¹⁹⁰

$$\frac{d_{fmin}}{3(3 - d_{fmin})} + \frac{4}{3} = C_\infty. \quad (103)$$

Для полимеров с $C_\infty > 3$ получаются некорректные (больше единицы) значения ϕ_{cl} . Поэтому рассчитанные по уравнению (103) значения d_{fmin} для полимеров превышают 2.5. Таким образом, жесткость цепи оказывает существенное влияние на формирование структуры полимеров.

Возможность присоединиться к областям локального порядка имеют только сегменты, входящие в рыхлоупакованную матрицу. Следовательно, в рамках модели WS именно эти сегменты следует рассматривать как свободные частицы. Поэтому

$$c_{sf} = 1 - \phi_{cl} = \phi_{lp},$$

где ϕ_{lp} — объемная доля рыхлоупакованной матрицы.

Рис. 40 иллюстрирует хорошее соответствие величин c_{ws} и c_{sf} для 12 полимеров, свидетельствующее, в свою очередь, о соответствии трактовок квазиравновесного состояния структуры полимеров в кластерной модели¹⁷³ и модели WS.¹⁷⁸ Несколько завышенные значения c_{ws} относительно c_{sf} обусловлены произвольным выбором масштаба b .

Таким образом, понятия квазиравновесного состояния, существующие в моделях ДОА и кластерной модели структуры аморфных полимеров, по своей физической сущности аналогичны и их количественная оценка в рамках указанных моделей дает согласующиеся результаты. Макромолекуляр-

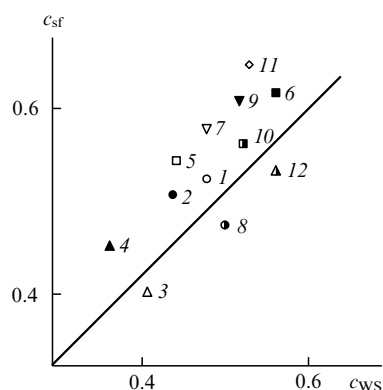


Рис. 40. Соотношение между концентрациями свободных частиц c_{sf} и статистических сегментов c_{ws} в рыхлоупакованной матрице c_{sf} для квазиравновесного состояния.

1 — полиэтилен, 2 — полиметилметакрилат, 3 — полистирол, 4 — политетрафторэтилен, 5 — полипропилен, 6 — поликарбонат, 7 — полиэтилентерефталат, 8 — поливинилацетат, 9 — полиэтиленоксид, 10 — поликапролактан, 11 — полиэфирсульфон, 12 — поливинилхлорид.

ные «захлесты», ограничивающие подвижность полимерных цепей, играют роль «затравок» в модели WS.¹⁷⁸

3. Порядок и фрактальность в полимерах

Температурные зависимости V_{cl} для разных полимеров схожи. Повышение температуры приводит к снижению V_{cl} и скорость термофлуктуационного распада кластеров резко возрастает по мере приближения T к T_g (или T_m). Эту общую закономерность иллюстрируют зависимости V_{cl} для поликарбоната, полиметилметакрилата и полиэтилена высокой плотности от температуры испытания (рис. 41). Отметим, что аналогичным закономерностям подчиняются температурные зависимости механических свойств полимеров (модуля упругости, предела текучести и т.д.).¹⁹¹ Указанное сходство предполагает возможность определенной суперпозиции кривых $V_{cl}(T)$ для разных полимеров, обусловленную общей закономерностью вариации степени локального порядка с температурой. Ниже построение такой суперпозиции, а также рассмотрение некоторых ее следствий будет выполнено в рамках кластерной модели с привлечением теории протекания и фрактального анализа.⁶⁰

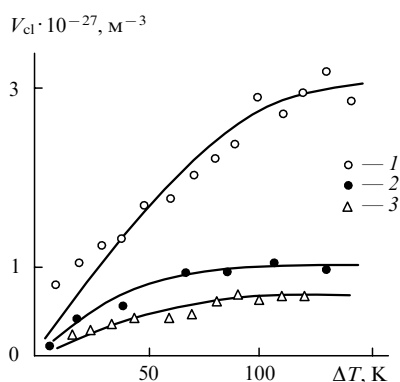


Рис. 41. Зависимости плотности кластерной сетки зацеплений V_{cl} от приведенной температуры испытания $\Delta T = T_g - T$ для поликарбоната (1), полиметилметакрилата (2) и $\Delta T = T_m - T$ для полиэтилена высокой плотности (3).⁶⁰

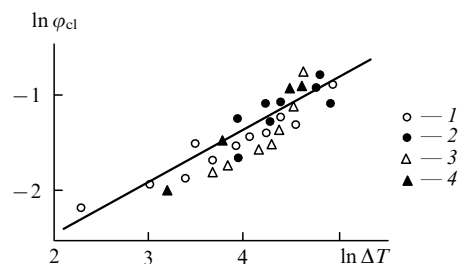


Рис. 42. Зависимость относительной доли кластеров φ_{cl} от приведенной температуры испытаний ΔT для поликарбоната (1), полиметилметакрилата (2), полиэтилена высокой плотности (3) и ЭП-1 (4).⁶⁰

Зависимости V_{cl} от приведенной температуры $\Delta T = T_g - T$ для некоторых полимеров симбатны (см. рис. 41) поэтому для них можно применить скейлинговое соотношение типа

$$V_{cl} \propto \Delta T^x, \quad (104)$$

где x — обобщенный показатель.

Однако степень локального порядка более точно отражает относительная доля кластеров φ_{cl} , определяемая из уравнения (53). Очевидное достоинство уравнения (53) заключается в том, что в нем используются основные молекулярные характеристики полимеров. На рис. 42 приведены зависимости $\ln \varphi_{cl}(\ln \Delta T)$ для трех указанных полимеров, а также эпоксиполимера ЭП-1, которые аппроксимируются общей прямой. Нетрудно видеть, что представленные данные хорошо соответствуют известному соотношению перколяционных моделей в случае критического перехода¹⁶²

$$P_{\infty} \propto (T_g - T)^{\beta}. \quad (105)$$

Так, в этой трактовке величина φ_{cl} соответствует «мощности» бесконечного кластера, т.е. вероятности P_{∞} принадлежности узла бесконечному кластеру. Таким образом, при T_g (или T_m) образуется (или распадается) кластерная сетка зацеплений, при этом формируется (или разрушается) структура стеклообразного полимерного образца как системы. Отметим еще ряд важных моментов, связанных с возможностью описания структуры полимера с помощью уравнения (105). В кластерной модели в качестве «участка жесткости» цепи принят статистический сегмент l_{st} . Величина l_{st} в несколько раз меньше длины сегмента Куна A , характеризующей жесткость свободносочлененной цепи.⁹¹ При выборе величины A в качестве «участка жесткости» значения φ_{cl} в большинстве случаев превышают единицу, что лишено физического смысла. Соотношение между параметрами A и l_{st} можно записать в следующем виде:

$$l_{st} = A \cos \frac{\theta_v}{2}, \quad (106)$$

где θ_v — валентный угол.

Таким образом, меньшая длина «участка жесткости» цепи l_{st} в стеклообразном состоянии обусловлена конформационными перестройками, присущими этому состоянию.

Для аморфно-кристаллического полиэтилена высокой плотности была использована приведенная величина φ'_{cl} , которая характеризует φ_{cl} относительно всего объема полимера, а не только относительно его аморфной фазы,

$$\varphi'_{cl} = \frac{\varphi_{cl}}{1 - k}, \quad (107)$$

где k — степень кристалличности.

Модифицированный для случая аморфно-кристаллических полимеров вариант соотношения представлен уравне-

нием (53). Используя уравнения (53) и (23), можно найти связь между d_f и φ_{cl}

$$d_f = d - 5.98 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\varphi_{cl}}{C_\infty S} \right)^{1/2}, \quad (108)$$

где S дано в \AA^2 .

