

УДК 544.23.022

<https://doi.org/10.15407/polymerj.41.04.264>

Фізика полімерів

Вплив критичного вмісту наповнювача на структурні та фрактально-перколяційні характеристики наповнених полімерів вінілового ряду

Т.М. Шевчук¹, М.А. Бордюк², В.В. Кривцов¹, В.А. Мащенко³

¹ Рівненський державний гуманітарний університет

31, вул. Пластова, Рівне, 33028, Україна

² Рівненська медична академія

53, вул. М. Карнаухова, Рівне, 33000, Україна

³ Одеська державна академія технічного регулювання та якості

15, вул. Ковальська, Одеса, 65020, Україна

Визначено фрактальні розмірності структуроутворень і критичні перколяційні індекси за критичного вмісту мінерального та металічного наповнювачів для наповнених лінійних аморфних полімерів вінілового ряду. На основі моделі наповненого полімеру та кластерної моделі аморфного стану оцінено мікропараметри структурної організації, зокрема: період макрогратки наповнювача, розміри межового шару, об'єм і діаметр кластерів, фрактальні розмірності поверхні наповнювача та мікропорожнин флуктуаційного вільного об'єму. Показано, що структурні параметри наповнених полімерів нанорозмірні, а структурна організація складається з нанооб'єктів.

Ключові слова: наповнений полімер, фрактальні розмірності, коефіцієнт Пуассона, кластерна і перколяційна моделі, гнучкість макромолекул.

Вступ.

Одним з універсальних принципів створення новітніх полімерних систем з особливими, характерними тільки для них фізичними і хімічними властивостями, що визначаються макро-, мезо- та мікрогетерогенністю, є наповнення макромолекулярної матриці. Під наповненням полімерів, як правило, розуміють їх суміщення з твердою, рідкою або газоподібною речовиною, яка відносно рівномірно розподіляється в об'ємі утвореної композиції, має чітко визначену межу з неперервною полімерною фазою (матрицею) і характеризується особливими взаємодіями на межі поділу фаз полімер-наповнювач [1–3]. Ефективне використання наповнювачів можливе при суміщенні компонентів, яке значною мірою визначається здатністю полімеру змочувати поверхню частинок наповнювача [4]. Змочування полімерами, які перебувають у в'язкотекучому або високоеластичному стані чи розчині, істотно відрізняється від змочування поверхні наповнювача низькомолекулярними речовинами [5].

Введення у полімерну матрицю наповнювача призводить до зміни не лише процесів структуроутворення, а й фізико-хімічних властивостей утворених гетерогенних систем [6–9]. Оскільки наповнені полімери є термодинамічно нерівноваженими системами, а

структуроутворення відбувається завдяки нелінійним процесам, то для дослідження їхніх властивостей використовується фрактальний аналіз і принципи синергетики. У роботі [10] розглянуті питання фрактальних форм макромолекул, існування яких зумовлене наявністю детерміністичного порядку. Такий підхід дав змогу показати, що ділянки макромолекул, як і макромолекулярні клубки, є стохастичними фракталами. Із позицій фрактального підходу трактуються питання конформаційної поведінки макромолекулярних ланцюгів як у розчині, так і в блоці полімеру [11–14]. При аналізі процесів синтезу макромолекул і формування структури квазірівноважного стану полімерних систем, флуктуаційного вільного об'єму, макромолекулярних каркасів, параметрів порядку в дисипативних структурах, механічних і теплофізичних властивостей використовується моделювання в рамках фрактального формалізму [15, 16].

Метою роботи є вивчення на основі фрактального підходу процесів структуроутворення та властивостей полімерних композитів вінілового ряду з критичним вмістом наповнювача.

Матеріали та методи досліджень.

Як основні об'єкти досліджень використовували

лінійні гнучколанцюгові полімери вінілового ряду – полівінілхлорид (ПВХ) марки С-6359-М GOST 14332-78 і полівінілбутираль (ПВБ) марки ПШ-1 вищого ґатунку GOST 9439-85, очищені переосадженням із розчину, що дало можливість позбутися низькомолекулярних домішок, залишків ініціаторів, емульгаторів і захисних колоїдів. Як наповнювачі для отримання полімерних композиційних матеріалів використовували: фосфогіпс (ФГ) та його форми, модифіковані солями важких металів Pb, Hg, Bi з діаметром частинок ~10 мкм, а також металічні порошки W (~7 мкм), Cu (~13 мкм), Mo (~2 мкм).

