

# Фрактальный анализ макромолекул

В.У.Новиков, Г.В.Козлов

*Московский государственный открытый университет*

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

*Кабардино-Балкарский государственный университет*

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

Рассмотрены результаты изучения фрактальных форм макромолекул, существование которых предопределено термодинамической неравновесностью и наличием детерминистического порядка. Обсуждены ограничения использования концепции полимерного фрактала (макромолекулярного клубка), концепции Вилгиса и возможности моделирования в рамках теории протекания и диффузионно-ограниченной необратимой агрегации. Показано, что стохастическими фракталами являются не только макромолекулярные клубки, но и участки макромолекул между узлами топологической фиксации (сшивками, зацеплениями), что нашло свое подтверждение в модели формирования структуры сетчатого полимера.

Библиография — 141 ссылка.

## Оглавление

I. Введение	378
II. Моделирование макромолекул	381
III. Фрактальные характеристики макромолекул	388
IV. Заключение	397

## I. Введение

Теория фракталов и ее приложения к различным физическим и химическим процессам получили в последние годы большое развитие.<sup>1–8</sup> Для облегчения понимания представленных в обзоре результатов, приведены некоторые понятия и определения и кратко рассмотрены основания к применению принципов синергетики и фрактального анализа для описания структуры и свойств полимеров.

Фракталами называют самоподобные объекты, инвариантные относительно локальных дилатаций, т.е. объекты, которые в процессе наблюдения при различных увеличениях повторяют одну и ту же форму. Понятие о фракталах как о самоподобных множествах ввел Мандельброт,<sup>1</sup> определив фрактал как множество, для которого размерность Хаусдорфа–Безиковича всегда превышает топологическую размерность. Фрактальная размерность  $D$  объекта, внедренного в  $d$ -мерное евклидово пространство, изменяется от 1 до  $d$ . Фрактальные объекты являются естественным заполнением множеств между известными евклидовыми объектами с целочисленными размерностями 0, 1, 2, 3... Большинство существующих в природе объектов оказались фрактальными, что и явилось основной причиной бурного развития методов фрактального анализа.

Согласно классификации Фемили,<sup>9</sup> фрактальные объекты можно разделить на два основных типа: детерминистические и статистические. Детерминистическими фракталами являются самоподобные объекты, которые точно конструируются на основе некоторых базовых законов. Типичными примерами таких фракталов являются множество («пыль») Кантора, кривая Коха, ковер Серпинского, снежинка Вичека и др. Наиболее важны два свойства детерминистических фракталов: возможность точного расчета фрактальной размерности и неограниченный интервал их самоподобия ( $-\infty$ ;  $+\infty$ ). Поскольку линию, плоскость или объем можно разделить на бесконечное число фрагментов различными способами, то возможно построить бесконечное число детерминистических фракталов с различными фрактальными размерностями. Поэтому детерминистические фракталы нельзя классифицировать без введения дополнительно к фрактальной размерности других их параметров.

Статистические фракталы порождаются беспорядочными (случайными) процессами. Элемент беспорядочности характерен для большинства реальных физических явлений и объектов. Факт достаточности выполнения условия беспорядочности, т.е. отсутствия какой-либо пространственной корреляции, для образования фракталов впервые был отмечен Мандельбротом.<sup>1</sup> Типичным примером такого фрактала является путь статистического блуждания. Однако чисто статистические модели часто неадекватно описывают реальные физические системы. Одной из причин этого является эффект исключенного объема. Суть данного эффекта заключается в геометрическом ограничении, запрещающем двум разным элементам системы занимать один и тот же объем пространства. Это ограничение должно учитываться в соответствующих модельных построениях.<sup>10,11</sup> Наиболее известными примерами таких моделей являются блуждания без самопересечений, «решеточные звери» и статистическая перколяция.

**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.

Дата поступления 12 ноября 1999 г.

В определенном интервале масштабов фракталы имеют различные топологические структуры в зависимости от максимального числа элементов, которые соединяются с данным элементом системы. Если каждый элемент можно связать максимум с двумя другими, то полученная структура не имеет ответвлений. По аналогии с линейными полимерами Фемели<sup>9</sup> назвал этот тип фракталов линейным. Если происходит ветвление, то результирующий фрактал имеет каркасоподобную структуру; такой тип фракталов был назван разветвленным.

Микроструктура полимеров может обладать высокой степенью естественного или создаваемого искусственно самоупорядочения,<sup>12</sup> что является одним предельных случаев. Другой предельный случай — это хаос — противоположность порядка. В фрактальном анализе рассматриваются промежуточные варианты — между полным порядком и полным хаосом. Как правило, такие системы получают в условиях, далеких от термодинамического равновесия, они заполняют промежуток между периодическими структурами и полностью разупорядоченными системами.<sup>13</sup> Иначе говоря, фрактальные структуры должны обладать определенным уровнем промежуточного порядка. Поэтому при изучении термодинамически неравновесных твердых тел (которыми, как правило, являются полимеры<sup>14</sup>), обладающих локальным порядком,<sup>15</sup> важен вопрос о взаимосвязи уровня локального порядка структур и степени их фрактальности.

В настоящее время нет сомнений в том, что приближение сплошной среды не может служить адекватной моделью для реальных полимеров.<sup>16</sup> Уже при синтезе полимеров в них появляется множество микро-, мезо- и макродефектов, которые могут развиваться в процессе эксплуатации. Более того, эмпирически установлено, что при деформировании даже изначально однородных сред они приобретают иерархическую блочную структуру, характерные пространственные масштабы которой  $L_i$  с достаточной степенью точности удовлетворяют соотношению

$$L_i = \frac{L_{i+1}}{L_i} = \text{const},$$

где  $L_i$  — коэффициент автомодельности,  $i = 0, 1, 2, \dots$ <sup>3, 17, 18</sup>

Одной из основных характеристик элементов структуры твердого тела является евклидова размерность  $d$ , которая может принимать следующие значения:  $d = 0$  — точечные дефекты,  $d = 1$  — линейные дефекты (дислокации),  $d = 2$  — планарные дефекты (границы зерен, двойники и т.п.),  $d = 3$  — трехмерные (пространственные) образования. Евклидовы размерности могут служить характеристиками высокоупорядоченных симметричных микроструктур, которые нечасто образуются даже в материалах, полученных в квазиравновесных условиях. Что касается неравновесных систем, полученных в сильно неравновесных условиях и являющихся своеобразным слепком динамических диссипативных структур, то они вообще не могут быть адекватно описаны в терминах классических методов металло- и рентгенографии.<sup>17–21</sup> Это тем более справедливо для твердых (стеклообразных) полимеров — термодинамически неравновесных систем по определению. Так, атомная структура неравновесных материалов может иметь квазикристаллический порядок, обладающий элементами симметрии пятого, седьмого, тринадцатого и более высоких порядков,<sup>21</sup> запрещенных теоремой Браве, лежащей в основе классических методов рентгеновского анализа. Более того, многочисленные фрактанографические<sup>4, 17, 21</sup> и геофизические<sup>18</sup> исследования указывают на фрактальность структуры многих материалов и на существенно неевклидову геометрию деформации и разрушения твердых тел. Поэтому традиционные методы механики сплошных сред, базирующиеся на предположении о гомеоморфности деформаций, рассматриваемых как отображения образов деформируемого тела в евклидово про-

странство, не могут адекватно описать реологическое поведение и разрушение реальных материалов, в частности полимеров.

Существенный прогресс в решении этой проблемы связан с введением в практику физико-химического анализа идей и методов синергетики<sup>†</sup> и фрактального анализа.<sup>3, 5, 6, 8, 20, 21</sup> В частности, было показано, что, на первый взгляд, абсолютно неупорядоченные хаотические системы, образующиеся в неравновесных условиях (аморфные фазы, поверхности разрушения и т.п.), в действительности проявляют своеобразные элементы упорядочения.<sup>2, 20</sup> Если кристаллы характеризуются определенной симметрией и трансляционной инвариантностью, то неравновесные системы, даже если они не обладают квазикристаллической структурой, могут обладать свойствами хиральности<sup>3</sup> и, самое главное, эти системы масштабно инвариантны в определенном интервале самоподобия.<sup>2, 3</sup> Количественной характеристикой самоподобия служат так называемые размерности Реньи  $d_q$ , которые, в отличие от топологической размерности, могут иметь как целые, так и дробные значения,<sup>1</sup> определяемые соотношениями

$$d_q = \begin{cases} \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \left[ \frac{\ln \sum_{i=1}^M P_i^q(\varepsilon)}{(1-q) \ln \varepsilon} \right], & q \neq 1, \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \left[ \frac{\ln \sum_{i=1}^M P_i(\varepsilon) \ln P_i(\varepsilon)}{\ln \varepsilon} \right], & q = 1, \end{cases}$$

где  $M$  — минимальное число  $d$ -мерных кубов со стороной  $\varepsilon$ , необходимых для покрытия всех элементов структуры,  $P_i(\varepsilon)$  — вероятность того, что точка структуры принадлежит  $i$ -му элементу покрытия объема  $\varepsilon^d$ ,  $q$  — параметр преобразования меры («параметр увеличения»).

Для евклидовых объектов (гладких кривых, регулярных решеток на плоскости и в объеме и т.п.) выполняется тождество<sup>16</sup>

$$d_q \equiv d, \text{ где } -\infty < q < \infty.$$

Для регулярных математических фракталов типа множества Кантора, кривых Коха и ковров Серпинского, построенных рекуррентными процедурами, размерность Реньи  $d_q$  не зависит от  $q$ , но при этом<sup>16</sup>

$$d_q = d_H = \text{const} < d, \text{ } -\infty < q < \infty,$$

где  $d_H$  — размерность Хаусдорфа–Безиковича (хаусдорфова размерность). В соответствии с математическим определением<sup>4</sup> хаусдорфова размерность  $d_H$  — это локальная характеристика множества в выбранном интервале масштабов, которое может быть покрыто «шарами» не обязательно одного и того же размера при условии, что диаметры всех шаров меньше выбранного диаметра. Фрактальная размерность структуры макромолекулы  $d_f$  — это физически определяемая величина в интервале масштабов, в котором элементы структуры самоподобны, т.е. являются фракталами. Поскольку интервалы масштабов  $d_f$  и  $d_H$  совпадают, то  $d_f = d_H$  называют фрактальной (хаусдорфовой) размерностью макромолекулы.

Природные фракталы, такие как облака, полимеры, аэрогели, пористые среды, дендриты, коллоидные агрегаты, трещины, поверхности разрушения твердых тел и т.п., обладают лишь статистическим самоподобием, которое к тому же имеет место лишь в ограниченном интервале пространственных масштабов.<sup>1–4, 16</sup> Для твердых полимеров экспери-

† Синергетика — пограничная область знания, занимающаяся выявлением общих закономерностей процессов образования, устойчивости и распада упорядоченных временных и пространственных структур в сложных неравновесных системах разнообразной природы.

ментально показано,<sup>22</sup> что такой интервал составляет от нескольких единиц до нескольких десятков ангстрем.

Взаимосвязь уровня локального порядка и степени фрактальности неупорядоченных твердых тел можно описать общими математическими терминами.<sup>3</sup> В частности, говоря о структуре твердых полимеров, следует отметить, что большинство исследователей считают доказанным наличие в них структурных образований сегментального масштаба, хотя конкретный тип упаковки в этих образованиях остается дискуссионным.<sup>15,23</sup> Следует подчеркнуть, что представление об аморфном состоянии как об абсолютно неупорядоченном некорректно. Согласно теореме Рамсея,<sup>3</sup> любое достаточно большое число  $i > R(i, j)$  точек или объектов (в рассматриваемом случае — элементов структуры) обязательно содержит высокоупорядоченную подсистему из  $N_j \leq R(i, j)$  элементов. Поэтому абсолютно неупорядоченных систем (структур) не существует. Аналогично может быть показано, что любая структура, состоящая из  $N$  элементов, при  $N_j > B_N(j)$  представляет совокупность конечного числа  $k \leq j$  вложенных друг в друга самоподобных структур, хаусдорфова размерность которых в общем случае может быть разной. Это значит, что любая система независимо от физической природы, состоящая из достаточно большого числа элементов, является мультифракталом (в частном случае — монофракталом) и характеризуется спектром размерностей Реньи  $d_q, q = -\infty \div \infty$ .<sup>3</sup> Стремление конденсированных систем к самоорганизации в масштабно-инвариантных мультифрактальных формах является следствием фундаментальных принципов термодинамики открытых систем, а  $d_q$  определяются конкуренцией близко- и дальнедействующих межатомных взаимодействий, определяющих объемную сжимаемость и сдвиговую жесткость твердых тел соответственно.<sup>24</sup> А так как топология структуры оказывает на физико-химические свойства полимеров фундаментальное влияние, то для изучения их реальной структуры можно использовать результаты физико-механических исследований.<sup>25,26</sup>

Еще одним очень важным свойством фракталов, отличающим их от традиционных евклидовых объектов, является необходимость определения по крайней мере трех размерностей:  $d$  — размерности объемлющего евклидова пространства,  $d_f$  — фрактальной (хаусдорфовой) размерности и  $d_s$  — спектральной (фрактонной) размерности, характеризующей связность объекта. (Для евклидовых пространств  $d = d_f = d_s$ , и это обстоятельство позволяет рассматривать евклидовы объекты как частный («вырожденный») случай фрактальных. С данным положением мы неоднократно будем сталкиваться в дальнейшем.)<sup>27</sup> Это означает, что для описания структуры фрактальных объектов (например, полимеров) даже при фиксированной величине  $d$  требуются две фрактальные размерности —  $d_f$  и  $d_s$ . Такая ситуация соответствует положению неравновесной термодинамики, согласно которому для описания термодинамически неравновесных твердых тел (полимеров), для которых не выполняется критерий Пригожина–Дефая, необходимы, как минимум, два параметра порядка.<sup>28,29</sup>

В заключение рассмотрим связь характеристик перколяционных и фрактальных кластеров. Прежде всего отметим, что перколяционный кластер у порога протекания является фракталом с размерностью  $\sim 2.5$  (для  $d = 3$ ).<sup>7,30,31</sup> Это значение легко получается из известного соотношения между  $d$  и критическими индексами перколяции  $\beta$  и  $\nu$ .<sup>9,30</sup> Соотношения между критическими индексами перколяции  $\beta$ ,  $\nu$ ,  $t$  и фрактальной размерностью перколяционного кластера  $d_f$  получены в работе<sup>7</sup>

$$\beta = \frac{1}{d_f}, \nu = \frac{2}{d_f}, t = \frac{4}{d_f}.$$

Оцененные из этих соотношений значения критических индексов попадают в допустимые интервалы их изменения:

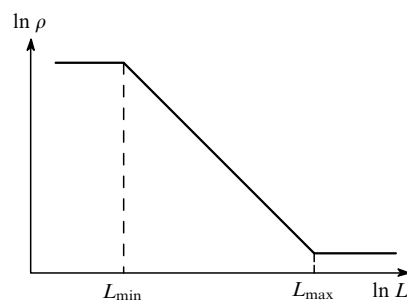


Рис. 1. Зависимость плотности  $\rho$  от линейного масштаба  $L$  реального фрактала. Интервал  $L_{\min} - L_{\max}$  — область существования фрактала.<sup>3</sup>

$\beta = 0.39 - 0.40$ ;  $\nu = 0.8 - 0.9$ ;  $t = 1.6 - 1.8$ , найденные с использованием модели перколяции для трехмерных систем. Существенно, что в работе<sup>7</sup> отмечено совпадение не только числовых, но и смысловых значений этих величин. Так, индекс  $\beta$  характеризует цепочечное строение перколяционного кластера. Величина  $1/d_f$ , служащая в модели<sup>7</sup> показателем первого подмножества фрактального перколяционного кластера, также определяет цепочечную структуру последнего. Индекс  $\nu$  связан с ячеистым строением перколяционного кластера. Показатель  $2/d_f$  второго подмножества фрактального перколяционного кластера также оценивает его ячеистое строение. По аналогии, индекс  $t$  определяет крупноячеистый остов фрактального перколяционного кластера.<sup>‡</sup> Таким образом, рассмотренные критические индексы универсальны и имеют важное значение при анализе сложных систем, поведение которых может интерпретироваться с позиций теории протекания.

Выше отмечалось, что в исследованиях структуры и свойств полимеров используют принципы синергетики и методы фрактального анализа. К этому имеется ряд предпосылок. Во-первых, аморфные стеклообразные полимеры характеризуются термодинамически неравновесной структурой.<sup>32</sup> Шефер и Кефер (см. <sup>10</sup>, стр. 62) показали, что фрактальные структуры формируются в ходе неравновесных процессов. Поэтому есть все основания полагать наличие в стеклообразных полимерах фрактальных структур и использовать для их описания методы синергетики. Такие предположения неоднократно подтверждались экспериментально.<sup>32–39</sup>

Например, низкочастотная часть спектра неупругого рассеяния света аморфных полимеров представляет собой широкое бесструктурное плато.<sup>22</sup> Такая особенность спектра связана с фрактальностью структуры полимеров на малых линейных масштабах.<sup>22,35</sup>

Фрактальные объекты характеризуются следующим соотношением между массой  $M$  (или плотностью  $\rho$ ) и линейным масштабом измерения  $L$ :<sup>3</sup>

$$M(L) \propto L^{d_m}, \quad (1)$$

где  $d_m$  — показатель скейлинга массы.

В отличие от математических фракталов, реальные фракталы (в том числе и полимеры) имеют два естественных масштаба длины  $L_{\min}$  и  $L_{\max}$  (рис. 1), выше и ниже которых объект фракталом не является.<sup>3</sup> Нижний предел  $L_{\min}$  связан с конечным размером структурных элементов, а верхний  $L_{\max}$  — со стремлением к пределу  $d_f$ . Для полимеров экспериментально установлено,<sup>22,35,40</sup> что  $L_{\min}$  имеет порядок нескольких ангстрем, а  $L_{\max}$  — нескольких десятков ангстрем. Отметим, что этот же интервал существования

<sup>‡</sup> Приведенные соотношения между критическими индексами перколяции и фрактальной размерностью перколяционного кластера для трехмерных систем, а также примеры их определения для наполненных полимеров более подробно рассмотрены в работе<sup>7</sup>.

локального порядка характерен для кластерной модели, где нижним пределом является размер (длина) статистического сегмента  $l_{st}$ , а верхним — расстояние между кластерами  $R_{cl}$ .

