

УДК 537.228:544.022.82
PACS 61.41+e

ФРАКТАЛЬНІ РОЗМІРНОСТІ І ГНУЧКІСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

Т. Шевчук¹, М. Бордюк¹

¹ Рівненський державний гуманітарний університет
вул. Остафова, 31, 33000, Рівне, Україна
e-mail: t.shevchuk_81@mail.ru

Використано кластерну модель аморфних полімерів для визначення фрактальних розмірностей наповнених полімерних систем на основі полівінілхлориду. На основі фрактального підходу оцінено гнучкість макромолекул і з'ясовано вплив на неї неорганічних наповнювачів.

Ключові слова: макромолекулярні системи, фрактальна розмірність, кластерна модель, гнучкість, енергетична жорсткість

Широкого вжитку, в останні роки, отримала теорія фракталів [1-3], яка дозволяє не тільки описати процеси структурувань в речовині, але й спрогнозувати фізико-хімічні властивості.

Для мікроструктури полімерів характерні два крайні випадки: а) високий ступінь впорядкування отриманий за рахунок природного або штучного самоупорядкування; б) невпорядкованість структури – хаос. У фрактальному аналізі розглядаються і проміжні структури полімерів, які отримуються в умовах термодинамічної невірноваженості (невірноважені процеси). Такі системи (фрактальні структури) характеризуються певним рівнем проміжного порядку. Оскільки полімерні системи володіють локальним рівнем проміжного порядку, важливим питанням є встановлення взаємозв'язку між ступенем такого порядку і фрактальною вимірністю.

Запропоновані моделі суцільного середовища для полімерів не завжди є доречним тому, що в процесі їх синтезу з'являється мікро-, мезо- і макродефекти, а коли полімери зазнають впливу силових полів вони утворюють підсистемну блочну структуру, яка володіє автотомельністю ($\lambda_i = \frac{L_{i+1}}{L_i} = const$).

Так як полімерні системи є термодинамічно не рівноважними структурами і їх структурування відбувається в процесі не рівноважних процесів, то для їх досліджень використовують фрактальний аналіз і принципи синергетики.

У межах фрактального підходу структуроутворення полімерів описується принаймні трьома розмірностями: d – розмірність евклідового простору; df – фрактальна (Хаусдорфова) розмірність; ds – спектральна (фрактальна) розмірність. У випадку евклідового простору $d = df = ds$, а це означає, що евклідові об'єкти є частинним

випадком фрактальних. Введення, для полімерів, принаймні двох розмірностей, зумовлено тим, що такі системи є термодинамічно нерівноважні і для них не виконується принцип Пригожина-Денфея і вони потребують для їх опису як мінімум двох параметрів порядку.

Отже, завданням цієї роботи є аналіз процесів структуро утворень макромолекулярних систем з неорганічним наповнювачем на основі фрактального аналізу та з'ясування впливу інгредієнтів на гнучкість макромолекул наповнених систем.

Досліджували лінійний гнучколанцюговий полімер вінілового ряду – полівінілхлорид (ПВХ) наповнений фосфогіпсом (ФГ) – багатотоннажним обтяжливим відходом виробництва екстракційної фосфорної кислоти [4, 5].

Зразки для експериментальних досліджень готували методом механічного змішування ПВХ із мінеральним наповнювачем у режимі температура-тиск [6].

Для дослідження в'язкопружних властивостей полімерних композицій використовували ультразвукову установку [7], яка працює в імпульсному режимі [8]. Швидкість поширення поздовжньої хвилі (ν_l) у зразку визначали за наступним співвідношенням [9]:

$$\nu_l = \frac{\nu_p \cdot d}{d - \Delta\tau_l \cdot \nu_p} \quad (1)$$

а швидкість поширення поперечної хвилі із розв'язку рівняння:

$$\Delta\tau_t^2 \sin(\theta_{kp}) \cdot \nu_t^4 - (\nu_p \Delta\tau_l - d) \cdot \nu_t^2 - 2d^2 \nu_p \cdot \nu_t + \nu_t^2 \cdot d^2 = 0 \quad (2)$$

ν_p де - швидкість поширення ультразвукової хвилі у імерсійній рідині; d – товщина полімерного зразка; $\Delta\tau_{l,t}$, $\tau_{l,t}$ - час проходження ультразвукового сигналу у кюветі з імерсійною рідиною та зразком при вимірюванні поздовжньої (поперечної) хвилі.