Зразки для експериментальних досліджень готували методом механічного змішування полімерів (ПВХ, ПВБ) із мінеральними наповнювачами з подальшим висушуванням їх у сушильній шафі під вакуумом до сталої маси. Кількість введеного наповнювача контролювали ваговим методом. Композиції отримували в температурному режимі (за температури 403 К і тиску 10 МПа з наступним охолодженням до 293 К зі швидкістю 3 К/хв). Критичний вміст наповнювача ($\varphi_{кр}$) у полімерних системах, при якому полімерна матриця переходить в міжфазний шар, визначали за результатами дослідження теплоємності наповнених і ненаповнених полімерів. Об'ємний критичний вміст мінерального наповнювача для систем з матрицею ПВХ і ПВБ подано в табл. 1.

Для експериментальних досліджень структурних особливостей ПКМ та їхніх в'язкопружних властивостей застосовували ультразвукові методи з використанням установки, робота якої базується на проходженні поздовжніх і поперечних ультразвукових (УЗ) хвиль через полімерний зразок, який занурений в імерсійну рідину [17].

Установка дає змогу за один прийом визначити швидкості поширення поздовжньої (v_l) і поперечної хвилі (v_t). Швидкість поширення поздовжньої хвилі у зразку розраховували за таким співвідношенням:

$$v_l = \frac{v_p d}{d - \Delta \tau_l v_p} \quad (1)$$

Швидкість поширення поперечної хвилі у зразку

визначали із розв'язку рівняння:

$$\Delta \tau_l^2 \sin^2(\theta_{сп.}) v_l^4 - (v^2 \Delta \tau_l^2 - d^2) v_l^2 - 2d^2 v v_l + v^2 d^2 = 0, \quad (2)$$

де: d – товщина зразка; $\Delta \tau_{лт} = \tau - \tau_{лт}$, $\tau_{лт}$ – час проходження ультразвукового сигналу у кюветі із імерсійною рідиною і зразком при вимірюванні поздовжньої (поперечної) хвилі.

Коефіцієнт Пуассона за значеннями швидкостей поширення ультразвукових хвиль у зразку обчислювали за співвідношенням:

$$\nu = \frac{2 - \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2}{2 \left(1 - \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2\right)} \quad (3)$$

Значення швидкостей ультразвукових хвиль і коефіцієнта Пуассона для наповнених полімерів вказані в табл. 1.

Перколяційний кластер.

Структурна організація аморфних полімерів та її моделювання дає змогу розглядати їх як перколяційні кластери. Введення в такі полімери наповнювачів призводить до зміни міжмолекулярної взаємодії на їх межі. При цьому наповнену систему можна розглядати як трикомпонентну: полімерна матриця (незмінні властивості) – міжфазний шар – наповнювач. Таку систему моделюють також у вигляді перколяційного кластера [18], структуроутворення якого характеризується критичними перколяційними індексами. Області ближнього порядку в полімерній матриці та міжфазному шарі утворюють каркас перколяційного кластера, і така підмножина описується критичним індексом перколяції (β). Іншу підмножину в структурній організації полімеру складають неупорядковані області, що характеризуються критичним індексом перколяції (ν_0). За критичного вмісту наповнювача його частинки утворюють нескінченні ланцюги, з'єднані макромолекулярними елементами, і каркас. Їхня поведінка описується критичними індексами γ , t . Критичні індекси перколяції визначали за значеннями фрактальної розмірності структуроутворень наповнених полімерів:

Таблиця 1. Фрактальні розмірності, перколяційні та критичні термодинамічні індекси наповнених полімерних систем

Тип композиції	$\Phi_{кр.}, \% об.$	$\nu_l, м/с$	$\nu_t, м/с$	ν	d_f	β	ν_0	γ	T	$\Delta (d=2)$	$\Delta (d=3)$
ПВХ+ФГ	52	2400	1470	0,20	2,40	0,42	0,83	1,25	1,67	1,25	2,08
ПВХ+ФГ _{Pb}	70	2310	1350	0,24	2,48	0,40	0,81	1,21	1,61	1,21	2,02
ПВХ+ФГ _{Bi}	56	2340	1370	0,24	2,48	0,40	0,81	1,21	1,61	1,21	2,02
ПВХ+ФГ _{Hg}	65	2250	1300	0,25	2,50	0,40	0,80	1,20	1,60	1,20	2,00
ПВХ+Cu	65	1850	860	0,36	2,72	0,37	0,73	1,10	1,47	1,10	1,84
ПВХ+W	70	1750	850	0,35	2,69	0,37	0,74	1,12	1,49	1,12	1,86
ПВХ+Mo	65	1850	1010	0,29	2,58	0,39	0,78	1,17	1,55	1,17	1,94
ПВБ+Cu	60	1730	850	0,34	2,68	0,37	0,75	1,12	1,49	1,12	1,86
ПВБ+W	75	1700	800	0,36	2,72	0,37	0,74	1,11	1,47	1,11	1,84

