

УДК 544.23.022

10.15407/polymerj.41.02.109

Фізика полімерів

Фрактально-перколяційне моделювання структурної організації наповненого полівінілхлориду

Т.М. Шевчук¹, М.А. Бордюк¹, В.В. Кривцов¹, В.А. Мащенко²

¹Рівненський державний гуманітарний університет

31, вул. Пластова, Рівне, 33028, Україна

²Одеська державна академія технічного регулювання та якості

15, вул. Ковальська, Одеса, 65020, Україна

Використання фрактально-перколяційного підходу до наповнених полівінілхлоридних систем дало змогу проаналізувати процеси структуроутворення. На основі моделі наповненого полімеру і кластерної моделі аморфного стану визначені мікропараметри їхньої структурної організації. Досліджено вплив концентрації наповнювача на фрактально-перколяційні характеристики полівінілхлоридних композитів. Показані перспективи використання такого моделювання при визначенні експлуатаційних параметрів полімерних композиційних матеріалів.

Ключові слова: наповнений полівінілхлорид, фрактальна розмірність, критичні індекси перколяції, швидкість ультразвуку, коефіцієнт Пуассона.

Вступ.

Збільшення обсягів використання полімерних матеріалів у різних областях життєдіяльності зумовлює розширення їх виробництва [1]. При цьому розвиток і досягнення сучасної науки про полімери відкривають можливості для створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) багатofункціонального призначення з використанням одного з найбільш дієвих методів модифікації їхніх структури та властивостей – наповнення [2, 3]. Під дією наповнювача відбувається зміна молекулярної або надмолекулярної структури полімеру, його релаксаційного спектра, фазового стану та термодинамічної рівноваги. Проблемні питання моделювання, отримання та дослідження властивостей ПКМ розглядаються в значній кількості робіт науково-дослідного та прикладного характеру [4–10]. Частина з них присвячена перспективному напрямку створення ПКМ шляхом введення в полімерну матрицю наповнювачів різноманітних відходів хімічного виробництва [8–10]. Оскільки наповнені полімери є термодинамічно нестабільними системами, а процеси структуроутворення – нелінійні, то для дослідження їхніх властивостей часто використовують фрактальний аналіз та синергетичний підхід [11–13].

Метою роботи є визначення фрактальних перколяційних структурних параметрів наповнених ПВХ-систем за результатами ультразвукових досліджень.

Об'єкти та методи досліджень.

Досліджено композити на основі полівінілхлориду (ПВХ) з молекулярною масою $1,4 \cdot 10^5$ та константою

Фікентчера 65, отриманого суспензійною полімеризацією та очищеного переосадженням з розчину. Як наповнювачі для ПВХ використовували багатотоннажні обтяжливі відходи виробництва екстракційної фосфатної кислоти – дисперсний фосфогіпс (ФГ) та його модифіковані форми з солями важких металів ФГ_{Pb} , ФГ_{Hg} та ФГ_{Bi} . Фізико-механічні властивості модифікованих форм ФГ ідентичні фізико-механічним властивостям вихідного ФГ, проте їхня густина зростає в ряду: $\rho_{\text{ФГ}_{\text{Hg}}} = 3296 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $\rho_{\text{ФГ}_{\text{Bi}}} = 3297 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $\rho_{\text{ФГ}_{\text{Pb}}} = 3347 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. Розміри частинок отриманих дисперсних наповнювачів становлять $(1\div 4) \cdot 10^{-5} \text{ м}$.

Зразки для експериментальних досліджень у вигляді пластин товщиною 5 мм і діаметром 25 мм готували методом механічного змішування ПВХ з мінеральними наповнювачами та подальшим гарячим пресуванням за температури 403 К і тиску 10 МПа [15].

Для експериментальних досліджень структурних особливостей ПКМ і їхніх в'язкопружних властивостей застосували ультразвукові методи [16–18] з використанням установки, робота якої базується на проходженні поздовжніх і поперечних ультразвукових (УЗ) хвиль через полімерний зразок, який занурений в імерсійну рідину (силіконове масло марки ПФМС-4). Експериментальна установка складається з кювети, електронного блоку і персонального комп'ютера для обробки і візуалізації результатів вимірювань та дає змогу за один прийом визначати швидкості поширення поздовжньої (v_{\parallel}) і поперечної хвилі (v_{\perp}) у зразку за допомогою

таких співвідношень [19]:

$$v_i = \frac{v_p d}{d \pm \Delta \tau_i v_p}, \quad (1)$$

$$v_i = \frac{v_p d}{\sqrt{d^2 + (\Delta \tau_i v_p)^2 - 2d\Delta \tau_i v_p \cos \alpha}}, \quad (2)$$

де: d – товщина зразка; v_p – швидкість УЗ в імерсійній рідині за температури дослідження; $\Delta \tau_{lit} = \tau - \tau_{lit}$, τ_{lit} – час проходження УЗ-сигналу через кювету з імерсійною рідиною та зразком; α – кут повороту зразка.