При изучении полимеров часто встречаются ситуации, когда строго выведенные соотношения описывают поведение каучуков (т.е. полимеров при температурах выше их температуры стеклования  $T_g$ ), но не выполняются для стеклообразного состояния. В первую очередь это объясняют резким снижением подвижности цепей ниже  $T_g$  или «замораживанием» структуры.<sup>41</sup> Строго говоря, принципиального различия между молекулярной структурой выше и ниже  $T_g$  не существует — она в обоих случаях состоит из длинных цепных макромолекул. Различие заключается в том, что из термодинамически неравновесного состояния ниже  $T_g$  полимер переходит в квазиравновесное состояние выше  $T_g$ . В рамках фрактального анализа это означает, что структура полимера при  $T \geq T_g$  перестает быть фракталом и становится евклидовым телом (или, по крайней мере, достаточно близким приближением к нему). Как указал Флори,<sup>42</sup> способность выдерживать большие деформации с последующим полным восстановлением характеристик при снятии напряжения является свойством, которое проявляют при соответствующих условиях фактически все полимеры, состоящие из длинных цепных макромолекул. Данное свойство в той или иной степени проявляется и за пределами температурной области явления «каучуковой эластичности». Иначе говоря, макромолекулярная «сущность» полимера превалирует над состоянием, в котором он находится. Поэтому ожидается, что использование в соотношениях, полученных для каучуков,<sup>42</sup> реальной (фрактальной) размерности объекта даст достаточно точные результаты в случае применения их для стеклообразных полимеров.

Во-вторых, известно, что полимеры обладают многоуровневой структурой (молекулярный, топологический, надмолекулярный, флокулярный или блочный уровни), элементы которой взаимосвязаны.<sup>42, 43</sup> Кроме того, в результате воздействия на полимер могут быть образованы новые (вторичные) структурные элементы — трещины, поверхности разрушения, зоны пластической деформации и т.д. Указанные первичные и вторичные структурные элементы, а также формирующие их процессы характеризуются различными параметрами, поэтому до сих пор между ними были получены в лучшем случае только эмпирические корреляции. Если каждый из указанных элементов (процессов) охарактеризовать однородным параметром, например фрактальной размерностью, то можно получить связывающие их аналитические соотношения, не содержащие подгоночных параметров. Это очень важно для компьютерного синтеза структуры и прогнозирования свойств и поведения высокомолекулярных соединений в процессе эксплуатации. Отметим, что фрактальный анализ успешно применен для описания таких явлений, как каучуковая эластичность<sup>16, 44, 45</sup> и текучесть.<sup>25, 46–48</sup>

В-третьих, для корректного использования указанных методов необходимо применение физически обоснованного числа параметров, описывающих структуру полимера. В этом смысле евклидовы и фрактальные объекты принципиально отличаются: первым требуется только одна размерность пространства (евклидова), а фрактальным объектам (пространствам) — не менее трех размерностей.

Еще одним важным аспектом является изменение фрактальной размерности полимеров при моделировании их на фрактальных, а не на евклидовых решетках. С практической точки зрения это положение важно для многокомпонентных полимерных систем. Введение в полимерную матрицу дисперсного наполнителя приводит к «возмущению» ее структуры, которое в рамках фрактального анализа выражается как увеличение фрактальной размерности этой структуры. Как показано в работе<sup>25</sup>, частицы дисперсного наполнителя формируют в полимерной матрице каркас, обладающий

фрактальными (в общем случае мультифрактальными) свойствами и характеризующийся фрактальной размерностью. Следовательно, формирование структуры полимерной матрицы в наполненном полимере происходит не в евклидовом, а во фрактальном пространстве, что и определяет видоизменения структуры полимерной матрицы в полимерных композитах.

Исходя из общих положений, отметим, что термин «мультифрактал» в случае полимеров может пониматься двояко. Как будет показано ниже, фрактальная размерность участка цепи между узлами химической сшивки (или физических зацеплений)  $D$  определяется молекулярной массой этого участка  $M_s$  ( $M_{en}$ ) или плотностью сшивки  $\nu_s$  (плотностью сетки зацеплений  $\nu_{en}$ ). Величина  $M_s$  ( $M_{en}$ ) имеет определенное распределение,<sup>27</sup> и в силу этого аналогичное распределение<sup>49</sup> будет характеризовать размерность  $D$ . Поскольку параметр  $D$  однозначно связан с фрактальной размерностью  $d_f$  надмолекулярной структуры, то  $d_f$  также будет иметь какое-то распределение. Иначе говоря, мы имеем дело с распределением фрактальных размерностей или мультифракталов. Кроме того, все упомянутые выше первичные и вторичные структурные элементы также являются мультифракталами, и поэтому полимер можно представить совокупностью элементов, взвешенных с разными весами, т.е. опять-таки мультифракталом. Ниже мы будем использовать усредненные значения только фрактальных размерностей того или иного элемента, во всяком случае до тех пор, пока эта аппроксимация способствует пониманию физического смысла затронутого вопроса, но не приводит к существенному снижению точности оценок. В связи с этим цель предлагаемого обзора — последовательное описание результатов, полученных в рамках фрактального формализма, и относящихся к исследованию структуры и свойств макромолекул полимеров (линейных, сетчатых, аморфных и др.).

## II. Моделирование макромолекул

### 1. Фрактальная размерность

Сложность структуры полимеров отражена в значительном числе размерностей, которыми можно ее охарактеризовать. Александер и Орбах<sup>28</sup> предложили спектральную, или фракционную размерность  $d_s$  для описания плотности состояний на фрактале. Необходимость введения  $d_s$  объясняется тем, что фрактальная размерность, определяемая уравнением (1), не отражает указанный параметр. Эти авторы использовали тот факт, что на фрактале ожидается аномальная диффузия частиц и поэтому

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{2/(2+\delta)}, \quad (2)$$

где  $r(t)$  — расстояние, которое проходит диффундирующая частица за время  $t$ ,  $\delta$  — скейлинговый показатель константы диффузии. Опуская промежуточные выкладки, приведем окончательный результат, полученный в работе<sup>14</sup>,

$$d_s = \frac{2d_f}{2+\delta}. \quad (3)$$

Спектральная размерность  $d_s$  является истинным свойством фрактала и определяется только его связностью. Она отличается от показателя скейлинга массы (см. уравнение (1)) или фрактальной размерности  $d_f$  и от показателя скейлинга константы диффузии  $\delta$  тем, что не зависит от способа внедрения фрактала в евклидово пространство с размерностью  $d$ . Зависимость  $d_s$  и  $\delta$  от  $d_f$  описывается уравнением (3).

Для отдельной линейной полимерной цепи Александер и Орбах<sup>28</sup> получили  $d_s = 1$ . Для критического перколяционного кластера величина  $d_s$  не зависит от  $d$  и составляет  $\sim 4/3$  (табл. 1).

**Таблица 1.** Значения  $d$ ,  $d_s$ ,  $d_f$  и  $\delta$  для перколяционных кластеров.<sup>28</sup>

$d$	$d_s$	$d_f$	$\delta$
2	1.36	1.9	0.80
3	1.42	2.5	1.55
4	1.39	3.3	2.71
5	1.44	3.8	3.30
$\infty$	4/3	4.0	4.00

**Таблица 2.** Значения  $\nu$ ,  $d_f$ ,  $d_F$  (при  $d = 3$ ) для различных состояний макромолекулы.<sup>50</sup>

№	Состояние макромолекулы	$\nu$	$d_f$	$d_F$
<i>Плохой растворитель</i>				
1	Глобула	1/3	3	—
2	Клубок в $\Theta$ -точке	1/2	2	—
<i>Хороший растворитель</i>				
3	Клубок	3/5	5/3	3
4	Протекаемый клубок	2/3	3/2	2.5
5	Развернутая цепь	1	1	1

Размерности линейной макромолекулы в различных состояниях рассмотрены в работе<sup>50</sup>. Как известно,<sup>50–53</sup> наиболее характерными состояниями являются следующие: 1 — компактная глобула, 2 — клубок в  $\Theta$ -точке, 3 — непротекаемый клубок в хорошем растворителе, 4 — протекаемый клубок (состояние, характерное для жесткоцепных макромолекул), 5 — полностью развернутая палочкообразная макромолекула.

Радиус инерции макромолекулы  $R_g$  зависит от ее массы  $M$  и геометрии распределения последней в пространстве и характеризуется показателем скейлинга  $\nu$  (см.<sup>32, 50</sup>).

$$R_g \propto M^\nu. \quad (4)$$

Из уравнений (1) и (4) вытекает соотношение<sup>25</sup>

$$d_f = \frac{1}{\nu}. \quad (5)$$

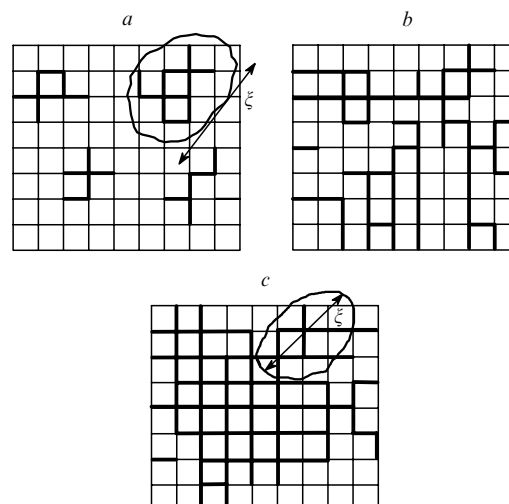
Барановым с соавт.<sup>50</sup> введена размерность  $d_F$ , определяемая по формуле Флори<sup>51</sup> для хороших растворителей:

$$d_F = \frac{3 - 2\nu_F}{\nu_F}. \quad (6)$$

Величина  $d_F$  отражает размерность подрешетки, в которой располагается макромолекула, т.е. является фрактальной размерностью не самой макромолекулы, а среды, где последняя находится;  $d_F$  не всегда совпадает с евклидовой размерностью. Значения  $\nu$ ,  $d_f$  и  $d_F$  для трехмерного пространства и рассмотренных состояний макромолекул приведены в табл. 2.<sup>52</sup> Состояние 1 реализуется в глобулярных белках или при осаждении (ниже  $\Theta$ -точки) линейных макромолекул из очень разбавленных растворов.<sup>53, 54</sup> Конформация 5 характерна для некоторых белков или для линейных цепей при определенных внешних воздействиях; конформации 2–4 более тривиальны и достаточно хорошо изучены.<sup>51</sup> Из анализа данных табл. 2 можно сделать вывод, что, например, макромолекулярный клубок в наиболее распространенных состояниях 2–4 всегда является фракталом (при  $d = 3$ ).

## 2. Полимерный фрактал

Кейтс<sup>55</sup> ввел понятие «полимерный фрактал», заменив в перколяционном кластере жесткие связи на гибкие (фантомные). Эту модель можно использовать для описания процесса гелеобразования (рис. 2).<sup>56</sup> В рамках этого подхода Кейтс<sup>55</sup> описал вариации структуры и динамики разбавленных полимерных растворов. Основные идеи такого подхода следующие.

**Рис. 2.** Схема перколяции связей в процессе гелеобразования:<sup>56</sup>  $a$  — предгелевое состояние,  $b$  — точка гелеобразования,  $c$  — послегелевое состояние;  $\xi$  — характеристический линейный масштаб.

Замена жестких связей в перколяционном каркасе на длинные фантомные цепи не меняет связность фрактала (поэтому дополнительные контакты между цепями рассматриваются как фиктивные), но такая замена влияет на размерность и динамические свойства объекта. Для описания этих изменений необходимы по крайней мере три фрактальные размерности.<sup>28</sup> Размерность исходного фрактала (на перколяционной решетке) определяется фрактальной размерностью  $d_{f0}$  из скейлингового соотношения массы и масштаба, подобного уравнению (1).<sup>57</sup> Индекс 0 соответствует исходному фракталу с жесткими связями.<sup>55</sup> Динамические свойства могут быть исследованы с помощью спектральной размерности  $d_s$  или (эквивалентно) с помощью статистических блужданий (размерность  $d_w$ ), помещенных на фрактал. Последний вариант предполагает скейлинговую форму соотношения для среднеквадратического смещения  $r$  (см. уравнение (2)) статистически блуждающего объекта за время  $t$  на фрактале<sup>56</sup>

$$r^{d_{w0}} \propto t, \quad (7)$$

где  $d_{w0}$  — размерность случайного блуждания при  $d = 2$ .

Случай  $d_{w0} = 2$  соответствует классической эйнштейновской диффузии. Величина  $r$  измеряется в евклидовых расстояниях: процесс с  $d_{w0} > 2$  обычно называют медленной аномальной диффузией. Плотность состояний определяется размерностью  $d_s$

$$d_s = \frac{2d_{f0}}{d_{w0}}. \quad (8)$$

Выше отмечалось, что  $d_s$  является истинным параметром фрактала и полностью определяется связностью объекта. При замене жестких связей на гибкие в перколяционном кластере  $d_s$  не меняется, т.е. в процедуре Кейтса<sup>55</sup>  $d_s$  является инвариантной величиной. Фрактальная размерность  $d_f$  и размерность блужданий  $d_w$  при выполнении этой процедуры изменяются. Используя «соотношение Эйнштейна», связывающее скейлинговые показатели фрактала, в качестве которых используют  $d_f$  и сопротивляемость (составляющую вязкости)  $\bar{\xi}$ , можно показать,<sup>55, 58</sup> что для полимеров с фантомными связями (т.е. для полимеров без исключенного объема, для которых  $\bar{\xi} = 2$ ) величину  $d_w$  можно представить суммой

$$d_w = d_f + 2. \quad (9)$$

Как показал Кейтс,<sup>55</sup> соотношение (9) справедливо и для структур, содержащих петли. Фрактальную размерность  $d_f$

перколяционного кластера с фантомными связями в случае идеального полимерного фрактала с гауссовыми цепями и параметром связности  $d_f$  можно определить следующим образом:

$$d_f = \frac{2d_1}{2 - d_1}. \quad (9a)$$

Для  $d_1 = 1$  (линейные цепи) уравнение (9a) дает корректную величину  $d_f = 2$ , соответствующую макромолекулярному клубку в  $\Theta$ -точке (см. табл. 2). Как отмечалось выше, для перколяционного кластера  $d_s = 4/3$  независимо от размерности евклидова пространства (см. табл. 1), поэтому из уравнения (9a) получаем  $d_f = 4$ , что согласуется с теорией Флори – Штокмайкера<sup>59</sup> для фантомных цепей. Для трехмерного пространства  $d_f > 3$  не имеет физического смысла, поскольку объект нельзя упаковать более плотно, чем объект имеющий евклидову размерность. Очевидно, что это расхождение обусловлено фантомной природой полимерных цепей, постулируемой в работе<sup>55</sup>; необходимо учитывать самовзаимодействия цепей, в результате которых размерность полимерного фрактала приобретает значение, имеющее физический смысл.

В уравнении (9a)  $d_f$  имеет такой же смысл, как и фрактальная размерность фантомных гауссовых цепей, поэтому для полимерного фрактала можно использовать стандартную теорию среднего поля, учитывающую фактор исключенного объема.<sup>56</sup>

В качестве первого приближения для этой цели может быть использован подход Флори.<sup>59</sup> В этом случае свободную энергию объекта с самовзаимодействиями  $F$  можно представить суммой<sup>52</sup>

$$F = \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + v_u \frac{M^2}{R^d}, \quad (10)$$

где  $R$  — размер реального фрактала,  $R_0$  — размер идеального фантомного фрактала без учета взаимодействий исключенного объема,  $v_u$  — параметр исключенного объема,  $M$  — общая масса фрактала ( $R_0^D \propto M$ ),  $d$  — размерность евклидова пространства, в которое внедрен фрактал. Первый член в уравнении (10) является упругой (или энтропийной) частью свободной энергии, второй член в рамках теории среднего поля учитывает объемные взаимодействия.<sup>52, 59</sup>

Минимизируя свободную энергию относительно  $R$ , можно получить фрактальную размерность  $D$  набухшего фрактала, определяемую уравнением

$$D = \frac{d_s(d+2)}{d_s+2}. \quad (10a)$$

В случае перколяционных кластеров из уравнения (10a) получаем  $D = 2$  при  $d_s = 4/3$  и  $d = 3$  (см.<sup>56</sup>), а для линейных полимеров —  $D = 5/3$  при  $d_s = 1$  и  $d = 3$  (см.<sup>60</sup>), что соответствует непротекаемому клубку в хорошем растворителе (см. табл. 2, состояние 3). Полученные размерности характерны для макромолекулярных клубков в низкомолекулярных растворителях. Используя концепцию полимерного фрактала, можно ответить на вопрос, что произойдет, если низкомолекулярный растворитель заменить высокомолекулярным, т.е. будут ли кластеры полимера и высокомолекулярного «растворителя» отделены друг от друга или «переплетены». Этот вопрос может быть решен с помощью уравнения<sup>60</sup>

$$N = R_g^{D_1+D_2-d}, \quad (10b)$$

где  $N$  — число пересечений двух произвольных фракталов с размерностями  $D_1$  и  $D_2$ .

Итоговые соотношения для размерностей систем, в которых участвуют смеси полимерных фракталов (фракталы в низко- и высокомолекулярных растворителях, расплавы одинаковых и произвольных фракталов) приведены в табл. 3.<sup>60</sup>

**Таблица 3.** Итоговые соотношения для размерностей систем, включающих смеси полимерных фракталов.<sup>60</sup>

Параметр	Низкомолекулярный растворитель $\delta_s = \delta_f = 0$	Полимерный растворитель $\delta_s = 1, d_f = 2$	Расплав одинаковых фракталов $\delta_s = d_s, \delta_f = d_f$	Расплав произвольных фракталов
Фрактальная размерность в терминах $d_s$	$\frac{d_s(d+2)}{d_s+2}$	$\frac{d+2}{2}$	$\frac{d_s(d+2)}{2}$	$\frac{d_s(d+1)(2-\delta_s)}{2(2+d_s-2)}$
в терминах $d_f$	$\frac{d+2}{2(1+1/d_f)}$	$\frac{d+2}{2}$	$\frac{d+2}{2+1/d_f}$	$\frac{d+2}{2-(\delta_f-2)/d_f}$
Условие насыщения <sup>a</sup>	—	$d \leq 2$	$d_s \geq \frac{2d}{d+2}$	$\delta_f \geq 2 + \frac{d_f(d-1)}{d}$

**Примечание.**  $\delta_s$  и  $\delta_f$  — соответственно спектральная и фрактальная размерности межглобулярного пространства в растворителе.

<sup>a</sup> Переход от фрактального к нефрактальному поведению.

Вопросы проникновения полимеров с произвольной связностью в ограниченные пространства (например, поры и щели) обсуждены в работе<sup>61</sup>. Отмечено, что для линейных цепей теория Флори, модель блобов<sup>61</sup> и скейлинговая концепция приводят к идентичным результатам, но для разветвленных полимеров теория Флори и скейлинг могут дать противоречивые результаты, если указанные концепции применять без дополнительной информации.

Для разветвленных (а значит, и для сетчатых) полимеров уравнение для показателя  $\nu$  в соотношении (4) имеет вид<sup>61</sup>

$$\nu = \frac{d_s+2}{d+2}, \quad (11)$$

а фрактальная размерность  $D$  определяется отношением

$$D = \frac{d_s}{\nu}. \quad (12)$$

Выражение (5) является частным случаем уравнения (12) для линейных цепей ( $d_s = 1$ ).