Как было показано выше, уравнение (45) дает минимально возможные для данного полимера теоретические значения фрактальной размерности структуры (d_f^t), которые хорошо согласуются с величинами d_f^0 (см. табл. 1). Следовательно, подставив d_f^t или d_f^0 в уравнение (108), можно оценить предельно возможную для данного полимера степень локального порядка (φ_{cl}^0) как функцию его наиболее важных молекулярных характеристик — C_∞ и S . При снижении температуры ниже T_0 (температуры, при которой достигается значение φ_{cl}^0), степень локального порядка не меняется, поэтому T_0 можно рассматривать как аналог температуры T_∞ , при которой полимер достигает постоянного уровня свободного объема.^{106, 173, 191, 192} В свою очередь, T_0 можно определить с помощью уравнения (104) при условии $\varphi_{cl} = \varphi_{cl}^0$. Полученные таким образом значения T_0 и T_∞ , а также температуры перехода к состоянию с постоянной величиной флуктуаций плотности T^* (см.^{106, 193}) для восьми полимеров приведены в табл. 3. Видно хорошее соответствие T_0 и T_∞ для всех полимеров, за исключением поликарбоната, для которого расчет дал величину $\Delta T = 670$ K, т.е. не имеющую физического смысла. Для реальных полимеров тенденция перехода в термодинамически более равновесное состояние должна на определенном этапе уравниваться силами «натяжения» цепей. Поэтому вместо теоретического значения d_f^t следует использовать $d_f = 2.5$. Кроме того, достижение $\varphi_{lp} = 1$ (т.е. $\varphi_{cl} = 0$) происходит при $d_f = 2.92$, а не при $d_f = 3$, как можно предположить в соответствии с уравнением (108). С учетом этих коррекций расчет с использованием уравнения (105) дает для поликарбоната $T_0 \approx 318$ K, что согласуется с величиной $T_\infty = 323$ K (см. табл. 3). Соответствие температур T_0 и T^* хуже, чем T_0 и T_∞ , но тенденции их изменения для полимеров полностью согласуются.

В работе¹⁹⁴ получено следующее эмпирическое соотношение между изменением удельной функции Гиббса образования надмолекулярной структуры ΔG при самосборке кластерной структуры полимеров и φ_{cl} :

$$\Delta G \propto \varphi_{cl}. \quad (109)$$

После подстановки этого соотношения в уравнение (108) получено выражение

$$\Delta G \propto C_\infty S (3 - d_f)^2. \quad (110)$$

Величина ΔG для неравновесного фазового перехода переохлажденная жидкость — твердое тело приведена в работе¹⁹⁵. Из соотношения (110) следует, что $\Delta G = 0$ при $d_f = 3$, т.е. при потере фрактальных свойств. Иначе говоря, еще раз подтверждается тот факт, что фрактальные структуры образуются только в неравновесных процессах.¹²

Таблица 3. Температуры перехода к «замороженному» свободному объему T_∞ , квазиравновесному состоянию T_0 и постоянному значению флуктуации плотности T^* .

Полимер	T_∞ , K	T_0 , K	T^* , K
Полиэтилентерефталат	280	300	220–250
Полиамид-6	277	304	200
Полиэтилен	227	243	140–150
Полипропилен	227	199	210
Полистирол	324	320	270
Полиметилметакрилат	290	269	250–280
Поливинилхлорид	270	333	220
Поликарбонат	323	318	200–220

4. Возможности численного моделирования свойств полимеров

О полимере, полученном в результате синтеза из мономеров или отверждения олигомера, известно очень мало — как правило, марки мономеров, олигомеров и отвердителей и их соотношения. Очевидно, что в такой ситуации, например в случае сетчатых полимеров, основной исходный параметр — плотность сшивки v_s — может быть либо рассчитан,¹⁵⁴ либо определен экспериментально.¹⁹² В последнем случае молекулярная масса участка цепи между узлами сшивки M_s рассчитывается по уравнению

$$\frac{1}{M_s} = \frac{F_i m}{2W}, \quad (111)$$

где F_i — функциональность отвердителя, m — число молей отвердителя в образце, W — масса образца.

Сравнение зависимостей $T_g(v_s)$ для разных эпоксиполимеров, для которых величина v_s определялась обоими указанными способами, показывает, что экспериментальные данные несколько ниже рассчитанных. Это различие может быть устранено введением поправочного коэффициента C . Оно является следствием двух причин: первая — использование различных партий эпоксидиановых смол и отвердителей; вторая причина заключается в том, что расчет предполагает завершенность реакции отверждения, т.е. использование всего отвердителя, чего не происходит на практике.

Помимо v_s необходимо оценить площадь поперечного сечения макромолекулы S и длину реальной связи основной цепи l_0 . Величина S либо принимается по справочным данным (если они существуют), либо оценивается сравнением с S линейного полимера аналогичного химического строения. Например, химическое строение эпоксидиановых смол и поликарбоната во многом схоже, так как их основу составляет бисфенол А. Поэтому для указанных эпоксиполимеров было принято значение $S = 0.31$ nm^2 , определенное для поликарбоната.⁷⁶ Как показали экспериментальные оценки,⁷¹ такая аппроксимация корректна в пределах $\sim 5\%$. Что касается величины l_0 , то она является характеристикой не полимера, а скорее класса полимеров, что облегчает ее идентификацию. Поскольку эпоксиполимеры относятся к гетероцепным полимерам, то для них $l_0 = 0.125$ nm .⁷⁶

Используя указанные выше параметры, можно оценить длину участка макромолекулы между узлами химических сшивок и расстояние между узлами химических сшивок.¹⁴ Следующим этапом является решение системы трех уравнений с тремя переменными: характеристическим отношением C_∞ , фрактальными размерностями участка макромолекулы между узлами химических сшивок D и кластерной структуры d_f . Решение этой системы позволяет определить указанные структурные характеристики эпоксиполимеров. После чего из уравнения (23) находится коэффициент Пуассона, а из соотношения

$$\mu = 0.5 - 2.98 \cdot 10^{-10} (V_{cl} l_0)^{1/2} \quad (112)$$

рассчитывается плотность кластерной сетки V_{cl} .

И наконец, рассчитывается относительная доля кластеров

$$\varphi_{cl} = \frac{V_{cl}}{V}; \quad (113)$$

где V — объем полимера.

Для рыхлоупакованной матрицы⁶⁰

$$\varphi_{lp} = 1 - \varphi_{cl}. \quad (114)$$

Таким образом, получаем полный набор характеристик молекулярного, топологического и надмолекулярного уровней структуры сетчатых полимеров, позволяющий моделировать и прогнозировать их свойства. В качестве этих свойств выбраны три характеристики прикладного характера (модуль упругости E , предел текучести σ_p и темпера-

тура стеклования T_g), которые необходимы при создании новых материалов и три характеристики, условно отнесенные к теоретическим (параметр Грюнайзена γ , коэффициент теплового расширения α_t и деформация текучести ε).

Необходимо учитывать, что для описания структуры и свойств аморфного полимера одного параметра порядка (например, φ_{cl}) недостаточно. Как показано в работе¹⁹⁶ на примере линейных полимеров, необходимость второго параметра порядка обусловлена термодинамической неравновесностью рыхлоупакованной матрицы. Иначе говоря, в ней величина $f_{iv} \neq f'_{iv}$. Поэтому для линейных полимеров был введен второй параметр порядка в виде $(f'_{iv} - f_{iv})/f_{iv}$. Для сетчатого полимера необходимо дополнительно учитывать постоянный вклад в f_{iv} , обусловленный наличием узлов химических сшивок, а именно f_{iv}^* ($f_{iv}^* = 0.024$, см.^{70,185}), и в этом случае применение перколяционных моделей¹⁹⁷ приводит к соотношению¹⁹⁶

$$G \propto \left(\varphi_{cl} - \frac{f'_{iv} - f_{iv}^* - f_{iv}}{f_{iv}} \right)^A, \quad (115)$$

где G — модуль сдвига, $A \simeq 1.5$.

Определив f'_{iv} по уравнению (70), а f_{iv} — по уравнению (55), можем найти модуль сдвига, а затем из уравнения (44) и модуль упругости.