У випадку, коли кут падіння хвилі на зразок зі строго

паралельними поверхнями дорівнює нулеві, в ньому поширюється тільки поздовжня хвиля. При збільшенні кута повороту в зразку будуть поширюватися дві хвилі: поздовжня і поперечна. При досягненні критичного кута (кут Брюстера) поздовжня хвиля стає поверхневою, а в зразку залишається тільки поперечна хвиля, причому на межі рідина–полімерний зразок виконується закон Снеліуса:

$$\frac{\sin(\theta_{sp.})}{v} = \frac{\sin(\theta_i)}{v_i}. \quad (3)$$

Коефіцієнт Пуассона за значеннями швидкостей

Таблиця. Характеристики перколяційного кластера ПВХ-систем

| ϕ , об.% | v | d_f | β | v_0 | t | γ | Δ ($d=2$) | Δ ($d=3$) | d_w | d_s | d_{rec} | z ($d=2$) | z ($d=3$) |
|----------------------|-------|-------|---------|-------|-------|----------|-----------------------|-----------------------|-------|-------|-----------|------------------|------------------|
| ПВХ+ФГ | | | | | | | | | | | | | |
| 0,1 | 0,369 | 2,738 | 0,365 | 0,730 | 1,461 | 1,096 | 1,096 | 1,825 | 0,912 | 1,825 | 0,087 | 3,685 | 2,292 |
| 0,3 | 0,393 | 2,785 | 0,359 | 0,718 | 1,436 | 1,077 | 1,077 | 1,795 | 0,928 | 1,857 | 0,072 | 3,489 | 1,851 |
| 0,5 | 0,388 | 2,776 | 0,360 | 0,720 | 1,441 | 1,080 | 1,080 | 1,801 | 0,926 | 1,851 | 0,074 | 3,523 | 1,928 |
| 1,0 | 0,370 | 2,740 | 0,365 | 0,730 | 1,460 | 1,095 | 1,095 | 1,825 | 0,913 | 1,827 | 0,087 | 3,677 | 2,273 |
| 2,0 | 0,369 | 2,738 | 0,365 | 0,731 | 1,461 | 1,096 | 1,096 | 1,826 | 0,913 | 1,825 | 0,087 | 3,688 | 2,297 |
| 3,0 | 0,348 | 2,696 | 0,371 | 0,742 | 1,484 | 1,113 | 1,113 | 1,855 | 0,899 | 1,797 | 0,101 | 3,869 | 2,706 |
| 5,0 | 0,353 | 2,707 | 0,369 | 0,739 | 1,478 | 1,108 | 1,108 | 1,847 | 0,902 | 1,805 | 0,098 | 3,821 | 2,599 |
| 10,0 | 0,319 | 2,638 | 0,379 | 0,758 | 1,516 | 1,137 | 1,137 | 1,895 | 0,879 | 1,759 | 0,121 | 4,129 | 3,291 |
| 20,0 | 0,310 | 2,621 | 0,382 | 0,763 | 1,526 | 1,145 | 1,145 | 1,908 | 0,874 | 1,747 | 0,126 | 4,210 | 3,473 |
| ПВХ+ФГ _{Bi} | | | | | | | | | | | | | |
| 0,1 | 0,368 | 2,736 | 0,366 | 0,731 | 1,462 | 1,096 | 1,096 | 1,828 | 0,912 | 1,824 | 0,088 | 3,697 | 2,319 |
| 0,3 | 0,359 | 2,717 | 0,368 | 0,736 | 1,472 | 1,104 | 1,104 | 1,840 | 0,906 | 1,812 | 0,094 | 3,776 | 2,496 |
| 0,5 | 0,352 | 2,704 | 0,370 | 0,740 | 1,479 | 1,110 | 1,110 | 1,849 | 0,901 | 1,803 | 0,099 | 3,835 | 2,628 |
| 1,0 | 0,373 | 2,747 | 0,364 | 0,728 | 1,456 | 1,092 | 1,092 | 1,820 | 0,916 | 1,832 | 0,084 | 3,647 | 2,207 |
| 2,0 | 0,363 | 2,726 | 0,367 | 0,734 | 1,468 | 1,101 | 1,101 | 1,834 | 0,909 | 1,817 | 0,091 | 3,740 | 2,416 |
