

ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНІ НАУКИ

DOI: <https://doi.org/10.32839/2304-5809/2019-12-76-35>

УДК 544.23.022

Шевчук Т.М.

Рівненський державний гуманітарний університет

Бордюк М.А.

Рівненська медична академія

Ровенчук А.І., Саковець Л.О.

Рівненський державний гуманітарний університет

ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТИФІКОВАНОГО ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ І ПОЛІВІНІЛБУТИРАЛЮ

Анотація. Дослідження властивостей різних полімерів показує, що кількісні характеристики, які описують ті чи інші властивості залежать від поведінки макромолекул, рухливості структурних елементів останніх. Використання фрактально-перколяційного підходу до пластифікованих полімерних систем дозволило проаналізувати процеси їх структуроутворення. Для пластифікованих лінійних аморфних полімерів визначено фрактальні розмірності структуроутворень та критичні перколяційні індекси. На підставі моделі пластифікованого полімеру і кластерної моделі аморфного стану визначені мікропараметри їх структурної організації. Досліджено вплив концентрації пластифікатора на фрактально-перколяційні характеристики полімерних композитів. Показано перспективи використання такого моделювання у визначенні експлуатаційних параметрів полімерних композиційних матеріалів.

Ключові слова: пластифікований полімер, фрактальна розмірність, критичні індекси перколяції, швидкість ультразвуку, коефіцієнт Пуассона.

Shevchuk Tetiana

Rivne State Humanitarian University

Borduk Mykola

Rivne Medical Academy

Rovenchuk Almira, Sacovec Liudmyla

Rivne State Humanitarian University

FRactal Percolation Characteristics of Plasticized Polyvinylchloride and Polyvinylbutyral

Summary. The study of the properties of different polymers shows that the quantitative characteristics that describe certain properties depend on the behavior of macromolecules, the mobility of the structural elements of the latter. The use of fractal percolation and synergetic approaches to the plasticized polymer systems enable to analyze processes of their structure formation. Aim of the paper is to define fractal percolation structural parameters of PVC, PVB systems with chemical wastes based on the results of ultrasonic study using filled polymer model as well as amorphous state cluster model. 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, PVB and plasticized 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 modified surface fractions are active centers of interface layer formations on boundary polymer – plasticized. In the cluster model framework and according to fractal dimensions of systems the processes of structure formation on boundary polymer-plasticized have been analyzed. Their percolation dimensions that help to predict mode of behavior of such PVC, PVB systems in plasticized 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. The effect of plasticizer concentration on fractal-percolation characteristics of polymer composites has been investigated. The use of fractal-percolation approach to plasticized polymer systems allowed us to analyze the processes of their structure formation. Prospects of using such modeling in determining the operational parameters of polymer composites are shown.

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

Постановка проблеми. Зростання використання полімерних матеріалів у різних областях життєдіяльності людства обумовлює розширення їх виробництва. Розвиток сучасної науки про полімери дає можливість створюва-

ти різноманітні полімерні системи [1; 2]. Один з універсальних принципів створення нових полімерних систем з особливими, тільки їм характерними, фізичними і хімічними властивостями, що визначаються макро-, мезо- і мікроге-

терогенністю є наповнення макромолекулярної матриці. Під наповненням полімерів розуміють її суміщення з твердою, рідкою або газоподібною речовиною, яка відносно рівномірно розподіляється в об'ємі утвореної композиції і має чітко виражену межу з неперервною полімерною фазою (матрицею) і характеризується особливими взаємодіями на межі поділу фаз полімер-наповнювач. Ефективне використання наповнювачів можливе за суміщення компонентів, яке в значній мірі визначається здатністю полімеру взаємодіяти з поверхнею наповнювача. Змочування полімерами, які знаходяться у в'язкотекучому або високоеластичному стані чи розчині, суттєво відрізняється від змочування поверхні наповнювача низькомолекулярними речовинами.

