

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 62.23.Pq, 62.25.-g, 64.30.-t, 65.60.+a, 81.07.Pr, 82.35.Lr, 82.35.Np

### Вплив змін об'єму і температури на механічні та теплові властивості ПВХ, наповненого нанодисперсними металами

Б. Б. Колупаєв, Б. С. Колупаєв\*, В. В. Левчук\*, Ю. Р. Максимцев\*,  
В. О. Сідлецький\*, О. С. Голуб\*

*Міжнародний економіко-гуманітарний університет  
імені академіка Степана Дем'янчука,  
вул. Академіка С. Дем'янчука, 4,  
33028 Рівне, Україна*

*\*Рівненський державний гуманітарний університет,  
вул. Степана Бандери, 12,  
33000 Рівне, Україна*

На основі розгляду полівінілхлориду (ПВХ) як сукупності флуктуаційних структурних елементів зі скінченним часом життя досліджено специфіку поведінки композиту в температурному діапазоні  $298 \text{ K} \leq T \leq \leq (T_c + 10) \text{ K}$ . Показано, що при вмісті нанодисперсної міді та ніхрому, отриманих фізико-хімічним методом та/або методом електричного вибуху провідника в кількості від 0 до 5,0% об., в ПВХ-системі відбуваються суттєві зміни густини ( $\rho$ ) і питомого об'єму ( $V$ ), які є важливими структурними й термодинамічними характеристиками матеріалу. Встановлено кількісний взаємозв'язок між  $\rho$ ,  $V$ ,  $T$ , механічними (модуль пружності, коефіцієнт стисливості) та тепловими (ентропія, термодеструкція, теплоємність, фактор ангармонічності) властивостями композиту. З використанням рівняння стану ПВХ-системи, отриманого на основі потенціалів

Corresponding author: B. V. Levchuk  
E-mail: Levchuk\_VV@ukr.net

*Academician Stepan Demianchuk International University of Economics and Humanities,  
4 Academician S. Demianchuk Str., UA-33028 Rivne, Ukraine*

*\*Rivne State University of Humanities,  
12 Stepan Bandera Str., UA-33000 Rivne, Ukraine*

Citation: B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, Yu. R. Maksymtsev,  
V. A. Sidletskii, and O. S. Holub, Influence of Volume and Temperature Changes on  
Mechanical and Thermal Properties of PVC Filled with Nanodispersed Metals,  
*Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 1: 87–104 (2020) (in Ukrainian),  
DOI: 10.15407/mfint.42.01.0087.

інтер- та інтрамолекулярної взаємодії, з урахуванням змін  $\rho$  і  $T$  проаналізовано формування межового шару та його вплив на дефектність структури матеріалу.

**Ключові слова:** нанодисперсний наповнювач, полівінілхлорид, релаксація, деструкція, флуктуації.

Based on the consideration of polyvinyl chloride (PVC) as a combination of fluctuation structural elements with finite lifetime, the specificity of the composite behaviour in the temperature range  $298 \text{ K} \leq T \leq (T_g + 10) \text{ K}$  is investigated. As shown, the maintenance of nanodispersed copper and nichrome, obtained by physically-chemical and/or electrical explosion of the conductor methods in the amount from 0 to 5.0% vol., in the PVC system leads to significant changes in density ( $\rho$ ) and specific volume ( $V$ ), which are important structural and thermodynamic characteristics of the material. The quantitative interrelation between  $\rho$ ,  $V$ ,  $T$ , mechanical (elastic modulus, coefficient of compressibility) and thermal (entropy, thermodestruction, heat capacity, anharmonicity factor) properties of a composite is established. Using the equation of the state of a PVC system, obtained on the basis of the potentials of the inter- and intramolecular interaction, the formation of the boundary layer and its influence on the defect structure of the material are analysed with taking into account the  $\rho$  and  $T$  changes.