| 3,0 | 0,337 | 2,674 | 0,374 | 0,748 | 1,496 | 1,122 | 1,122 | 1,869 | 0,891 | 1,783 | 0,109 | 3,965 | 2,921 |
| 5,0 | 0,351 | 2,703 | 0,370 | 0,740 | 1,481 | 1,110 | 1,110 | 1,850 | 0,901 | 1,802 | 0,099 | 3,841 | 2,641 |
| 10,0 | 0,326 | 2,651 | 0,377 | 0,754 | 1,509 | 1,132 | 1,132 | 1,886 | 0,884 | 1,767 | 0,116 | 4,070 | 3,159 |
| 20,0 | 0,294 | 2,586 | 0,386 | 0,773 | 1,546 | 1,159 | 1,159 | 1,932 | 0,863 | 1,725 | 0,137 | 4,367 | 3,825 |
| ПВХ+ФГ _{Hg} | | | | | | | | | | | | | |
| 0,1 | 0,370 | 2,739 | 0,365 | 0,730 | 1,460 | 1,095 | 1,095 | 1,825 | 0,913 | 1,826 | 0,087 | 3,683 | 2,287 |
| 0,3 | 0,362 | 2,725 | 0,367 | 0,734 | 1,468 | 1,101 | 1,101 | 1,735 | 0,908 | 1,817 | 0,092 | 3,743 | 2,422 |
| 0,5 | 0,345 | 2,690 | 0,372 | 0,744 | 1,487 | 1,115 | 1,115 | 1,859 | 0,897 | 1,793 | 0,103 | 3,897 | 2,768 |
| 1,0 | 0,355 | 2,711 | 0,369 | 0,738 | 1,476 | 1,107 | 1,107 | 1,844 | 0,904 | 1,807 | 0,096 | 3,805 | 2,561 |
| 2,0 | 0,358 | 2,716 | 0,368 | 0,736 | 1,473 | 1,105 | 1,105 | 1,841 | 0,905 | 1,811 | 0,095 | 3,781 | 2,508 |
| 3,0 | 0,351 | 2,702 | 0,370 | 0,740 | 1,481 | 1,110 | 1,110 | 1,851 | 0,901 | 1,801 | 0,099 | 3,844 | 2,649 |
| 5,0 | 0,336 | 2,672 | 0,374 | 0,748 | 1,497 | 1,123 | 1,123 | 1,871 | 0,891 | 1,782 | 0,109 | 3,974 | 2,941 |
| 10,0 | 0,337 | 2,674 | 0,374 | 0,748 | 1,496 | 1,122 | 1,122 | 1,870 | 0,891 | 1,783 | 0,109 | 3,967 | 2,925 |
| 20,0 | 0,289 | 2,577 | 0,388 | 0,776 | 1,552 | 1,164 | 1,164 | 1,940 | 0,859 | 1,718 | 0,141 | 4,416 | 3,936 |
| ПВХ+ФГ _{Pb} | | | | | | | | | | | | | |
| 0,1 | 0,375 | 2,750 | 0,364 | 0,727 | 1,455 | 1,091 | 1,091 | 1,818 | 0,917 | 1,833 | 0,083 | 3,638 | 2,185 |
| 0,3 | 0,368 | 2,736 | 0,366 | 0,731 | 1,462 | 1,097 | 1,097 | 1,828 | 0,912 | 1,824 | 0,088 | 3,697 | 2,319 |
| 0,5 | 0,366 | 2,731 | 0,366 | 0,732 | 1,464 | 1,098 | 1,098 | 1,831 | 0,910 | 1,821 | 0,090 | 3,716 | 2,361 |
| 1,0 | 0,367 | 2,734 | 0,366 | 0,731 | 1,463 | 1,098 | 1,098 | 1,829 | 0,911 | 1,823 | 0,089 | 3,704 | 2,334 |
| 2,0 | 0,375 | 2,750 | 0,363 | 0,727 | 1,454 | 1,091 | 1,091 | 1,818 | 0,917 | 1,834 | 0,083 | 3,635 | 2,179 |
| 3,0 | 0,359 | 2,717 | 0,368 | 0,736 | 1,472 | 1,104 | 1,104 | 1,840 | 0,906 | 1,811 | 0,094 | 3,777 | 2,498 |
| 5,0 | 0,358 | 2,716 | 0,368 | 0,736 | 1,472 | 1,104 | 1,104 | 1,841 | 0,905 | 1,810 | 0,095 | 3,783 | 2,512 |
| 10,0 | 0,346 | 2,691 | 0,372 | 0,743 | 1,486 | 1,115 | 1,115 | 1,856 | 0,897 | 1,794 | 0,103 | 3,889 | 2,752 |
| 20,0 | 0,330 | 2,660 | 0,376 | 0,752 | 1,503 | 1,128 | 1,128 | 1,879 | 0,887 | 1,773 | 0,113 | 4,031 | 3,071 |