Соотношение для определения предела текучести, полученное с помощью уравнений (23) и (44), имеет вид

$$\sigma_p = \frac{E(3 - d_f)}{3d_f}. \quad (116)$$

Для оценки σ_p можно также использовать уравнение^{198,199}

$$\sigma_p = \frac{3^{1/2} G b (l_{st} V_{cl})^{1/2}}{2\pi}, \quad (117)$$

где b — вектор Бюргерса, определяемый из эмпирического соотношения¹²⁹

$$b = \left(\frac{52.2}{C_\infty} \right)^{1/2}. \quad (118)$$

Температура стеклования T_g может быть определена либо с помощью эмпирического уравнения,⁷¹ либо с использованием фрактального подхода к рассмотрению процесса стеклования. В последнем случае применяется общая модель или модель, учитывающая стабилизирующее действие узлов химической сшивки с введением фактора $v_s^{1/2}$ (см.²⁰⁰).

Для определения параметра Грюнайзена γ может быть использован один из следующих способов: расчет по уравнению (69) с использованием предварительно найденного параметра D_f (равного D_{fiv}) по уравнению (39); расчет по уравнению (68); из соотношения¹⁷³

$$\gamma = \frac{9\pi^2}{4(S^{1/2} + l_0)(l_{st} V_{cl})^{1/2}} - 0.25. \quad (119)$$

Коэффициент теплового расширения α_t находится из уравнения²⁰⁰

$$\gamma = \frac{3 + \alpha_t T(3 + \alpha_t T)}{6\alpha_t}. \quad (120)$$

Значение деформации текучести ε определяется из уравнения (67) при условии $\varepsilon = \varepsilon_c$.

Таким образом, подход, использующий кластерную модель структуры аморфных полимеров и фрактальный анализ, позволяющий численно моделировать структуру и свойства сетчатых полимеров. Несомненным удобством рассмотренной схемы является то, что в качестве расчетных параметров по существу используются только v_s и S . Отметим, что простота выбора исходных данных сочетается со

строгостью физической трактовки и, как следствие, с отсутствием подгоночных эмпирических коэффициентов.

IV. Экспериментальное определение фрактальной размерности

1. Краткий обзор методов

Для измерения фрактальной размерности используют различные методы,^{61,201} из которых условно можно выделить две группы: фрактографические и физические, основанные на связи фрактальной размерности с физическими свойствами. К первой группе относятся методы горизонтальных сечений (островов среза),^{202–207} вертикальных сечений,^{13,208–211} фурье-анализ профилей,^{203,212} методы смещения центров, расширения, подсчета ячеек,^{61,213} метод преобразования подобия^{214,215} и др. Фрактографические методы, используемые для получения фрактальной информации о неровностях поверхности изломов, позволяют исследовать профили в виде горизонтальных и вертикальных сечений поверхности. В этом случае необходимы аддитивные гипотезы для достижения достоверности связи между фрактальными свойствами поверхности и ее размерами.^{208,216,217}

Главной целью фрактографических измерений является определение фрактальной размерности поверхности, например скола (разлома), и пределов, в которых поверхность проявляет фрактальные свойства. При этом основной проблемой является корректность измерения фрактальной размерности самоаффинных поверхностей изломов. Горизонтальный контур поверхности излома может быть статистически самоподобным, но вертикальный профиль обычно является самоаффинным.^{218,219} Следовательно, горизонтальные и вертикальные сечения поверхности имеют совершенно различные скейлинговые показатели, которые необходимо оценивать посредством различных измерений.

Для статистически самоподобных горизонтальных контуров любая разумная процедура измерения фрактальной размерности должна привести к одному и тому же значению.⁸⁷ Вопрос состоит в том, как эта фрактальная размерность соотносится с фрактальными свойствами самоаффинной поверхности излома. Для самоаффинных вертикальных профилей имеется много различных фрактальных размерностей, например, таких как локальные и глобальные. Последние всегда равны топологической размерности профиля, а локальные размерности неровностей профиля могут быть представлены в виде экспоненциальных функций.²²⁰

Вторую группу методов составляют различные физические методы, используемые чаще всего для фрактального анализа поверхности (в основном излома). Среди них порометрия,^{221,222} методики рассеяния (такие как малоугловое рассеяние нейтронов),¹³ методы оптической дифракции,^{13,61,182,223} измерение вторичной электронной эмиссии,¹³ адсорбционно-десорбционные измерения (метод адсорбционных зонтов),^{13,224–227} методы термодинамики,²²⁸ метод депозит-эксперимента,²²⁹ электро- и термохимические методы,^{229,230} измерение методом ЯМР распределения пор,²³¹ методы, основанные на результатах механических измерений^{61,232} и т.д.⁸

2. Метод малоугловой рентгенографии

В качестве примера рассмотрим практическое применение одного из методов — малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРРЛ), — который широко используют для изучения фрактальной структуры твердых тел.^{227,233–245} Поли-

§ Подробно методы экспериментального измерения фрактальной размерности рассмотрены, например, в работе²³⁷.

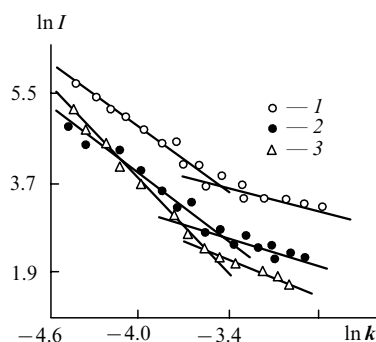


Рис. 43. Зависимости интенсивности МУРРЛ от вектора рассеяния k для полиметилметакрилата (1), полистирола (2), поликарбоната (3).³⁹

меры этим методом исследуют в основном в растворе в процессе сшивания^{233–235, 234, 235}. К настоящему времени достаточно хорошо разработаны теоретические основы метода.^{238, 241, 242} В работе¹⁵³ выполнено исследование фрактальной структуры полистирола, полиметилметакрилата и поликарбоната в блоке методом МУРРЛ. Выбор указанных полимеров обусловлен тем, что их часто используют в качестве модельных систем, поэтому они хорошо охарактеризованы, а также тем, что они обладают различной структурой макромолекул⁷⁶ и, как следствие, существенно различающимися свойствами.²⁴⁴

В основе применения метода МУРРЛ лежит характерная степенная зависимость интенсивности рассеяния I от вектора рассеяния

$$I(k) \propto k^{-x}, \quad (121)$$

где x — показатель Порода, интерпретация которого зависит от природы источника рассеяния,

$$k = 4\pi\lambda^{-1} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (122)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — угол рассеяния.²²⁴

Для объемных фракталов (т.е. структур типа полимеров) этот показатель совпадает с фрактальной размерностью структуры d_f .^{224, 242}

Для фрактальной межфазной границы с размерностью D_i справедливо соотношение²³⁸

$$I(k) \propto k^{D_i-6}, \quad 2 < D_i < 6. \quad (123)$$

На рис. 43 приведены зависимости $\ln I$ от $\ln k$, а на рис. 44 зависимости $\ln I$ от k^2 для указанных выше полимеров.²⁴⁵ Два линейных участка для каждого из рассматриваемых полимеров на рис. 43 указывают на две области с разными фрактальными размерностями. Такие зависимости отличаются

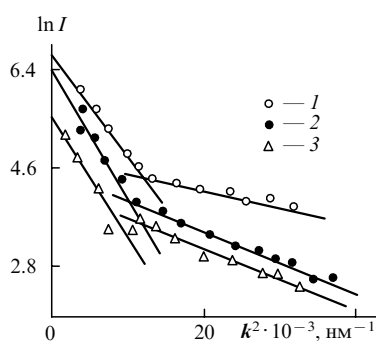


Рис. 44. Зависимости интенсивности МУРРЛ от k^2 для полиметилметакрилата (1), полистирола (2), поликарбоната (3).³⁹

Таблица 4. Структурные и фрактальные характеристики аморфных полимеров.