**Key words:** nanodispersed filler, polyvinyl chloride, relaxation, destruction, fluctuations.

На основании рассмотрения поливинилхлорида (ПВХ) как совокупности флуктуационных структурных элементов с конечным временем жизни исследована специфика поведения композита в температурном диапазоне  $298 \text{ K} \leq T \leq (T_c + 10) \text{ K}$ . Показано, что при содержании нанодисперсной меди и никрома, полученных физико-химическим методом и/или методом электрического взрыва проводника в количестве от 0 до 5,0% об., в ПВХ-системе происходят существенные изменения плотности ( $\rho$ ) и удельного объёма ( $V$ ), которые являются важными структурными и термодинамическими характеристиками материала. Установлена количественная взаимосвязь между  $\rho$ ,  $V$ ,  $T$ , механическими (модуль упругости, коэффициент сжимаемости) и тепловыми (энтропия, термодеструкция, теплоёмкость, фактор ангармоничности) свойствами композита. С использованием уравнения состояния ПВХ-системы, полученного на основании потенциалов интер- и интрамолекулярного взаимодействия, с учётом изменений  $\rho$  и  $T$  проанализированы формирование граничного слоя и его влияние на дефектность структуры материала.

**Ключевые слова:** нанодисперсный наполнитель, поливинилхлорид, релаксация, деструкция, флуктуации.

*(Отримано 19 жовтня 2018 р.; остаточн. варіант — 2 грудня 2019 р.)*

## 1. ВСТУП

Початок ХХІ століття відзначений значною увагою вчених до металофізики як розділу фізики, що вивчає природу, структуру, будову і властивості металів та сплавів, а також процеси, які протікають при дії на них зовнішніх факторів. Особливо перспективними виступають дослідження металонанодисперсних композитів, як відносно нового класу гетерогенних систем (ГС), які володіють унікальними властивостями завдяки практично необмеженій можливості змінювати характеристики матеріалу. Створення ГС, де в якості матриці виступає полімер, дозволяє реалізувати широкий діапазон властивостей матеріалу, характерних як для діелектриків (полімер), так і провідників (металів). Звідси вже автоматично слідує протилежність термічних, електричних, фізико-механічних властивостей металополімерних нанокомпозитів. Усе це викликає ряд теоретичних і практичних проблем, які набувають все більшого значення в фізиці й фізичній технології полімерів та металів [1]. Зокрема, розвиток металонанотехнології гостро ставить питання створення металонанодисперсних напівпровідників, високотемпературних надпровідників, дисипативних систем, здатних працювати в області дії інтенсивних акустичних, термічних, радіаційних полів.

Подальші дослідження кінетичних явищ в гетерогенних полімерних системах з нанодисперсним металевим наповнювачем, встановлення кількісних взаємозв'язків між природою поверхні, типом та кількістю металу, як наповнювача певної матриці, вимагають комплексних досліджень впливу дії різнорідних зовнішніх факторів (об'єму, температури) на комплекс властивостей ГС. При цьому слід зауважити, що для них характерною особливістю є неузгодженість теорії з результатами експерименту [2]. Не вдається створити структурно-статистичні моделі, які б дозволили пояснити фізичні процеси в металокомпозитах і вказати шляхи напрямленого регулювання їх властивостей.

Проте, встановлено [1], що зростання об'єму при плавленні більшості речовин незначне (порядку 10%). Це вказує на те, що розміщення структурних елементів рідин в околі температури кристалізації повинно зберігати схожі риси з розміщенням їх у відповідних твердих тілах, не дивлячись на фундаментальну різницю між аморфністю рідкого стану на противагу кристалічній структурі твердих тіл (в стані термодинамічної рівноваги). У випадку полімерів їх властивості формуються на рівні надмолекулярної та молекулярної структури [2]. При цьому аморфні полімери подібні до переохолоджених рідин і, в залежності від способу деформації, характеризуються фазовим дуалізмом [3]. У них можливе існування первинних надмолекулярних неорганізованих, флуктуаційних, кінетично