Чтобы избежать использования таких величин, как параметр связности (или химическая размерность)  $d_f$  и спектральная размерность  $d_s$ , в работе<sup>62</sup> предложен суперуниверсальный, не зависящий от  $d$ , показатель  $r$  в уравнении

$$R_{g\max} \propto N_m^r, \quad (13)$$

где  $R_{g\max}$  — максимальный радиус инерции макромолекулярного клубка,  $N_m$  — число базовых единиц (мономеров) цепи.

Изменение  $r$  предполагается в пределах  $1/d \leq r \leq 1$ . Считается, что с помощью введенных таким образом  $r$ -фракталов можно просто описать реальные полимеры:  $r = 1$  для линейных цепей и  $r = 3/4$  для разветвленных. Однако Вилгис<sup>63</sup> обнаружил, что, по существу, выполняется следующее соотношение:

$$r^{-1} = d_s, \quad (14)$$

а это, в свою очередь, означает, что  $r$ -фракталы приводятся к полимерным фракталам, постулированным Кейтсом.<sup>55</sup>

Работа<sup>64</sup> была одним из первых исследований, экспериментально подтвердивших фрактальную природу полимерной цепи на примере одного из протеинов. При исследовании замороженного водного раствора гемопротейна методом спин-релаксации электронов оценена его фрактальная размерность, составившая  $1.65 \pm 0.004$ . По мнению авторов, это значение хорошо согласуется с фрактальной размерностью

самонепересекающегося блуждания, которая равна  $5/3$ .<sup>57</sup> Такой вывод был сделан с использованием уравнения для фононовой плотности состояний  $\rho(\omega)$

$$\rho(\omega) \propto \omega^{d_s-1},$$

где  $\omega$  — частота.

Авторы работ<sup>64,65</sup> предположили, что показатель в уравнении для  $\rho(\omega)$  определяется фрактальной размерностью. Однако Александер и Орбах<sup>28</sup> показали, что в этом случае речь идет о спектральной размерности  $d_s$ , которая не равна  $d_f$  (см. уравнение (8) и табл. 1). Отметим, что работа Степлтона с соавт.<sup>64</sup> появилась раньше сообщения Александера и Орбаха.<sup>28</sup> В случае самонепересекающегося блуждания  $d_s = 1$ , и подстановка этого значения в уравнение для  $\rho(\omega)$  дает результат, как показал Янг (см.<sup>10</sup>, стр. 168), противоречащий эксперименту.

Попытки разрешить это противоречие предпринимались в работах<sup>66–67</sup>. Маритан и Стелла (см.<sup>10</sup>, стр. 151) выполнили расчет фрактальной размерности для 50 протеинов двумя методами. В первом методе фрактальная размерность является скейлинговым показателем контурной длины макромолекулы относительно расстояния между ее концами и равна 1.19–1.82, а во втором — представляет собой скейлинговый показатель общей массы относительно масштаба длины и равна 1.62–2.24. Расчеты выполнены с использованием рентгенографических кристаллографических параметров протеинов.

Отметим, что результаты, полученные для протеинов,<sup>64,65</sup> не представляются нам противоречивыми. Безусловно, приведенная в статье<sup>64</sup> фрактальная размерность является спектральной размерностью  $d_s$ . Ее значение ( $d_s = 1.65$ ) также не кажется слишком высоким, если учесть, что значения  $d_s = 1.65$ –1.80 получены для блочного полиметилметакрилата.<sup>35</sup> Такие большие значения спектральной размерности могут быть обусловлены рядом причин и в первую очередь высокой связностью молекулярной цепи полимера.<sup>28</sup>

Кроме того, такую цепь нельзя моделировать самонепересекающимся блужданием, как это сделано Янгом. И наконец, Каппелли с соотр. (см.<sup>10</sup>, стр. 156) показал, что на величине эффективной  $d_s$  может сказываться влияние неоднородности блочных образцов, например их пористость или наличие межзеренных границ.

Расхождение величин  $d_f$  и  $d_s$ , определенных в работе<sup>65</sup>, можно также просто объяснить:  $d_f$  — химическая размерность в силу способа ее определения,<sup>27</sup>  $d_s$  — хаусдорфова размерность. Значения этих размерностей не обязательно должны совпадать. Используя уравнение (10a) для набухшего фрактала в низкомолекулярном растворителе, при  $d_s = 1.65$  и  $d = 3$  получим  $D \approx 2.26$ , что хорошо согласуется как с данными эксперимента, так и с предельным значением  $D$  для разветвленных полимеров.<sup>9</sup>

В работе<sup>62</sup> предложено следующее соотношение:

$$d_f = \frac{d_s}{z}, \quad (15)$$

где

$$z = \frac{4 + 3D}{8}, \text{ для } 4/3 < D < 4. \quad (16)$$

При  $D \approx 2.26$  параметры  $z$  и  $d_f$  соответственно равны 1.348 и 1.68, что согласуется с оценкой, сделанной в работе<sup>65</sup>. Расчет по уравнению, подобному (8), дает  $d_w \approx 2.74$ , т.е. имеет место медленная аномальная диффузия на фрактале.<sup>28,56</sup>

В работе<sup>31</sup> предложено следующее соотношение между  $d_w$  и  $d_f$ :

$$d_w = d_f \left( 1 + \frac{1}{d_f} \right). \quad (17)$$

Приняв  $d_w = 3.37$  («решеточные звери»<sup>31</sup>), получим  $d_f = 0.93$ –1.98. Указанный интервал согласуется с интервалом  $d_f$ , найденным экспериментально.<sup>65</sup>

Следовательно, предполагаемых Янгом противоречий в оценках работ<sup>64,65</sup> нет, но большое число фрактальных размерностей, используемых для описания структуры полимера, создает определенные затруднения. Эти затруднения не имеют принципиального характера, поскольку рассмотренные выше размерности взаимосвязаны.<sup>28,55,56,60–63,68–71</sup>

### 3. Статистический фрактал

Фемили<sup>9</sup> в рамках теории Флори рассмотрел конформации статистических разветвленных фракталов (моделирующих разветвленные полимеры), сформированных в равновесных процессах. Используя этот подход, он обнаружил только три различных состояния статистических фракталов, которые были названы развернутым, компенсированным и коллапсированным. В частности, было обнаружено, что кластеры в термических фазовых переходах имеют компенсированное состояние и примерно одинаковую фрактальную размерность ( $\sim 2.5$ ). Напомним, что в полимерах величина  $d_f = 2.5$  соответствует точке гелеобразования, и это позволяет считать гелеобразование критическим явлением.

Фрактальная размерность чисто статистических моделей, т.е. моделей без влияния исключенного объема, может быть определена точно (см. уравнение (9a)). Для линейных полимеров такая модель соответствует пути фантомного случайного блуждания. Для разветвленных статистических фракталов соответствующей моделью является статистический разветвленный кластер, разветвление которого подчиняется статистике случайного блуждания. Поскольку среднеквадратичное расстояние между концами случайного блуждания пропорционально числу шагов блуждания  $N$ , то  $D = 2$  независимо от размерности пространства. Эти типы структур исследованы в работах<sup>60,72–74</sup>, где для разветвленного фрактала было получено  $D = 4$  также независимо от  $d$ . В противоположность «идеальным» статистическим моделям модели с исключенным объемом, т.е. при наличии корреляций, в общем нельзя решить точно. Значения  $D_f$  для таких систем обычно получают, используя численные методы, такие как метод Монте-Карло, либо учитывая положение в пространстве группы ренормализации.

При каких физических условиях статистический фрактал имеет наиболее разветвленную структуру? Ясно, что при наличии в системе большого числа кластеров все они занимают имеющийся объем. Присутствие других кластеров ограничивает степень разветвленности каждого кластера; кластер более разветвлен в изолированном состоянии, чем в концентрированном растворе. Для полимерных клубков это выражается в увеличении  $D$  от значения в хорошем растворителе в разбавленных растворах до значения в  $\Theta$ -точке в концентрированных растворах.<sup>70</sup>

Фактором, также влияющим на форму кластера, является наличие или отсутствие взаимодействий притяжения. При повышении температуры взаимодействия притяжения уменьшаются. Например, в изолированных макромолекулярных клубках в хороших растворителях при высоких температурах данные взаимодействия отсутствуют.<sup>74</sup> Фемили<sup>9</sup> определил такое состояние статистического фрактала как развернутое, поскольку в этом случае он характеризуется наименьшим значением фрактальной размерности.

Далее Фемили использовал вариант теории Флори, предложенный Иаксоном и Лубенски<sup>75</sup> для нахождения фрактальной размерности изолированного статистического кластера. Метод основан на установлении наиболее вероятной конформации кластера с использованием приближения свободной энергии отталкивания. Под действием упругой свободной энергии значение радиуса реального кластера «стремится» к значению радиуса идеального кластера, в

котором нет взаимодействий отталкивания. После минимизации общей свободной энергии  $D_f$  для развернутого состояния можно найти по формуле

$$D = \frac{2(d+2)}{5}, \quad (18)$$

которая впервые была получена в работе<sup>75</sup> для разветвленных полимеров в разбавленных растворах.

Уравнение (18) имеет две особенности: во-первых,  $D$  сильно зависит от  $d$  и, во-вторых, существует критическая размерность евклидова пространства  $d_c = 8$ , при которой  $D = 4$ , в соответствии с идеальной статистической моделью, т.е. моделью без корреляций. При  $d_c > 8$  корреляции, обусловленные эффектом исключенного объема, перестают оказывать влияние и величина  $D_f$  не изменяется. Значение  $d_c = 8$  найдено при исследований разветвленных полимеров и «решеточных зверей» (см.<sup>76</sup>). Расчеты по формуле (18) хорошо согласуются с известными результатами для «решеточных зверей».

Для определения эффектов, которые приводят к увеличению  $D$ , Фемели рассмотрел конформации одного большого кластера, имеющего  $N$  частиц, в присутствии других кластеров с распределением по размерам. Большой кластер «не чувствует» присутствия других кластеров до тех пор, пока их средний размер мал по сравнению с его размером. На масштабах длин, гораздо больших радиуса среднего кластера, большой кластер взаимодействует только с себе подобным. На примере полимеров показано, что по мере увеличения размеров других кластеров они начинают экранировать эффект исключенного объема, имеющий место в большом кластере. Эффект экранирования может изменить фрактальную размерность такого кластера.

Наилучшими примерами процессов с распределением кластеров являются перколяция и термические критические явления, отраженные, например, моделями Изинга, Поттса и т.д. При равновесных условиях в системе, состоящей из кластеров, распределенных по размерам, средний размер кластера отклоняется у критической точки.

Состояние статистического фрактала, при котором эффект исключенного объема компенсируется эффектом экранирования, называется компенсированным состоянием. Для такого состояния Фемели получил

$$D = \frac{d+2}{2}. \quad (19)$$

Ожидается, что данная формула справедлива для любого статистического критического кластера в присутствии кластеров, имеющих распределение по размерам. Можно определить верхнюю критическую размерность для критических кластеров, полагая в уравнении (19)  $D = 4$ . Полученный результат —  $d_c = 6$  — хорошо согласуется с данными для перколяции.<sup>75</sup>

Приведенные выше результаты подтверждают, что наличие многих кластеров и отклонение среднего размера кластера у критической точки приводит к экранированию эффекта исключенного объема и увеличению  $D$ . Другим путем уменьшения взаимодействий отталкивания является усиление взаимодействий притяжения между элементами изолированного кластера. В обобщенной форме свободную энергию отталкивания можно представить в виде степенного ряда по плотности с вириальными коэффициентами  $w_2, w_3, \dots$ , которые описывают эффекты взаимодействия между парами, триплетами и т.д.<sup>77</sup> Первый член (с  $w_2$ ) в указанном степенном ряду доминирует. Однако при наличии взаимодействий притяжения второй вириальный коэффициент  $w_2$  стремится к нулю и необходимо учитывать член с  $w_3$ . При  $w_2 \rightarrow 0$  полимер находится в окрестности  $\Theta$ -точки.<sup>74</sup> В этом

случае при минимизации общей свободной энергии относительно  $R$

$$D = \frac{4(d+1)}{7}. \quad (20)$$

Данное соотношение впервые получено в работе<sup>78</sup> для конформации изолированного разветвленного полимера в  $\Theta$ -точке. При расчете по уравнению (20) при  $D = 4$  так же, как и для компенсированного состояния, получаем  $d_c = 6$ .

Таким образом, у точки компенсации, которая может быть результатом либо геометрического экранирования эффекта исключенного объема, либо усиления взаимодействий притяжения, фрактальная размерность  $D$  повышается. Большие кластеры у критической точки в термических фазовых переходах и полимеры в  $\Theta$ -точке являются примерами статистических фракталов в компенсированном состоянии.<sup>9</sup>

При исследовании конформации статистического фрактала в системе, находящейся ниже критической точки, и в изолированном состоянии при  $w_2 < 0$  обнаружено, что в обоих случаях фрактал очень компактен и имеет глобулярную конформацию. Такое состояние фрактала было названо коллапсированным по аналогии с коллапсированным состоянием полимеров.

Для определения конформации кластеров в этих условиях использован подход, предложенный в работе<sup>77</sup> для исследования конформации разветвленного полимера в монодисперсном расплаве, т.е. растворе клубков одинакового размера. В случае минимизации свободной энергии относительно  $R$

$$D = d. \quad (21)$$

Для чисто статистического фрактала, у которого  $D = 4$ , получим  $d_{st} = 4$ . Это означает, что такой тип статистических кластеров компактен до  $d = 4$ . Поэтому Фемели<sup>9</sup> назвал такое состояние статистических фракталов коллапсированным.

В случае изолированного фрактала ниже точки компенсации доминируют взаимодействия притяжения; при этом второй вириальный коэффициент  $w_2$  отрицателен и им в указанном выше степенном ряду пренебречь нельзя. Конформация фрактала определяется балансом между первыми двумя членами этого ряда. Результаты идентичны уравнению (21) для  $d_{st} = 4$ . Следовательно, конформация отдельного статистического фрактала ниже точки компенсации такая же, как и конформация большого кластера ниже критической точки.

#### 4. Экспериментальная оценка фрактальных размерностей

Рассмотрим несколько экспериментальных оценок разных фрактальных размерностей для полимеров с учетом изложенных выше теоретических положений. В работе<sup>78</sup> методом малоуглового рассеяния нейтронов был измерен показатель  $\nu$  в уравнении (4) для эпоксиполимеров; найдено  $\nu = 0.6$ . Авторы статьи<sup>79</sup> предположили, что столь высокое значение  $\nu$  обусловлено повышенной жесткостью цепей эпоксиполимеров. Однако если использовать уравнение (11) с  $d_s = 4/3$  и  $d = 3$ , то получим  $\nu = 0.666$ , что близко к экспериментальному значению  $\nu$  (см. табл. 2, модель протекаемого клубка). Расчет по уравнению (12) при  $d_s = 4/3$  и  $\nu = 0.6$  дает значение  $D \approx 2.22$ , близкое к фрактальной размерности для компенсированного состояния разветвленных полимеров согласно уравнению (20).

В работах<sup>34, 79</sup> силикатные гели и эпоксиполимеры исследовали методом комбинационного рассеяния света (КРС). Для силикатных гелей спектральная размерность  $d_s$  в зависимости от способа ее расчета находится в интервале от 1.11 до 1.43, что согласуется с выводом Александера и Орбаха.<sup>28</sup> Результаты оценок  $d_s$  по данным измерения КРС и малоуглового рассеяния нейтронов для двух эпоксиполи-



**Таблица 4.** Значения  $d_s$  для мономера DGEBA<sup>a</sup> и эпоксиполимеров на его основе, найденные с использованием методов КРС (I) и малоуглового рассеяния нейтронов (II).<sup>79</sup>

Образец	I	II
DGEBA EDA <sup>b</sup> 1X	1.37	1.44
DGEBA EDA <sup>b</sup> 2X	1.33	1.44
DGEBA	1.32	1.52

<sup>a</sup> Диглицидиловый эфир бисфенола А. <sup>b</sup> Этилендиамин.

меров с плотностью сшивки, различающейся вдвое, и мономера, на основе которых были получены указанные эпоксиполимеры, приведены в табл. 4. Обращает на себя внимание тот факт, что для всех трех образцов  $d_s$  практически одинаковы (если принять погрешность определения  $d_s$  равной  $\pm 0.05$  (см.<sup>35</sup>)), а небольшое различие скорее обусловлено методом измерения.

В работах<sup>80,81</sup> приведены результаты исследований переноса энергии между молекулами-донорами и акцепторами электронной плотности. Метод КРС, по существу, дает фрактальную размерность поверхности, на которой происходит перенос энергии.<sup>81</sup> Для силикатов найдены фрактальные размерности в интервале 2.23–2.82,<sup>81</sup> а для пленки полистирола — 2.2.<sup>80</sup>

Каппелли с соавт. (см.<sup>10</sup>, стр. 156) исследовал аннигиляцию триплетных экситонов в агрегатах нафталина, находящихся в порах различных веществ, в том числе и полимеров. Общим свойством этих систем является неклассическая кинетика аннигиляции, напоминающая кинетику аннигиляции фракталов. Коэффициент скорости аннигиляции  $k_a$  не постоянен и зависит от времени  $t$

$$k_a \propto t^{-h}, \quad (22)$$

где  $h$  — показатель неоднородности ( $0 < h < 1$ ), равный нулю только для однородных образцов. Эффективная спектральная размерность среды  $d'_s$  определяется соотношением<sup>70</sup>

$$d'_s = 2(1 - h). \quad (23)$$

Значения  $d'_s$  для ряда полимеров приведены в табл. 5.

Каппелли с соавт.<sup>10</sup> измерили также величины  $h$  в зависимости от температуры. При низких температурах все исследованные полимеры проявляют свойства, схожие со свойствами фракталов. С повышением температуры  $h$  уменьшается, т.е. величина  $d'_s$  растет. В некоторых образцах с повышением температуры  $h \rightarrow 0$ . Это означает, что все эффекты, описываемые дробной размерностью, связаны с разупорядоченностью.<sup>82</sup> Ряд образцов проявляет свойства фракталов и при комнатной температуре. Отметим, что для исследованных полимеров значения  $d'_s$  изменяются в широких пределах — от 0.8 до 1.8. Для полиметилметакрилата  $d'_s$  точно соответствует спектральной размерности, полученной в измерениях КРС,<sup>22,34</sup> — в обоих случаях она равна  $\sim 1.8$ .

Изложенные выше теоретические концепции достаточно точно подтверждаются экспериментальными данными. Тем не менее следует заметить, что концепция полимерного (макромолекулярного) фрактала<sup>55</sup> разработана для поли-

**Таблица 5.** Значения эффективной спектральной размерности  $d'_s$  для некоторых полимеров.<sup>10</sup>

Полимер	Размер пор, мкм	$T$ , К	$h$	$d'_s$
Ацетат А8	0.2	4	0.16	1.2–1.7
Ацетат А1	0.1	4	0.47	0.8–1.1
Ацетат А3	1.2	4	0.44	0.9–1.1
Найлон В214	0.2	4	0.21	1.2–1.6
Полиметилметакрилат	—	77	0.1	1.8

мерных растворов, а теория Вилгиса,<sup>60,61</sup> хотя и получена для конденсированных сред, но ее приложение ограничено каучуками и расплавами полимеров. Поэтому следует ожидать, что при распространении указанных концепций на стеклообразное состояние полимеров потребуются определенные поправки, учитывающие специфику этого состояния.