$$\beta = \frac{1}{d_f}; \quad v_0 = \frac{2}{d_f}; \quad \gamma = \frac{3}{d_f}; \quad t = \frac{4}{d_f}. \quad (4)$$

Для визначення фрактальної розмірності структуроутворень таких систем використовували синергетичний підхід, за яким:

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

де: $d = 3$ – розмірність евклідового простору.

Аналіз фрактальних розмірностей для розглянутих систем вказує на те, що для їх структурної організації характерні площинно-об’ємні ефекти. Площинні надмолекулярні структурні організації більше проявляються в системах, наповнених неметалічними наповнювачами. Об’ємні ефекти більш характерні для систем ПВХ+Cu та ПВБ+W.

Значення критичних індексів перколяції (табл.1) дає змогу визначити максимальні розміри скінченного кластера в такій моделі:

$$\Delta = d \cdot v_0 - \beta = \frac{2d-1}{d_f}. \quad (6)$$

При виявленні площинних ефектів $\Delta = \frac{3}{d_f}$,

а об’ємних – $\Delta = \frac{5}{d_f}$.

Як засвідчують значення максимальних розмірів скінченного кластера, вони найбільші для системи ПВХ+ФГ, а мінімальні для ПВХ+Cu і ПВБ+W. Слід зазначити, що для розглянутих систем не спостерігаються різкі зміни цієї характеристики.

Макроградка наповнювача.

Залежно від вмісту наповнювача в полімерній матриці можуть виникати просторово-площинні структурні організації двох типів. Якщо вміст наповнювача менший за критичний, за відсутності сегрегації частинок, вони утворюють квазіоднорідну неперіодичну ґратку (з неоднаковими відстанями між частинками), в якій не відбувається кооперативного руху вузлів. При цьому інтенсивність їхнього індивідуального руху буде визначатися температурою системи, розмірами

частинок і в’язкістю полімерної матриці. Під дією зовнішніх сил частинки наповнювача будуть рухатися незалежно від руху сусідніх, як колоїдні частинки в середовищі з великою в’язкістю. Критичний вміст наповнювача в полімерній матриці призводить до структурних змін у системі, а саме до переходу полімерної матриці в міжфазний стан, властивості його відрізнятимуться від властивостей ненаповненого полімеру. Наповнений полімер за таких умов розглядається як двокомпонентний: міжфазний шар–наповнювач. У цьому випадку система частинок наповнювача впорядковується, і рух її вузлів, занурених у міжфазний шар, залежний від стану сусідів. Таку структурно-впорядковану систему розглядають як макроградку з періодом [4]:

$$l_{max} = D_n \cdot \left(\frac{\rho_n / \rho_n + \phi_{kp}}{1,91 \phi_{kp}} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

а розміри подвійного міжфазного шару з геометрії цієї моделі дорівнюють:

$$l_{МФШ} = D_n \cdot \left(\left(\frac{\rho_n / \rho_n + \phi_{kp}}{1,91 \phi_{kp}} \right)^{1/3} - 1 \right). \quad (8)$$

де: ρ_n, ρ_n – густина наповнювача і полімеру відповідно; D_n – діаметр частинки наповнювача. Значення l_{max} та $l_{МФШ}$ подані в табл. 2. Для систем із неметалічним наповнювачем період макроградки фактично не залежить від критичного вмісту наповнювача. Найбільші значення l_{max} характерні для систем, в яких використовували наповнювач Cu. Системи ПВХ+Cu і ПВБ+Cu мають найширші області полімеру, який перебуває в міжфазному стані. Оскільки значення $l_{МФШ}$ залежать від розмірів частинок наповнювача, то це вказує на їх фрактальність. Міжфазний шар полімеру за структурною організацією неоднорідний. Ця неоднорідність зумовлена дією силового поля поверхні наповнювача.

