

**РІВНЕНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ГУМАНІТАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ФІЗИКА  
КОНДЕНСОВАНИХ  
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ  
СИСТЕМ**

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного  
університету

**Випуск 12**

РІВНЕ – 2007

# ФІЗИКА КОНДЕНСОВАНИХ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

---

---

## Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету

Випуск 12. – Рівне: РДГУ, 2007. – 107 с.

Збірник містить публікації, в яких розглядаються питання теоретичних і експериментальних досліджень, моделювання фізичних процесів, що характерні для конденсованого стану речовини. Опубліковані матеріали можуть бути використані науковцями, аспірантами, інженерними працівниками, які ведуть дослідження в цих наукових напрямках. Цілий ряд публікацій можна використати для навчально-виховного процесу в університетах та інститутах.

### Головний редактор:

д.х.н., професор, академік МАПСН **Б.С. Колупаєв**  
(Рівненський державний гуманітарний університет)

### Заступник головного редактора:

к.ф.-м.н., професор **М.А. Бордюк**  
(Рівненський державний гуманітарний університет)

### Члени редколегії:

к.х.н., доцент **О.М. Волошин**  
(Рівненський державний гуманітарний університет)

к.ф.-м.н., професор **Б.П. Дем'янюк**  
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор **Ю.Ф. Забашта**  
(Київський національний університет ім. Тараса Шевченка)

д.ф.-м.н., провідний науковий співробітник, **В. В. Кленко**  
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

д.ф.-м.н., професор **Ю.А. Куницький**  
(Технічний центр НАН України, м. Київ)

д.х.н., професор, академік НАН України **Є.В. Лєбєдєв**  
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.А. Мащенко**  
(Рівненський державний гуманітарний університет)

к.х.н., доцент **Б.І. Муха**  
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.х.н., провідний науковий співробітник **Ю.М. Нізельський**  
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.І. Нікітчук**  
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор **В.Я. Прохоренко**  
(Національний університет "Львівська політехніка")

д.ф.-м.н., професор **О.П. Руденко**  
(Полтавський державний педагогічний університет)

д.ф.-м.н. **В.І. Слісенко**  
(Інститут ядерних досліджень НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.А. Сідлецький**  
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.т.н., професор **А.О. Сяський**  
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор, член-кореспондент АПН України **М.І. Шут**  
(Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова, м. Київ)

Друкується за рішенням Вченої Ради Рівненського державного гуманітарного університету  
(протокол №9 від 27 квітня 2007 року)

### Адреса редакції:

33000, м. Рівне, вул. Остафова, 31  
Рівненський державний гуманітарний університет  
каб. 115  
e-mail: fkvs\_ua@ukr.net  
ISBN 966-7281-03-7

© Рівненський державний гуманітарний  
університет, 2007

УДК 534.514

## СТРУКТУРНО-СТАТИСТИЧНА МОДЕЛЬ ПЛАСТИФІКОВАНИХ ЛІНІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ.

Ю.Р. Максимцев

Рівненський державний гуманітарний університет, 33000 Україна Рівне, вул. Остафова, 31.

Предложена структурно-статистическая модель пластифицированных гибкоцепных полимеров. С использованием потенциала Морзе проанализированы процессы структурообразования в пластифицированном гибкоцепном полимере под действием внешнего электрического поля.

The structural - statistical model of plasticized flexible polymers is offered. With use of potential Morze processes of structurization in plasticized flexible polymer under action of an external electric field are analysed.