Некоторые возможные приближения рассмотрены Кейтсом,<sup>55</sup> уделившим особое внимание макромолекулярным зацеплениям, играющим важную роль при описании поведения блочных полимеров.<sup>83–86</sup> Кейтс полагает, что основным недостатком концепции полимерного фрактала является именно то, что она пренебрегает эффектами макромолекулярных зацеплений. Тем не менее в работе<sup>55</sup> сделан ряд упрощений, позволяющих не учитывать указанные эффекты для разбавленных растворов и небольших молекулярных масс. Однако Кейтс считает, что даже в случаях доминирующего влияния зацеплений теоретическая трактовка этого эффекта невозможна без предварительного исследования свойств системы в рамках динамики Роуза–Цимма, которая может послужить основой более сложной теории. Так, предполагается,<sup>55</sup> что эффекты зацеплений могут быть обусловлены сильно увеличенным локальным трением макромолекул.

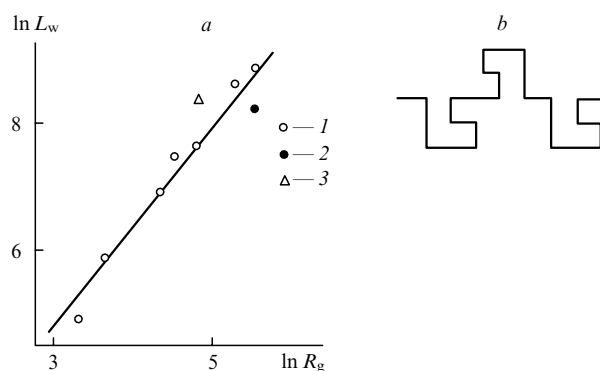
## 5. Уровни фрактальности

Высокомолекулярные соединения проявляют свойственную им фрактальность на разных структурных уровнях, причем фракталами могут быть как первичные, так и вторичные структурные элементы. Например, фракталами являются макромолекулярные клубки в  $\Theta$ - или в хороших растворителях с  $d_f \approx 1.66$  при размерности евклидова пространства  $d = 3$ .<sup>1,29</sup> Продемонстрировать фрактальность полимера на молекулярном уровне можно следующим образом. Лебедевым<sup>87</sup> приведены данные для полистирола, полиметилметакрилата и полиэтилена по изменению радиуса инерции  $R_g$  макромолекул в блочном полимере с молекулярной массой  $M_w$ . Соотношение между  $R_g$  и длиной макромолекулы  $L_w$  следующее:<sup>88</sup>

$$L_w \propto R_g^{d_f}. \quad (24)$$

Определить длину макромолекул по известным значениям  $M_w$ , молекулярной массы звена  $m_0$  и проекции длины связи  $l_0$  на ось макромолекулы можно, используя простую зависимость

$$L_w = \frac{M_w l_0}{m_0}. \quad (25)$$



**Рис. 3.** Зависимость длины цепи  $L_w$  от радиуса инерции  $R_g$  для макромолекулярного клубка полистирола (1), полиметилметакрилата (2) и полиэтилена (3) (a) и вариант элементов фигур Коха, имеющих  $d_f = 1.61$  (b).<sup>88</sup>

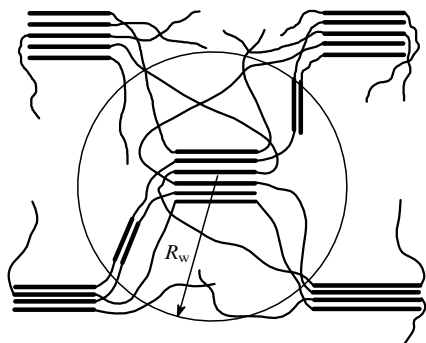


Рис. 4. Кластерная модель структуры аморфного полимера.

Величины  $m_0$  и  $l_0$  для указанных выше полимеров взяты из работ<sup>89,90</sup> соответственно.

На рис. 3,а представлена зависимость  $L_w$  от  $R_g$ . С учетом этой зависимости найдено  $d_f \approx 1.60$ , что близко к соответствующему значению для макромолекулярного клубка в  $\Theta$ -растворителе ( $d_f \approx 1.66$ , см. табл. 2). Вариант элементов фигур Коха (рис. 3,б) наиболее близок к схеме свободно-сочлененной цепи, которой обычно моделируется макромолекула.<sup>91</sup> Для этого варианта  $d_f = 1.61$ . Таким образом, можно считать доказанной фрактальность блочного полимера на молекулярном уровне.

Кластерная модель структуры аморфных полимеров (рис. 4) позволяет количественно описать надмолекулярные (надсегментальные) образования в таких полимерах. Кластер в данной модели с выходящими из него цепями («проходными» молекулами) похож на хорошо известный кластер в модели Виттена – Сандера (WS).<sup>77,78</sup> Если такой кластер вычленим из объема полимера, ограниченного радиусом  $R_w$ , то он будет обладать по крайней мере двумя свойствами, типичными для фрактальных кластеров. Во-первых, самоподобием, обусловленным наличием нестабильных кластеров, состоящих из меньшего числа сегментов, чем термодинамически стабильные кластеры (на рис. 4 они показаны состоящими из двух сегментов). Во-вторых, плотность составляющих кластер частиц (статистических сегментов) будет снижаться по мере удаления от центра кластера, обуславливая типичную для фракталов зависимость  $\rho(L)$  (см. рис. 1). В соответствии с этой зависимостью предполагается наличие в структуре аморфного полимера определенных «сгустков» и «разрежений» массы. Подобное «сгущение» массы можно объяснить существованием локального порядка (в отличие от модели взаимопроникающих макромолекулярных клубков — модели «войлока», — предложенной Флори).<sup>92,93</sup> Поэтому фрактальность структуры аморфных полимеров в масштабе  $\sim 0.3 - 5.0$  нм, экспериментально установленная в работах<sup>22,35</sup>, косвенно подтверждается наличием локального порядка.

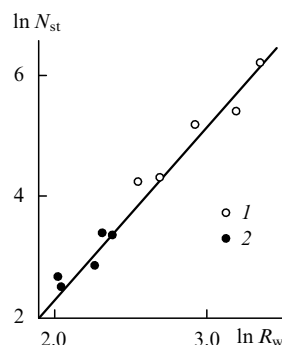
Размер фрактального кластера  $R_w$  и число частиц в нем  $N_r$  связаны следующим соотношением:<sup>88</sup>

$$N_r \propto R_w^{d_f}. \quad (26)$$

Рассмотрим методику оценки величин  $N_r$  и  $R_w$  в рамках кластерной модели.<sup>15,86</sup> Кластер рассматривается как многофункциональный узел флуктуационной сетки макромолекулярных зацеплений, и в силу этого приведенная молекулярная масса  $M$  на один кластер оценивается согласно Флори<sup>42</sup> из уравнения (4). Разделив  $M$  на молекулярную массу статистического сегмента, получим число частиц (статистических сегментов)  $N_{st}$  на один кластер.

В качестве  $R_w$  следует принять расстояние между кластерами  $R_{cl}$

$$R_{cl} = 18 \left( \frac{2V_{cl}}{F} \right)^{-1/3}, \quad (26a)$$

Рис. 5. Зависимость числа статистических сегментов  $N_{st}$  в кластере от его радиуса  $R_w$  для аморфных (1) и аморфно-кристаллических (2) полимеров в предположении равенства размеров фрактального и перколяционного кластеров.

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

На рис. 5 приведена зависимость  $N_{st}$  от  $R_w$  для пяти аморфных стеклообразных и пяти аморфно-кристаллических полимеров.<sup>8</sup> Как можно видеть, эта корреляция полностью согласуется с уравнением (26). Определенное по наклону прямой значение  $d_f$  для кластерной структуры оказалось равным  $\sim 2.75$ . Фрактальная размерность кластера в модели WS находится в пределах  $2.25 - 2.75$ ,<sup>88</sup> что согласуется с полученной выше оценкой.

Фрактальную размерность для структуры аморфного полимера можно определить из соотношения<sup>94</sup>

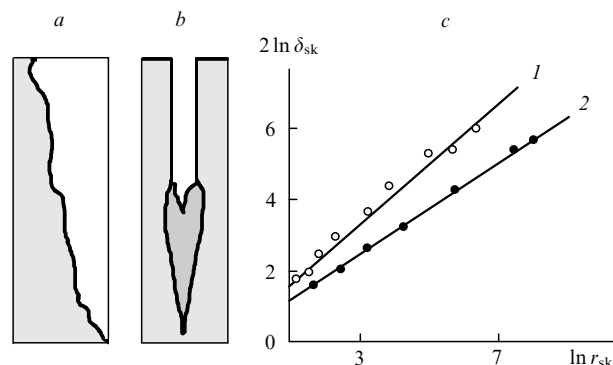
$$d_f = (d - 1)(1 + \mu), \quad (27)$$

где  $\mu$  — коэффициент Пуассона.

Для кластерной структуры с  $d_f \approx 2.75$  величина  $\mu$  равна  $\sim 0.375$ , что хорошо согласуется с известными значениями  $\mu$  для аморфных стеклообразных полимеров.<sup>95,96</sup>

В качестве примера проявления фрактальности в полимерах на макроскопическом уровне (вторичный структурный элемент) рассмотрим рост трещины в пленке аморфного стеклообразного полиарилатсульфона.<sup>97</sup> Поверхности трещин характеризуются наличием неровностей как минимум двух масштабов:  $\sim 20$  мкм (рис. 6,а) и  $\sim 20$  мм (рис. 6,б). Это дает основание применить для их описания фрактальные модели.<sup>98–100</sup> Треугольный профиль на всем протяжении роста трещины позволяет использовать соотношение, предложенное Мосоловым<sup>98</sup>

$$d_{sk} \propto r_{sk}^{D_{sk}/2}, \quad (28)$$

Рис. 6. Профиль берега трещины (а), общий вид стабильной трещины (б) и зависимость раскрытия трещины  $\delta_{sk}$  от расстояния до ее вершины  $r_{sk}$  (с) для поликарбоната (1) и полиарилата (2).<sup>8</sup>

где  $d_{sk}$  — раскрытие трещины,  $r_{sk}$  — расстояние от вершины трещины,  $D_{sk}$  — фрактальная размерность трещины.

На рис. 6,с приведены зависимости  $\delta_{sk}$  от  $r_{sk}$  для двух аморфных полимеров, которые соответствуют уравнению (28). Иначе говоря, стабильная трещина в пленочных полимерных образцах является стохастическим фракталом с размерностью  $D_{sk} \approx 1.48$ . Линейность приведенных на рис. 6,с зависимостей отражает самоподобие трещины на разных стадиях ее роста. Таким образом, на макроскопическом уровне полимеры также проявляют фрактальные свойства.

Рассмотренные примеры не отражают всего многообразия проявления фрактальности в полимерах. Тем не менее они помогают понять смысл термина «мультифрактальность» применительно к полимерам.

### III. Фрактальные характеристики макромолекул

Конденсированные системы начинают проявлять свойства полимеров после достижения определенной молекулярной массы и образования сетки макромолекулярных зацеплений или сетки химических узлов.<sup>56</sup> При рассмотрении конденсированных полимеров особенно важно описание состояния участков макромолекулы между узлами химической сшивки или зацеплений.<sup>55</sup> Деформируемость таких участков, их подвижность в значительной степени определяют макроскопические свойства полимеров.<sup>56, 101</sup> Ниже на примере эпокси-полимеров рассмотрены общие физические основания, обуславливающие фрактальность этих участков цепей.

Для определения фрактальности того или иного объекта рассматривают три аспекта.<sup>12</sup> Во-первых, как отмечалось выше, реальный физический объект обладает фрактальными свойствами только в определенном интервале масштабов (см. рис. 1). Граничные масштабы для рассматриваемого участка макромолекулы можно определить, исходя из данных работ<sup>22, 35, 102</sup>. Нижний масштаб связан с конечным размером структурных элементов, а в рамках кластерной модели таким элементом будет размер статистического сегмента  $l_{st}$

$$l_{st} = l_0 C_\infty, \quad (29)$$

где  $l_0$  — длина химической связи,  $C_\infty$  — характеристическое отношение.

Для большинства полимеров  $l_0 = 0.125$  нм (см.<sup>90</sup>), минимальное значение  $C_\infty = 2$  (см.<sup>91</sup>), поэтому минимально возможное значение  $l_{st}$  составляет 0.25 нм. Это значение хорошо согласуется с экспериментальной оценкой нижней границы проявления фрактальных свойств полимеров ( $\sim 0.3$  нм<sup>22</sup>), и его следует принять в качестве  $L_{min}$  для участка цепи между узлами химических сшивок. В качестве верхней границы может быть принята длина этого участка  $L_s$ . Для большинства рассматриваемых эпоксиполимеров эта величина находится в пределах от  $\sim 1.6$  до 7.4 нм, что также согласуется с данными работ<sup>22, 35</sup>.

Второй аспект затрагивает вопрос самоподобия рассматриваемого объекта. Моделью участка макромолекулы между узлами химической сшивки, представленного свободносочлененной цепью Куна, цепью со свободным или заторможенным вращением вокруг связи,<sup>91</sup> будет ломаная линия, имеющая топологическую размерность  $d_t = 1$ .<sup>3</sup> В случае моделирования свободносочлененной цепью Куна ломаная линия состоит из  $N_s$  статистических сегментов длиной  $A$ , каждый из которых моделируется отрезком прямой. Эти отрезки являются стандартными самоподобными объектами, но состоящие из них участки цепей будут самоподобными только при пропорциональном изменении их длин  $L_s$  и значений  $A$ . Для рассматриваемых эпоксиполимеров такая закономерность выполняется,<sup>103</sup> поэтому эти участки являются самоподобными объектами.<sup>104</sup>

И, наконец, третий аспект касается определения фрактальной размерности объекта  $D$ .<sup>12</sup> Для фракталов должно выполняться условие<sup>16</sup>

$$D > d_t.$$

В случае моделирования участка макромолекулы между узлами химической сшивки свободносочлененной цепью Куна должно выполняться равенство<sup>101</sup>

$$R_s^2 = L_s A, \quad (30)$$

где  $R_s$  — наименьшее (по прямой) расстояние между узлами химической сшивки.

Фрактальная ломаная линия может быть описана соотношением<sup>88</sup>

$$\frac{L}{a} = \left(\frac{R}{a}\right)^D, \quad (31)$$

где  $L$  — длина линии,  $R$  — расстояние между ее концами по прямой,  $a$  — масштаб измерений в макромолекуле.

Разделив обе части уравнения (30) на  $A^2$ , получим

$$\frac{L_s}{A} = \left(\frac{R_s}{a}\right)^2, \quad (32)$$

т.е. свободносочлененная цепь Куна является ломаной линией с размерностью 2 при выполнении условия (30). Отметим, что в этом случае цепь является фракталом, поскольку  $D > d_t$ . Если учесть, что для рассматриваемой модели макромолекулы размерность статистического блуждания  $d_w$  также равна 2,<sup>66</sup> то можно оценить спектральную размерность цепи  $d_s$  (см. уравнение (8)), которая для свободносочлененной цепи Куна также будет равна 2.

Рассмотрим условия реализации равенства  $d_s = 2$ . Для реального полимера с учетом эффекта исключенного объема можно записать<sup>56</sup>

$$D = \frac{2d_s}{\alpha - d_s}, \quad (33)$$

где

$$\alpha = d_s + \frac{2(d_s + 2)}{d + 2}. \quad (34)$$

При  $D = d_s = 2$  уравнения (32) и (34) корректны только при  $d = 2$ . Это означает, что границы изменения фрактальной размерности участка макромолекулы между узлами сшивки таковы:  $d_t < D \leq d$  или  $1 < D \leq 2$ .

Однако свободносочлененная цепь Куна является наиболее идеализированной моделью реальной макромолекулы, поэтому существует ряд поправок, учитывающих особенности структуры полимеров. Так, для цепей, у которых  $L_s/A < 10$ , условие (30) уже не выполняется, и его модифицированная форма записывается в виде<sup>91</sup>

$$R_s^2 = L_s A - \frac{A(1 - e^{-2L_s A})}{2}. \quad (35)$$

Уравнение (35) указывает на снижение  $L_s$  при фиксированном  $R_s$  и, следовательно, на уменьшение  $D$  согласно уравнению (31). Отметим, что для девяти из десяти образцов эпоксиполимеров выполняется условие  $L_s/A < 10$ , что автоматически означает  $D < 2$ .<sup>8</sup>

Торможение вращений макроцепи вокруг связей, которое обязательно существует в стеклообразном полимере, определяет снижение реальной величины  $A$  до  $A_{rot}$  согласно соотношению<sup>91</sup>

$$\sigma^2 = \frac{A}{A_{rot}}, \quad (36)$$

параметр заторможенности вращения  $\sigma$  может быть определен из эмпирического уравнения<sup>105</sup>

$$T_g = C(\sigma - 1), \quad (37)$$

где  $T_g$  — экспериментально определяемая температура стеклования,  $C$  — константа (для карбоцепных полимеров  $C = 270$  K).

Теперь можно рассчитать нефрактальные величины  $R_s$  и  $L_s$  как функцию плотности сшивки  $v_s$ , используя уравнение (29) и соотношение<sup>104</sup>

$$L_s = \frac{F_{ch}}{2Sv_s}, \quad (38)$$

где  $F_{ch}$  — функциональность узла химической сшивки (в дальнейшем принимаем  $F_{ch} = 4$ ),  $S$  — площадь поперечного сечения макромолекулы.

Результаты расчета  $D$  по уравнению (31) при  $a = A_{rot}$ ,  $L = L_s$  и  $R = R_s$  как функции  $v_s$  для рассматриваемых эпокси-полимеров приведены на рис. 7, кривая 1. Видно, что учет заторможенности вращения привел к монотонному снижению  $D$  по мере роста  $v_s$ , а это означает, как было показано в работе<sup>101</sup>, снижение подвижности (деформируемости) участка макромолекулы между узлами химической сшивки.

Расчет  $D$  по уравнению (31), но при  $a = A$ , приводит к  $D \approx 2$ , независимо от  $v_s$  (рис. 7, кривая 2). И, наконец, при учете персистентности участка цепи, т.е. изменения ее параметров согласно уравнению (35), получается несколько более высокое значение  $D$ , хотя различие не превышает  $\sim 3\%$ . Изменение масштаба измерения также приводит к изменению фрактальной размерности цепи. На рис. 7 кривая 3 отражает зависимость  $D$  от  $v_s$  при  $a = 0.25$  нм (т.е. при минимальном значении масштаба). Эта кривая симбатна кривой 1, но имеет несколько меньшие значения  $D$  (на  $\sim 3-13\%$ ). Наш выбор масштаба измерения  $A_{rot}$  (или  $l_{st}$ ) обусловлен тем, что он отражает реальное состояние цепи в конкретных условиях («естественный» масштаб измерения).