Коефіцієнт Пуассона за значеннями швидкостей ν_l і ν_t обчислювали за співвідношенням:

$$v = \frac{2 - \left(\frac{\nu_l}{\nu_t}\right)^2}{2 \left(1 - \left(\frac{\nu_l}{\nu_t}\right)^2\right)} \quad (3)$$

Концентраційні залежності ν_l , ν_t , v для ПВХ та систем ПВХ+ФГ подані в таблиці 1.

Використання фрактального підходу до аналізу процесів структуро утворень у системах ПВХ+ФГ здійснювали на основі кластерної моделі аморфних полімерів [10-12]. Згідно цієї моделі структуроутворення в таких макромолекулярних системах можна розглядати як трикомпонентну: області ближнього порядку (кластери), перехідні області та міжкластерні (безпорядок) [13]. Синергетичний підхід [14] до опису такої моделі аморфних полімерів дозволяє визначити фрактальні розмірності структуро утворень вихідного полімеру – ПВХ та його наповнених систем згідно співвідношення:

$$d_f = (d - 1)(1 + v) \quad (4)$$

де d – евклідова вимірність простору.

Якщо враховувати ангармонізм коливань структурних елементів макромолекул, який виражається решітковим параметром Грюнаїзена (γ_L), то фрактальні розмірності структури утворень визначаються як [3]:

$$d_f = \frac{3\gamma_L(d-1)}{1+2\gamma_L} \quad (5)$$

Табл. 1. В'язкопружні та фрактальні характеристики для систем ПВХ+ФГ

φ об. %	ν_l , м/с	ν_t , м/с	ν	γ_L , співв. (8)	γ_L , співв. (7)	d_f , співв. (4)	d_f , співв. (5)	D_f	$D_{f,V}$
0	2350	1070	0,37	5,24	5,60	2,74	2,75	4,82	4,82
0,1	2390	1005	0,39	6,48	5,00	2,79	2,73	5,66	5,66
0,5	2400	1025	0,39	6,22	5,52	2,78	2,75	5,48	5,48
1,0	2390	1085	0,37	5,28	4,53	2,74	2,56	4,85	4,85
2,0	2370	1080	0,37	5,22	4,02	2,74	2,67	4,82	4,82
3,0	2320	1120	0,35	4,44	5,01	2,70	2,73	4,29	4,29
5,0	2300	1095	0,35	4,62	5,02	2,71	2,73	4,41	4,41
10,0	2270	1170	0,32	3,65	4,51	2,64	2,65	3,76	3,76
20,0	2460	1290	0,31	3,45	5,01	2,62	2,73	3,64	3,64

Решітковий параметр Грюнаїзена визначали на основі двох підходів. У першому випадку, згідно з ідентичністю потенціалів міжатомної і міжмолекулярної взаємодії для гетерогенних полімерних систем, коефіцієнт Пуассона пов'язаний із решітковим параметром Грюнаїзена співвідношенням [15]:

$$\gamma_L = \frac{1+v}{1-2v} \quad (6)$$

Згідно з другим підходом, запропонованим у роботах [16, 17], решітковий параметр Грюнаїзена визначали як:

$$\gamma_L = -\frac{d(\ln \bar{\nu})}{d(\ln \bar{V})} + \frac{1}{2} \quad (7)$$

де $\bar{\nu} = \left(\frac{3\nu_l^3 \cdot \nu_t^3}{\nu_t^3 + 2\nu_l^3} \right)^{1/3}$ - середня швидкість фононів у системі; $V = \frac{1}{\rho}$ - питомий об'єм.

Значення фрактальних розмірностей обчислених згідно співвідношень (4) і (5) для систем ПВХ+ФГ подані в таблиці 1. Аналіз концентраційних залежностей V , γ_L та d_f вказує на те, що найбільш суттєві зміни цих величин характерні для областей концентрацій наповнювача 0,1 ÷ 1,0 об. %. Такий характер залежності цих величин від об'ємного вмісту наповнювача знаходить своє пояснення в рамках концепції впливу незначного вмісту частинок наповнювача на процеси формування структури гетерогенних полімерних систем. При $\varphi \leq 2$ % наповнювача зростає вміст межового шару в трикомпонентній системі: полімерна матриця-межовий шар-наповнювач. Для систем ПВХ+ФГ об'ємна концентрація межового шару зростає

від 8,7 об. % при $\varphi = 0,1$ об. % ФГ до 28,2 об. % при $\varphi = 2,0$ об. % ФГ [18]. Процеси формування межових шарів у наповнених полімерних системах призводять до перерозподілу флуктуаційного вільного об'єму, а, отже, до змін, які відбуваються в міжкластерних областях («розпушеної» матриці) аморфного полімеру.