стабільних морфоз. Показано [1], що різниця між рідким та твердим станом (не лише аморфним, але й кристалічним) не є якісною, а більше кількісною характеристикою. Так, відносно густини (питомого об'єму), величини сил зчеплення і характеру теплового руху, такі відмінності вважаються незначними. Однак, у випадку інших характеристик матеріалу (величини і характеру плинності, ступеня порядку в будові) ця різниця настільки значна, що її сприймають як якісну, а не лише кількісну. Відповідно, основне завдання молекулярно-кінетичної теорії рідин та аморфних полімерів (як рідин значної в'язкості) полягає в тому, щоб пояснити зазначені невідповідності властивостей, які виникають при зміні температури ( $T$ ) і об'єму ( $V$ ) (або тиску ( $p$ )) тіла. Слід зауважити, що при розгляді цих питань роль питомого об'єму (або  $p$ ) як фактору, який визначає стан тіла поряд з  $T$ , як правило, не заслуговував на значну увагу через експериментальні ускладнення [4]. В той же час гостра потреба в використанні металонанополімерних систем, отриманих на основі лінійних полімерів, вимагає проведення та аналізу результатів саме таких досліджень, які дозволяють з'ясувати характер руху структурних елементів композиту в широкому діапазоні  $T$  в залежності від ступеня інтер- та інтрамолекулярної взаємодії між структуроутвореннями. Характерно, що, в свою чергу, вони залежать не лише від  $p$ ,  $V$ ,  $T$ , але й від типу та вмісту інгредієнтів [5].

Відповідно, мета дослідження — в широкому діапазоні температур ( $298 \text{ K} \leq T \leq (T_c + 10) \text{ K}$ ) (де  $T_c$  — температура склування) дослідити взаємозв'язок структурних перетворень в полівінілхлориді (ПВХ), наповненому нанодисперсними металами (Cu, NiCr), отриманими фізико-хімічним (ф/х) методом та/або методом електричного вибуху провідника (ЕВП), з кінетикою формування механічних та теплових властивостей композиту.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Основою для отримання композитів в режимі температура–тиск ( $T$ – $p$ ) слугував полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки KSR-676, молекулярної маси  $1,4 \cdot 10^5$ . Як наповнювач використовували нанодисперсні порошки міді (Cu), отримані двома різними методами.

У першому методі синтез проводився в два етапи. Спочатку (перший етап) в ультразвуковому (УЗ)-полі хімічним методом (ф/х) здійснювали відновлення металу з солі з наступним промиванням колоїдної системи. Таким чином отримали металевий осад з розмірами частинок  $\varnothing \leq 100$  нм. Після цього (другий етап) дану суспензію поміщали в реактор і пропускали змінний електричний струм. Вибрана напруга певної частоти забезпечувала виникнення між електродами періодичних електричних розрядів, які викликали

електроерозійне подрібнення і електрогідрравлічне руйнування агломератів дисперсного металу. Подальше перемішування суспензії проводили УЗ-полем, що забезпечувало однорідність системи і утворення наночастинок розміром  $(35 \pm 1)$  нм.

Другий метод отримання наночастинок полягає в тому, що в масі полімеру розміщували металевий провідник, електричний вибух (ЕВП) якого дає можливість отримати наночастинки металу з одночасним рівномірним їх розподілом в полімерній матриці. Так, у випадку мідного провідника довжиною 66 мм та перерізом  $(0,08 \times 0,58)$  мм<sup>2</sup> отримані наночастинки  $\varnothing (45 \pm 2)$  нм. У випадку NiCr (80/20)  $\varnothing (32 \pm 1)$  нм. Об'ємний вміст наповнювача визначали ваговим методом.