### Вступ

Використання модельних підходів – один з основних методів сучасної фізики, зокрема і фізики полімерів. Він дає можливість описувати поведінку реальних складних систем, математичний опис в повній мірі яких утруднений, або і взагалі неможливий. Але будь-який модельний підхід, спрощуючи опис одних явищ, тим часом випускає з поля зору інші явища, що протікають у даній системі. Тому для будь-якої складної системи в принципі неможливо не тільки створити модель, яка в рівній мірі описувала б весь комплекс властивостей даної системи, а й часто доводиться використовувати кілька різних моделей, які не лише описують деякі окремі властивості вихідного об'єкта, а часто протирічають одна одній (наприклад крапельна та оболонкова модель атомного ядра). Все вище сказане в повній мірі стосується і полімерів та гетерогенних полімерних систем на їх основі. Зокрема, на даний час не тільки не створено єдиної моделі, яка б описувала весь комплекс властивостей та поведінку полімерних систем, але й створення такої узагальненої моделі найближчим часом не передбачається. Так само значні утруднення зустрічають і спроби створення часткових моделей полімерних систем. Тому роботи по створенню нових та модифікації існуючих моделей гетерогенних полімерних систем становлять значний теоретичний та практичний інтерес.

Однією із таких “важких” модельних систем є гнучколанцюгові полімери та полімерні систем на їх основі. Крім того, беручи до уваги те, що одним із основних компонентів полімерних систем є пластифікатор, який вводять для покращення фізико-механічних властивостей полімерних систем та полегшення їх переробки, то пластифіковані системи слід розглядати в першу чергу. На жаль, не дивлячись на велику кількість теоретичних та практичних робіт [1-4], єдиного підходу до процесів пластифікації полімерів не існує. Крім того до кінця не з'ясований механізм їх антипластифікації. Тому в даній роботі ми спробували створити модель, яка би дала можливість шляхом феноменологічного підходу з урахуванням молекулярної будови гнучколанцюгових лінійних полімерів та пластифікатора пояснити напрямлену дію

зовнішнього силового та температурного поля на формування комплексу властивостей композиту.

Для створення такої необхідно спільно розв'язати єдину систему рівнянь, які описують відповідні явища в полімерній матриці, пластифікаторі та граничному шарі при наявності електричного поля в Т-р режимі. Однак, розв'язати задачу про взаємодію відповідного (температурного, силового, електромагнітного) поля з елементами структури композиту в найзагальнішій постановці досить важко. Складність проблеми полягає в тому, що не лише полімерна матриця, але й відповідні інгредієнти, складаються із певної кількості структурних підсистем, з індивідуальною кінетикою процесу. Крім того, як правило, стан системи далекий від рівноважного.

### Модель

В основу запропонованої моделі ми поклали модель Марвіна-Мак-Кінні [5], згідно якої полімерний ланцюг є абсолютно гнучким і може приймати без змін енергії будь-які конформації, які сумісні із загальною довжиною ланцюга. Однак, наявність у ПВХ атома С1 та відповідних бокових груп у ПВБ, будуть обмежувати кількість ступенів вільності та “фіксувати” певну відстань між кінцями відповідного ланцюга; це еквівалентно силі, яка пропорційна відстані між кінцями ланцюга, абсолютній температурі та обернено пропорційна довжині ланцюга [6]. У макросистемі такі обмеження еквівалентні взаємодії між макромолекулами. Таким чином, ми маємо модель гнучкого ланцюга, який здійснює рухи ніби у в'язкому середовищі, зберігаючи взаємодію між елементами структури.

В цілому композит представлено у вигляді флуктуаційних структур, які володіють певною кінетичною стабільністю [7]. Дана модель представлена на рис. 1. Такі мікроблоки, як мініатюрні фрактали (кластери) з ефективними лінійними розмірами  $a$ , розділені між собою плоскостями паралельними двосторонніми в'язкопружними плівками товщиною  $\Delta$ , які утворені структурною неоднорідністю полімерних ланцюгів та пластифікатора. Таким чином, основним структурним елементом системи є двостороння плівка значної в'язкості, величина якої залежить від вмісту пластифікатора та структурного

впорядкування матриці. При цьому ми вважаємо, що та к і д двосторонні плівки не вільні, їх структуроутворення залежить від вмісту пластифікатора, дії зовнішнього силового поля, стан нерівноважний і підкоряється законам кінетики “внутрішнього” руйнування.