У моделі макроградки поверхню частинки наповнювача розглядали як фрактал розмірності (d_n). Фрактальний взаємозв’язок між питомою поверхнею (S_n) і

Таблиця 2. Характеристики суперрешітки наповнювача та кластерної моделі наповнених полімерних систем

Тип композиції	$l_{max} \cdot 10^5$, м	$l_{МФШ} \cdot 10^5$, м	$l_{МШ} \cdot 10^{10}$, м	d_n (d=2)	d_n (d=3)	σ	$b_n(МШ)$, 10^{-4}	$b_n(МФШ)$	$V_{кл} \cdot 10^{28}$, м ³	$d_{кл} \cdot 10^{10}$, м	$b \cdot 10^{10}$, м	$r_{мк} \cdot 10^{10}$, м	$D_{f\Box}$
ПВХ+ФГ	1,41	0,41	2,56	2,07	3,07	2,66	1,50	1,86	1,771	6,96	4,42	20,84	2,67
ПВХ+ФГ _{Рb}	1,33	0,33	3,10	2,06	3,06	2,93	1,80	1,35	2,374	7,68	4,22	19,89	2,92
ПВХ+ФГ _{Вi}	1,41	0,41	3,10	2,06	3,06	2,92	1,80	1,86	2,348	7,65	4,23	19,92	2,92
ПВХ+ФГ _{Нg}	1,36	0,36	3,19	2,06	3,06	3,00	1,90	1,51	2,543	7,86	4,17	19,66	3,00
ПВХ+Cu	2,34	1,04	13,50	1,90	2,90	4,63	6,20	4,83	8,404	11,70	3,36	15,82	4,57
ПВХ+W	1,57	0,87	23,13	1,78	2,78	4,24	19,84	10,28	6,700	11,85	3,51	16,53	4,23
ПВХ+Mo	0,36	0,16	5,55	1,98	2,98	3,35	16,66	4,83	3,453	8,77	3,94	18,58	3,38
ПВБ+Cu	2,56	1,26	12,17	1,90	2,90	4,14	5,60	6,63	6,307	10,63	3,55	16,71	4,13
ПВБ+W	1,63	0,93	20,71	1,78	2,78	4,52	17,76	11,63	7,894	11,46	3,40	16,01	4,57

діаметром частинки наповнювача (D_n) виражається співвідношенням [19]:

$$S_n = 410 \left(\frac{D_n}{2} \right)^{d_n - d} \quad (9)$$

Враховуючи, що $S_n = 1/(\rho_n r_n)$, отримаємо:

$$d_n = d - 1 - \frac{\ln \rho_n + \ln 410}{\ln r_n}, \quad (10)$$

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

Значення фрактальних розмірностей поверхні частинки наповнювача розраховували для випадку ідеальної екранованої поверхні ($d=2$) і з урахуванням можливих просторових ефектів ($d=3$). Як свідчать результати цих розрахунків, поверхні частинок ФГ та його модифікованих форм мають дефекти, що сприяють можливостям потрапляння в них структурних елементів макромолекул ПВХ (табл. 2). Значення d_n для металевих наповнювачів вказують на здатність структурних елементів макромолекул ПВХ і ПБВ прикріплюватися до поверхні з утворенням ван-дер-ваальсових та хімічних 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 такого перетину, з врахуванням силової взаємодії, конформаційних і топологічних ефектів визначаються як:

$$l_{МШ} = l_0 \cdot \sigma \cdot \left(\frac{r_n}{l_0 \cdot \sigma} \right)^{2(d-d_n)/d} \quad (11)$$

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

$$\sigma = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3} \quad (12)$$

У табл. 2 подані значення, аналіз яких показує залежність параметра свід структурної організації макромолекул лінійних аморфних полімерів, виду наповнювача та розмірів. Оцінки розмірів межового шару вказують на те, що він є нанорозмірною структурною організацією в наповнених полімерах. Розміри межових шарів у системах із металевими наповнювачами в 2–4 рази більші, ніж у композиціях із ФГ та його модифікованих формах. Як впливає з результатів розрахунків $l_{МШ}$, найбільш активним наповнювачем щодо формування межових шарів у макромолекулярних системах є W у ПВХ, а найменш активними – ФГ у ПВХ. Силоне поле наповнювача здатне закріплювати на поверхні структурні елементи макромолекул ПВХ і ПБВ. Подані в табл. 2 значення $l_{МШ}$ вказують на те, що в межовому шарі здатні перебувати мономірні ланки кола головних валентностей макромолекул, бічні