Рентгеноструктурні дослідження зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінення при кімнатній температурі. Для визначення середніх розмірів  $D$  нанокристалів міді та ніхрому використовували метод Дебая–Шеррера:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (1)$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі рентгенівського випромінення,  $\beta$  — півширина рефлексу,  $\Theta$  — кут дифракції. Обробку результатів експерименту проводили за допомогою програм X-Ray Scanner, X-Ray Graphic 1.28 та Origin 6.0. Об'ємний вміст наповнювача в ПВХ варіювали в діапазоні  $0 < \varphi \leq 5,0\%$  об.  $T$ - $p$ -режим здійснювали при  $T = 403$  К і  $p = 10,0$  МПа.

Дослідження швидкості поширення поздовжньої ( $v_l$ ) і поперечної ( $v_t$ ) УЗ-хвилі, а також відповідних їм коефіцієнтів затухання ( $\alpha_l$ ,  $\alpha_t$ ), проводили на частоті  $\omega = 0,4$  МГц за допомогою експериментальної ультразвукової установки [6]. З використанням диференціальної кювети, імпульсним методом, за одне вимірювання визначали величини  $v_l$ ,  $v_t$ ,  $\alpha_l$ ,  $\alpha_t$  в області  $298 \text{ К} \leq T \leq (T_c + 10) \text{ К}$ . Контактним середовищем слугувало силіконове масло марки ПФМС-4.

Величини  $v_l$ ,  $v_t$ ,  $\alpha_l$ ,  $\alpha_t$  в ГС розраховували за формулами:

$$v_l = \frac{v_p d}{d \pm \Delta\tau_l v_p}, \quad (2)$$

$$v_t = \frac{v_p d}{\sqrt{d^2 + (\Delta\tau_t v_p)^2 - 2d\Delta\tau_t v_p \cos \alpha}}, \quad (3)$$

$$\alpha_{l,t} = \frac{1}{d} \ln \frac{A_0}{A_{l,t}}, \quad (4)$$

де  $d$  — товщина зразка,  $v_p$  — швидкість поширення УЗ-хвилі в іме-

рсіній рідині при температурі дослідження,  $\Delta\tau_{1,t}$  — час проходження ультразвукового сигналу через досліджуваний зразок, визначений вимірником часових інтервалів,  $\alpha$  — кут повороту зразка,  $A_0$  — амплітуда УЗ-хвилі в імерсійній рідині,  $A_{1,t}$  — амплітуда позадозвжньої (поперечної) УЗ-хвилі після проходження через зразок. За відомими значеннями  $v_1$ ,  $v_t$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_t$  дійсні та уявні частини модулів Юнга ( $E'$ ,  $E''$ ), зсуву ( $G'$ ,  $G''$ ) та об'ємної деформації ( $K'$ ,  $K''$ ) ГС визначали як:

$$E' = K' + \frac{4}{3} G' = \rho v_1^2 \frac{1 - (\alpha_1 v_1 / \omega)^2}{[1 + (\alpha_1 v_1 / \omega)^2]^2}, \quad (5)$$

$$E'' = K'' + \frac{4}{3} G'' = \rho v_1^2 \frac{2(\alpha_1 v_1 / \omega)}{[1 + (\alpha_1 v_1 / \omega)^2]^2}, \quad (6)$$

$$G' = \frac{\rho v_t^2 (1 - \alpha_t^2 v_t^2 / \omega^2)}{(1 + \alpha_t^2 v_t^2 / \omega^2)^2}, \quad (7)$$

$$G'' = \frac{2(\alpha_t v_t / \omega) \rho v_t^2}{(1 + \alpha_t^2 v_t^2 / \omega^2)^2}, \quad (8)$$

$$K(G, E) = [K'^2 (G')^2 + K''^2 (G'')^2]^{1/2}. \quad (9)$$

Похибка вимірювання швидкостей відповідно складала (0,5–1,0)%, а коефіцієнтів поглинання — 8,0%. Густина зразків ( $\rho$ ) визначали методом гідростатичного зважування [6] з точністю 0,2%.