Полимер	$R_{cl},$ нм	$R_G, \text{ нм}$		d_{fp}	D_{fp}	d_f	D_f
		$k < 0.028^{-1}$	$k > 0.028^{-1}$				
Полистирол	4.1	10.0	5.0	2.80	5.12	2.75	5.0
Полиметил- метакрилат	3.7	10.0	5.0	2.80	5.20	2.70	4.33
Поликарбонат	3.0	8.0	4.0	2.40	4.40	2.62	3.63

от зависимостей для силикатов, наклон графика $\ln I$ ($\ln k$) которых дискретно возрастал по мере роста k (что указывает на потерю фрактальных свойств), но согласуется с зависимостями для халькогенидных аморфных пленок.²⁴² Чтобы идентифицировать структурные области, ответственные за рассмотренное выше изменение наклона графиков, использована кластерная модель структуры аморфных полимеров. В качестве фрактального кластера следует рассматривать область локального порядка и выходящие из нее участки макромолекул.¹²⁵ Размер такого кластера равен удвоенному расстоянию между областями локального порядка, а его фрактальная размерность будет характеризовать структуру всего полимера, которая представляет собой набор обобщенных фрактальных кластеров. Другой структурной областью является рыхлоупакованная матрица между областями локального порядка, в которой сконцентрирован весь флуктуационный свободный объем полимера. Значения R_{cl} для рассматриваемых полимеров приведены в табл. 4. Используя графики, приведенные на рис. 44, можно рассчитать радиусы Гинье.²⁴⁵ Обращает на себя внимание как близость абсолютных величин R_G и R_{cl} , так и двукратное увеличение R_G по мере перехода от одного линейного участка к другому (см. рис. 43), соответствующее переходу от R_{cl} к $2R_{cl}$. Это позволяет предположить, что величины R_G и R_{cl} отражают один и тот же структурный параметр. Как известно,²²⁴ условием фрактальности частиц, рассеивающих рентгеновское излучение в диапазоне малых углов, является неравенство $R_G k \geq 1$.

Наличие двух величин R_G предполагает существование границы между фрактальными структурными областями, оцениваемой из условия $R_G k \geq 1$. Так, для фрактального кластера размером $2R_{cl} \approx 7.0 \text{ нм}$ это соответствует величине $k \approx 0.00143 \text{ нм}^{-1}$ или $\ln k \approx 4.25$ — верхней границе фрактальности структуры полимера. При $R_G \approx R_{cl} \approx 3.5 \text{ нм}$ получим $\ln k \approx -3.56$, что согласуется с величиной $\ln k$, при которой происходит изменение наклона графиков на рис. 43.

Таким образом, участок зависимости $\ln I$ от $\ln k$ при $\ln k$, изменяющимся в интервале от 4.25 до -3.56, можно ассоциировать со структурой (кластерной) аморфного полимера, а при $\ln k > -3.56$ — с его рыхлоупакованной матрицей.

Эти границы обусловлены известным свойством реальных фракталов — фрактальное поведение реализуется только в определенном интервале масштабов. В работе²⁴² для аморфных твердых тел было определено несколько интервалов, из которых выделим два, соответствующих использованным величинам k . Если обозначить размер кластера пор[¶] как η_p , а размер самой поры — как a_p , то размерность структурных элементов оценивается в следующих интервалах k . При $k < \eta_p^{-1}$ определяется размерность самой структуры, а при $\eta_p^{-1} < k < a_p$ — размерность кластера пор. В работе¹⁸⁹ показано, что флуктуационный свободный объем полимера является фрактальным объектом и его размерность совпадает с размерностью областей локализации избыточной энергии D_f .²⁴⁶ Иначе говоря, величина D_f

¶ В аморфном полимере под порами понимают микрополости свободного объема, а под кластером пор — рыхлоупакованную матрицу, в которой они сконцентрированы.

характеризует степень энергетической возбужденности рыхлоупакованной матрицы. Размерности d_f и D_f можно определить из уравнений (23) и (39) соответственно.

Величины d_{fr} , оцененные с учетом наклона графиков, приведенных на рис. 43 ($\ln k = -4.25 \div -3.56$), по уравнению (123), представлены в табл. 4. Для сравнения приведены также значения d_f , полученные по уравнению (23). Близкое количественное соответствие этих параметров подтверждает корректность предлагаемой трактовки.

Наклон участков графиков при $\ln k > -3.56$ порядка единицы; он не может трактоваться как фрактальная размерность структурного элемента уже в силу своей абсолютной величины. Поэтому для оценки фрактальной размерности было использовано уравнение (123). Сравнение полученных таким образом величин D_{fr} и D_f (см. уравнение (39)) показало их хорошее соответствие (см. табл. 4). Отметим, что для аналогичного интервала k в халькогенидных аморфных пленках также был получен наклон порядка единицы ($-0.75 \div -0.80$), который, однако, не был интерпретирован.²⁴²

Обычно условие $R_G k \geq 1$ выполняется в больших углах малоугловой области. Однако в случае относительно больших структурных элементов область фрактальности и область Гинье могут перекрываться. По-видимому, такое перекрывание имеет место и для рассматриваемых полимеров. Интервал линейности зависимостей, приведенных на рис. 43 и 44 составляет $(1-3) \cdot 10^3 \text{ нм}^{-1}$, а $R_G \approx 10 \text{ нм}$, т.е. произведение $R_G k$ лежит в интервале от 1 до 3. Перекрывание фрактальной области и области Гинье может означать связь фрактальной размерности d_f с радиусом Гинье R_G . Аналитически это можно продемонстрировать следующим образом. Согласно малоугловому приближению Гинье имеет место соотношение²⁴⁵

$$I = I_0 \ln \left(-\frac{R_G^2 k^2}{3} \right), \quad (124)$$

а в области больших углов по Породу — соотношение¹⁵³

$$I = C k^{-d_f}, \quad (125)$$

где I_0 и C — константы. При одинаковых I существует формальная связь между d_f и R_G (см.¹⁵³)

$$d_f = \frac{(R_G^2/3)k \ln(I_0/C)}{\ln k}. \quad (126)$$

Отметим, что такая связь не обязательна в рамках кластерной модели. Рост R_G означает увеличение расстояния между кластерами, снижение V_{cl} , повышение μ и соответствующее увеличение d_f , что и отражает соотношение (126).

Отметим еще один важный аспект определения d_f методом МУРРЛ. Авторы статей^{167, 182} на основании данных работ^{238, 246} оценили d_f для аморфных стеклообразных полимеров: $d_f = 2.0-2.2$. В работе²⁴⁷ испытания для полистирола выполнены при 16 К и, как показано выше, перенос этого результата на интервал температур порядка 293 К некорректен. Исследования коллоидных агрегатов силикатов^{224, 241, 248} показали сильное влияние их пористости на величину d_f . Так, прессование (и, следовательно, повышение плотности) образцов приводит к существенно более высоким значениям d_f в интервале от 2.55 до 2.65.²⁴¹ Федер¹³ для агрегатов протеина получил $d_f = 2.56$. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными с использованием уравнения (23), и приведенными выше данными МУРРЛ. Поэтому любые оценки, заранее и без достаточных оснований принимающие $d_f \approx 2$ для аморфных стеклообразных полимеров, могут привести к значительным погрешностям, например при расчете d_s .^{167, 182}

Таким образом, методы МУРРЛ позволяют подтвердить фрактальность разных структурных компонент аморфных

стеклообразных полимеров и измерить их фрактальные размерности. Верхняя граница фрактального поведения полимеров, равная $\sim 2R_{cl}$, также хорошо согласуется с оценкой этой величины, приведенной в работе¹⁶⁷.

V. Заключение

Отличием фрактального подхода от разработанных ранее физических моделей синтеза полимеров является учет структуры макромолекулярного клубка, определяющего структуру полимера, с одновременной характеристикой его фрактальной размерности, и конкретного механизма формирования клубка. Получены результаты, из которых следует, что при формировании структуры полимера прекращение образования макромолекул лимитируется не исчерпанием химических реагентов, а достижением макромолекулярным клубком плотности реакционной среды, т.е. прекращение реакции обусловлено чисто физическими причинами. Такой вывод невозможен в рамках евклидовой геометрии.