групи, статистичні сегменти, сегменти Куна. Розміри межових шарів у ПВХ, ПБВ-системах вказують на процеси наноадгезії на межі полімер–наповнювач [19], які характеризуються параметром:

$$b_n = \left(\frac{l_{МШ} + r_n}{r_n} \right)^3 - 1 \quad (13)$$

Оскільки за критичного вмісту наповнювача полімерна матриця переходить у міжфазний шар, то у такій системі проявляються процеси мікроадгезії з параметром:

$$b_n = \left(\frac{l_{МФШ} + r_n}{r_n} \right)^3 - 1 \quad (14)$$

У процесах нано- та мікроадгезії найактивнішими в ПВХ і ПБВ є частинки W та Мо (табл. 2).

Слід зауважити, що для систем на основі ПВХ з наповнювачем ФГ та його модифікованими формами між Δ і l_{\max} існує лінійна кореляція.

Кластерна модель.

Міжфазний шар у наповнених полімерах за критичного вмісту наповнювача перебуває в аморфному стані, тому його структуроутворення аналізується в рамках кластерної моделі [20]. За цією моделлю середовище між частинками наповнювача слід розглядати як неупорядковане (міжкластерне), в якому розміщені об'ємні впорядковані структуроутворення – кластери (області локального порядку). Кластери в такій моделі розглядаються як структурні дефекти, що порушують повне неупорядкування, а сегмент кластера – лінійний дефект. За фрактальними розмірностями, з урахуванням об'ємних ефектів, визначали об'єм кластера:

$$V_{кл} = \frac{(6,44 \cdot 10^{-10})^2}{(3-d_f)^2} l_0, \quad (15)$$

де: l_0 – міжструктурна віддаль, яка для макромолекули ПВХ, ПБВ становить 1,54 Å (C–C). Якщо вважати кластер кульовим включенням, то його ефективний діаметр дорівнює:

$$d_{кл} = 1,24 \cdot \frac{(6,44 \cdot 10^{-10})^{2/3}}{(3-d_f)^{2/3}} \cdot l_0^{1/3} \quad (16)$$

Із аналізу значень $V_{кл}$ і $d_{кл}$, поданих у табл. 2, випливає, що максимальні величини цих характеристик відповідають наповненим системам з Су. Порівняння розмірів кластерів полімерних систем із критичним вмістом наповнювача з відповідними значеннями для ПВХ і ПБВ вказують на їх співмірність. Якщо вважати кластери структуроутвореннями, в яких впорядкування здійснюється за рахунок складання статистичних сегментів макромолекул, можна провести оцінку їх кількості в кластері:

$$N = d_{кл} / (\sigma l_0) \quad (17)$$

Кількість статистичних сегментів макромолекули ПВХ і ПБВ наповнених систем, що перебувають у

кластері в конформації складок, дорівнює 2. Кластер можна розглядати як дислокацію в міжкластерних областях і за значеннями вектора Бюргерса:

$$b = \left(\frac{52,2}{\sigma} \right)^{1/2}, \text{ \AA}, \quad (18)$$

виходячи з геометрії моделі, можна визначити віддаль між структурними елементами макромолекул, що входять у сусідні кластери, а отже протяжність областей неупорядкування:

$$r_{\text{мк.}} = 4,71b - 2l_0, \quad (19)$$

Порівняння значень $r_{\text{мк.}}$ (табл. 2) і $d_{\text{кл.}}$ вказують на те, що дислокації в неупорядкованих областях менші за розмірами. У ПВХ- та ПVB-системах міжкластерні області слід розглядати як фрактальні, розмірність яких збігається з розмірністю областей локалізації «надлишкової» енергії. Така розмірність характеризує ступінь збудження розпушеної матриці в кластерній моделі аморфного полімеру і може бути визначена як:

$$D_f = \frac{2(1-\nu)}{1-2\nu}. \quad (20)$$

Мікропорожнини вільного об'єму в неупорядкованій області кластерної моделі характеризували фрактальною розмірністю:

$$D_{f,\nu} = 1 + \frac{1}{3-d_f}. \quad (21)$$

Фрактальна розмірність мікропорожнин вільного

об'єму для наповнених систем (табл. 2) вказує на те, що вони є об'ємними дефектами. Розмірність таких об'єктів збігається зі значеннями D_f , що вказує на те, що структуроутворення елементів макромолекул ПВХ- і ПVB-систем у таких областях є джерелами дисипації механічної енергії при поширенні акустичних хвиль.