Обсудим более подробно физический смысл фрактальной размерности участка цепи между узлами химической сшивки (или зацеплений)  $D$ . Если в уравнении (31) сделать следующие подстановки:  $L = L_s$ ,  $R = R_s$  и  $a = l_{st}$ , то получим соотношение<sup>101, 106</sup>

$$\frac{L_s}{l_{st}} = \left( \frac{R_s}{l_{st}} \right)^D, \quad (39)$$

из которого следует, что при  $D = 1$ ,  $L_s = R_s$ , т.е. цепь полностью вытянута между сшивками и теряет способность к деформированию (подвижности). Это согласуется с данными работы<sup>51</sup>, где  $D = 1$  соответствует полностью развернутой цепи (см. табл. 2). Напомним, что условие  $D = 1$  означает потерю указанным участком макромолекулы фрактальных свойств. При  $D = 2$  получаем максимально возможную длину участка цепи  $L_s$  при фиксированных  $R_s$  и  $l_{st}$  максимальна, т.е. деформируемость (подвижность) цепи в этом

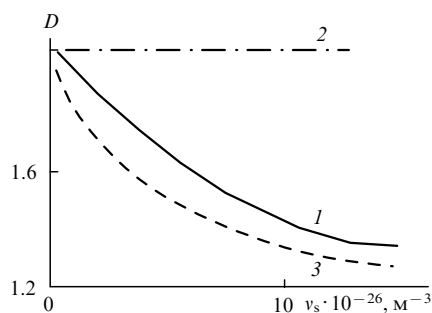


Рис. 7. Зависимости фрактальной размерности  $D$  участка макромолекулы между узлами химических сшивок от плотности этих узлов  $v_s$  для эпоксиполимеров на основе эпоксидианового олигомера и аминосодержащих отвердителей. Расчет  $D$  по уравнению (31) при  $a = A_{rot}$  (1),  $A$  (2) и 0.25 нм (3).

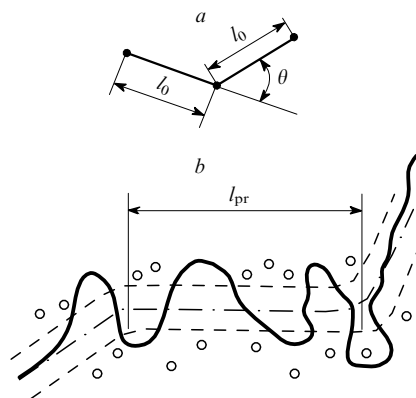


Рис. 8. Схемы двух последовательных связей (а), макромолекулы и ограничивающей ее трубки (б).

случае наибольшая. Укажем, что максимальная степень вытяжки  $\lambda_{max}$  для рассматриваемого участка цепи равна отношению  $L_s/R_s$ .<sup>107, 108</sup> Очевидно, что  $D = 2$  достигается для каучуков, а промежуточные значения  $1 < D < 2$  характеризуют разные степени подвижности участка макромолекулы между узлами химической сшивки (зацеплений). Предлагаемая количественная мера подвижности удобна тем, что, по существу, дробная часть  $D$  дает относительную меру этой подвижности независимо от строения макромолекулы и других особенностей полимеров.<sup>82</sup>

Рассмотрим физические причины фрактальности макромолекулы, т.е. зависимости длины цепи  $L_s$  от масштаба измерения  $A_{rot}$  или  $l_{st}$ . Первой причиной является возможность изменения  $L_s$  вследствие конформационных изменений макромолекулы в силу вариации  $C_\infty$ , т.е. изменения валентного угла  $\theta_v$  согласно уравнению<sup>91</sup>

$$\sigma^2 = C_\infty \frac{1 - \cos \theta_v}{\cos \theta_v}. \quad (40)$$

На рис. 8,а схематически изображены две последовательные связи длиной  $l_0$ . В проекции на ось одной из связей общая длина такого участка  $l$  будет равна

$$l = l_0 + l_0 \cos \theta_v. \quad (41)$$

Очевидно, чем меньше  $\theta_v$ , тем больше второй член в уравнении (41) и тем больше  $L_s$ . Максимального значения  $L_s$  достигает в случае тетраэдрических углов ( $\theta_v = 70.5^\circ$ ).<sup>91</sup> Определяемое подобным образом расстояние между сшивками (назовем его конформационной длиной  $L_{conf}$ ), очевидно, будет равно

$$L_{conf} = \frac{L_s l}{2l_0}. \quad (42)$$

Другим физическим представлением рассматриваемого эффекта может быть использование рептационной модели,<sup>41</sup> в которой макромолекула предполагается заключенной в «трубку» конечной толщины (рис. 8,б). В этом случае топологический скелет цепи состоит из  $N_{pr}$  звеньев длиной  $l_{pr}$ , которые образуют примитивный путь длиной

$$L_{pr} = N_{pr} l_{pr}.$$

Предполагается также, что концы участков примитивного пути длиной  $l_{pr}$  фиксируются определенным образом, поэтому, используя  $l_{pr}$ , достаточно просто найти величины  $N_{pr}$  и  $L_{pr}$ . Величина  $L_{pr}$  может быть выражена так:<sup>41</sup>

$$L_{pr} = L_s \frac{A_{rot}}{l_{pr}}, \quad (43)$$

где  $l_{pr}$  принята равной расстоянию между кластерами  $R_{cl}$ , рассчитать которое можно из уравнения (26а).

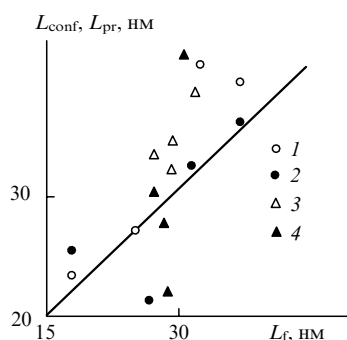


Рис. 9. Соотношение между конформационной длиной  $L_{\text{conf}}$  (1, 3), примитивным путем  $L_{\text{pr}}$  (2, 4) участка макромолекулы между узлами химической сшивки и ее фрактальной длиной  $L_f$  для ЭП-1 (1, 2) и ЭП-2 (3, 4).

Длина фрактальной ломаной линии  $L_f$  выражается следующим образом:<sup>3</sup>

$$L_f = L' a^{1-D}, \quad (44)$$

где  $L' > 1$  — длина нефрактальной линии.

Поскольку величина  $L_s$ , определяемая из уравнения (38), в первом приближении рассчитывается как длина цилиндра с площадью поперечного сечения  $S$ , т.е. нефрактального объекта, то можно предположить, что  $L' \approx L_s$ . Если два рассмотренных выше примера действительно показывают наличие фрактальных свойств участка между химическими сшивками (зацеплений), то должно выполняться соотношение

$$L_f \approx L_{\text{conf}} \approx L_{\text{pr}}. \quad (45)$$

Соотношение (45) действительно выполняется (с отклонением  $\pm 20\%$ ) для эпоксициановых полимеров, отверженных диамином (ЭП-1) и ангидридом (ЭП-2) (рис. 9).<sup>47</sup> Это говорит о том, что фрактальность участка макромолекулы стеклообразного полимера между узлами химической сшивки (зацеплений) обусловлена известными механизмами изменения статистической жесткости.

Из уравнения (39) следует, что потеря участком цепи фрактальности независимо от масштаба измерения происходит при полной вытяжке этого участка между узлами химической сшивки (зацеплений), т.е. при  $L_s = R_s$ . Кроме того,  $L(a)$  при  $a \rightarrow 0$  будет стремиться к конечному пределу, равному длине прямой. На рис. 10 представлены зависимости  $D(a)$  для ЭП-1. Видно, что при  $a \rightarrow 0$  фрактальность участка цепи между узлами сшивки сохраняется. Следовательно, поведение данного участка макромолекулы сложнее, чем просто фрактальной ломаной линии, а это можно объяснить более сложной структурой макромолекулы. Так, для перехода к нефрактальному поведению требуется выполнение не только условия  $L_s = R_s$ , как для обычной ломаной, например береговой линии, но и выполнение некоторого

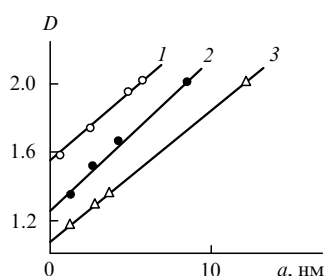


Рис. 10. Зависимость фрактальной размерности участка макромолекулы между узлами химической сшивки  $D$  от масштаба измерения  $a$  для ЭП-1.  $v_s \cdot 10^{-27}$ , м<sup>-3</sup>: 1 — 0.2, 2 — 0.6, 3 — 1.7.

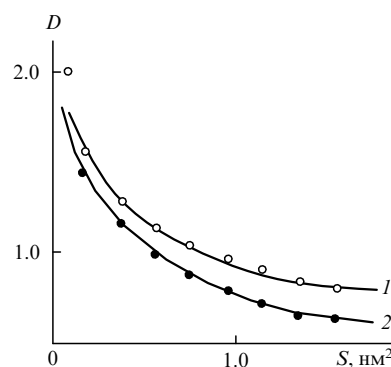


Рис. 11. Зависимость фрактальной размерности участка макромолекулы между узлами химической сшивки  $D$  от площади поперечного сечения макромолекулы  $S$ .  $v_s \cdot 10^{-27}$ , м<sup>-3</sup>: 1 — 1, 2 — 2.

конформационного условия — уравнения (30). В этом случае необходимо, чтобы валентный угол  $\theta_v$  достиг значения, удовлетворяющего равенству (при  $l_{\text{st}} = A$ )

$$C_{\infty} = \frac{A}{l_0} \cos \frac{\theta_v}{2}. \quad (46)$$

Цепь, для которой  $D \neq 1$ , можно назвать истинным фракталом.

Из рассмотрения уравнений (26а) и (38) вытекает еще одна, по крайней мере формальная, причина фрактальных свойств участка макромолекулы между сшивками. При одной и той же плотности сшивки  $L_s$  (в отличие от  $R_s$ ) зависит от площади поперечного сечения макромолекулы  $S$ , что также должно привести к вариации  $D$ . На рис. 11 представлены зависимости  $D$  от  $S$  для двух произвольных значений  $v_s$  —  $1 \cdot 10^{27}$  и  $2 \cdot 10^{27}$  м<sup>-3</sup>. Наблюдается быстрый спад  $D$  по мере роста  $S$  и при  $S \approx 0.80$  и  $0.55$  нм<sup>2</sup> соответственно  $D$  достигает своего нижнего предела ( $D = 1$ ). Это означает полное «замораживание» молекулярной подвижности цепи,<sup>101</sup> что должно привести к высокой хрупкости полимера. Данное предположение подтверждается на практике. Известно, что хрупкими полимерами являются полистирол и полиметилметакрилат ( $S = 0.698$  и  $0.638$  нм<sup>2</sup> соответственно) и предельно хрупкими — такие полимеры, как поли-*n*-додецилметакрилат и поли-*n*-октилметакрилат ( $S = 1.766$  и  $1.351$  нм<sup>2</sup> соответственно).<sup>109</sup>

Таким образом, участок полимерной макромолекулы между узлами химической сшивки или физических зацеплений обладает фрактальными свойствами. Объясняется это меньшей длиной участка по сравнению с размерами макромолекулы. Данный фактор обусловлен разного рода стерическими ограничениями, приводящими к отклонению от поведения, предсказанного уравнением (30). В общем случае уравнение (30) справедливо для невозмущенного (квазиравновесного) клубка,<sup>32</sup> поэтому фрактальность рассматриваемого участка цепи можно трактовать как следствие отклонения от квазиравновесного состояния.<sup>12</sup> Отклонение изменяет степень «извилистости» участка макромолекулы (т.е. длину статистического сегмента), и поэтому величину  $l_{\text{st}}$  (или  $A$ , или  $A_{\text{tot}}$ ) можно считать «естественным» масштабом измерения. Поскольку структура полимерной макромолекулы более сложна, чем геометрический образ в виде ломаной линии, то и ее поведение более сложно, что подтверждает изменение  $D$  при  $a \rightarrow 0$ . Другими словами, участок макромолекулы между сшивками обладает конфигурационными фрактальными свойствами, обусловленными взаимным расположением участков жесткости макромолекулы, и конформационными фрактальными свойствами, обусловленными состоянием связей в пределах этого участка жесткости (статистического сегмента).

# 1. Размерность участков макромолекулы между узлами топологической фиксации

Формально сетчатый полимер представляет собой одну гигантскую макромолекулу (фрактальный кластер), и поэтому рассмотренные выше модели определяют размерность  $d_f$  именно этого кластера. В концепции Вилгиса<sup>60,61</sup> допускается существование не одного, а нескольких кластеров и линейных макромолекул между ними. На практике гораздо большее распространение получили такие параметры, как плотность сетки узлов (химических сшивок)  $\nu_s$  или молекулярная масса участка макромолекулы между узлами сшивок  $M_s$ , которые связаны между собой соотношением

$$\nu_s = \frac{\rho N_A}{M_s}, \quad (46a)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\rho$  — плотность полимера.

В работе<sup>49</sup> для сетчатых полимеров под термином «молекула» понимается только участок макромолекулы с молекулярной массой  $M_s$ , поскольку известно,<sup>43</sup> что именно параметры  $\nu_s$  и  $M_s$  определяют свойства сетчатых полимеров. Кроме того, нужно учитывать различие масштабов фрактальности большого макромолекулярного кластера и структуры полимера в стеклообразном состоянии, т.е. иметь в виду область масштабов длин, равных  $\sim 0.3$ – $5.0$  нм, в которой макромолекула фрактальна.<sup>22</sup>

С учетом этих, а также изложенных в предыдущих разделах положений, ниже будут рассмотрены практические аспекты оценки фрактальной размерности участка макромолекулы между узлами химической сшивки  $D$ . Такой подход принципиально отличается от моделей Кейтса<sup>55</sup> и Вилгиса.<sup>60,61</sup> Все сказанное выше справедливо не только для сетки химических связей, но и для сетки макромолекулярных зацеплений в линейных полимерах.

Существует ряд методов оценки величины  $D$ . В одном из них используют соотношение<sup>110</sup>

$$D = \frac{\ln n_{st}}{\ln l_{st}}, \quad (47)$$

где  $n_{st}$  — число статистических сегментов длиной  $l_{st}$  на участке цепи между зацеплениями (химическими сшивками).

Еще один вариант расчета  $D$  дает уравнение (39). В работе<sup>111</sup> получено следующее соотношение:

$$\frac{2}{\varphi_{cl}} = C_\infty^D, \quad (48)$$

где  $\varphi_{cl}$  — относительная доля областей локального порядка (кластеров) в полимере.

Взаимосвязь величин  $D$  и  $d_f$  (см. уравнение (27)) отражена следующим соотношением:<sup>112,113</sup>

$$D = \frac{\ln n_{st}}{\ln(4 - d_f) - \ln(3 - d_f)}. \quad (49)$$

Оцененные согласно уравнениям (39) и (47)–(49) значения  $D$  изменяются от 1 до 2.

Использование фрактального анализа позволяет связать молекулярные параметры и характеристики надмолекулярной структуры полимеров. Рис. 12 иллюстрирует линейную корреляцию между  $D$  и  $d_f$  ( $d_f$  оценена по уравнению (27)) для эпоксиполимеров. Отметим, что при подавлении молекулярной подвижности ( $D = 1$ ) структура полимера имеет фрактальную размерность  $d_f = 2.5$ , что соответствует  $\mu = 0.25$ . Приведенное значение коэффициента Пуассона отвечает границе идеально хрупкого разрушения, при  $\mu < 0.25$  полимер разрушается без вязкоупругой или пластической диссипации энергии.<sup>3</sup> Это полностью согласуется с выводом Кауша<sup>114</sup> о том, что любое увеличение молекулярной подвижности приводит к усилению диссипации подводимой извне механической энергии и, как следствие, к увеличению пластичности полимера. При  $D = 2$  значение  $d_f$  равно 3, что

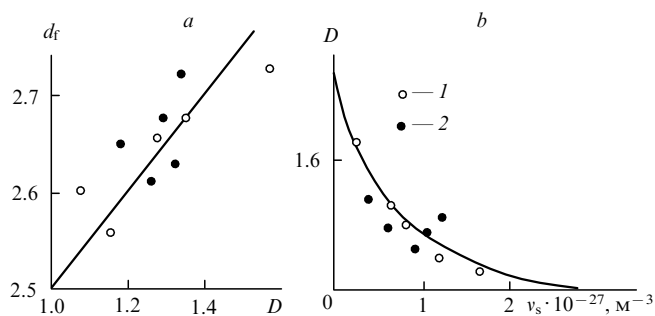


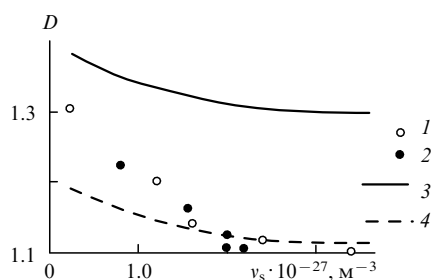
Рис. 12. Корреляция между фрактальными размерностями структуры  $d_f$  и участка цепи между узлами химической сшивки  $D$  (a) и зависимость  $D(\nu_s)$  (b) для ЭП-1 (1) и ЭП-2 (2).<sup>106</sup> Прямая проведена по точкам:  $D = 1.0$ ,  $d_f = 2.5$  и  $D = 2.0$ ,  $d_f = 3.0$ .

соответствует  $\mu = 0.5$ , характерному для каучукоподобного состояния.

На рис. 12, b приведена зависимость  $D$  от  $\nu_s$  для рассмотренных эпоксиполимеров. Зависимость нелинейная, с ростом  $\nu_s$  величина  $D$  уменьшается, даже при небольших  $\nu_s$  наблюдается существенный спад  $D$ . Интересно, что окончание этого спада и переход к гораздо более медленному снижению  $D$  происходит при  $\nu_s \approx 8 \cdot 10^{26} \text{M}^{-3}$ , что соответствует  $\sim 10$  мономерным единицам между сшивками. По существу, это можно трактовать как переход к плотносшитым эпоксиполимерам, в которых увеличение  $\nu_s$  влияет на подавление молекулярной подвижности гораздо слабее, чем на участке с  $\nu_s = 0.8 \cdot 10^{27} \text{M}^{-3}$  (см.<sup>8</sup>).