поширення УЗ-хвиль у зразку розраховували як:

$$v = \frac{2 - (v_l / v_r)^2}{2(1 - (v_l / v_r)^2)}. \quad (4)$$

Обчислені значення коефіцієнта Пуассона для систем типу ПВХ+ФГ вказані в таблиці.

Результати досліджень та їх обговорення.

Перколяційна модель. Ідея про статистичне складування макромолекул дає змогу пояснити існування мікрпорядкованих областей в аморфних полімерах. На основі цього Ю.С. Ліпатов із співавторами запропонували кластерну модель полімерів [20]. Розвиваючи кластерну модель, у [21] запропоновано розглядати сегмент макромолекули в кластері як лінійний дефект непорядкованої структури, подібний до крайової дислокації в кристалах. Кластер у цій моделі з «прохідними» молекулами схожий на добре відомий кластер у моделі Віттена-Сандера [22].

Якщо такий кластер виділити з об'єму полімеру, обмеженого радіусом R_w , то він буде мати принаймні дві властивості, типові для фрактальних кластерів. По-перше, це самоподібність, зумовлена нестабільними кластерами, які складаються з меншого числа сегментів, ніж термодинамічно стабільні кластери. По-друге, щільність складових частинок кластера (статистичних сегментів) буде зменшуватися у міру віддалення від центра кластера, зумовлюючи типову для фракталів залежність $\rho(L)$. За цією залежністю передбачається існування в структурі аморфного полімеру певних «згустків» і «розріджень» маси. Подібне «згущення» маси можна пояснити існуванням локального порядку. Тому фрактальність структури аморфних полімерів у масштабі $\sim 0,3-5,0$ нм підтверджується існуванням локального порядку.

Фрактальну розмірність для структури аморфного полімеру можна визначити зі співвідношення:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (5)$$

де: ν – коефіцієнт Пуассона; d – евклідова розмірність [23].

Значення фрактальних розмірностей для розглянутих систем, поданих у таблиці, вказує на те, що для їх структурної організації характерні площинно-об'ємні ефекти. Площинні надмолекулярні структурні організації в більшій мірі проявляються в системах з 20% об. наповнювача.

Структурна організація аморфних полімерів та наповнених полімерних систем дає змогу розглядати їх як перколяційні кластери. Області ближнього порядку в полімерній матриці та міжфазному шарі утворюють каркас перколяційного кластера, і така підмножина описується критичним індексом перколяції β . Інша підмножина в структурній організації полімеру складається з непорядкованих областей, що характеризуються критичним індексом перколяції (ν_0). За критичного вмісту наповнювача його частинки утворюють нескінченні ланцюги, з'єднані макромолекулярними елементами,

і каркас, поведінка якого описується критичними індексами γ, t . Критичні індекси перколяції визначали за значеннями фрактальної розмірності структуроутворень наповнених полімерів:

$$\beta = \frac{1}{d_f}; \nu_0 = \frac{2}{d_f}; \gamma = \frac{3}{d_f}; t = \frac{4}{d_f}. \quad (6)$$

Знання критичних індексів перколяції дає можливість у такій моделі оцінювати максимальні розміри скінченного кластера:

$$\Delta = d \cdot \nu_0 - \beta = \frac{2d-1}{d_f}. \quad (7)$$

У випадку виявлення площинних ефектів $D = 3/d_f$, а для об'ємних $D = 5/d_f$.

Показником властивостей перколяційного кластера в самоподібному режимі є параметр S , який описує швидкість росту опору фрактала зі збільшенням його просторового масштабу. Величина аномальної дифузії Θ при аналізі сорбційних властивостей наповнених полімерних систем непрямо дає змогу враховувати вплив масштабу на коефіцієнт дифузії. Характеристики інших параметрів перколяційного кластера ПВХ-систем (фрактальна розмірність блукань (d_w), спектральна розмірність (d_s), розмірність моментів часу, в яких блукання повертаються в вихідну точку (d_{rec})) визначають процеси структуроутворень у них.