Висновки.

Фрактально-перколяційний підхід до вивчення процесів структуроутворення в ПВХ- і ПVB-системах із критичним вмістом наповнювача показав, що металічні наповнювачі у порівнянні з мінеральними більш активні при формуванні межових шарів при розподілі полімер-наповнювач. Порівняння максимальних розмірів перколяційних кластерів і періодів макрогратки для ПВХ-систем, наповнених ФГ та його модифікованими формами, дало змогу встановити кореляцію між цими величинами. У рамках кластерної моделі і за фрактальними розмірностями наповнених систем визначені геометричні розміри впорядкованих і неупорядкованих областей структуроутворень. Показано, що кластери, міжкластерні області та межовий шар є наноутвореннями. ПВХ- і ПVB-системи з критичним вмістом наповнювача можна моделювати як квазі-одномірний кристал, між частинками якого перебуває міжфазний шар. У такій моделі зв'язок між частинками наповнювача здійснюється за рахунок структуроутворень полімеру у вигляді наноутворень з почерговим розміщенням областей порядку і безпорядку.

Література

1. Broitman E. Innovations in polymers and composite materials. e-Polymers, 2016, **17**, no. 1: 1-3. <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0311>.
2. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 2011, **49**, no.24: 1695-1716. <https://doi.org/10.1002/polb.22384>.
3. Weitsman Y. J. Fluid Effects in Polymers and Polymers Composites. Springer Science + Business Media, 2012: 176. ISBN 978-1-4614-1058-4.
4. Bordyuk M.A., Shevchuk T.M., Kolupaev B.S. Fizika polimeriv. Teoriya. Rivne: RDGU, 2012: 484.
5. Sun Y., Pugno N., Hierarchical Fibers with a Negative Poisson's Ratio for Tougher Composites. Materials, 2013, **6**, no.2: 699-712. <https://doi.org/10.3390/ma6020699>.
6. Sinha AK, Narang HK, Bhattacharya S. Mechanical properties of natural fibre polymer composites. J. Polym. Eng., 2017; **37**, no. 9: 879-895. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2016-0362>.
7. Hamanaka S, Nonomura C., Thi TBN, Yokoyama A. Correlation between fiber orientation distribution and mechanical anisotropy in glass-fiber-reinforced composite materials. J. Polym. Eng., 2019, **39**, no.7: 653-661. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2018-0371>.
8. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. Polymer, 2008, no.49: 3187-3204. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>.
9. Shevchuk T.M., Bordyuk M.A., Krivtsov V.V., Mashchenko V.A. Fraktalno-perkolyatsiynе modelyuvannya strukturnoyi orhanizatsiyi napovnenoho polivinilkhlorodyu. Polymer Journal, 2019, **41**, no.2: 109-115. <https://doi.org/10.15407/polymerj.41.02.109>.
10. Novikov V.U., Kozlov G.V. Fractal analysis of macromolecules. Russ. Chem. Rev., 2000, **69**, no.4: 347-366. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n04ABEH000523>.
11. Blavatska V., von Ferber C., Holovatch Yu. Star copolymers in porous environments: Scaling and its manifestations. Phys. Rev. E, 2011, **83**, no.1: 011803(1)-011803(9). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.011803>.
12. Janssen H.-K., Stenull O. Scaling exponents for a monkey on a tree: Fractal dimensions of randomly branched polymers. Phys. Rev. E., 2012, **85**, no.5: 051126-1-15. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.051126>.
13. Haydukivska K., Blavatska V. Conformational properties of polymers in anisotropic environments. Condensed Matter Physics, 2014, **17**, no. 2, 23301: 1-15. <https://doi.org/10.5488/CMP.17.23301>.
14. Blavatska V., Fricke N., Janke W. Polymers in

disordered environments. Condensed matter physics, 2014, **17**, no.3: 33604(1) – 33604(11). <https://doi.org/10.5488/CMP.17.33604>.

15. Novikov V.U., Kozlov G.V. Structure and properties of polymers in terms of the fractal approach. Russ. Chem. Rev., 2000, **69**, no.6: 523-549. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n06ABEH000592>.