Если предположить, что конформационные и/или фазовые состояния участка макромолекулы между сшивками и всей макромолекулы (см. табл. 2) совпадают, то по приведенному на рис. 12, b графику можно судить о природе и интервалах изменения этих состояний. Первая характерная размерность  $D = 2$  соответствует состоянию статистически свернутого клубка в идеальном растворителе, вторая  $D \approx 1.67$  — непротекаемому клубку в хорошем растворителе, третья  $D = 1.50$  — протекаемому клубку (состоянию, типичному для жесткоцепных полимеров) и четвертая,  $D = 1$  — полностью развернутой макромолекуле.<sup>50</sup> Можно предположить, что в интервалах между указанными значениями  $D$  по мере роста плотности сшивки имеет место постепенный переход от состояния с большей  $D$  к состоянию с меньшей  $D$ . Следовательно, сетчатый полимер в зависимости от  $\nu_s$  может быть и каучуком, и жесткоцепным полимером.<sup>115</sup> Поэтому очевидно, что знание таких закономерностей важно для регулирования свойств сетчатых полимеров.

Рассмотрим возможность оценки  $D$  в рамках развиваемых теоретических представлений о полимерных фракталах.<sup>22,35,55,60–63</sup> Предполагается,<sup>66</sup> что между фрактальными размерностями  $d_s$ ,  $d_w$  и  $D$  существует соотношение, аналогичное уравнению (8). В работе<sup>65</sup> рассмотрена взаимосвязь между параметрами  $d_s$  и  $D$ . Считается, что  $d_s$  — динамический показатель, реагирующий на изменение условий взаимодействия макромолекулы с ее окружением, а  $D$  — статистический параметр. Однако мы полагаем, что имеет место противоположная ситуация, в пользу чего говорят следующие факты, частично отмеченные выше. Экспериментально было показано,<sup>69</sup> что увеличение плотности сшивки в два раза не изменяет  $d_s$ , тогда как график на рис. 12, b иллюстрирует сильное влияние  $\nu_s$  на  $D$ . Более того, величина  $d_s$  практически одинакова и для мономера, и для сшитого эпоксиполимера (см. табл. 4). Хелман с соавт.<sup>66</sup> предложил фрактальную модель, в которой используют понятие безмассовых мостиков. В соответствии с этой моделью при достаточно высокой концентрации таких мостиков  $d_s$  будет равна  $D$ . Однако теоретический анализ и компьютерное моделирование<sup>10,67</sup> показывают, что включение в рассмот-



**Рис. 13.** Зависимости фрактальной размерности участка цепи между узлами химической сшивки  $D$  от плотности этих узлов  $v_s$ . Расчет по уравнению (39) для ЭП-1 (1) и ЭП-2 (2); расчет по уравнению (8) для ЭП-1 и ЭП-2 с применением гипотез АШ (3) и АО (4).

рение мостиков конечной длины не меняет спектральной размерности системы. С учетом этого было принято, что  $d_s$  будет иметь значение, полученное экспериментально для эпоксиполимера в случае трехмерного пространства —  $d_s = 1.44$  (см. <sup>69</sup>).

Для оценки  $d_w$  можно использовать две гипотезы: Алесандера–Орбаха (АО) и Аарони–Штауффера (АШ).<sup>10</sup> Гипотеза АО предполагает соотношение

$$d_w = \frac{3}{2} d_f,$$

а гипотеза АШ:

$$d_w = 1 + d_f.$$

При этом считается, что  $d_w$  будет определяться свойствами надмолекулярной структуры эпоксиполимеров, а именно, степенью локального порядка в них. Такое предположение напрашивается в силу хорошо известной последовательности взаимосвязей: процесса диффузии и  $d_w$ ,<sup>28</sup> процесса диффузии и флуктуационного свободного объема  $f_{iv}$ ,<sup>116</sup>  $f_{iv}$  и кластерной структуры.<sup>117</sup> Поэтому в качестве  $d_f$  принята фрактальная размерность кластерной структуры сетчатых полимеров,<sup>102, 107</sup> оцениваемая по уравнению (27). Поскольку величина  $D$  определяется для евклидова пространства с  $d = 2$ , то в уравнении (27) также принимали  $d = 2$ . Значение  $d_s$  получено для трехмерного пространства, поэтому в дальнейших расчетах использовали график <sup>118</sup> для пересчета  $d_s$  из трехмерного в двухмерное пространство. Далее по уравнению (8) были рассчитаны значения  $D$  в рамках гипотез АО и АШ. На рис. 13 представлены зависимости  $D$  от  $v_s$ , рассчитанные по уравнениям (8) и (39). Зависимости  $D$  от  $v_s$  и абсолютные значения  $D$  достаточно хорошо согласуются, особенно в случае использования гипотезы АО. При малых  $v_s$  наблюдается отклонение значений  $D$ , рассчитанных по уравнению (39), в сторону кривой, оцененной с использованием гипотезы АО. Тем не менее максимальное расхождение расчетов по двум методам не превышает 10%.

Таким образом, фрактальная размерность участка макромолекулы между узлами химической сшивки в сетчатых полимерах изменяется в пределах, близких к предсказанным для фрактальной ломаной линии, т.е.  $1 \leq D \leq 2$ . Размерность  $D$  может служить мерой молекулярной подвижности и связана с фрактальной размерностью кластерной структуры эпоксиполимеров  $d_f$ . Зависимость  $D$  от  $d_f$  можно вывести и теоретически. Предложенные методики расчета позволяют учесть влияние на  $D$  характеристик молекулярного и топологического уровней структуры сетчатых полимеров.

## 2. Представление макромолекулярных каркасов

### а. Модель сетчатого полимера

Рассматриваемая ниже модель сетчатых полимеров количественно описывает процесс формирования структуры (и, следовательно, свойств) и основана на фундаментальных принципах физики. В качестве исходных параметров сшитых систем используют значения  $v_s$  (топологическая характеристика), а также несколько общепринятых легко определяемых молекулярных параметров. В связи со сложностью процессов химического сшивания используют наиболее простую схему формирования структуры, не учитывающую, например, снижение скорости ее образования со временем, когда один элемент структуры начинает воздействовать на условия формирования соседнего. Пример учета такого рода эффектов можно найти в работе <sup>118</sup>. Несмотря на простоту такой схемы, с ее помощью можно получить количественное описание рассматриваемых процессов и образующихся структур.

Одним из элементов обсуждаемой модели является оценка соотношения между  $v_s$  и уровнем локального порядка структуры эпоксиполимеров, характеризующая плотностью  $V_{cl}$  кластерной сетки макромолекулярных зацеплений.<sup>101–103</sup> Параметром, более строго характеризующим уровень локального порядка, является относительная доля кластеров  $\phi_{cl}$  в полимере.

Предполагается, что процесс отверждения является турбулентным, поскольку требует подвижности структурных элементов и протекает в вязкой среде. Кроме того, переход к турбулентному режиму означает увеличение степени упорядоченности, т.е. протекание процесса самоорганизации диссипативных структур, которыми являются кластеры.<sup>119</sup> Одно из фундаментальных свойств турбулентных течений — фрактальность турбулентных структур.<sup>3, 10</sup> Принято считать, что диссипация энергии в трехмерных турбулентных течениях сосредоточена на множестве с нецелочисленной фрактальной размерностью. Однако экспериментальные данные о начале флуктуаций свидетельствуют о том, что мелко-масштабные свойства турбулентного потока не могут быть описаны с помощью фракталов.<sup>3</sup> Поэтому для описания турбулентных диссипативных структур используют «неоднородные фракталы», правила образования которых на каждом шаге по иерархии масштабов выбираются случайным образом в соответствии с некоторым распределением вероятности.<sup>120, 121</sup> При этом перенос энергии описывается с помощью модели случайной фрагментации в предположении, что между различными этапами процесса нет корреляций. Тем не менее можно вычислить фрактальную размерность турбулентных структур ( $D_f$ ), определяемую соотношением

$$\langle N_n \rangle \sim L_n^{-D_f}, \quad (50)$$

где  $N_n$  — число активных вихрей на  $n$ -ом шаге фрагментации,  $L_n$  — масштаб  $n$ -го вихря,  $D$  оценивается по уравнению <sup>10</sup>

$$D_f = 3 + \log_2 \beta, \quad (51)$$

в котором  $\beta$  — доля объема, занимаемая вихрями масштаба  $L_n$ .

В первом приближении можно положить  $D_f = d_f^1$ , где  $d_f^1$  — фрактальная размерность топологической структуры полимера, которую можно найти по уравнению (27).

Понятно, что фрагменты цепи с молекулярной массой  $M_s$  рассматривают на плоскости ( $d = 2$ ), а процесс формирования кластеров — в объеме ( $d = 3$ ). Используя рассчитанную по уравнению (39) величину  $D$  для двухмерного фрактала, можно найти ее, применив уравнение (27) к размерности  $d_f^1$ , и для трехмерного пространства. Отметим, что этот способ не самый точный, но простой. Из уравнения (51) можно определить долю объема  $\beta$ , занимаемого вихрями масштаба  $L_n$ . В

предположении равенства величин  $\beta$  и  $\varphi_{cl}$  величину  $V_{cl}$  можно рассчитать из соотношения

$$V_{cl} = \frac{\varphi_{cl}}{S l_0 C_{\infty}}.$$

Сравнение значений  $V_{cl}$ , рассчитанных таким образом и полученных экспериментально,<sup>47</sup> для систем ЭП-1 и ЭП-2 показало, что оба метода дают одинаковый порядок величин. Тем не менее для лучшего соответствия результатов можно предположить, что не все активные турбулентные вихри преобразуются в области локального порядка, что в общем очевидно в силу флуктуационной природы последних.<sup>89</sup> Это означает, что  $\varphi_{cl} = C\beta$ , где  $C$  — коэффициент пропорциональности. Приняв для систем ЭП-1 и ЭП-2 величину  $C = 0.6$ , получим гораздо лучшее количественное соотношение экспериментальных и расчетных данных. Очевидно, коэффициент  $C$  отражает влияние таких переменных процесса отверждения, как температура, время, вязкость среды и т.д. Еще одной причиной отмеченного выше несоответствия величин  $\varphi_{cl}$  и  $\beta$  может быть то, что размерность неоднородного фрактала  $D_f$  всегда выше размерности соответствующего однородного фрактала  $d_f$ .<sup>122</sup> Условие  $D_f > d_f$  означает уменьшение  $\beta$  при расчете по уравнению (51).

Фрактальность структуры полимеров отражается на их свойствах. Согласно современным концепциям,<sup>123–125</sup> стеклование аморфных полимеров рассматривается как образование в них «замороженного» локального порядка (диссипативных структур). В общем случае для аморфных систем этот процесс предполагается сложным и иерархически многостадийным. Его первая стадия связана с образованием зародышей микрокристаллов, не способных к росту и служащих своеобразной подложкой для осаждения аморфных кластеров. Вторая стадия характеризуется самоорганизацией мезокластеров.<sup>126</sup> Применительно к стеклованию полимеров эти процессы можно персонифицировать следующим образом. Первая стадия начинается при температуре так называемого перехода жидкость–жидкость  $T_{ll}$ , при котором формируются области динамического короткоживущего локального порядка.<sup>23</sup> При температуре стеклования происходит лавинообразное накопление кластеров, характеризующее формирование «замороженного» локального порядка (вторая стадия). При этом

$$\tau^* \propto (R^*)^{d_f}, \quad (51a)$$

где  $\tau^*$  — время до начала этого процесса,  $R^*$  — критический размер кластера.<sup>98</sup>

Учитывая корректность температурно-временной суперпозиции для полимеров и полагая  $R^* \propto l_{st}$ , перепишем уравнение (51a) в виде

$$T_g \propto l_{st}^{-\alpha}.$$

Зависимость экспериментально определенных величин  $T_g$  (см.<sup>112</sup>) от  $l_{st}$  для эпоксиполимеров может быть представлена корреляционной функцией. При этом  $\alpha \simeq 0.28$ , что удовлетворяет необходимому условию  $\alpha = d - d_f$ .<sup>88</sup> Следовательно, изменение  $T_g$  при варьировании  $v_s$  также является проявлением фрактальной структуры сетчатых полимеров.

Отметим, что поведение сетчатых полимеров согласуется и с рядом других фундаментальных физических принципов. Проиллюстрируем это двумя примерами. Целочисленная стехиометрия отвечает устойчивости и упорядоченности структуры соединений.<sup>3</sup> Это подтверждают данные работы<sup>102</sup>, согласно которым максимальная степень локального упорядочения в эпоксидных полимерах достигается при стехиометрическом соотношении между олигомером и отвердителем, т.е. при  $K = 1.0$  (или близком к 1).

Параметры структуры и показатели свойств эпокси-полимеров также не являются случайными величинами.

Так, длины статистического сегмента  $l_{st}$  подчиняются автомодельному соотношению

$$\frac{l_{sti}}{l_{st(i+1)}} = \Delta^{1/m}, \quad (52)$$

где  $\Delta = 10$ , а  $m$  изменяется по закону геометрической прогрессии:

$$m = 2, 4, 8, 16, 32, \dots, 2^n, \dots, \infty. \quad (53)$$

Следовательно, формирование структуры и свойств эпокси-полимеров в процессе их отверждения определяется фундаментальными физическими принципами. При этом происходит изменение характеристического отношения  $C_{\infty}$  (молекулярной характеристики) при неизменном строении макромолекулы. Даже в простейшем варианте применение указанных физических принципов дает корректное описание структуры и свойств сетчатых полимеров.

## 6. Скейлинговое представление макромолекул

Для модельного представления полимеров на молекулярном уровне существует ряд методов. Одним из наиболее применяемых в настоящее время является скейлинговое представление,<sup>52</sup> согласно которому диаметр «трубки»  $\phi$ , в которую заключена макромолекула (равный расстоянию между зацеплениями), можно оценить из соотношения<sup>72</sup>

$$\phi^2 = C_{\infty} \frac{M_s l_0^2}{m_0}. \quad (54)$$

Основным различием между физическими зацеплениями (захлестами) и узлами химических сшивок является возможность проскальзывания цепей у первых. Плотность тех и других определяют по одинаковой формуле каучуковой эластичности, часто добавляя для учета проскальзывания зацеплений коэффициент 0.8.<sup>72</sup>

Ниже будет рассмотрено еще одно представление макромолекулярной цепи — как фрактал. Олемский и Флат<sup>127</sup> отметили, что применительно к конденсированным средам используют концепцию фракталов, а не описание наблюдаемого геометрического образа. Что же касается макромолекулы, моделируемой свободносочлененной цепью из статистических сегментов, то для нее трудно найти более наглядный геометрический образ, чем фрактальная ломаная линия. К тому же следует отметить, что представление макромолекулы как одномерным (в виде кривой), так и трехмерным (в виде цилиндра) объектом выглядит довольно грубым приближением, если учесть ее реальное строение — наличие боковых ответвлений, гибких связей, жестких сегментов и т.д.

Как отмечалось выше, изменение плотности узлов химической сшивки  $v_s$  эпоксиполимеров приводит к экстремальному изменению характеристического отношения  $C_{\infty}$  с минимумом  $K \simeq 1.0$ .<sup>115</sup> Если моделировать участок макромолекулы между узлами химической сшивки свободносочлененной цепью, то используя известные величины  $L_s$  и  $l_{st}$  можно получить типичную фрактальную зависимость<sup>119</sup>

$$N_{st}(\xi l_{st}) = \xi^{-D} N_{st}(l_{st}), \quad \xi < 1, \quad (55)$$

где  $N_{st}$  — число статистических сегментов, приходящихся на фрагмент макромолекулы с молекулярной массой  $M_s$ ,  $\xi$  — параметр подобия.

При условии  $L_s = \text{const}$  и  $K = 1.0$  было получено  $\xi = 0.85$ , при  $L_s = \text{const}$  и  $K > 1.0$  найдено  $\xi = (0.85)^{1/2} = 0.926$ . Оценка размерности  $D$  по уравнению (55) дала значение 1.17. Таким образом, при выполнении указанного выше условия участок макромолекулы между узлами химической сшивки можно представить как фрактал. При варьировании  $K$  меняется плотность сшивки  $v_s$  и, как следствие,  $L_s$ . Это приводит к тому, что цепь уже не является самоподобным фракталом. Тем не менее ее можно моделировать неоднородным фрак-



**Таблица 6.** Рассчитанные молекулярные характеристики эпоксиполимеров.<sup>8</sup>

Полимер	$K$	$D$	$C_\infty$		
			I	II	III
ЭП-1	0.50	2.06	5.23	4.83	5.28
	0.75	1.60	4.32	6.97	3.50
	1.00	1.25	3.38	9.94	3.68
	1.25	1.35	3.75	8.89	3.19
	1.50	1.50	4.05	7.68	3.34
ЭП-2	0.50	1.85	5.27	6.54	5.35
	0.75	1.43	3.98	8.89	4.69
	1.00	1.32	3.40	9.24	3.37
	1.25	1.35	3.70	9.24	3.90
	1.50	1.55	4.10	7.96	4.29

**Примечание.** Приняты следующие обозначения: I — данные работы<sup>121</sup>, II — расчет по уравнению (54), III — расчет по уравнению (57).

талом с тем же шагом фрагментации, но с переменной величиной  $D$ , определяемой из соотношения (39). Рассчитанные указанным образом значения  $D$  приведены в табл. 6.

Результаты расчета характеристического отношения  $C_\infty$  по уравнению (54) качественно не согласуются с данными работы<sup>128</sup>; при  $K = 1.0$  значение  $C_\infty$  максимально, а не минимально. Поскольку

$$\phi^2 \propto v_s^{-2/3}, M_s \propto v_s^{-1},$$

то согласно уравнению (54) величина  $C_\infty$  должна быть пропорциональна  $v_s^{1/2}$ . Иначе говоря, увеличение плотности узлов сшивки должно привести к повышению гибкости цепи, что не согласуется с экстремальным ростом температуры стеклования эпоксиполимеров.<sup>115, 129</sup>

Рассмотрим причины отмеченного несоответствия.

Поскольку

$$C_\infty l_0 = l_{st}, \frac{M l_0}{m} = L_0,$$

то умножив и разделив уравнение (54) на  $l_{st}^2$ , получим соотношение<sup>8</sup>

$$\frac{L_0}{l_{st}} = \left( \frac{R_s}{l_{st}} \right)^2, \quad (56)$$

аналогичное уравнению (39). Сравнение уравнений (39) и (56) показывает, что скейлинговое соотношение (54) является частным случаем фрактальной формулы (39) с  $D = 2$ . Для рассматриваемых эпоксиполимеров условие  $D = 2$  не выполняется (см. табл. 6), и это может быть причиной обнаруженного расхождения. Используя соотношения (39), (54) и (56), можно записать скейлинговое уравнение (54) в более общей форме

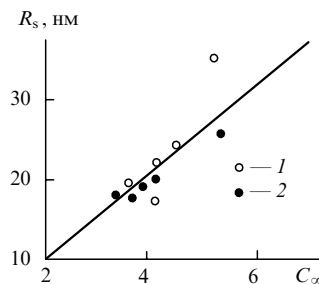
$$a^D = C_\infty^{D-1} \frac{M_s l_0^D}{m}. \quad (57)$$

Расчеты  $C_\infty$  по уравнению (57) дают значения, хорошо согласующиеся с данными работы<sup>128</sup>.