Для досліджуваних полімерних систем ці параметри визначали за співвідношеннями:

$$\Theta = \frac{t - \beta}{\gamma}, \quad (8)$$

$$S = \frac{t}{\nu_0} + d - 2, \quad (9)$$

$$d_w = \frac{d_f}{2 + \Theta}, \quad (10)$$

$$d_s = \frac{2d_f}{2 + \Theta}, \quad (11)$$

$$d_{rec} = 1 - \frac{d_s}{2}. \quad (12)$$

Аналіз даних, поданих в таблиці, свідчить про монотонний характер зміни основних термодинамічних індексів ($\alpha, \beta, \gamma, \nu$), які характеризують топологічну структуру наповнених полімерних систем. Це вказує на те, що формування структури таких матеріалів визначається видом наповнювача, модифікуючими факторами та об'ємним вмістом наповнювача. Максимальні розміри площинного та об'ємного скінченного кластерів має система ПВХ+20% об. ФГ_{Hg}.

З моделі перколяційної ґратки визначили координатне число, яке вказує на розміщеність частинок наповнювача в полімерній матриці, за співвідношенням:

$$z = 8 - 16 \frac{\nu}{\nu + 1} (d = 2); \quad (13)$$

$$z = 12 - 36 \frac{v}{v+1} \quad (d=3). \quad (14)$$

Результати розрахунків значень z у випадку дво- та тривимірної моделі перколяційної ґратки (таблиця) корелюють з відповідними значеннями Δ . Аналітично такі залежності для ПВХ-систем можна подати, використовуючи співвідношення (7), (13), (14), у вигляді:

$$Z=10,667\Delta - 8; \quad (d=2),$$

$$Z=14,400\Delta - 24; \quad (d=3)$$

Структурні параметри межового шару. Відомо, що взаємодія полімер-наповнювач у полімерних системах визначається двома групами факторів: фізичними і/або хімічними та структурними. Поверхня дисперсних частинок наповнювача, з якою взаємодіє полімерна матриця, є фрактальним об'єктом. Фрактальний взаємозв'язок між питомою поверхнею (S_H) і діаметром частинки наповнювача (D_H) виражається як [24]:

$$S_H = 410 \left(\frac{D_H}{2} \right)^{d_H-d}$$

Враховуючи, що $S_H = 1/(\rho_n \cdot r_n)$, фрактальна розмірність поверхні частинки наповнювача визначається за співвідношенням:

$$d_H = d + \frac{\ln S_H - \ln 410}{\ln r_n}, \quad (15)$$

де: ρ_n – густина наповнювача, г/м³; r_n – радіус частинки наповнювача, нм.

Фрактальна розмірність неекранованої поверхні частинки наповнювача:

$$d_U = d_H - 1 + \frac{d - d_H}{d_H + 1}, \quad (16)$$

а розмірність випадкового блукання структурних елементів макромолекул ПВХ на поверхні частинки наповнювача, як на фракталі, можна оцінити за правилом Аароні-Штауффера:

$$d_{w_H} = d_H + 1 \quad (17)$$

Якщо розглядати поверхню частинки наповнювача як ідеальну площину ($d=2$), фрактальна розмірність поверхні частинки наповнювача ФГ і його модифікованих форм становить $0,97 \pm 0,98$, а розмірність випадкового блукання структурних елементів макромолекул ПВХ становить $1,97 \pm 1,98$. Такі значення d_H і d_{w_H} вказують на можливість лінійного розташування сегментів макромолекул ПВХ на поверхні наповнювача і доступність усіх активних центрів частинок наповнювача для взаємодії зі структурними елементами полімерного ланцюга. У випадку реальної поверхні частинки наповнювача за наявності дефектів і об'ємних ефектів ($d=3$) значення d_H і d_{w_H} рівні $1,97 \pm 1,98$ і $2,77 \pm 2,78$. Це свідчить про те, що пориста поверхня частинок наповнювача відкрита для проникнення структурних елементів макромолекул, які можуть розміщуватися навіть у її порях.