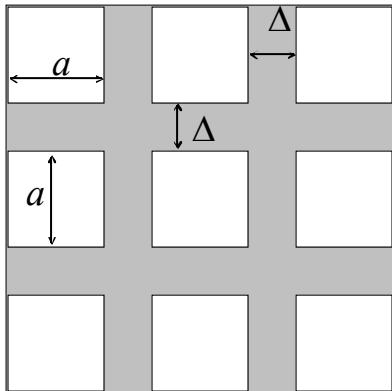


Рис. 1. Модель внутрішньої будови пластифікованого гнучколанцюгового полімеру.

Безумовно, у випадку незначного вмісту пластифікатора ми будемо розглядати та аналізувати випадок, коли його молекули мігрують в найбільш дефектні області полімерної матриці, утворюючи, таким чином, високодисперсні включення у вигляді зв'язаної системи. Крім цього, у випадку дії силових та температурних полів можливий процес перерозподілу вільного пластифікатора, в першу чергу, у неупорядкованих областях, а у випадку значного вмісту, чи відповідної енергетичної взаємодії, у більш упорядковані (кластерні) області.

Слід зазначити, що дослідження таких плівок ще не проводилось, не досліджувалась їх структура, форма, розміри, властивості.

При цьому, розглядаючи двосторонню плівку як динамічну систему, ми вважаємо, що в найбільш загальному випадку зміна числа і-структуроутворень під дією пластифікатора відбувається за рахунок таких процесів:

- 1) зростання кількості структуроутворень полімеру з швидкістю  $N_i$ ;
- 2) взаємодії (i-k) структуроутворення з k-структуроутворенням з утворенням і-структуроутворення з швидкістю

$$\alpha = \sum_{k=1}^{i-1} \Lambda_{k,i-k} U_k U_{i-k}, \quad (1)$$

де  $\Lambda_{k,i-k}$  – ефективний переріз, захоплення k-структуроном (i-k)-структуроном з утворенням і-структуроном;  $U_k$  – зміна числа k-структуроном (тобто структуроном, які складаються з k атомів); 3) руйнування структуроном значних розмірів із швидкістю

$$\beta = \sum_{k=1}^m \frac{U_k}{\tau_k}, \quad (2)$$

де m – максимально можливе в даний момент часу число структурних елементів у структуроном;  $\tau_k$  – час життя k-структуроном по відношенню до розпаду на i та (k-i) структуроном;

4) безпосереднього приєднання (i-k) структуроном до можливої флукуаційної структури системи із швидкістю:

$$\gamma = \sum_{k=1}^p U_{i-k} N_k M_{i-k,k}, \quad (3)$$

де  $M_{i-k,k}$  – відповідний переріз захоплення, p – число атомів у структурономі.

Враховуючи ці процеси, систему кінетичних рівнянь, які описують процес пластифікації можна представити у вигляді [8]:

$$\begin{aligned} \dot{U}_1 &= N_1 + \sum_{k=1}^m \frac{U_k}{\tau_{k_1}} - U_1 \sum_{k=1}^m \Lambda_{1k} U_k - \frac{U_1}{\tau_{10}} - U_1 \sum_{k=1}^m M_{1k} N_k, \\ \dot{U}_2 &= N_2 + \Lambda_{11} U_1^2 + \sum_{k=3}^m \frac{U_k}{\tau_{k_2}} + U_1 N_1 M_{11} - \frac{U_2}{\tau_{20}} - \\ &- U_2 \sum_{k=1}^m \Lambda_{2k} U_k - \frac{U_2}{\tau_{21}} - U_2 \sum_{k=1}^p N_k M_{2k}. \end{aligned} \quad (4)$$

Якби постійні коефіцієнти, які входять в ці рівняння були відомі, то можна було б розрахувати всі параметри, що характеризують систему на межі поділу фаз. Однак кінетичні рівняння містять значну кількість параметрів, які залежать від впливу зовнішнього електричного поля напруженості E, тобто:

$$\begin{aligned} \dot{U}_1 &= N_1 - \frac{U_1}{\tau_{10}} - U_1 \sum_{k=1}^m \Lambda_{ik} U_k, \\ \dot{U}_2 &= \Lambda_{11} U_1^2 - \Lambda_{12} U_2 U_1, \\ &----- \\ \dot{U}_m &= \Lambda_{i,m-i} U_1 U_{m-1} - \Lambda_{m1} U_m U_1. \end{aligned} \quad (5)$$