Особливості сучасного етапу розвитку фізики полімерів полягають в активних дослідженнях структури і динаміки складних полімерних систем, що дасть змогу побудувати концептуальну модель макромолекулярних систем. Проте, на сьогоднішній день, не вирішено всіх основних проблем фізики макромолекул, а лише закладено основи сучасного матеріалознавства, які використовуються для створення нових композиційних матеріалів. Полімерні системи володіють складною ієрархією будови з великою кількістю підсистем, які мають унікальні властивості. Тому актуальним є питання пов'язані з структурою полімерів, в першу чергу, аморфних, і кінетичні проблеми структурування і мікροструктурування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Пластифікація полімерів найбільш універсальний спосіб створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з характерними фізичними і хімічними властивостями, які визначаються макро- і мікрогетерогенністю системи і фазовими взаємодіями. Обумовлено це взаємодіями, які здійснюються на межі розділу пластифікатор-полімерна матриця. Під дією пластифікатора відбувається зміна молекулярної або надмолекулярної структури полімеру; розміщення структурних елементів макромолекул та їх релаксаційного спектру; фазового стану та термодинамічної рівноваги. Зміни фізико-механічних властивостей пластифікованих полімерів дозволяє отримувати матеріали різного призначення. Створення, використання, моделювання, дослідження властивостей таких систем розглядається в значній кількості робіт науково-дослідного та прикладного характеру [3–5].

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми. Так як пластифіковані полімери термодинамічно нестабільні системи, а процеси їх структуроутворення нелінійні, то для дослідження їх властивостей використовується фрактальний аналіз та синергетичний підхід [6].

Формулювання цілей статті. Метою цієї роботи є вивчення процесів структуроутворення та властивостей пластифікованих полімерних композицій на основі фрактально-перколяційного підходу.

Виклад основного матеріалу дослідження. В якості головних об'єктів дослідження були вибрані лінійні гнучколанцюгові полімери – полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки С-65 з макромолекулярною масою $1,4 \cdot 10^5$,

очищений переосадженням з розчину, та полівінілбутираль (ПВБ) марки ПШ, який добре розчиняється в органічних розчинниках та їх сумішах, суміщається з пластифікатором. Як пластифікатор використовували дібутиловий ефір о-фталевої кислоти $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ – дібутилфталат (ДБФ), який відноситься до первинних пластифікаторів і добре сумісний з ПВХ і ПВБ [7].

Зразки для експериментальних досліджень готували методом механічного змішування ПВХ, ПВБ з пластифікатором і з подальшим висушуванням у сушильній шафі і під вакуумом до постійної маси. Кількість введеного пластифікатора контролювали ваговим методом. ПКМ готували в Т-р режимі у вигляді пластин товщиною 5 мм і діаметром 25 мм [7]. Зразки нагрівали до температури 403 К і під тиском 10 МПа з наступним охолодженням до 293 К. Швидкість охолодження зразків становила 3 К/хв.

Для дослідження структурних особливостей ПКМ і їх в'язкопружних властивостей використовуються ультразвукові методи. Робота експериментальної установки базується на проходженні поздовжніх і поперечних ультразвукових хвиль через полімерний зразок, який занурений в імерсійну рідину. Середовищем поширення УЗ-хвиль в кюветі є силіконове масло марки ПФМС-4. Експериментальна установка складається з кювети, електронного блоку і персонального комп'ютера для обробки і візуалізації результатів вимірювань [8]. Установка дозволяє за один прийом визначити швидкості поширення поздовжньої v_l і поперечної хвилі v_t . Швидкість поширення поздовжньої хвилі в зразку розраховуємо за наступним співвідношенням:

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

Швидкість поширення поперечної хвилі у зразку визначаємо із розв'язку рівняння:

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

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

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

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

В основу запропонованої моделі покладемо модель Марвіна-Мак-Кінні, згідно якої полімерний ланцюг є абсолютно гнучким і може приймати без змін енергії будь-які конформації, які сумісні із загальною довжиною ланцюга. Однак, наявність у ПВХ атома Cl та відповідних бокових груп у ПВБ, будуть обмежувати кількість ступенів вільності та «фіксувати» певну відстань між кінцями відповідного ланцюга; це еквівалентно силі, яка пропорційна відстані між кінцями ланцюга,

абсолютній температурі та обернено пропорційна довжині ланцюга. У макросистемі такі обмеження еквівалентні взаємодії між макромолекулами. Таким чином, маємо модель гнучкого ланцюга, який здійснює рухи ніби у в'язкому середовищі, зберігаючи взаємодію між елементами структури.

Композит подано у вигляді флуктуаційних структур, які володіють певною кінетичною стабільністю. Ця модель подана на рис. 1. Такі мікроблоки, як мініатюрні фрактали (кластери) з ефективними лінійними розмірами a , розділені між собою плоскопаралельними двосторонніми в'язкопружними плівками товщиною Δ , які утворені структурною неоднорідністю лінійних ланцюгів та пластифікатора. Таким чином, основним структурним елементом системи є двостороння плівка значної в'язкості, величина якої залежить від вмісту пластифікатора та структурного впорядкування матриці. При цьому вважаємо, що такі двосторонні плівки не вільні, їх структуроутворення залежить від вмісту пластифікатора, дії зовнішнього силового поля, стан нерівноважний і підкоряється законам кінетики «внутрішнього» руйнування.