Значення d_H для неорганічних наповнювачів вказують на здатність структурних елементів макромолекул ПВХ прикріплюватися до поверхні наповнювача з утворенням міжмолекулярних зв'язків. Можливості таких процесів при переході структурних елементів з міжфазного шару полімеру на поверхню наповнювача вказує на взаємодію двох фракталів і утворення межового шару як їх перетину. Розміри цього перетину з урахуванням силової взаємодії, конформаційних і топологічних ефектів визначаються як:

$$l_{MШ} = l_0 \cdot \sigma \cdot \left(\frac{r_n}{l_0 \cdot \sigma} \right)^{2(d-d_H)/d} \quad (18)$$

де σ – параметр, що характеризує гнучкість макромолекул у наповнених системах і визначається через фрактальні розмірності:

$$\sigma = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3} \quad (19)$$

На рис. 1 наведена концентраційна залежність параметра гнучкості σ макромолекули ПВХ, яка вказує на те, що в області незначних концентрацій неорганічного наповнювача (0,1÷3,0% об.) спостерігається максимум σ . За таких концентрацій наповнювача

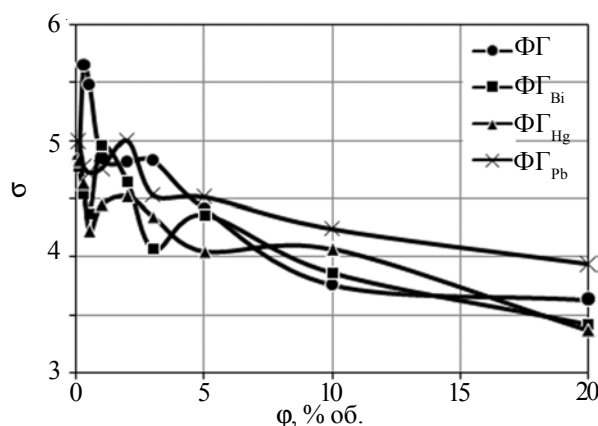


Рис. 1. Концентраційна залежність параметра σ для ПВХ-систем

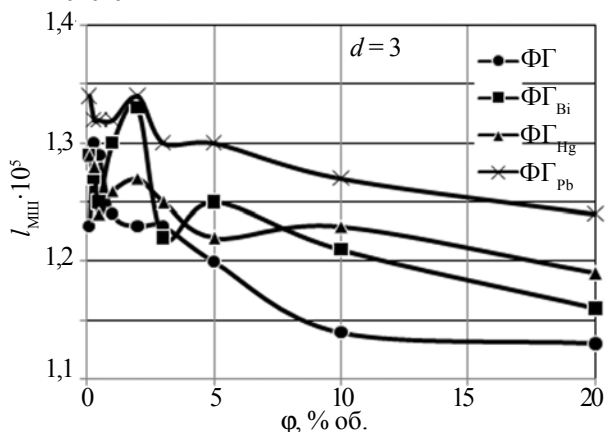


Рис. 2. Концентраційна залежність $l_{MШ}$ для об'ємних ефектів

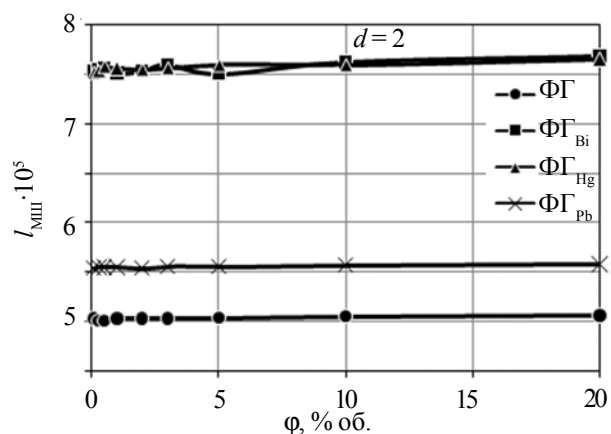


Рис. 3. Концентраційна залежність $l_{\text{крит}}$ для площинних ефектів

відбувається інтенсивний процес формування міжфазного шару [25], розміри якого для цих концентрацій наповнювача зазнають змін (рис. 2). Збільшення вмісту наповнювача призводить до монотонного зменшення σ і $l_{\text{крит}}$, що вказує на формування рівноважних межових шарів і незначних змін їх об'ємної концентрації в ПВХ-системах. У випадку ідеальної поверхні наповнювача