В початковий момент часу  $t \approx \tau_{10}$  система рівнянь (5) зводиться до  $\dot{U}_1 = N_1$  і густина флукуаційних структуроном під дією електричного поля при сталому вмісті пластифікатора зростає –  $U_1(t) = N_1 t$ . Подальша поведінка системи залежить в цілому від того, який із процесів домінує – “руйнування” структуроном ( $U_1/\tau_{10}$ ) під дією пластифікатора, чи утворення структуроном більших розмірів ( $\Lambda_{11} U_1^2$ ). У випадку, коли час дії поля  $t \gg \tau_{01}$ , з врахуванням (5), концентраційний ріст структуроном змінюється як:

$$U_1(t) = N_1 \tau_{10} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{10}}\right) \right], \quad (6)$$

досягаючи при цьому рівноважного значення  $N_1 \tau_{10}$ .

Використовуючи запропоновану модель, розглянемо структуроном полімера, розміщене в двосторонній плівці, при дії на нього зовнішнього електричного поля. :

Розглядаючи макромолекулу, згідно моделі Кірквуда-Райзмана [9], як “намисто”, створене відповідними атомними групами  $\text{CH}_2$  та  $\text{CHCl}$  у випадку ПВХ та  $\text{CH}_2$  і  $\text{C}(\text{OH})$  для ПВБ, в першому наближенні потенціал міжструктурної взаємодії, згідно Морзе [3] буде:

$$U_1 = D \left[ e^{-2b(a-r)} - 2e^{-b(a-r)} \right]. \quad (7)$$

де D – енергія дисоціації зв'язку; r і a – відстань між центрами взаємодіючих структуроном в будь-який момент часу і в стані рівноваги; b – стала, яка

взаємозв'язана з величиною амплітуди коливань, взаємодіючих структонів.

Тоді сила, з якою даний структон діє на віддалений від нього на відстань  $r$  структон, становить:

$$F_1 = 2Db^2 \left[ 2e^{-2b(a-r)} - e^{-b(a-r)} \right] \quad (8)$$

Крім сил цієї взаємодії на структурування системи і з координатами  $x = 0$ ;  $y = 0$ ;  $z = z_k$  будуть діяти також сили з боку зовнішнього електричного поля  $\vec{E}$  та внутрішні сили, обумовлені системою індукованих зарядів. Тоді умову рівноваги для будь-якого структона в проекції на вісь  $z$  можна представити як

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \vec{F}_3 = m\vec{x}'' + k\vec{x}', \quad (9)$$

де  $|\vec{F}_2| = \frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \cdot \frac{k}{2} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$  [10];  $|\vec{F}_3| = \frac{\partial \Delta U}{\partial r}$ ;  $m$  –

маса структона,  $x$  – зміщення вздовж осі  $z$ ;  $k\vec{x}'$  – характеризує дисипативні втрати. Проведені розрахунки показують [11], що у випадку ПВХ електрон атома Н зміщується відносно СІ, залишаючи ядро атома водню частково оголеним. Таким чином, на водневому кінці молекули існує певний надлишок позитивного заряду, а на кінці з хлором – відповідний надлишок негативного заряду.

При цьому величина результуючого електричного дипольного моменту дорівнює  $1,03 \cdot 10^{-18}$  од. СГСЕ-см, що еквівалентно зсуву електрона на  $0,2 \cdot 10^{-8}$  см. Відповідно, під дією зовнішнього електростатичного поля відбувається орієнтація постійних дипольних моментів.