### 3. МОДЕЛЬ

Полівінілхлорид, як типовий представник лінійних полімерів, є структурно-неоднорідним тілом, структурні елементи якого мають флуктуаційну природу та характеризуються кінцевим часом життя  $\tau_i$  [3]. Згідно [2] їх вважають мікроблоками і як складові макромолекул вони можуть існувати досить довго. Крім цього, в різних температурних діапазонах макромолекули реалізують різні форми рухливості. Використовуючи статистичний підхід до ПВХ, як сукупності макромолекул, починаючи з бокових груп і закінчуючи мікроблоками, йому ставлять у відповідність релаксаційний спектр [6]. Згідно [7] представимо мікроблоки ПВХ точковими масами  $M_1$  та  $M_2$  у вигляді атомних груп  $\text{CH}_2$  ( $M_1 = 23,28 \cdot 10^{-27}$  кг) та  $\text{CHCl}$  ( $M_2 = 80,46 \cdot 10^{-27}$  кг). По набору головних валентностей макромолекулу ПВХ вважаємо лінійним кристалом, в якому атомні групи з масами  $M_1$  і  $M_2$  утворюють систему площин, що чергуються, змінюючи одна одну. Наявність сил внутрішньомолекулярної взаємодії між структуроутвореннями опишемо потенціалом Леннарда–

Джонса  $U_1(r)$  [8]:

$$\mathbf{F}_1(\mathbf{r}) = -\frac{\partial U_1(r)}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r}. \quad (10)$$

Сили міжмолекулярної взаємодії визначимо, використовуючи потенціал Морзе  $U_2(r)$  [7]:

$$\mathbf{F}_2(\mathbf{r}) = -\frac{\partial U_2(r)}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r}. \quad (11)$$

При цьому результуюче рівняння коливного руху мікроблоку має вигляд:

$$M(d^2\zeta/dt^2) = |\mathbf{F}|, \quad (12)$$

де  $\mathbf{F} = \mathbf{F}_1(\mathbf{r}) + \mathbf{F}_2(\mathbf{r})$ ,  $M = M_1M_2/(M_1 + M_2)$  — зведена маса.

Реакцію ПВХ-систем на дію температурного поля досліджували шляхом вимірювання залежності густини тіла від температури при швидкості нагрівання  $5 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ . Оскільки енергія внутрішньомолекулярного зв'язку на порядок вища, ніж міжмолекулярного, при розрахунку температурних змін величини  $\rho$  врахуємо для величини  $U_2(r)$  наявність ангармонічних членів [4], тобто:

$$U_2(r) = -U_0 + \beta r^2 - qr^3 + \dots, \quad (13)$$

де

$$\beta = (1/2)(d^2U_2(r) / dr^2)_{r=r_0}, \quad q = -(1/6)(d^3U_2(r) / dr^3)_{r=r_0},$$

$$U_2(r) = D_2[e^{-2b(r-r_0)} - 2e^{-b(r-r_0)}]$$

— рівняння Морзе [1],  $D_2$  — енергія активації зв'язку. Диференціюючи  $U_2(r)$  двічі по  $r$  і поклавши, що  $r - r_0 = \zeta$ , маємо:

$$f_0 = 2Db^2[2e^{-2b\zeta} - e^{-b\zeta}], \quad (14)$$

де  $b$  — стала, пов'язана з амплітудою коливань елементів структури,  $r$  і  $r_0$  — відстані між центрами взаємодіючих атомів в будь-який момент часу і в стані рівноваги відповідно. Розглядаємо зміщення структурного елемента для випадку  $\mathbf{F}_2(\mathbf{r})$ , що дозволяє визначити взаємозв'язок між величиною  $b$ , фактором ангармонічності  $\alpha$  та частотою коливань  $\nu$  у вигляді [9]:

$$b = \left( \frac{8\pi^2\nu\alpha}{h} \frac{M_1M_2}{M_1 + M_2} \right)^{1/2} = \frac{3,22}{r}. \quad (15)$$