Література

1. Pesetskiy S.S., Myshkin N.K. Polimernyye kompozity mnogofunktsionalnogo naznacheniya: perspektivy razrabotok i primeneniya v Belarusi. Polimernyye materialy i tekhnologii, 2016, **2**, no. 4: 6–29.
2. Fambri L., Dabrowska I., Ceccato R., Pegoretti A. Effects of fumed silica and grow ratio on nanocomposite polypropylene fibers. Polymers, 2017, **9**, no. 2: 9020041(1)–9020041(29).
3. Otero-Navas I., Arjmand M., Sundararaj U. Carbon nanotube induced double percolation in polymer blends: Morphology, rheology and broadband dielectric properties. Polymer, 2017, **114**: 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.082>
4. Wang H., Xie G., Yang C., Zheng Y., Ying Z., Ren W. Enhanced toughness of multilayer graphene-filled poly(vinylchloride) composites prepared using melt-mixing method. Polymer composites, 2017, **38**, no. 1: 138–146. <https://doi.org/10.1002/pc.23569>
5. Krivtsov V.V., Kolupaev B.S., Lebedev E.V. Zastosuvannya metodu termichno stimulovanoi depolyarizatsiyi dlya vivchennya strukturi polimernih kompozitiv. Ukrayinskiy fizichnyi zhurnal, 2006, **51**, no. 6: 830–835.
6. Kolupaev B.S., Bordjuk N.A., Voloshin O.M., Lipatov Yu.S. The frequency spectrum of the structure elements of filled poly (vinylchloride). J. Polym. Mater, 1995, no. 12: 143–149.
7. Volynskiy A.A., Bakeyev N.F. Novyy podkhod k sozdaniyu nanokompozitov s polimernoy matritsey. Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Ser. C, 2011, **53**, no. 7: 1203–1216.
8. Bordjuk N.A., Voloshin O.M., Bestyuk Yu.N., Lipatov Yu.S., Kolupaev B.S. Teplofizicheskiye svoystva PVC, napolnennogo fosfogipsom i ego modifitsirovannymi formami. Plasticheskiye massy, 1990, no. 8: 86–88.
9. Bordjuk N.A., Voloshin O.M., Demianiyuk B.P., Kolupaev B.S. Teplofizicheskiye svoystva modifitsirovannogo polivinilkhlorida. Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Ser. A, 1990, **32**, no. 6: 1232–1237.
10. Jayavani S., Deka H., Varghese T.O., Nayak S.K. Recent development and future trends in coir fiber-reinforced green polymer composites: review and evaluation. Polymer composites, 2016, **37**, no. 11: 3296–3309.
11. Blavatska V., Fricke N., Janke W. Polymers in disordered environments. Condensed matter physics, 2014, **17**, no. 3: 33604(1)–33604(11).
12. Blavatska V., von Ferber C., Holovatch Yu. Star copolymers in porous environments: Scaling and its manifestations. Physical Review E, 2011, **83**(1): 011803(1)–011803(9).
13. Janssen H.-K., Stenull O. Scaling exponents for a monkey on a tree: Fractal dimensions of randomly branched polymers. Physical Review E, 2012, **85**(5): 051126(1)–051126(15).
14. Bordjuk N.A., Voloshin O.M., Kolupaev B.S., Lipatov Yu.S. Modifitsirovannyy neorganicheskiy sinteticheskiy fosfogips kak napolnitel polivinilkhlorida. III Minskiy mezhdunarodnyy forum «Teplomassobmen».

- VI. Teplomassoobmen v reologicheskikh sistemakh. Minsk, 1996: 229–233.
15. *Bordyuk N.A., Kolupayev B.S., Voloshin O.M.* Vliyaniye davleniya pressovaniya na vyazkoprugiye i strukturno-mekhanicheskiye svoystva napovnenogo polivinilkhlorida. Fizika i tekhnika vysokikh davleniy, 1995, no. 3: 49–58.
16. *Bordyuk N.A., Kolupayev B.S., Levchuk V.V., Lipatov Yu.S.* Opredeleniye strukturnykh parametrov polimernykh kompozitsiy po rezul'tatam ultrazvukovykh issledovaniy. Fizika tverdogo tela, 1996, **38**, no. 7: 2270–2276.
17. *Bordyuk N.A., Gusakovskiy S.M., Ivanishchuk S.N., Kolupayev B.S.* Issledovaniye akusticheskikh svoystv smesey polimerov. Akusticheskiy zhurnal, 1998, **44**, 1: 21–24.
18. *Bordyuk N.A., Ivanishchuk S.N., Kolupayev B.S., Lipatov Yu.S.* Akusticheskiye svoystva troynykh sistem: polivinilkhlорid-polivinilbutiral-dibutilftalat. Vysokomolekulyarnyye soyedineniya, 1997, **39** (A), no. 12: 1966–1971.
19. *Maschenko V.A., Panchuk O.O., Sadovenko I.O., Bordyuk M.A.* Eksperimentalna ustanovka dlya vimiryuvannya pruzhnykh parametrov girskih porid. Visnik Inzhenernoyi akademiyi Ukrayini, 2012, no. 3–4: 60–64.
20. *Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu.S.* Fluktuatsionnaya setka molekulyarnykh zatsepleniy i prochnost amorfnykh stekloobraznykh polimerov. Doklady AN USSR, 1990, no. 8(B): 48–51.
21. *Kozlov G.V., Novikov V.U.* Klasternaya model amorfного sostoyaniya polimerov. Uspekhi fizicheskikh nauk, 2001, **171**, no. 7: 717–764.
22. *Olemskoy O.I., Harchenko D.O.* Teoriya samopodibnykh stohastichnykh sistem (part 1). Zhurnal fizichnykh doslidzhen, 2002, **6**, no. 3: 253–288.
23. *Shevchuk T.M., Bordyuk M.A.* Fraktalnist ta parametr Gryunayzena polimernykh sistem z vid'emnim koefitsientom Puassona. Fizika i himiya tverdogo tila, 2016, **17**, no. 4: 476–482.
24. *Kozlov G.V.* Struktura i svoystva dispersno-napolnennykh polimernykh nanokompozitov. Uspekhi fizicheskikh nauk, 2015, **185**, no. 1: 35–54.
25. *Bordyuk M.A., Kolupaev B.S., Voloshin O.M., Levchuk V.V.* Akustichni vlastivosti i strukturni parametri napovnenogo polivinilkhlорidu. Ukrayinskiy fizichnyy zhurnal, 1996, **41**, no. 1: 111–114.