Наявність флуктуаційного вільного об'єму в аморфних полімерах дає можливість міжкластерні області розглядати як фрактальні, розмірність яких співпадає з розмірністю областей локалізації «надлишкової» енергії. Така розмірність характеризує ступінь збудження розпушеної матриці в кластерній моделі аморфного полімера і може бути визначена як:

$$D_f = \frac{2(1-v)}{1-2v} \quad (8)$$

Результати розрахунків цього параметру для систем ПВХ+ФГ (табл. 1) вказують на те, що в області концентрацій 0,1 об. % ÷ 1,0 об. % його значення найбільші. Це вказує на те, що введення незначних часток наповнювача впливає на структурні зміни, перш за все, міжкластерних областей, зокрема, призводить до зміни частки флуктуаційного вільного об'єму, а, отже, до зростання інтенсивності руху структурних елементів макромолекул ПВХ.

Такі процеси в зміні структуроутворень наповненого аморфного полімера в області концентрацій наповнювача 0,1 об. % ÷ 1,0 об. % знаходять підтвердження за аналізом розподілу розмірів мікропорожнин вільного об'єму, який визначається фрактальною розмірністю:

$$D_{f,v} = 1 + \frac{1}{3-d_f} \quad (9)$$

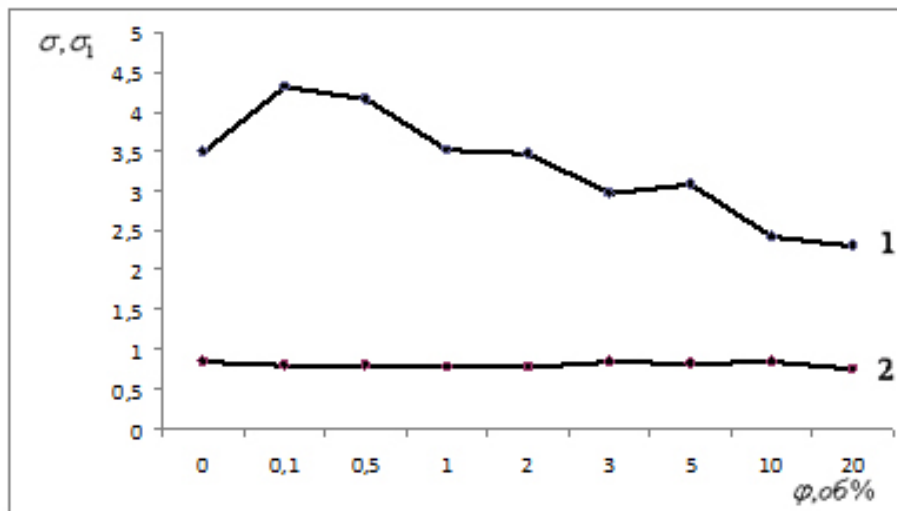
Як видно з даних розрахунків (табл. 1), величина $D_{f,v}$ набуває максимальних значень в області концентрацій 0,1 об. % і при малому вмісті наповнювача ($\varphi \leq 2,0$ об. %) перевищує відповідні значення для ПВХ. Отже, при формуванні межових шарів у таких системах частота вільного об'єму систем зростає за рахунок структурних змін, які відбуваються в них.

При розгляді взаємодії між структурними елементами макромолекул, між ними і поверхнею наповнювача слід враховувати конформаційні явища, які відбуваються на просторово-часових масштабах, що значно перевищує атомні. Здатність змінювати конформацію полімерним ланцюгом внаслідок внутрішньо-молекулярного теплового руху і під дією зовнішніх полів характеризують гнучкістю [19-21]. Використання фрактальних розмірностей та аналіз механізмів гнучкості (σ) макромолекул на основі різномірних модельних підходів [22, 23] дозволили визначити її:

$$\sigma = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3} \quad (10)$$

Концентраційна залежність величини σ подана на рис. 1.