При визначенні  $\vec{F}_1$ ,  $\vec{F}_2$  та  $\vec{F}_3$  проведемо розрахунок їх рівнодійних сил взаємодії і-го структона з іншими, які перебувають у двосторонній півці ефективної товщини  $\Delta$ . Якщо врахувати кінетику процесу (4) та (5), то, у відповідності з (8) та (9), рівняння рівноваги для структона, який перебуває на одній із сторін півки ( $z = 0$ ) має вигляд:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{\partial \Delta U}{\partial r} = 2Db^2 \left[ e^{-b(a-r)} - 2e^{-2b(a-r)} \right] \quad (10)$$

Враховуючи, що зовнішнє електричне поле спрямоване перпендикулярно до площини зразка і поляризація однорідна, то величина деполаризуючого поля  $E' = 4\pi kP$ .

Таким чином, результуюче макроскопічне поле всередині діелектрика буде:

$$\vec{E}_0 = \vec{E} - 4\pi k\vec{P}. \quad (11)$$

Для розв'язання завдань, пов'язаних зі структуруванням, в першому наближенні ми провели розрахунки локального поля за Лоренцом [12], яке у даному випадку становить:

$$\vec{E}_{\text{лок}} = \vec{E} - \frac{8\pi}{3} \vec{P}. \quad (12)$$

Відповідно до цього, рівняння руху структона (9) можна представити як:

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_l = m\vec{x}'' + k\vec{x}', \quad (13)$$

де  $\vec{F}_l$  – сила, створена локальним полем.

### Висновок

Проведений аналіз нерівноважного стану структурування полімерної матриці і пластифікатора при наявності електричного поля в Т-р режимі при  $\varphi = \text{const}$  дозволив у першому наближенні на основі запропонованої феноменологічної моделі, яка ґрунтується на уявленнях молекулярної теорії будови полімерних систем, встановити необхідні і достатні умови зміни числа і-структурних елементів під дією  $E$  та вмісту ДБФ. Показано, що цим процесом можна напрямлено керувати за допомогою силового та температурного поля. Запропонована модифікована модель Марвіна-Мак-Кінні дозволяє розглядати двосторонню півку полімер-пластифікатор як динамічну структуру, що допускає диференціальний аналіз поля електричних і молекулярних сил, характер і величина яких змінюється (при  $E = \text{const}$ ) вмістом пластифікатора.

Література:

1. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров.– М.: Химия, 1982.– 197 с.
2. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. Пер с англ. – М.: Химия, 1979 – 439 с.
3. Козлов П.В., Панков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров.– М.: Химия, 1982.– 222 с.
4. Сафронов А.П., Сомова Т.В. Термодинамика смешения поливинилхлорида с фталатными пластификаторами. // Высокомолек. соед.– Т 44(А), № 11.– 2002 – С. 2014–2022.
5. Marvin R.S., McKinney J.E. Handbook of Physics. New York.– 1963.– 273 p.
6. Берштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформация макромолекул.– М.: Наука, 1964.– 391 с.
7. Бартенева Г.М., Шематов Д., Бартенева А.Г. Влияние релаксационных переходов на прочность пластифицированного полиметилметакрилата // Высокомолек. соед. 2001., Т 43А., № 7 С. 1152–1160.
8. Donth E. Glasübergang.– Berlin: Akademie Verlag., 1981.– 202 p.
9. Frenkel S. Thermokinetics of formation of polymeric mesomorphous phases in block copolymers and polymer mixtures. // J. Polym. Sci. Polym. Symp.– 1977, № 61.– p. 327–350.
10. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. Т.2. Пер. с англ.– М.: Мир, 1981.– 453 с.
11. Влияние фосфогипса на акустические свойства поливинилхлоридных композиций. / Бордюк Н.А., Колупаев Б.С., Левчук В.В., Касаткин В.Г. // Высокомолек. соед.– 1996 – Т. 38, №6. –С. 1006–1012.
12. Берштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформация макромолекул.– М.: Наука, 1964.– 391 с.

ФІЗИКА  
КОНДЕНСОВАНИХ  
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ  
СИСТЕМ

---

**Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету**  
Випуск 12.

Відповідальний за випуск **Бордюк М.А.**  
Випуск підготував **Маркевич І.М.**  
Підписано до друку 30.09.2007 р. Тираж 100 прим.

Рівненський державний гуманітарний університет  
33000, м. Рівне, вул. Остафова, 31.