На основе фундаментальных физических принципов, описана многоуровневая структура полимеров и проведен анализ соотношений, связывающих молекулярные характеристики, топологию и параметры надмолекулярной структуры полимеров. Применение принципов неравновесной термодинамики и рассмотрение стеклообразных полимеров как структурно-неоднородных твердых тел позволили понять, что прикладываемая при деформировании механическая энергия «закачивается» в рыхлоупакованную часть полимера, а диссипируется в плотноупакованных областях (кластерах). Диссипация механической энергии вызывает сдвиговые напряжения в кластерах, что приводит к потере их устойчивости, вызывая процесс текучести полимера.

Анализ представлений о флуктуационном свободном объеме в стеклообразном полимере показал, что он обладает фрактальными свойствами, вследствие чего микрополости, составляющие этот объем, могут моделироваться D_{fr} -мерной сферой. Размеры микрополостей ограничиваются объемом, в котором накапливается необходимая для их образования энергия тепловых флуктуаций. Показано, что «натяжение» макромолекул препятствует увеличению степени упорядоченности. При достижении баланса термодинамических сил, обуславливающих эти эффекты, полимер достигает некоторого квазиравновесного состояния, которое объясняется флуктуацией плотности выше температуры, предшествующей температуре стеклования. Введение понятия о квазиравновесном состоянии полимеров позволяет лучше понять ряд экспериментально наблюдаемых фактов.

Результаты моделирования структуры полимеров с использованием теории протекания и агрегации показали, что при температуре стеклования образуется структура, которая является перколяционным кластером. При этом предполагается, что стеклование является фазовым переходом. Фрактальная размерность таких структур определяется беспорядком, который генерируется детерминистическим хаосом. Одновременно показано, что структура полимеров может моделироваться модифицированной моделью диффузионно-ограниченной необратимой агрегации. В рамках кластерной модели с привлечением теории протекания описаны суперпозиция кривых объем кластера — температура для аморфных и аморфно-кристаллических полимеров, а также взаимосвязь между фрактальностью и локальным порядком структуры стеклообразных полимеров. Для демонстрации важности расчета свойств полимеров представлена методология, использующая кластерную модель структуры аморфного состояния полимеров и фрактальный анализ. С помощью такой методики можно выполнить численное моделирование свойств, например сетчатых полимеров. Отметим, что несомненным ее достоинством является простота выбора исходных данных в сочетании со стро-

гостью физической трактовки и отсутствием подгоночных коэффициентов.

Краткий обзор методов определения фрактальной размерности и практическое применение методики МУРПД для определения фрактальной размерности свидетельствуют о перспективности использования фрактального подхода к исследованию структуры и свойств полимеров.

Литература

1. B.V.Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San Francisco, 1982. 236 p.
2. D.Stauffer, H.E.Stanly. *From Newton to Mandelbrot*. Academic Press, New York, 1996. 370 p.
3. P.R.Massopust. *Fractal Function, Surface and Wavelets*. Academic Press, New York, 1996
4. Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
5. S.F.Edwards, T.Villgis. *Polymer*, **28** 375 (1987)
6. E.Hornbogen. *Int. Mater. Rev.*, **34**, 277 (1989)
7. В.С.Иванова, А.С.Баланкин, И.Ж.Бунин, А.А.Осогоев. *Синергетика и фракталы в материаловедении*. Наука, Москва, 1994
8. M.H.Bessendorf. *Int. J. Eng. Sci.*, **25**, 667 (1987)
9. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Неравновесная поликонденсация*. Наука, Москва, 1972
10. В.Г.Баранов, С.Я.Френкель, Ю.В.Бресткин. *Докл. АН СССР*, **290**, 369 (1986)
11. R.Rammal, D.Toulouse. *J. Phys. Lett.*, **44**, L13 (1983)
12. Б.М.Смирнов. *Физика фрактальных кластеров*. Наука, Москва, 1991
13. Е.Федер. *Фракталы*. Мир, Москва, 1991
14. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Успехи химии*, **69**, 378 (2000)
15. T.A.Witten Jr., L.M.Sander. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400 (1981)
16. P.Meakin. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1119 (1983)
17. M.Kolb, R.Boted, R.Jullien. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1123 (1983)
18. А.А.Тагер, Л.К.Колмакова. *Высокомол. соединения*, **22A**, 483 (1980)
19. F.Family. *J. Stat. Phys.*, **36**, 881 (1984)
20. Г.В.Козлов, К.Б.Темираев, В.А.Созаев. *Вестн. КБГУ. Сер. физ. наук*, **73**, 24 (1999)
21. A.Bunde, S.Havlin. *Fractals and Disordered Systems*. Academic Press, New York, 1996
22. Л.В.Дубровина, С.С.Павлова, Т.П.Брагина. *Высокомол. соединения*, **30A**, 995 (1988)
23. А.П.Карманов, Ю.Б.Монаков. *Высокомол. соединения*, **37B**, 328 (1995)
24. В.П.Будтов. *Физическая химия растворов полимеров*. Химия, С.-Петербург, 1992
25. А.А.Аскадский. *Структура и свойства теплостойких полимеров*. Химия, Москва, 1981
26. Г.В.Козлов, К.Б.Темираев, Р.А.Шетов, А.К.Микитаев. *Материаловедение*, (2), 34 (1999)