Порівняння значень гнучкості макромолекул ПВХ наповнених систем проводили з відповідними значеннями енергетичної «жорсткості», які визначалися на основі моделювання внутрішньо-молекулярної та міжмолекулярної взаємодії структурних елементів полімерного ланцюга згідно [9, 24]:

Рис. 1: Концентраційна залежність $\sigma(1)$, $\sigma_1(2)$ для систем ПВХ+ФГ.

$$\sigma_1 = \frac{-\frac{1}{4} + \frac{fx^2}{8\varphi_{01}} - \frac{qx^3}{12\varphi_{01}} + \frac{hx^4}{16\varphi_{01}}}{\left(\frac{r_0}{r_0+x}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_0+x}\right)^6} \quad (11)$$

де $\varphi_{01} = \frac{E'\mu}{6\gamma_L \cdot \rho \cdot N_A}$ - енергія когезії, E' - динамічний модуль поздовжньої деформації, μ - молекулярна маса, ρ - густина, N_A - число Авогадро; f , q , h - гармонічна та ангармонічна силові константи; ρ_0 - рівноважна відстань між структурними елементами макромолекули, x - відхилення їх від положення рівноваги [4, 6].

Аналіз концентраційної залежності гнучкості макромолекул систем ПВХ+ФГ вказує на те, що в області концентрацій 0,1 об. % ÷ 2,0 об. % наповнювача σ перевищує відповідні значення для самого ПВХ. Концентраційна залежність σ_1 для систем ПВХ+ФГ в цій області концентрацій характеризується зменшенням енергетичної «жорсткості». Такий характер змін і в цій області концентрацій вказує на зростання інтенсивності руху окремих сегментів макромолекул та зростання ймовірності кількості конформаційних переходів у полімерному ланцюгу за рахунок дії силового поля наповнювача. Отже, для цієї області концентрацій ФГ є характерним формування межового шару за рахунок взаємодії бокових груп макромолекул з активними центрами поверхні наповнювача. На межі поділу фаз наповнювач-полімер межовий шар є менш ущільнений.

У діапазоні концентрацій ФГ 2,0 об. % ÷ 10,0 об. % в гетерогенних полімерних системах значення σ і σ_1 практично не змінюються при зміні φ . Така концентраційна залежність гнучкості та «енергетичної» жорсткості вказує на те, що системи ПВХ+ФГ характеризуються кінетично і термодинамічно стабільними структуроутвореннями, в яких макромолекули перебувають у складчастих конформаціях.

Використовуючи значення фрактальної розмірності та взаємозв'язок між основ-

ними структурними концепціями гнучкості [25], з врахуванням об'ємних ефектів знаходили об'єм кластерних областей ($V_{\text{кл}}$):

$$V_{\text{кл.}} = \frac{(6,44 \cdot 10^{-10})^2}{(3 - d_f)^2} \cdot l_0 \quad (12)$$

Якщо врахувати, що за колом головних валентностей для макромолекул ПВХ між структурна відстань l_0 рівна $1,54 \cdot 10^{-10}$ м, то об'єм кластерної області визначиться як:

$$V_{\text{кл.}} = \frac{63,869}{(1 - d_f)^2} \cdot 10^{-30}, (\text{М}^3) \quad (13)$$

Відносна частка кластерів у системі ПВХ+ФГ визначалася на основі перколяційного співвідношення:

$$\varphi_{\text{кл.}} = 0,03(T_\alpha - T)^{0,55} \quad (14)$$

де T_α - температура склування. Концентраційні залежності T_α , $V_{\text{кл.}}$, $\varphi_{\text{кл.}}$ подані на рис. 2.

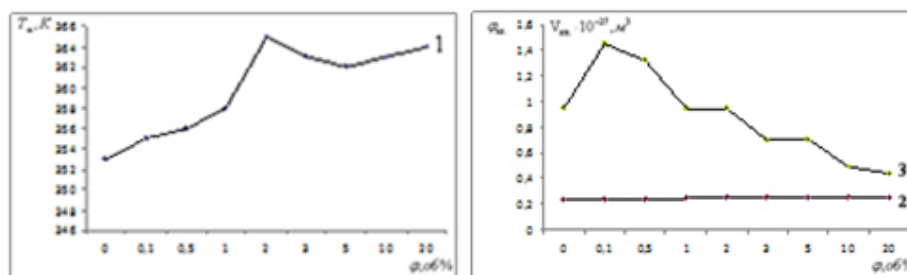


Рис. 2: Концентраційна залежність T_α (1), $V_{\text{кл.}}$ (3), $\varphi_{\text{кл.}}$ (2) систем ПВХ+ФГ.