16. Sen S, Widgeon S. On the Mass Fractal Character of Si-Based Structural Networks in Amorphous Polymer Derived Ceramics. Nanomaterials, 2015, no.5: 366-375. <https://doi.org/10.3390/nano5010366>.

17. Maschenko V.A., Panchuk O.O., Sadovenko I.O., Bordyuk M.A. Eksperimentalna ustanovka dlya

vimiryuvannya pruzhnykh parametriv girskikh porid. Bulletin of Engineering Academy of Ukraine, 2012, no. 3-4: 60-64. 18. Shevchuk T.M., Bordyuk M.A. Fraktal'nist ta parametr Gryunayzena polimernih sistem z vid'emnim koefitsientom Puassona. Fizika i himiya tverdogo tila, 2016, **17**, no.4: 476-482. <https://doi.org/10.15330/pcss.17.4.476-481>.

19. Kozlov G.V. Structure and properties of particulate-filled polymer nanocomposites. Phys. Usp., 2015, **58**: 33–60. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0185.201501c.0035>.

20. Kozlov G.V., Novikov V.U. A cluster model for the polymer amorphous state. Phys. Usp., 2001, **44**: 681–724. <https://doi.org/10.1070/PU2001v044n07ABEH000832>.

Надійшла до редакції 8 жовтня 2019 р.

Влияние критического содержания наполнителя на структурные и фрактально-перколяционные характеристики наполненных полимеров винилового ряда

Т.Н. Шевчук¹, Н.А. Бордюк², В.В. Кривцов¹, В.А. Мащенко³

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

²Ровенская медицинская академия
53, ул. М. Карнаухова, Ровно, 33000, Украина

³Одесская государственная академия технического регулирования и качества
15, ул. Ковальская, Одесса, 65020, Украина

Для наполненных линейных аморфных полимеров винилового ряда определены фрактальные размерности структурообразований и критические перколяционные индексы при критическом содержании минерального и металлического наполнителей. На основе модели наполненного полимера и кластерной модели аморфного состояния оценены микропараметры структурной организации, в частности: период макрорешетки наполнителя, размеры граничного слоя, объем и диаметр кластеров, фрактальные размерности поверхности наполнителя и микрополостей флуктуационного свободного объема. Показано, что структурные параметры наполненных полимеров являются наноразмерными, а их структурная организация состоит из нанобъектов.

Ключевые слова: наполненный полимер, фрактальные размерности, коэффициент Пуассона, кластерная и перколяционные модели, гибкость макромолекул.

Effect of critical filler content on structural and fractal percolation properties of filled vinyl polymers

T.M. Shevchuk¹, M.A. Borydyuk², V.V. Krivtsov¹, V.A. Mashchenko³

¹Rivne State Humanitarian University
31, Plastova Str., Rivne, 33028, Ukraine

²Rivne Medical Academy
53, M. Karnaukhova Str., Rivne, 33000, Ukraine

³Odessa State Academy of Technical Regulation and Quality
15, Kovalska Str., Odessa, 65020, Ukraine

In the research fractal dimension structure formation and critical percolation indexes have been defined for filled linear amorphous vinyl polymers with the critical content of mineral filler. To define structural properties of composite polymer materials and their viscoelastic properties ultrasonic methods have been used operating machine where longitudinal and transverse ultrasonic waves go through the polymer sample immersed in fluid. On the basis of model-filled polymer and the cluster model of amorphous state, microparameters structural organization are estimated in particular: the period macrolattice filler, sizes of the boundary layer, the volume and diameter of the clusters, the fractal dimension of the filler surface and microcavities fluctuation of free volume. It has been shown that the structural parameters of filled polymers are nanoscale and structural organization consists of nano-objects. PVC- and PVB-systems with critical content of the filler could be modified as quasi-homogeneous crystal, between particles of which phase – boundary is situated. In the following model interaction between filler particles happens due to polymer structural formations in the form of nanoformations, having in turns areas of order and chaos. Fractal percolation approach in structure formation investigation of PVC and PVB-systems with critical content of the filler showed that metal fillers are more active at phase – boundary formation in the disbursement of polymer-filler, if to compare with mineral fillers. 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.

Keywords: filled polymers, fractal dimension, Poisson's ratio, percolation cluster model, flexibility of macromolecules.