27. Г.В.Козлов, К.Б.Темираев, Г.Б.Шустов. *Изв. вузов, Сев.-Кав. регион. Естеств. науки*, (3), 82 (1998)
28. P.Meakin, D.Coniglio, H.E.Stanley, T.A.Witten. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, Ser. 3, **32**, 2364 (1986)
29. P.Pfeifer, D.Avnir, D.Farin. *J. Stat. Phys.*, **36**, 699 (1984)
30. К.Б.Темираев, Г.В.Шустов, Г.В.Козлов. *Пласт. массы*, (2), 30 (1999)
31. В.Н.Шогенов, К.Б.Темираев, Г.В.Козлов. В кн. *Физика и химия перспективных материалов*. КБГУ, Нальчик, 1997. С. 80
32. В.П.Лебедев. *Успехи химии*, **47**, 127 (1978)
33. H.G.E.Hentschel, L.M.Deutch. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, Ser. 3, **29** 1609 (1984)
34. W.D.Brown, R.C.Ball. *J. Phys. A*, **18** (9), L517 (1985)
35. Ф.С.Барнс. *Биофизика*, **41**, 790 (1996)
36. M.Kobayashi, T.Yoshioka, M.Imai, Y.Itoh. *Macromolecules*, **28**, 7376 (1995)
37. А.Г.Кокоревич, Я.А.Гравитис, В.Г.Озоль-Калнин. *Химия древесины*, (1), 3 (1989)
38. T.A.Witten, P.Meakin. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **28**, 5632 (1983)
39. Р.Жюльен, Р.Боте. В кн. *Фракталы в физике. Тр. VI Междунар. симп. по фракталам в физике*. (Под ред. Л.Пьетронеро, Э.Тозатти). Мир, Москва, 1988. С. 350
40. M.Kolb. *Physica A*, **140**, 416 (1986)
41. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Васнев. *Высокомол. соединения*, **10A**, 1329 (1968)
42. D.A.Weitz, J.S.Huang, M.Y.Lin, J.Sung. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1657 (1984)
43. S.Alexander, R.J.Orbach. *Phys. Lett.*, **43**, L625 (1982)
44. T.A.Vilgis. *Physica A*, **153**, 341 (1988)
45. Ю.Г.Яновский, Д.А.Топчиев, В.В.Баранчеева, Ю.А.Малкандуев, В.А.Кабанов. *Высокомол. соединения*, **30A**, 1226 (1988)
46. H.G.E.Hentschel, J.M.Deutch, P.Meakin. *J. Chem. Phys.*, **81**, 2496 (1984)
47. M.Muthukumar. *J. Chem. Phys.*, **83**, 3161 (1985)
48. S.M.Aharoni. *Macromolecules*, **18**, 2624 (1985)
49. Н.М.Битюрин, В.Н.Генкин, В.П.Зубов, М.Б.Лачинов. *Высокомол. соединения*, **23A**, 1702 (1981)
50. M.Kolb, H.J.Herrmann. *J. Phys. A*, **18** (9), L435 (1985)
51. M.Kolb, R.Boted, R.Jullien. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1653 (1984)
52. P.Meakin, T.Vicsek, F.Family. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **31**, 564 (1985)
53. T.Vicsek, F.Family. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1669 (1984)
54. М.В.Шамурина, В.И.Ролдугин, Т.Д.Прямова, В.В.Высоцкий. *Коллоид. журн.*, **57**, 580 (1995)
55. R. Botet, R.Jullien. *J. Phys. A*, **17**, 2517 (1984)
56. Г.В.Козлов, К.Б.Темираев, А.Х.Маламатов. *Хим. пром-сть*, (4), 230 (1998)
57. D.S.Sanditov, G.V.Kozlov, V.N.Belousov, Yu.S.Lipatov. *Ukr. Polym. J.*, **1**, 241 (1992)
58. Г.В.Козлов, В.У.Новиков, М.А.Газаев, А.К.Микитаев. *Инж.-физ. журн.*, **71**, 241 (1998)
59. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, Ю.С.Липатов. *Физика тв. тела*, **36**, 2903 (1994)
60. Г.В.Козлов, В.У.Новиков. *Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров*. Классика, Москва, 1998
61. В.С.Иванова. *Синергетика*. Наука, Москва, 1992
62. S.Wu. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 723 (1989)
63. Дж.Карери. *Порядок и беспорядок в структуре материи*. Мир, Москва, 1985
64. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, М.А.Газаев, В.У.Новиков. *Механика композит. матер.*, **32**, 270 (1996)
65. R.F.Boyer. *Macromolecules*, **25**, 5326 (1992)
66. S.Wu. *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 753 (1990)
67. R.F.Boyer, R.L.Miller. *Macromolecules*, **10**, 1167 (1977)
68. Г.В.Козлов, В.Д.Сердюк, В.А.Белошенко. *Механика композит. матер.*, **30**, 691 (1994)
69. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, М.А.Газаев, В.Н.Варюхин. *Физика и техника высоких давлений*, **5** (1), 74 (1995)
70. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, В.Н.Варюхин. *Физика и техника высоких давлений*, **4** (2), 70 (1994)
71. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, Э.Н.Кузнецов, Ю.С.Липатов. *Докл. НАН Украины*, (12), 126 (1994)
72. А.С.Баланкин. *Письма в ЖЭТФ*, **17** (4), 84 (1991)
73. А.С.Баланкин. *Письма в ЖЭТФ*, **15** (22), 15 (1989)
74. А.С.Баланкин, А.Л.Бугримов. *Высокомол. соединения*, **34A**, 135 (1992)
75. И.И.Перепечко, А.В.Максимов. *Высокомол. соединения*, **31B**, 54 (1989)
76. S.M.Aharoni. *Macromolecules*, **16**, 1722 (1983)
77. V.Novikov, M.Gasaev, G.Kozlov. In *Advances in Structural and Heterogeneous Continua. (Abstracts of Reports of the Second Symposium)*. Institute of Applied Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 1995. P. 45
78. Г.В.Козлов, В.У.Новиков. *Прикл. физика*, (1), 94 (1997)
79. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Материаловедение*, (4), 6 (1997)
80. J.Isaacson, T.C.Lubensky. *J. Phys. Lett.*, **41**, L469 (1980)
81. A.G.Mikos, N.A.Peppas. *J. Chem. Phys.*, **88**, 1337 (1988)
82. В.У.Новиков, Г.В.Козлов, М.А.Газаев, А.К.Микитаев. *Поведение диссипативных структур в деформированных полимерных матрицах*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ № 2944 (1995)
83. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Материаловедение*, (6–7), 42 (1997)