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

Для таких систем, згідно синергетичного підходу, розраховували фрактальну розмірність структуроутворень:

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

де d – евклідова розмірність простору, v – коефіцієнт Пуассона.

Значення фрактальних розмірностей пластифікованих ПВХ та ПВБ вказують на те, що структуроутворення в них мають площинно-об'ємний характер (таблиці 1, 2). Неврівноваженість структуроутворень у таких системах зумовлена ангармонізмом взаємодій структурних елементів макромолекул та надмолекулярних об'єднань.

Такий підхід дає можливість пластифіковану полімерну систему моделювати у вигляді перколяційного кластера, структуроутворення якого характеризується критичними перколяційними індексами [9; 10]. Области ближнього порядку в полімерній матриці та міжфазному (перехідному) 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 v_0 . При критичному вмісті пластифікатора його області утворюють нескінченні ланцюги (з'єднані макромолекулярними елементами) і каркас, поведінка яких описується критичними індексами γ , t . Визначали критичні індекси перколяції за значеннями фрактальної розмірності структуроутворень наповнених полімерів:

Модель пластифікованих полімерів

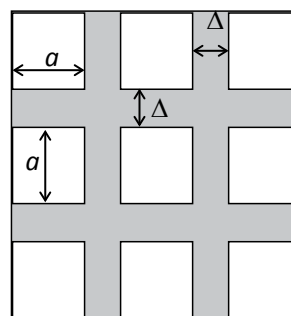


Рис. 1. Модель внутрішньої будови пластифікованого гнучколанцюгового полімеру

$$\beta = \frac{1}{d_f}; v_0 = \frac{2}{d_f}; \gamma = \frac{3}{d_f}; t = \frac{4}{d_f}. \quad (5)$$

Значення критичних індексів перколяції дозволяє в такій моделі визначати максимальні розміри скінченного кластера:

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

У випадку виявлення площинних ефектів $\Delta = \frac{3}{d_f}$, а об'ємних – $\Delta = \frac{5}{d_f}$.

Аналіз даних, поданих в таблиці, свідчить про монотонний характер зміни основних термодинамічних індексів (α , β , γ , v), які характеризують топологічну структуру полімерних систем.

З моделі перколяційної ґратки визначали координатне число, яке вказує на розміщення областей полімера та пластифікатора в полімерній матриці згідно співвідношень:

$$z = 8 - 16 \frac{v}{v + 1} (d = 2); \quad (7)$$

$$z = 12 - 36 \frac{v}{v + 1} (d = 3). \quad (8)$$

Результати розрахунків значень z у випадку двох- та трьохмірної моделі перколяційної ґратки (таблиці 1, 2) корелюють з відповідними значеннями Δ .

Параметри перколяційної моделі пластифікованих полімерів при різному вмісті пластифікатора подані в таблицях 1, 2.

Висновки і пропозиції. Фрактально-перколяційний підхід до вивчення процесів структуроутворення в пластифікованих ПВХ, ПВБ із різним вмістом пластифікатора показав, що його зростання в таких системах призводить до посилення об'ємних ефектів та підвищення рухливості структурних елементів макромолекул та надмолекулярних утворень. Порівняння максимальних розмірів перколяційних кластерів і координатних чисел для ПВХ, ПВБ-систем дозволило встановити кореляцію між цими величинами. У рамках кластерної моделі і за фрактальними розмірностями пластифікованих систем визначені перколяційні характеристики та аналізуються процеси структуроутворення на межі полімер-пластифікатор. Визначені перколяційні параметри дозволяють аналізувати поведінку ПВХ, ПВБ-систем в силових і теплових полях.