В работе<sup>90</sup> показано, что для физических зацеплений в случае линейных полимеров наблюдается эмпирическая корреляция

$$R_s \approx 10 C_\infty. \quad (58)$$

С учетом представленных выше данных можно ожидать такой же (или аналогичной) корреляции и для химических сшивок в сетчатых полимерах.

**Рис. 14.** Зависимость расстояния между узлами химической сшивки  $R_s$  от характеристического отношения  $C_\infty$  для ЭП-1 (1) и ЭП-2 (2).<sup>8</sup>

Зависимость между величинами  $C_\infty$ , рассчитанными по уравнению (57), и  $R_s$ , найденными с помощью уравнения (26а), подчиняется линейному уравнению

$$R_s \approx 5 C_\infty, \quad (59)$$

что иллюстрируется рис. 14.

Уравнения (58) и (59) качественно аналогичны, а расхождение численных коэффициентов может быть обусловлено приближенным характером этих соотношений и разными способами расчета  $R_s$ .<sup>130</sup>

Напомним, что параметр  $D$  характеризует степень деформируемости (подвижности) фрагмента макромолекулы между узлами химической сшивки. Действительно, следствием увеличения гибкости цепи является рост  $C_\infty$  и повышение ее подвижности, т.е. увеличение  $D$ . Отметим, что экстраполяция прямой  $D(C_\infty)$  к  $D = 1$  дает  $C_\infty \approx 2.55$ ; очевидно, для рассматриваемых эпоксиполимеров это предельное значение. Укажем также, что оно близко к  $C_\infty$  для линейного полимера с подобной структурой, например, для поликарбоната, у которого  $C_\infty = 2.4$ .<sup>90</sup>

Вероятно, что деформируемость макромолекул в стеклообразных эпоксиполимерах определяется не только их молекулярными характеристиками, но и надмолекулярной (надсегментальной) «замороженной» структурой, которую можно количественно охарактеризовать в рамках кластерной модели. Напомним, что согласно этой модели, аморфный полимер содержит области локального порядка (кластеры) и фиксация одного или нескольких статистических сегментов цепи в кластере должна изменить величину  $D$ . Наиболее вероятной причиной изменения  $D$  является то, что зафиксированный сегмент исключается из свободносочлененной цепи как лишенный подвижности в местах сочленения. Очевидно, это уменьшает значение  $L_s$  в уравнении (39) на  $l_{st}$  и, в конечном итоге, приводит к снижению  $D$ . Так, для эпоксиполимера ЭП-1 исключение одного статистического сегмента приводит к уменьшению  $D$  от 2.06 до 1.73, двух сегментов — до 1.65, трех — до 1.56 и т.д. В отсутствие «замороженного» локального порядка, т.е. для каучуков ( $\phi_{cl} = 0$ ),  $D = 2$ , а потеря цепью подвижности (деформируемости) достигается при  $\phi_{cl} \approx 0.65$ . Возможен и обратный эффект — увеличение  $v_s$  вызывает снижение  $D$ , т.е. повышает степень натяжения цепи, что должно привести к повышению уровня локального порядка.<sup>131</sup>

Для линейного полимера аналогом сетки химических связей является сетка макромолекулярных зацеплений, плотность которых  $V_{en}$  определяется при  $T > T_g$ .

Таким образом, соотношение (54) является частным случаем более общего фрактального соотношения (57) и применимо только к каучукам, для которых оно, собственно, и выводилось.

## в. Оценка структурных параметров

Приведенные примеры показывают возможности и перспективы фрактальных концепций для описания макромолеку-

лярных характеристик сетчатых и линейных полимеров. Изменение величины  $C_\infty$  при варьировании  $v_s$  или  $V_{en}$  указывает на возможность получения совершенно другого полимера при практически неизменном химическом составе макромолекулы. Этот «новый» полимер будет иметь другие молекулярные характеристики ( $C_\infty$ ,  $D$ ), отличающиеся надсегментальную структуру ( $V_{cl}$ ,  $\phi_{cl}$ ) и другие свойства (температуру стеклования  $T_g$ , модуль упругости  $E$  и т.д.) Уравнение (54) дает максимально возможное для данной  $v_s$  значение  $C_\infty$  (см. табл. 6), минимальные значения можно получить экстраполяцией прямой  $D(C_\infty)$  к  $D = 1$ .

В настоящее время стеклообразные сетчатые полимеры характеризуют главным образом величиной  $v_s$ .<sup>43</sup> Однако один и тот же сетчатый полимер при неизменной  $v_s$  может иметь разные свойства, например температуру стеклования.<sup>132</sup> Это объясняется изменением надмолекулярной структуры сетчатого полимера в процессе физического старения, а именно повышением уровня локального порядка. Последний эффект был количественно описан в рамках кластерной модели. В свою очередь, уровень локального порядка определяет фрактальную размерность  $d_f$  надмолекулярной (надсегментальной) структуры полимера.<sup>8</sup> Таким образом, появляется возможность прогнозирования структурных характеристик (и, следовательно, свойств) сетчатых полимеров в стеклообразном состоянии, исходя из степени химической сшивки до точки гелеобразования.

Анализ соотношения между  $v_s$  и  $d_f$  для рассматриваемых эпоксиполимеров показал, что увеличение фрактальной размерности каркаса до точки гелеобразования приводит к уменьшению фрактальной размерности надмолекулярной (надсегментальной) структуры сетчатого полимера в стеклообразном состоянии.

Во Введении отмечалось, что для описания фрактальных структур требуются, как минимум, две размерности:  $d_s$  и  $d_f$  при фиксированном значении  $d$ .<sup>27</sup> Однако фрактальная концепция является математической моделью, которая не позволяет идентифицировать специфические особенности структуры полимеров. Поэтому для практического использования параметров  $d_s$  и  $d_f$  (например, при компьютерном моделировании) необходимо выяснить, какие элементы структуры полимеров (в частности, сетчатых) они персонализируют. Известно,<sup>55</sup> что  $d_s$  характеризует степень связности каркаса, а  $d_f$  (которая, возможно, зависит от времени) — структуру этого каркаса. Определить  $d_f$  можно по уравнению (27), из которого видно, что  $d_f$  является функцией только коэффициента Пуассона  $\mu$  (при фиксированной  $d$ ). Для аморфных полимеров  $\mu$  определяется степенью локального порядка,<sup>46</sup> и, следовательно, этот же структурный показатель определяет  $d_f$ . Что касается спектральной размерности  $d_s$ , то можно предположить, что она каким-то образом связана с каркасом узлов химических сшивок. Основой для такого предположения послужили результаты работ<sup>115, 133</sup>. В первой отмечена взаимосвязь  $v_s$  и степени локального порядка, а также между  $d_s$  и  $d_f$ . Во второй показано изменение свойств с течением времени (при физическом старении) эпоксиполимеров из-за изменения уровня локального порядка (или  $d_f$ ), но при неизменной  $v_s$ .

Величину  $d_s$  можно рассчитать по уравнению (8). Для оценки размерности  $d_w$ , необходимой для этой цели, существует ряд соотношений,<sup>23, 36, 55, 60, 122, 134, 135</sup> которые дают несколько различающиеся (в пределах  $\sim 20\%$ ) абсолютные значения этого параметра. Если выбрать вариант постоянной  $d_w$  и модель «решеточных зверей» ( $d = 3$ ) для описания разветвленных полимеров, то зависимость  $d_s$  от  $v_s$  будет иметь несколько неожиданный характер. Согласно этой зависимости увеличение плотности узлов сшивки приведет к снижению  $d_s$  и, следовательно, к уменьшению связности макромолекулярного каркаса химических узлов. Отметим, что при больших  $v_s$  величина  $d_s$  асимптотически прибли-

жается к экспериментальным значениям спектральной размерности для эпоксиполимеров.<sup>22, 35, 69</sup> Объяснить этот факт можно в рамках общепринятых моделей структуры (или, точнее, морфологии) сетчатых полимеров.<sup>136</sup>

В густосетчатых эпоксиполимерах основной морфологической единицей является глобула. Она представляет собой локальное сгущение трехмерной молекулярной сетки с большей, чем средняя, плотностью упаковки. Такое сгущение при травлении поверхности сколов эпоксиполимеров выявляется как дискретная частица — глобула. Неоднородности сетчатых полимеров обусловлены как кинетикой процесса образования трехмерной сетки, так и наличием ассоциатов в исходных олигомерах.<sup>136</sup>

Возможны два варианта построения надмолекулярной (глобулярной) структуры: а) сросшиеся глобулы с гексагональной или кубической упаковкой образуют прочный непрерывный каркас, в котором роль межглобулярных дефектных участков незначительна; б) густосетчатые глобулы (зерна) локализованы в редкосшитой матрице и прямо не контактируют друг с другом.

Можно предположить, что чаще реализуется первый вариант морфологии. Увеличение концентрации сшивающего агента приводит к одновременному появлению большого числа центров химической реакции, что косвенно подтверждается уменьшением размеров и ростом числа глобул.<sup>116</sup> Это обуславливает уменьшение размера дефектных межглобулярных зон и увеличению их числа, что уменьшает связность каркаса (дефектные зоны играют роль своего рода разрывов каркаса) и, следовательно, снижает  $d_s$ .

В случае реализации второго варианта морфологии сетчатого полимера его структуру можно представить как смесь произвольных полимерных фракталов в окрестности точки гелеобразования, имеющих спектральные размерности глобулы  $d_s$  и межглобулярной зоны  $\delta_s$ . Для оценки  $\delta_s$  можно использовать соотношение<sup>60</sup>

$$d_f = d_s \frac{(d+1)(2-\delta_s)}{(2+d_s-2\delta_s)}.$$

В качестве первого приближения в этом соотношении принято, что спектральные размерности структуры эпоксиполимера и глобул равны. Оказалось, что на зависимости  $\delta_s$  от  $v_s$  для эпоксиполимеров наблюдается симбатное изменение  $d_s$  и  $\delta_s$  по мере вариации  $v_s$  при условии  $d_s > \delta_s$ .<sup>60</sup> Данное условие говорит о меньшей связности каркаса в межглобулярных промежутках по сравнению с самими глобулами, что объясняется большей дефектностью первых.

Таким образом, плотность узлов химической сшивки не может служить показателем связности макромолекулярного каркаса сетчатых полимеров. Это положение исключает использование  $v_s$  в качестве одной из характеристик структуры сетчатых полимеров при компьютерном моделировании, как следует из приведенных выше результатов. Таким параметром может быть  $d_s$ , позволяющая определять упругие свойства. Однако для оценки других свойств необходим еще один параметр, характеризующий степень термодинамической неравновесности структуры стеклообразных полимеров. Этим параметром может быть  $d_f$  или плотность кластерной сетки физических зацеплений  $V_{cl}$ ,<sup>47</sup> или относительная доля кластеров  $\phi_{cl}$ .<sup>137</sup> Так, необходимость учета  $d_s$ ,  $V_{cl}$  или  $\phi_{cl}$  для расчета предела текучести при известном модуле упругости продемонстрирована в работе<sup>47</sup>. Поэтому часто встречающиеся корреляции между теми или иными свойствами сетчатых полимеров и  $v_s$  могут иметь только иллюстративный характер. Использование двух параметров (например,  $d_s$  и  $d_f$  при фиксированном  $d$ ) является обязательным (фундаментальным) условием, вытекающим из фрактальности межмолекулярных каркасов стеклообразных полимеров, которая, в свою очередь, является следствием термодинамической неравновесности этой структуры.

### 3. Описание молекулярной подвижности с использованием фрактальных характеристик

Вопросам молекулярной подвижности в полимерах всегда уделялось много внимания.<sup>32, 95, 138</sup> Причины этого очевидны: полимеры — термодинамически неравновесные твердые тела, и их физические свойства определяются протекающими в них процессами молекулярной релаксации, которые, в свою очередь, зависят от особенностей строения молекулярных цепей и структурной организации полимеров.<sup>138</sup> Однако по поводу параметров, описывающих эти процессы, общего мнения не существует. Так, полагают, что быстрые релаксации определяются подвижностью свободных цепей, расположенных между плотно упакованными областями, которые одновременно являются узлами сетки физических зацеплений макромолекул. Такая трактовка полностью согласуется с основными положениями кластерной модели структуры аморфных полимеров,<sup>15</sup> с помощью которой можно количественно описать элементы структуры. Взаимосвязь кластерной модели и фрактального анализа можно охарактеризовать так: фрактальный анализ дает общие физические параметры, а кластерная модель конкретизирует их с учетом специфических характеристик полимеров.

Отметим еще один важный аспект. Приведенная выше трактовка структуры аморфных полимеров относится к эластомерам. Перенос этих понятий на аморфные стеклообразные полимеры означает «замораживание» плотно упакованных областей, т.е. резкое увеличение их времени жизни. При этом фрактальные формы макромолекул, макромолекулярные клубки, сформированные в ходе неравновесных физико-химических процессов, сохраняются («замораживаются») в полимерах. Это предполагает, что в стеклообразном состоянии основным фактором, определяющим молекулярную подвижность, будет подвижность участков цепей между точками их фиксации.<sup>111</sup>

В качестве структурного показателя, характеризующего уровень молекулярной подвижности, в работе<sup>111</sup> была выбрана фрактальная размерность  $D$  по следующим причинам. Во-первых, участок цепи между точками его фиксации обладает свойством самоподобия и имеет размерность, отличающуюся от его топологической размерности, т.е. является фракталом по определению.<sup>107</sup> Во-вторых, было показано,<sup>101</sup> что  $D$  с интервалом вариации  $1 < D \leq 2$  характеризует именно молекулярную подвижность участка цепи в рыхлоупакованных областях.<sup>138</sup> Условие  $D = 1$  означает вытяжку этого участка цепи, потерю свойств фрактальности и подвижности. В рамках релаксационной спектроскопии это означает  $\operatorname{tg} \delta = 0$ , где  $\operatorname{tg} \delta$  — тангенс угла механических (диэлектрических) потерь. Условие  $D = 2$  означает максимально возможную подвижность участка цепи, соответствующую каучукоподобному состоянию полимера, т.е. согласуется с максимальной величиной  $\operatorname{tg} \delta$  при температуре стеклования  $T_g$ .

На рис. 15 представлена зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от  $D$  для ряда сополимеров<sup>111</sup> (значения  $D$  рассчитаны по уравнению (48)) при частоте измерения 1 кГц. Зависимость имеет четко определенные пределы. Для  $D = 1$  она экстраполируется к  $\operatorname{tg} \delta = 0$ . При  $D = 2$  величина  $\operatorname{tg} \delta$  примерно равна соответствующей величине при  $T_g$ . Таким образом, линейные зависимости с указанными предельными значениями  $\operatorname{tg} \delta$  могут быть использованы для прогнозирования фрактальной размерности.

Приведем примеры использования размерности  $D$  для решения прикладных задач. При получении полимерных образцов методом твердофазной экструзии макроскопическая (экструзионная) степень вытяжки  $\lambda_e$  определяется отношением<sup>119, 139, 140</sup>

$$\lambda_e = \frac{\phi_z^2}{\phi_{\text{fl}}^2}, \quad (60)$$

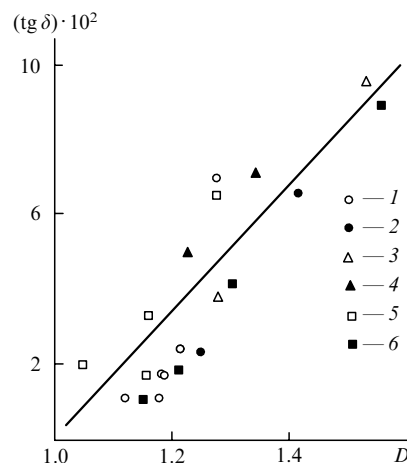


Рис. 15. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  от фрактальной размерности  $D$  участка макромолекулы между зацеплениями для сополиэфиросульфонов с содержанием блоков формальдегида: 0 (1), 5 (2), 10 (3), 30 (4), 50 (5) и 70 (6) мол.%. Частота измерений 1 кГц.<sup>111</sup>

где  $\phi_z$ ,  $\phi_{\text{fl}}$  — диаметры заготовки и формообразующей фильеры соответственно.

Однако гораздо лучше структуру и свойства ориентированных полимеров характеризует молекулярная степень вытяжки  $\lambda_{\text{mol}}$ .<sup>122</sup> В работе<sup>120</sup> получено следующее соотношение между  $\lambda_e$ ,  $\lambda_{\text{mol}}$  и  $D$

$$\lambda_{\text{mol}} = \frac{l_{\text{st}} \lambda_e^{2/D}}{R_s}. \quad (61)$$

Из этого соотношения следует, что при прочих равных условиях  $\lambda_{\text{mol}}$  тем больше (тем эффективнее процесс ориентации), чем меньше  $D$ , т.е. чем сильнее «заморожена» молекулярная подвижность цепи при вытяжке.

Предельная степень вытяжки  $\lambda_{\infty}$  при растяжении полимеров в рамках теории каучуковой высокоэластичности определяется равенством<sup>121</sup>

$$\lambda_{\infty} = n_{\text{st}}^{1/2}, \quad (62)$$

где  $n_{\text{st}}$  — число статистических сегментов.

Это уравнение неоднократно применялось и к стеклообразным полимерам. В работе<sup>38</sup> получено следующее фрактальное соотношение:

$$\lambda_{\infty} = n_{\text{st}}^{D/4}. \quad (63)$$

Нетрудно видеть, что увеличение  $D$  при  $n_{\text{st}} = \text{const}$  приводит к росту деформируемости полимеров. Уравнения (62) и (63) тождественны при  $D = 2$ , т.е. в случае каучуков.

Важным различием уравнений (62) и (63) является то, что в первом  $\lambda_{\infty}$  зависит от одного параметра, что типично для равновесных евклидовых объектов, а во втором — от двух, что типично для термодинамически неравновесных фрактальных объектов. Поэтому использование уравнения (62) для последних некорректно.