84. Г.В.Козлов, К.Б.Темираев, Г.Б.Шустов. *Пласт. массы*, (9), 27 (1998)
85. В.Н.Шогенов, В.Н.Белоусов, В.В.Потапов, Г.В.Козлов, Э.В.Прут. *Высокомолекулярные соединения*, **33А**, 155 (1991)
86. А.С.Баланкин. *Письма в ЖЭТФ*, **16** (7), 14 (1990)
87. A.S.Balankin. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 5438 (1996)
88. А.С.Баланкин, А.Д.Изотов, В.Б.Лазарев. *Неорг. материалы*, **29**, 451 (1993)
89. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. В кн. *Фракталы и прикладная синергетика. (Тез. докл. I-го междисциплинарного семинара)*. ИМЕТ РАН, Москва, 1999. С. 124
90. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин, М.А.Газаев. *Прикл. механика и техн. физика*, (39), 160 (1998)
91. А.С.Баланкин. *Письма в ЖЭТФ*, **17** (11), 9 (1991)
92. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Фрактальный анализ процессов разрушения полимеров и полимерных композитов*. Классика, Москва, 1998. 154 с.
93. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин. *Прикл. механика и техн. физика*, (37), 115 (1996)
94. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, М.А.Газаев, Ю.С.Липатов. *Высокомолекулярные соединения*, **38А**, 1423 (1996)
95. Г.В.Козлов, В.Н.Белоусов, А.К.Микитаев, Н.И.Шустов. *Докл. Адыгейской (Черкесской) Международной АН*, (2), 94 (1997)
96. P.W.Schmidt, A.Höhr, H.-B.Neumann, H.Kaiser, D.Avnir, J.S.Lin. *J. Chem. Phys.*, **90**, 5016 (1989)
97. R.N.Haward. *Macromolecules*, **26**, 5860 (1993)
98. Г.В.Козлов, Э.Н.Кузнецов, В.А.Белошенко, Ю.С.Липатов. *Докл. НАН Украины*, (11), 102 (1995)
99. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, Э.Н.Кузнецов, Ю.С.Липатов. *Укр. хим. журн.*, **63**, 52 (1997)
100. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, Э.Н.Кузнецов, И.В.Строганов, В.Ф.Строганов. *Физика и техника высоких давлений*, (7), 62 (1997)
101. С.Н.Журков. *Физика тв. тела*, **25**, 3119 (1983)
102. В.А.Петров. *Физика тв. тела*, **25**, 3124 (1983)
103. В.И.Веттегрень. *Физика тв. тела*, **26**, 1699 (1984)
104. Г.В.Козлов, В.У.Новиков. *Материаловедение*, (8–9), 3 (1997)
105. Г.В.Козлов, А.К.Микитаев. В кн. *Поликонденсационные процессы и полимеры*. КБГУ, Нальчик, 1988. С. 3
106. Г.В.Козлов, А.К.Микитаев. *Высокомолекулярные соединения*, **30Б**, 520 (1988)
107. В.Н.Шогенов, Г.В.Козлов, М.А.Газаев, М.Ш.Карданова, А.К.Микитаев. *Пласт. массы*, (8), 32 (1986)
108. Г.Кауш. *Разрушение полимеров*. Мир, Москва, 1981
109. Г.В.Козлов, К.Б.Темираев, В.А.Созаев. *Журн. физ. химии*, **73**, 727 (1999)
110. Г.В.Козлов, К.Б.Темираев, Г.Б.Шустов, А.К.Микитаев. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 2. (Тез. докл.)*. НПИО ИОХ РАН, Москва, 1998. С. 335
111. N.I.Mashukov, K.B.Temirayev, G.B.Shustov, G.V.Kozlov. In *The 6th International Workshop of Polymer Reaction Engineering. (Abstracts of Reports)*. Berlin, 1998. P. 429
112. Г.В.Козлов, К.Б.Темираев, А.Х.Маламатов. *Хим. пром-сть*, (4), 230 (1998)
113. P.J.Flory. *Pure Appl. Chem.*, **56**, 305 (1984)
114. S.T.V.Petrie. *J. Macromol. Sci. Phys. B*, **12**, 225 (1976)
115. Я.И.Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1945
116. E.W.Fischer, M.Dettenmaier. *J. Non-Cryst. Solids*, **31**, 181 (1987)
117. В.А.Берштейн, В.М.Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
118. Ю.С.Липатов. *Успехи химии*, **47**, 332 (1978)
119. Д.С.Сандитов, Г.М.Бартенев. *Физические свойства неупорядоченных структур*. Наука, Новосибирск, 1982
120. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Прикл. физика*, (1), 50 (1998)
121. Д.С.Сандитов, Г.В.Козлов, В.Н.Белоусов, Ю.С.Липатов. *Физика и химия стекла*, **20**, 3 (1994)
122. Н.И.Машуков, В.Д.Сердюк, Г.П.Гладышев, Г.В.Козлов. *Вопросы оборонной техники*, **15** (97), 11 (1991)
123. Д.С.Сандитов, Г.В.Козлов. *Высокомолекулярные соединения*, **38А**, 1389 (1996)
124. I.C.Sanchez. *J. Appl. Phys.*, **45**, 4204 (1974)
125. Б.М.Смирнов. *Успехи физ. наук*, **149**, 177 (1986)
126. Е.И.Шемякин. *Докл. АН СССР*, **300**, 1090 (1988)
127. А.С.Баланкин. *Письма в ЖЭТФ*, **17** (4), 68 (1991)
128. Г.В.Козлов, В.Н.Белоусов, Д.С.Сандитов, А.К.Микитаев. *Изв. вузов, Сев.-Кав. регион. Естеств. науки*, (1–2), 64 (1994)
129. Д.С.Сандитов, Г.В.Козлов. *Физика и химия стекла*, **19**, 593 (1993)
130. Д.С.Сандитов, В.В.Мантатов. *Высокомолекулярные соединения*, **32Б**, 869 (1990)
131. Г.В.Козлов, Р.А.Шетов, А.К.Микитаев. *Докл. АН СССР*, **290**, 885 (1986)
132. А.С.Баланкин. *Докл. АН СССР*, **319**, 1098 (1991)
133. Н.И.Машуков, О.А.Васнецова, А.Х.Маламатов, Г.В.Козлов. *Лакокрасочные материалы и их применение*, (1), 16 (1992)
134. P.Pfeifer, D.Avnir. *J. Chem. Phys.*, **79**, 3558 (1983)
135. D.Avnir, D.Farin, P.Pfeifer. *J. Chem. Phys.*, **79**, 3566 (1983)
136. J.E.Kluin, Z.Yu, S.Vleeshouwers, J.D.McGervey, A.M.Jamieson, R.Simha. *Macromolecules*, **24**, 5089 (1992)
137. Q.Deng, C.S.Sundar, Y.C.Jean. *J. Phys. Chem.*, **96**, 492 (1992)
138. Z.Yu, U.Yahsi, J.D.McGervey, A.M.Jamieson, R.Simha. *Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 2637 (1994)
139. Q.Deng, F.Zandiehnam, Y.C.Jean. *Macromolecules*, **25**, 1090 (1992)
140. Y.Y.Wang, H.Nakanishi, Y.C.Jean, T.C.Sandreczki. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **28**, 1431 (1990)
141. W.-C.Yu, C.S.P.Sung. *Macromolecules*, **21**, 365 (1988)
142. V.A.Beloshenko, G.V.Kozlov, V.N.Varyukhin, V.G.Slobodina. *Acta Polym.*, **48**, 181 (1997)
143. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин. *Укр. физ. журн.*, **41**, 218 (1996)
144. C.L.Wang, B.Wang, S.Q.Li, S.J.Wang. *J. Phys., Condens. Matter*, **5**, 7515 (1993)
145. Г.М.Бартенев, Ю.В.Зеленев. *Релаксационные явления в полимерах*. Химия, Ленинград, 1972
146. Г.М.Бартенев, Ю.В.Зеленев. *Физика и механика полимеров*. Химия, Москва, 1983
147. V.S.Dotsenko. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **18**, 6023 (1985)
148. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, И.В.Строганов, Ю.С.Липатов. *Докл. НАН Украины*, (10), 117 (1995)
149. *Фракталы в физике. Тр. VI Междунар. симп. по фракталам в физике.* (Под ред. Л.Пьетронеро, Э.Тозатти). Мир, Москва, 1988
150. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, Ю.С.Липатов. *Укр. хим. журн.*, **64**, 56 (1998)
151. А.С.Баланкин, А.Л.Бугримов, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев, Д.С.Сандитов. *Докл. АН*, **326**, 463 (1992)
152. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.А.Липская. *Укр. физ. журн.*, **41**, 22 (1996)
153. Б.Д.Сандитов, В.В.Мантатов, Г.В.Козлов, В.У.Новиков. В кн. *Байкальские чтения по математическому моделированию процессов в синергетических системах. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. Улан-Удэ, 1999. С. 36
154. G.V.Kozlov, V.A.Beloshenko, V.N.Varyukhin, Yu.S.Lipatov. *Polymer*, **40**, 1045 (1999)
155. Г.В.Козлов, В.У.Новиков, А.К.Микитаев. В кн. *Синергетика. (Тез. докл.)*. ИМЕТ РАН, Москва, 1996. С. 226
156. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов. *Механика композит. матер.*, **30**, 451 (1994)
157. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, В.Г.Слободина, Э.В.Прут, В.Г.Гринев. *Высокомолекулярные соединения*, **37Б**, 1089 (1985)
158. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Г.Слободина, Э.В.Прут. *Высокомолекулярные соединения*, **38Б**, 1056 (1996)
159. J.G.Williams, G.P.Marshall. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **342**, 55 (1975)
160. Г.В.Козлов, Р.А.Шетов, А.К.Микитаев. *Высокомолекулярные соединения*, **29А**, 62 (1987)
161. A.Levine, W.J.Pullen, J.Roberts. *J. Polym. Sci., Part A-2*, **3**, 697 (1965)
162. И.М.Соколов. *Успехи физ. наук*, **150**, 221 (1986)
163. Л.И.Маневич, В.Г.Ошмян, М.И.Гай, Е.Л.Акопян, Н.С.Енилокопьян. *Докл. АН СССР*, **289**, 128 (1986)
164. A.Margolina, S.Wu. *Polymer*, **29**, 2170 (1988)
165. Н.И.Машуков, В.Д.Сердюк, В.Н.Белоусов, Г.В.Козлов, М.А.Хацукова. *Флуктуационная сетка молекулярных зацеплений как перколяционная система*. Москва, 1994; деп. в ВИНТИ № 1537 (1994)
166. Г.В.Козлов, М.А.Газаев, В.У.Новиков, А.К.Микитаев. *Письма в ЖТФ*, **22** (16), 31 (1996)
167. В.А.Багрянский, В.К.Малиновский, В.Н.Новиков, Л.М.Пущаева, А.П.Соколов. *Физика тв. тела*, **30**, 2360 (1988)