Таблиця 1

**Термодинамічні критичні показники та фрактальні розмірності системи
ПВХ + ДБФ при T = 293 К**

φ, об %	ν	β	ν_0	γ	t	$\Delta, d=2$	$\Delta, d=3$	z, d=2	z, d=3	d_f
0,5	0,34	0,373	0,746	1,119	1,493	1,119	1,865	3,765	2,471	2,68
1,0	0,35	0,370	0,741	1,111	1,481	1,112	1,853	3,594	2,087	2,70
3,0	0,35	0,370	0,741	1,111	1,481	1,112	1,853	3,594	2,087	2,70
5,0	0,35	0,370	0,741	1,111	1,481	1,112	1,853	3,679	2,277	2,70
10,0	0,36	0,368	0,735	1,103	1,471	1,102	1,837	3,765	2,471	2,72
15,0	0,37	0,365	0,73	1,095	1,46	1,095	1,825	3,429	1,714	2,74
20,0	0,38	0,362	0,725	1,087	1,45	1,088	1,813	3,679	2,277	2,76

Таблиця 2

**Термодинамічні критичні показники та фрактальні розмірності системи
ПВБ + ДБФ при T = 293 К**

φ, об %	ν	β	ν_0	γ	t	$\Delta, d=2$	$\Delta, d=3$	z, d=2	z, d=3	d_f
0,5	0,37	0,365	0,730	1,095	1,46	1,095	1,825	3,940	2,866	2,74
1,0	0,37	0,365	0,730	1,095	1,46	1,095	1,825	3,851	2,667	2,74
3,0	0,37	0,365	0,730	1,095	1,46	1,095	1,825	3,851	2,667	2,74
5,0	0,37	0,365	0,730	1,095	1,46	1,095	1,825	3,851	2,667	2,74
10,0	0,37	0,365	0,730	1,095	1,46	1,095	1,825	3,765	2,471	2,74
15,0	0,38	0,362	0,725	1,087	1,45	1,088	1,813	3,679	2,277	2,76
20,0	0,40	0,357	0,714	1,071	1,429	1,071	1,785	3,594	2,087	2,80

Список літератури:

- Fambri, L. Effects of fumed silica and grow ratio on nanocomposite polypropylene fibers / L. Fambri, I. Dabrowska, R. Ceccato, A. Pegoretti // *Polymers*. – 2017. – V.9, № 2. – P. 9020041(1) – 9020041(29).
- Otero – Navas, I. Carbon nanotube induced double percolation in polymer blends: Morphology, rheology and broadband dielectric properties / I. Otero – Navas, M. Arjmand, U. Sundararaj // *Polymer*. – 2017. – V. 114. – P. 122–134.
- Wang, H. Enhanced toughness of multilayer grapheme-filled poly(vinylchloride) composites prepared using melt-mixing method / H. Wang, G. Xie, C. Yang, Y. Zheng, Z. Ying, W. Ren // *Polymer composites*. – 2017. – V. 38, № 1. – P. 138–146.
- Kolupaev, B.S. The frequency spectrum of the structure elements of filled poly (vinylchloride) / B.S. Kolupaev, N.A. Bordjuk, O.M. Voloshin, Yu.S. Lipatov // *J. Polym. Mater.* – 1995. – № 12. – P. 143–149.
- Jayavani, S. Recent development and future trends in coir fiber-reinforced green polymer composites: review and evaluation / S. Jayavani, H. Deka, T.O. Varghese, S.K. Nayak // *Polymer composites*. – 2016. – V. 37, № 11. – P. 3296–3309.
- Janssen, H.-K. Scaling exponents for a monkey on a tree: Fractal dimensions of randomly branched polymers / H.-K. Janssen, O. Stenull // *Physical Review E*. – 2012. – № 85(5). – P. 051126(1) – 051126(15).
- Acoustic properties of ternary systems poly(vinyl chloride)-poly(vinyl butyral)-dibutyl phthalate / Bordjuk N.A., Ivanishchuk S.N., Kolupaev B.S., Lipatov Yu.S. // *Vysokomolekularnye Soedineniya. Ser. A*. – 1997. – 39(12). – P. 1966–1971.
- Bordjuk, N.A., Gusakovskii, S.M., Ivashchuk, S.N., Kolupaev, B.S. Acoustic properties of polymeric mixtures / Bordjuk, N.A., Gusakovskii S.M., Ivashchuk S.N., Kolupaev B.S. // *Acoustical Physics*. – 1998. – № 44(1). – P. 15–17.
- Blavatska, V. Polymers in disordered environments / V. Blavatska, N. Fricke, W. Janke // *Condensed matter physics*. – 2014. – V. 17, № 3. – P. 33604(1)–33604(11).
- Blavatska, V. Star copolymers in porous environments: Scaling and its manifestations / V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // *Physical Review E*. – 2011. – № 83(1). – P. 011803(1)–011803(9).