В області малого вмісту наповнювача утворюються динамічні кластери значного об'єму, але їх концентрації в системі співмірні з концентрацією у вихідному полімері. Такі процеси можуть розглядатись, як можливість захоплення кластер ними областями сегментів макромолекул із міжкластерних областей за рахунок зростання їх інтенсивності руху та значної гнучкості (рис. 1).

Якщо вважати кластер кульовим утворенням, то можна визначити його лінійні розміри, згідно:

$$d_{\text{кл.}} = \frac{7,264}{(1 - d_f)^{2/3}} \cdot 10^{-10}, (\text{М}) \quad (15)$$

Розрахунки показують, що лінійні розміри динамічних кластерів у таких системах складають $7,7 \cdot 10^{-10}$ м \div $11,5 \cdot 10^{-10}$ м і близькі до значень відповідних лінійних розмірів отриманих на основі аналізів процесів перенесення теплової енергії в таких системах [26].

Отже, використання фрактальних підходів дає можливість змоделювати процеси структуроутворення в наповнених полімерних системах у залежності від кількості введеного наповнювача і оцінити основні параметри кластерної моделі аморфного стану макромолекулярних систем.

Список використаної літератури

1. *Козлов Г.В.* Опис структури та властивостей екструдованих композитів у межах фрактального аналізу / Г.В. Козлов, В.О. Білошенко, М.А. Газаєв // УФЖ. – 1997. – Т. 42, № 1. – С. 43–46.
2. *Козлов Г.В.* Теория перколяции в физико-химии полимеров / Г.В. Козлов, В.З. Алоев. – Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2005. – 148 с.
3. *Колупаев Б.С.* Фрактальный подход до визначення сумісності полівінілхлорид-полівінілбутиральних систем / Колупаєв Б.С., Бордюк М.А. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2004. – Вип. 10. – С. 75–80.
4. *Шевчук Т.* Вплив ангармонізму коливальних структурних елементів макромолекул на теплопровідність наповненого полівінілхлориду / Т. Шевчук, М. Бордюк // Вісник Львівського ун-ту. Серія фізична. – 2008. – Вип. 41. – С. 198–210.
5. Влияние фосфогипса на акустические свойства поливинилхлоридных композиций / Бордюк Н.А., Колупаев Б.С., Левчук В.В., Касаткин В.Г. // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – Т. 38 (А), №6. – С. 1006–1012.
6. *Шевчук Т.* Вплив ангармонічних ефектів на релаксацію структурних елементів макромолекул наповненого полівінілхлориду / Т. Шевчук, М. Бордюк // Вісник Львівського ун-ту. Серія фізична. – 2008. – Вип. 42. – С. 8–22.
7. Экспериментальная установка для вимірювання пружних параметрів гірських порід / В.А. Мащенко, О.О. Панчук, І.О. Садовенко, М.А. Бордюк // Вісник Інженерної академії України. – 2012. – №3–4. – С. 60–64.
8. *Колупаев Б.С.* Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Б.С. Колупаев. – Львов: Вища школа, 1980. – 204 с.
9. *Бордюк М.* Структурні характеристики та ангармонійні ефекти в полівінілхлоридних композиціях, модифікованих полівінілбутиралем / М. Бордюк, С. Іваніщук, Б. Колупаєв // Журнал фізичних досліджень. – 1997. – Т. 1, №2. – С. 217–224.
10. *Козлов Г.В.* Флуктуационная сетка молекулярных зацеплений и прочность аморфных стеклообразных полимеров / Козлов Г.В., Белоусов В.Н., Липатов Ю.С. // Доклады АН СССР, сер. Б. – 1990. – № 8. – С. 48–51.
11. Зацепления в стеклообразных линейных аморфных полимерах / В.Н. Белоусов, Г.В. Козлов, Ю.С. Липатов [и др.] // Доклады АН СССР. – 1990. – Т. 313, № 3. – С. 630–633.
12. *Козлов Г.В.* Кластерная модель аморфного состояния полимеров / Г.В. Козлов, В.У. Новиков // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, № 7. – с. 717–764.
13. *Колупаев Б.С.* Влияние силовых и температурных полей на релаксацию структурных элементов композиционных полимерных материалов / Б.С. Колупаев, Н.А. Бордюк // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1998. – Вип. 5. – С. 3–12.