В работе<sup>141</sup> определено соотношение между статистической гибкостью цепи, характеризуемой  $C_{\infty}$ , и размерностью  $D$

$$D = 2 - \frac{1}{C_{\infty}}. \quad (64)$$

С использованием литературных данных для  $C_{\infty}$  (см., например,<sup>90</sup>) и уравнений (27) и (49) были рассчитаны длины участков цепи между зацеплениями  $L_{\text{en}}$ . Результаты расчета соответствуют экспериментальным данным (табл. 7). Таким образом, в рамках фрактального анализа получено подтверждение увеличения плотности сетки макромолекулярных зацеплений по мере роста статистической жесткости

Таблица 7. Значения характеристического отношения  $C_\infty$  и  $L_{en}$ .<sup>131</sup>

Полимер	$C_\infty$ <sup>90, 132</sup>	$L_{en}$ , нм	
		эксперимент	расчет
Поли- <i>n</i> -додецилметакрилат	13.4	226	208
Поли- <i>n</i> -октилметакрилат	10	177	149
Полистирол	10	104	149
Поливинилацетат	9.4	88	136
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	9.1	130	131
Полиметилметакрилат	8.6	97	92
Полиэтилен	6.8	56	88
Поливинилхлорид	6.7	31	87
Политетрафторэтилен	6.3	41	80
Полиамид-6	5.3	46	61
Полипропиленоксид	5.1	60	58
Полиэтиленоксид	4.2	45	43
Полиэтилентерефталат	4.2	21	36
Полиэфиртерефталат	3.3	28	30
Поликарбонат	2.4	29	17

цепи. Используя совместно уравнения (27) и (49), можно прогнозировать увеличение числа точек топологической фиксации макромолекул в стеклообразном состоянии по сравнению с каучукоподобным.<sup>141</sup>

Фрактальная размерность  $D$  участка цепи между точками ее топологической фиксации (зацеплениями, кластерами, узлами сшивки) является важнейшим структурным параметром, контролирующим молекулярную подвижность и деформируемость полимеров. Одним из главных факторов, обуславливающих применение размерности  $D$ , являются четко определенные границы ее вариации ( $1 < D \leq 2$ ) и зависимость от надмолекулярной структуры полимера. Особо заметим, что все фрактальные соотношения содержат по крайней мере две переменные. Поэтому часто встречающиеся в литературе корреляции между теми или иными свойствами полимеров и плотностью сетки зацеплений (сшивок) могут иметь только иллюстративный характер. Обязательное использование как минимум двух параметров (например,  $d_s$  и  $d_f$  при фиксированном  $d$ ) является фундаментальным условием, вытекающим из фрактальности межмолекулярных каркасов стеклообразных полимеров.

#### IV. Заключение

Фрактальные свойства макромолекул в полимере предопределены их термодинамической неравновесностью и наличием определенного детерминистического порядка. Исходя из этого рассмотрены ограничения применения концепции полимерного фрактала, разработанной для растворов полимеров, и теории Вилгиса для конденсированных сред (расплавы и каучуки). Основным недостатком этих подходов является пренебрежение эффектами макромолекулярных зацеплений. Показано, что физически корректное описание фрактальных свойств макромолекул невозможно без учета влияния зацеплений. Приведены примеры, иллюстрирующие проявление многообразия фрактальности в полимерах. В частности, показано, что стохастическими фракталами являются не только макромолекулярные клубки, но и участки макромолекул между узлами топологической фиксации (сшивками, зацеплениями).

Обсуждены условия, необходимые для проявления фрактальности: интервал масштабов, самоподобие и дробная размерность. Показано, что участок макромолекулы между точками топологической фиксации обладает конфигурационными фрактальными свойствами, обусловленными взаимным расположением участков макромолекулярной цепи, и конформационными фрактальными свойствами, обусловленными состоянием связей в пределах участка жесткости

(т.е. статистического сегмента). И в этой связи рассмотрена модель формирования структуры сетчатых полимеров, одним из элементов которой является количественная оценка соотношения между плотностью сшивки и уровнем локального порядка структуры. Показана необходимость учета помимо параметров локального порядка еще и фрактальных размерностей структуры полимеров. Приведены примеры практического использования фрактальной размерности участка макромолекул между узлами химической сшивки и показано, что эта величина может служить мерой молекулярной подвижности. Отмечено влияние на нее характеристик молекулярного и топологического уровней структуры сетчатых полимеров.

#### Литература

1. B.B.Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San-Francisco, 1982
2. Б.М.Смирнов. *Физика фрактальных кластеров*. Наука, Москва, 1991
3. A.S.Balankin. *Phys. Lett. A*, **210**, 51 (1996)
4. Е.Федер. *Фракталы*. Мир, Москва, 1991. 248 с.
5. В.С.Иванова. *Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов*. Наука, Москва, 1992
6. В.С.Иванова, А.С.Баланкин, И.Ж.Бунин, А.А.Оксогоев. *Синергетика и фракталы в материаловедении*. Наука, Москва, 1994. 153 с.
7. А.Н.Бобрышев, В.Н.Козомазов, Л.О.Бабин, В.И.Соломатов. *Синергетика композитных материалов*. НПО Ориус, Липецк, 1994. 153 с.
8. Г.В.Козлов, В.У.Новиков. *Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров*. Классика, Москва, 1998. 112 с.
9. F.Family. *J. Stat. Phys.*, **36**, 881 (1984)
10. *Фракталы в физике. Труды VI Междунар. симп. по фракталам в физике*. (Под ред. Л.Пьетронеро, Э.Тозати). Мир, Москва, 1988
11. F.Family, M.Daoud. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **29**, 1506 (1984)
12. E.Hornbogen. *Int. Mater. Rev.*, **34**, 277 (1989)
13. M.Sahimi, M.McKarnin, T.Nordahl, M.Tirrel. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, **32**, 590 (1985)
14. H.-H.Song, R.-J.Roe. *Macromolecules*, **20**, 2723 (1987)
15. Г.В.Козлов, Д.С.Сандитов. *Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров*. Наука, Новосибирск, 1994. 261 с.
16. А.С.Баланкин, А.Д.Изотов, В.Б.Лазарев. *Неорг. материалы*, **29**, 451 (1993)
17. В.С.Иванова, А.А.Шанявский. *Количественная фрактография*. Металлургия, Челябинск, 1988
18. М.А.Садовский, В.Ф.Писаренко. *Сейсмический процесс в блоковой среде*. Наука, Москва, 1991
19. В.Б.Лазарев. В кн. *Исследования по неорганической химии и химической технологии*. Наука, Москва, 1988. С. 225
20. А.С.Баланкин. В кн. *Новые материалы, технология их производства и обработки. Т. 5 (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1991
21. А.С.Баланкин, А.А.Колесников. В кн. *Новые материалы, технология их производства и обработки. Т. 9 (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1991
22. М.Г.Землянов, В.К.Малиновский, В.Н.Новиков, П.П.Паршин, А.П.Соколов. *Журн. эксперим. и теор. физики*, **101**, 284 (1992)
23. В.А.Берштейн, В.М.Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленинград, 1990. 256 с.
24. А.С.Баланкин. *Письма в ЖЭТФ*, **17**, 84 (1991)
25. В.У.Новиков, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев. *Материаловедение*, (7), 2 (1998)
26. А.С.Баланкин, А.Л.Бугримов, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев, Д.С.Сандитов. *Докл. АН*, **326**, 463 (1992)
27. R.Rammal, G.Toulouse. *J. Phys. Lett.*, **44**, L13 (1983)
28. S.Alexander, R.Orbach. *J. Phys. Lett.*, **43**, L625 (1982)
29. С.В.Немилов. *Физика и химия стекла*, **15** (3), 305 (1983)
30. И.М.Соколов. *Успехи физ. наук*, **150**, 221 (1986)

31. S.Halvin, Z.V.Djordjevic, I.Majid, H.E.Stanley, G.H.Weiss. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 178 (1984)
32. Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
33. A.Boukenter, B.Champagnon, E.Duval, J.Dumas, J.F.Serughetti. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 2391 (1986)
34. A.J.Dianoux, J.N.Page, H.M.Rosenberg. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 886 (1987)
35. В.А.Багрянский, В.К.Малиновский, В.Н.Новиков, Л.М.Пушаева, А.П.Соколов. *Физика твердого тела*, **30**, 2360 (1988)
36. R.Xie, B.Yang, B.Jiang. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 3636 (1994)
37. Г.В.Козлов, Г.Б.Шустов, К.Б.Темираев. *Вест. КБГУ. Хим. науки*, (2), 50 (1997)
38. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. В кн. *Фракталы и прикладная синергетика. (Тез. докл. 1-го междисциплинарного семинара)*. Москва, 1999. С. 124
39. 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
40. B.Chu, C.Wu, D.Q.Wu, J.C.Phyllips. *Macromolecules*, **20**, 2642 (1987)
41. S.F.Edwards, T.Vilgis. *Polymer*, **28**, 375 (1987)
42. P.J.Flory. *Polym. J.*, **17**, 1 (1985)
43. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1987
44. А.С.Баланкин. *Докл. АН*, **325**, 465 (1992)
45. А.С.Баланкин. *Изв. АН СССР. Металлы*, (2), 41 (1992)
46. А.С.Баланкин, А.Л.Бугримов. *Высокомол. соединения*, **34A** (10), 135 (1992)
47. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов. *Механика композит. материалов*, **30**, 451 (1994)
48. Г.В.Козлов, В.Д.Сердюк, В.А.Белошенко. *Механика композит. материалов*, **30**, 691 (1994)
49. G.I.Sandakov, L.P.Amirnov, A.I.Sosikov, T.Summanen, N.N.Volkova. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 1585 (1994)
50. В.Г.Баранов, С.Я.Френкель, Ю.В.Бресткин. *Докл. АН СССР*, **290**, 369 (1986)
51. П.Де Женн. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. Мир, Москва, 1982
52. В.Н.Цветков, В.Е.Эскин, С.Я.Френкель. *Структура макромолекул в растворе*. Наука, Москва, 1964
53. V.G.Baranov, A.Frenkel. *Acta Polym.*, **30**, 601 (1979)
54. В.Е.Эскин, И.Н.Сердюк. *Высокомол. соединения*, **11A**, 372 (1969)
55. M.E.Cates. *J. Phys.*, **46**, 1059 (1985)
56. W.Hess, T.A.Vilgis, H.N.Winter. *Macromolecules*, **21**, 2536 (1988)
57. B.B.Mandelbrot. *Fractals Form, Chance and Dimension*. Freeman, San-Francisco, 1977
58. Y.Gefen, S.Aharony, A.Alexander. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 77 (1983)
59. P.J.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca; New York, 1979
60. T.A.Vilgis. *Physica A*, **153**, 341 (1988)
61. T.A.Vilgis, P.Haronska, M.Benhamou. *J. Phys. II*, **4**, 2187 (1994)
62. D.Lhuillier. *J. Phys.*, **49**, 705 (1988)
63. T.A.Vilgis. *J. Phys.*, **49**, 1481 (1988)
64. H.J.Stepleton, J.P.Flynn, D.G.Stinson, S.R.Kurtz. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1456 (1980)
65. J.T.Colvin, H.J.Stepleton. *J. Chem. Phys.*, **82**, 4699 (1985)
66. J.S.Helman, A.Coniglio, C.Tsallis. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1195 (1984)
67. Y.S.Yang, Y.Liu, P.M.Lam. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **59**, 445 (1985)
68. P.Meakin, H.E.Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1457 (1984)
69. P.Meakin, I.Majid, S.Halvin, H.E.Stanley. *J. Phys. A*, **17**, L975 (1984)
70. M.Muthukumar. *J. Chem. Phys.*, **83**, 3161 (1985)
71. J.Vannimenus. *Physica D*, **38**, 351 (1989)
72. B.H.Zimm, W.H.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949)
73. G.R.Dobson, M.Gordon. *J. Chem. Phys.*, **41**, 2389 (1964)
74. А.Г.Кокоревич, Я.А.Гравитис, В.Г.Озоль-Калнин. *Химия древесины*, (1), 3 (1989)
75. J.Isaacson, T.C.Lubensky. *J. Phys. Lett.*, **41**, L469 (1980)
76. T.C.Lubensky, J.J.Isaacson. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, **20**, 2130 (1979)
77. M.Daoud, J.F.Joanny. *J. Phys.*, **42**, 1359 (1981)
78. S.Bantle, H.W.Hasslin, H.-U.Ter Meer, M.Schmidt, W.Burchard. *Polymer*, **23**, 1889 (1982)
79. A.Boukenter, E.Duval, H.M.Ropanberg. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **21**, 541 (1988)
80. Y.Lin, M.C.Nelson, D.M.Hanson. *J. Chem. Phys.*, **86**, 1586 (1987)
81. P.W.Schmidt, A.Höhr, H.-B.Neumann, H.Kaiser, D.Avnir, J.S.Lin. *J. Chem. Phys.*, **90**, 5016 (1989)
82. P.W.Klymko, R.Kopelman. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4565 (1983)
83. D.C.Prevorsek, B.T.De Bona. *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B19**, 605 (1981)
84. C.S.Henkee, E.J.Kramer. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 721 (1984)
85. B.Qian, Z.Wu, P.Hu, J.Qin, C.Wu, J.Zhao. *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1155 (1991)
86. В.Н.Белоусов, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев, Ю.С.Липатов. *Докл. АН СССР*, **313**, 630 (1990)
87. В.П.Лебедев. *Успехи химии*, **47**, 127 (1978)
88. Б.М.Смирнов. *Успехи физ. наук*, **149**, 177 (1986)
89. A.G.Mikos, N.A.Peppas. *J. Chem. Phys.*, **88**, 1337 (1988)
90. S.M.Aharoni. *Macromolecules*, **16**, 1722 (1983)
91. В.П.Будтов. *Физическая химия растворов полимеров*. Химия, С.-Петербург. 1992. 384 с.
92. P.J.Flory. *Br. Polym. J.*, **8**, 1 (1976)
93. P.J.Flory. *Pure Appl. Chem.*, **56**, 305 (1984)
94. А.С.Баланкин. *Докл. АН СССР*, **319**, 1098 (1991)
95. Д.С.Сандитов, Г.М.Бартенев. *Физические свойства неупорядоченных структур*. Наука, Новосибирск, 1982. 259 с.
96. Г.В.Козлов, В.Н.Белоусов, Д.С.Сандитов, А.К.Микитаев. *Изв. вузов. Северокавказский регион*, (1–2) (86), 64 (1994)
97. В.Н.Шогенов, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев. *Высокомол. соединения*, **28A**, 2436 (1986)
98. А.Б.Мосолов. *Журн. техн. физики*, **61**, 57 (1991)
99. А.Б.Мосолов, Ф.М.Бородич. *Докл. АН*, **324**, 546 (1992)
100. П.В.Гольдштейн, А.Б.Мосолов. *Докл. АН СССР*, **319**, 840 (1991)
101. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, М.А.Газаев, В.Н.Варюхин. *Физика и техника высоких давлений*, **5** (1), 74 (1995)
102. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, В.Н.Варюхин. *Физика и техника высоких давлений*, **4** (2), 70 (1994)
103. 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)
104. S.Navlin, D.Ben-Avraham. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, **26**, 1728 (1982)
105. В.П.Привалко, Ю.С.Липатов. *Высокомол. соединения*, **13A**, 2733 (1971)
106. Г.В.Козлов, В.У.Новиков. *Прикл. физика*, (1), 77 (1997)
107. E.J.Kramer. *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 761 (1984)
108. D.S.Sanditov, G.V.Kozlov, V.N.Belousov, Yu.S.Lipatov. *Ukr. Polym. J.*, **1**, 241 (1992)
109. J.Heijboer. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Symp.*, **16**, 3755 (1968)
110. J.L.McCauley. *Int. J. Modern Phys. B*, **3**, 821 (1989)
111. Г.В.Козлов, К.Б.Темираев, Р.А.Шетов, А.К.Микитаев. *Материаловедение*, (2), 34 (1999)
112. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин. *Прикл. механика и техн. физика*, (37), 115 (1996)
113. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин, В.У.Новиков. *Журн. физ. исследований*, (1), 204 (1997)
114. Г.Кауш. *Разрушение полимеров*. Мир, Москва, 1981. 440 с.
115. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, Э.Н.Кузнецов, Ю.С.Липатов. *Докл. НАН Украины*, (12), 126 (1994)
116. A.Peterlin. *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B11**, 57 (1975)
117. Д.С.Сандитов, Г.В.Козлов, В.Н.Белоусов, Ю.С.Липатов. *Физика и химия стекла*, **20**, 3 (1994)
118. Ф.Б.Мосолов, О.Ю.Динариев. *Проблемы прочности*, (1), 3 (1988)
119. V.A.Beloshenko, G.V.Kozlov, V.N.Varyukhin, V.G.Slobodina. *Acta Polym.*, **48**, 181 (1997)
120. Г.В.Козлов, М.А.Газаев, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин, В.Г.Слободина. *Укр. физ. журн.*, **40**, 883 (1995)

121. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, М.А.Газаев. *Укр. физ. журн.*, **41**, 1110 (1996)
122. M.P.C.Watts, A.E.Zachariades, R.S.Porter. *J. Mater. Sci.*, **15**, 426 (1980)
123. S.M.Aharoni. *Macromolecules*, **18**, 2624 (1985)
124. S.Wu. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 723 (1989)
125. D.Porter. *Group Interaction Modelling of Polymer Properties*. Marcel Dekker, New York, 1995. 499 p.
126. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, М.А.Газаев, В.У.Новиков. *Механика композит. материалов*, **32**, 270 (1996)
127. А.И.Олемский, А.Я.Флат. *Успехи физ. наук*, **163** (12), 1 (1993)
128. Y.C.Jean, T.C.Sandreczki, D.P.Ames. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **24**, 1247 (1986)
129. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, Ю.С.Липатов. *Физика твердого тела*, **36**, 2903 (1994)
130. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин. *Укр. физ. журн.*, **41**, 218 (1996)
131. R.F.Boyer, R.L.Miller. *Macromolecules*, **10**, 1167 (1977)
132. И.И.Перепечко, А.В.Максимов. *Высокомогл. соединения*, **31Б**, 54 (1989)
133. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, И.В.Строганов, Ю.С.Липатов. *Докл. НАН Украины*, **10**, 117 (1995)
134. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Материаловедение*, (4), 6 (1997)
135. 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)
136. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Материаловедение*, (6–7), 42 (1997)
137. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин, М.А.Газаев. *Прикл. механика и техн. физика*, **39**, 160 (1998)
138. Г.М.Бартенев, Ю.В.Зеленев. *Физика и механика полимеров*. Химия, Москва, 1983. 391 с.
139. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, В.Г.Слободина, Э.В.Прут, В.Г.Гринев. *Высокомогл. соединения*, **37Б**, 1089 (1995)
140. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Г.Слободина, Э.В.Прут. *Высокомогл. соединения*, **38Б**, 1056 (1996)
141. Г.В.Козлов, В.У.Новиков, А.К.Микитаев. В кн. *Синергетика. (Тез. докл.)*. Москва, 1996. С. 226

## FRactal ANALYSIS OF MACROMOLECULES

**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-Balkariya State University*

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

The results of studies of the fractal forms of macromolecules, whose existence is predetermined by the thermodynamic nonequilibrium and the presence of deterministic order, are considered. The limitations of the applicability of the polymer fractal (macromolecular coil) concept are noted. The Vilgis theory and the possibility of modelling in terms of the percolation theory and diffusion-limited irreversible aggregation are discussed. It is noted that not only macromolecular coils but also the sections of macromolecules between the topological fixing units (cross-links, entanglements) are stochastic fractals; this is confirmed by the model of structure formation in a network polymer.

Bibliography — 141 references.

*Received 12th November 1999*