168. P.Meakin, I.Majid, S.Halvin, H.E.Stanley. *J. Phys. A*, **17**, L975 (1984)
169. J.L.McCauley. *Int. J. Mod. Phys. B*, **3**, 821 (1989)
170. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Материаловедение*, (12), 8 (1999)
171. S.Matsuoka, C.J.Aloisio, H.E.Bair. *J. Appl. Phys.*, **44**, 4265 (1973)
172. Ma.Zhenyi, S.C.Langford, J.T.Dickinson, M.H.Engelhard, D.R.Baer. *J. Mater. Res.*, **6**, 183 (1991)
173. Г.В.Козлов, Д.С.Сандитов. *Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров*. Наука, Новосибирск, 1994
174. T.A.Vilgis. *J. Phys. (France)*, **49**, 1481 (1988)
175. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин. *Укр. физ. журн.*, **43**, 322 (1998)
176. Г.В.Козлов, В.Н.Шогенов, А.К.Микитаев. *Инж.-физ. журн.*, **71**, 1012 (1998)
177. В.Н.Белоусов, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев, Ю.С.Липатов. *Докл. АН СССР*, **313**, 630 (1990)
178. J.T.Colvin, H.J.Steplton. *J. Chem. Phys.*, **82**, 4699 (1985)
179. R.M.Brady, R.C.Ball. *Nature (London)*, **309**, 225 (1984)
180. T.A.Witten Jr., L.M.Sander. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **27**, 5686 (1983)
181. P.Meakin, T.A.Witten. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **28**, 2985 (1983)
182. М.Г.Землянов, В.К.Малиновский, В.Н.Новиков, П.П.Паршин, А.П.Соколов. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **101**, 284 (1992)
183. V.K.Malinovsky, V.N.Novikov. *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, L139 (1992)
184. А.Н.Бобрышев, В.Н.Козомазов, Л.О.Бабин, В.И.Соломатов. *Синергетика композиционных материалов*. НПО Ориус, Липецк, 1994
185. В.Н.Белоусов, В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, Ю.С.Липатов. *Укр. хим. журн.*, **62**, 62 (1996)
186. P.Meakin. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **27**, 1495 (1983)
187. M.N.Litt, P.J.Koch, A.V.Tobolsky. *J. Macromol. Sci. Phys. B*, **1**, 587 (1967)
188. D.C.Prevorsek, V.T.De Bona. *J. Macromol. Sci. Phys. B*, **19**, 605 (1981)
189. Г.В.Козлов, М.А.Газаев, В.У.Новиков, А.К.Микитаев. *Фрактальная физика формирования топологии и структуры полимеров*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ № 3072 (1995)
190. T.C.Lubensky, J.J.Isaacson. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **20**, 2130 (1979)
191. A.T.Dibenedetto, K.L.Trachte. *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2249 (1970)
192. Г.В.Козлов, М.А.Газаев, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин, В.Г.Слободин. *Укр. хим. журн.*, **61**, 883 (1995)
193. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, М.А.Газаев. *Укр. физ. журн.*, **41**, 1110 (1996)
194. Г.П.Гладышев, Д.П.Гладышев. *Журн. физ. химии*, **68**, 790 (1994)
195. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин, В.У.Новиков. *Журн. физ. исследований*, (1), 204 (1997)
196. Г.В.Козлов, В.У.Новиков. *Прикл. физика*, (1), 85 (1997)
197. D.J.Bergman, Y.Kantor. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 511 (1984)
198. В.Н.Белоусов, Г.В.Козлов, Н.И.Машуков, Ю.С.Липатов. *Докл. АН*, **328**, 706 (1993)
199. В.Д.Сердюк, П.Н.Коса, Г.В.Козлов. *Физика и техника высоких давлений*, **5** (3), 37 (1995)
200. Ф.Б.Мосолов, О.Ю.Динариев. *Проблемы прочности*, (1), 3 (1988)
201. B.L.Cox, S.J.Wang. *Fractals*, **1**, 87 (1993)
202. S.Navlin, D.Ben-Avraham. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **26**, 1728 (1982)
203. B.V.Mandelbrot, D.E.Passoja, A.J.Pullax. *Nature (London)*, **308**, 721 (1984)
204. C.S.Pande, L.E.Richards, N.Louat, B.D.Dempsey, A.J.Schwoeble. *Acta Met.*, **35**, 1633 (1987)
205. C.W.Lung, Z.Q.Mu. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **38**, 11781 (1988)
206. Z.H.Huang, J.F.Tian, Z.G.Wang. *Scr. Met. Mater.*, **24** (6), 967 (1990)
207. Z.G.Wang, D.L.Chen, X.X.Jiang. *Scr. Met. Mater.*, **24** (6), 827 (1990)
208. E.E.Underwood, K.Banerji. *Mater. Sci. Eng.*, **80**, 1 (1986)
209. Z.Q.Long, Jun Chen, Jizhi Chen. *Theor. Appl. Fract. Mech.*, **17**, 157 (1992)
210. K.Wright, B.Karlsson. *Microscopy*, **129**, 185 (1983)
211. B.Dubuc, J.F.Quinion, C.Roques-Carnes. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **39**, 1500 (1989)
212. J.J.Mecholsky, D.E.Passoja, K.S.Freinberg-Ringel. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 60 (1988)
213. Г.В.Встовский. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИМЕТ АН СССР, Москва, 1990
214. T.Kliser, M.Bosek. *Z. Met.kd.*, **77**, 582 (1986)
215. I.R.Göbel. *Z. Met.kd.*, **82**, 858 (1991)
216. E.E.Underwood, K.K.Banerji. In *Metals Handbook. Vol. 12*. American Society of Metallurgy, New York, 1992. P. 211
217. P.Meakin. *Phys. Rep.*, **235**, 189 (1993)
218. A.S.Balankin. *Rev. Mex. Fis.*, **43**, 545 (1997)
219. A.S.Balankin. *Int. J. Fract.*, **76**, R63 (1995)
220. A.S.Balankin. *Phys. Lett. A*, **210**, 51 (1996)
221. А.В.Неймарк. *Письма в ЖЭТФ*, **51**, 535 (1990)
222. *Characterisation of Porous Solids*. (Ed. K.K.Linger). Elsevier, Amsterdam, 1988
223. В.С.Иванова, А.А.Шаняевский. *Количественная фрактография*, Металлургия, Челябинск, 1988
224. D.W.Schaefer, E.J.Martin, P.Wiltzius, D.S.Cannel. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2371 (1984)
225. D.Anvir, D.Farin, P.Pfeifer. *Nature (London)*, **308**, 261 (1984)
226. P.Pfeifer, D.Anvir, D.Farin. *Surf. Sci.*, **126**, 569 (1983)
227. P.Pfeifer, D.Anvir, D.Farin. *J. Stat. Phys.*, **36**, 699 (1984)
228. A.Neimark. *Physica A*, **181**, 258 (1992)
229. E.Bouchaud. *Solid State Phenom.*, **35–36**, 353 (1994)
230. A.Imre, T.Pajkossy, L.Nyikos. *Acta Metall. Mater.*, **40**, 1819 (1992)
231. J.Kappraft. *Connections. The Geometric Bridge Between Art and Science*. McGraw-Hill, New York, 1991
232. A.S.Balankin. *Eng. Fract. Mech.*, **57**, 135 (1997)
233. R.Xie, B.Yang, B.Jiang. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 3636 (1994)
234. B.Chu, C.Wu, D.Wu, J.C.Phyllips. *Macromolecules*, **20**, 2642 (1987)
235. P.Meakin, H.E.Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1457 (1984)
236. G.R.Dobson, M.Gordon. *J. Chem. Phys.*, **41**, 2389 (1964)
237. *Fractals in Science*. (Eds A.Bunde, S.Halvin). Springer-Verlag, New York, 1994
238. H.D.Bale, P.W.Schmidt. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 596 (1984)
239. D.W.Schaefer, K.D.Keefer. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1383 (1984)
240. D.N.Winslow. *Cement Conc. Res.*, **15**, 817 (1985)
241. T.Freltoft, J.K.Kjems, S.K.Sinha. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **33**, 269 (1986)
242. C.A.Spence, S.R.Elliot. *Solid State Commun.*, **70**, 1035 (1989)
243. V.M.Castano, G.Martinez, J.L.Aleman, A.Jimenez. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1115 (1990)
244. И.Нарисава. *Прочность полимерных материалов*. Химия, Москва, 1987. 400 с.
245. A.Guinier, G.Fournet. *Small-Angle Scattering of X-Rays*. Plenum, New York; London, 1955
246. Д.С.Сандитов, М.А.Газаев, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев. В кн. *Жидкость. Проблемы и решения*. (Тез. докл. 2-й региональной конф.). Новосибирск. гос. ун-т, Новосибирск, 1996. С. 46
247. A.Blumen, J.Manz. *J. Chem. Phys.*, **71**, 4694 (1979)
248. P.Wiltzius. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 710 (1987)

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMERS IN TERMS OF FRACTAL APPROACH

V.U.Novikov, G.V.Kozlov

Moscow State Open University

22/2 Ul. P.Korchagina, 129805 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)283–8071

Kabardino-Balkarian State University

173, Ul. Chernyshevskogo, 360004 Nal'chik, Russian Federation, Fax +7(866)225–4475

The review considers various manifestations of fractality in the description of the synthesis of macromolecules and the formation of the quasiequilibrium state of the polymers, fluctuation free volume, macromolecular frameworks, order parameters, and dissipative structures, acting as centres of shear stress in clusters. The possibility of numerical modelling of the properties of network polymers within the framework of fractal formalism is demonstrated. The methods of determination of the fractal dimension are described.

Bibliography — 248 references.

Received 12th April 2000