14. *Баланкин А.С.* Синергетика деформируемого тела. Ч. 1. / А.С. Баланкин. – Москва: МО СССР, 1991. – 302 с.
15. *Козлов Г.В.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров / Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов – Новосибирск: НВО «Наука» – 1994. – 261 с.
16. Gruneisen constant and thermal properties of crystalline and glassy polymers / Y. Wada, A. Itani, T. Nishi [and others] // J. Polym. Sci (A-2). – 1969. – V. 7, № 1. – P. 201–209.
17. *Broadhurst M.G.* Bulk modulus and Gruneisen parameters for linear polymers / Broadhurst M.G., Mopsik F.I. // J. Appl. Phys. – 1970. – V. 52, № 7. – P. 3634–3641.
18. Акустичні властивості і структурні характеристики наповненого полівінілхлориду / М.А. Бордюк, Б.С. Колупаєв, О.М. Волошин, В.В. Левчук // УФЖ. – 1996. – Т. 41, № 1. – С. 111–114.
19. *Гросберг А.Ю.* Статистическая физика макромолекул/ А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. – Москва: Наука, 1989. – 344 с.
20. Нелинейная динамика зигзагообразных молекулярных цепей/ А.В. Савин, Л.И. Маневич, П.Л. Христиансен [и др.]// Успехи физических наук. – 1999. – Т.169, №3. – С.255–270.
21. *Гросберг А.Ю.* Как два метра ДНК размещаются в клеточном ядре? Полимерные модели с топологическими ограничениями и данные экспериментов / А.Ю. Гросберг // Высокомолекулярные соединения. – 2012. – Т. 54 (С), № 7. – С. 963–974.
22. *Натансон Э.Н.* Коллоидные металлы и металлополимеры/ Э.Н. Натансон, В.Р. Ульберт. – Киев: Наук.думка, 1971. – 347 с.
23. *Волошин О.М.* Одержання і дослідження впливу модифікованих форм фосфогіпсу як наповнювачів гнучко ланцюгових полімерів на фізико-механічні та теплофізичні їх властивості: автореферат дис. канд. хім. наук.: спец. 02.00.16/ О.М. Волошин. – Київ, 1993. – 16 с.
24. Вплив неорганічних наповнювачів на жорсткість структуро утворень гетерогенних полімерних систем на основі аморфного полівінілхлориду / М.А. Бордюк, Т.М. Шевчук, В.А. Мащенко, Б.С. Колупаєв // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2007. – Вип. 12. – С. 13–21.
25. *Вольнский А.Л.* Структурные аспекты неупругой деформации стеклообразных полимеров / А.Л. Вольнский, Н.Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения (С). – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1332–1367.
26. *Шевчук Т. М.* Фононный та дифузійний механізм теплопереносу в композиціях на основі лінійних аморфних полімерів / Т.М. Шевчук, Б.Б. Колупаєв, М.А. Бордюк, Б.С. Колупаєв, В.А. Мащенко // Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Серія 1. Фізико-математичні науки. – 2008. – №9. – С.12-17.

Стаття надійшла до редакції 20.08.2015
прийнята до друку 15.09.2015

**FRactal Dimension and Flexibility of
Macromolecules Polymer Systems Based on
Polyvinylchloride**

T. Shevchyk¹, N. Bordjuk¹

¹ Rivne State Humanitarian University, Physic Department
Ostafov Str. 31, UA-33000 Rivne, Ukraine
e-mail: t.shevchuk_81@mail.ru

Used cluster model of amorphous polymers for determination of fractal dimensions of filled polymer systems based on polyvinyl chloride. Based on fractal approach evaluated the flexibility of macromolecules and clarified the influence of inorganic fillers.

Key words: macromolecular systems, fractal dimension, cluster model, flexibility, energy stiffness

**ФРАКТАЛЬНЫЕ РАЗМЕРНОСТИ И ГИБКОСТЬ
МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Т. Шевчук¹, Н. Бордюк¹

¹ Ровенский государственный гуманитарный университет
ул. Остафова, 31, 33000 Ровно, Украина
e-mail: t.shevchuk_81@mail.ru

Использовано кластерную модель аморфных полимеров для определения фрактальных размерностей наполненных полимерных систем на основе поливинилхлорида. На основе фрактального подхода оценено гибкость макромолекул и выяснено влияние на нее неорганических наполнителей.

Ключевые слова: макромолекулярные системы, фрактальная размерность, кластерная модель, гибкость, энергетическая жесткость