Надійшла до редакції 7 березня 2019 р.

Фрактально-перколяционное моделирование структурной организации наполненного поливинилхлорида

Т.Н. Шевчук¹, Н.А. Бордюк¹, В.В. Кривцов¹, В.А. Мащенко²

¹Ровенский государственный гуманитарный университет
31, ул. Пластовая, Ровно, 33028, Украина

²Одесская государственная академия технического регулирования и качества
15, ул. Ковальская, Одесса, 65020, Украина

Использование фрактально-перколяционного подхода к наполненным поливинилхлоридным системам позволило провести анализ процессов их структурообразования. Основываясь на модели наполненного полимера и кластерной модели аморфного состояния, определены микропараметры структурной организации поливинилхлоридных композитов. Исследовано влияние концентрации наполнителя на фрактально-перколяционные характеристики полимерных систем. Показаны перспективы использования такого моделирования в определении эксплуатационных параметров полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: наполненный поливинилхлорид, фрактальная размерность, критические индексы перколяции, скорость ультразвука, коэффициент Пуассона.

Fractal percolation modeling of structural organization of filled polyvinylchloride

T.M. Shevchuk¹, M.A. Borduk¹, V.V. Krivtsov¹, V.A. Mashchenko²

¹ Rivne State Humanitarian University

31, Plastova str., Rivne, 33028, Ukraine

² Odessa State Academy of Technical Regulation and Quality

15, Kovalska str., Odessa, 65020, Ukraine

The use of fractal percolation and synergetic approaches to the filled polymer systems enable to analyze processes of their structure formation. Aim of the paper is to define fractal percolation structural parameters of PVC systems filled with chemical wastes based on the results of ultrasonic study using filled polymer model as well as amorphous state cluster model. Multi-tone, burdensome waste products of extraction of phosphoric acid – dispersed phosphogypsum and its modifications with heavy metal salts have been used as PVC fillers.

As experimental samples 5 mm thick and 25 mm in diameter plates have been used. They have been obtained with the help of hot pressing in T-p mode at temperature 403 K and pressure 10 MPa just after PVC and mineral fillers have been all mixed. To define structural properties of composite polymer materials and their visco elastic properties ultrasonic methods have been used operating machine where longitudinal and transverse ultrasonic waves go through the polymer sample immersed in fluid. It has been shown that phosphogypsum modified surface fractions are active centers of interface layer formations on boundary polymer – filler. Comparing maximums of filled with phosphogypsum and its modified forms percolation clusters and PVC systems coordinate numbers enabled to correlate these dimensions. In the cluster model framework and according to fractal dimensions of filled systems the processes of structure formation on boundary polymer – filler have been analyzed. Their percolation dimensions that help to predict mode of behavior of such PVC systems in fields of force as well as in thermal fields have been defined. Models of application have been demonstrated as to the referenced modeling in specifying operating features of polymer composite materials.

Keywords: filled polyvinylchloride, fractal dimension, critical index of percolation, acoustic velocity, Poisson's constant.