У цьому наближенні:

$$\alpha = 1,3 \frac{10^{-1} h(M_1 + M_2)}{r^2 \nu M_1 M_2}, \quad (16)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2f_0}{M}}. \quad (17)$$

Не лише зміна температури ПВХ-систем, але й активні центри поверхні нанодисперсних металевих наповнювачів впливають на характер зміни  $\nu$  (співвідношення (17)). Свідченням цьому є релаксаційний спектр композиту як функція розподілу релаксаторів по  $\tau_i$ . Якщо припустити, що концентрація активних центрів поверхні наповнювача та кількість атомів Cl ПВХ при  $\varphi = \text{const}$  і  $T \leq 354 \text{ K}$  не змінюється під час експерименту, тоді [6]:

$$\nu_i = \nu_0 \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right), \quad (18)$$

де  $\nu_0$  — частота теплових коливань структуроутворень, яка лежить в діапазоні  $10^9$ – $10^{13}$  Гц,  $U(r)$  — робота, яка відповідає енергії зв'язку між структурними елементами ПВХ при  $\varphi = 0$  та/або енергії зв'язку «активний центр поверхні–атом Cl», як результат донорно-акцепторної взаємодії між ними [9]. Згідно співвідношення (18), величина  $\nu_i$  в залежності від  $T$  і  $\varphi$  та типу наповнювача призведе до зміни вільної енергії  $\Phi$  полімерної системи [3]:

$$\Phi = -3N_1 kT \ln\left(\frac{kT}{h\nu_i}\right) \quad (19)$$

та ентропії

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = N_1 k \ln\left(\frac{kT}{h\nu_i}\right)^3. \quad (20)$$

При цьому нехтуємо постійним членом, який не має суттєвого значення [8].

Враховуючи, що  $\nu_i = f(f_0, M)$ , маємо:

$$S = N_1 k \ln\left(\left(\frac{2\pi kT}{h}\right)^3 \left(\frac{2\pi kT}{f_0}\right)^{3/2}\right), \quad (21)$$

де  $kT/f_0$  дорівнює середньому значенню амплітуди теплових коливань атомів в об'ємі [7]. Відповідно, величина  $(2\pi kT/f_0)^{3/2}$  еквівалентна середньому об'єму, який заповнює центр атома Cl при своєму



русі навколо положення квазірівноваги. Тому нелінійне зростання величини  $\beta$ , при збільшенні  $T$  засвідчує також нелінійне зростання ентропії системи, як показника прагнення структури композиту до квазірівноважного стану.

Результати експериментальних досліджень показують [8], що найкраще узгодження з дослідом дає потенціал  $U_1(r)$ :

$$U_1(r) = 4D_1 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (22)$$

При цьому максимальне значення величини сили взаємодії між структурними елементами  $|F_1(r)|$  дозволяє розрахувати максимальну відстань між ними як:

$$r_{\max} = r_0 \left( \frac{26}{7} \right)^{1/6} = 1,24r_0. \quad (23)$$

Характерно, що рівноважна відстань, яка відповідає гармонічним коливанням, становить величину  $r_p = 1,12r_0$ , де  $r_0 = 1,54 \cdot 10^{-10}$  м. Таким чином, максимальне значення сили притягання між структурними елементами досягається при такій відстані, яка лише на 12% більша рівноважної величини  $r = r_p$ , що відповідає зміні об'єму тіла на 36%. Отримані результати добре узгоджуються з попередніми розрахунками величини внутрішнього тиску тіла [10]. Це дозволяє визначити температуру  $T_0$  термодеструкції матеріалу як таку, при якій середня кінетична енергія  $N$  атомів Cl та H стає рівною енергії гідрохлорування ПВХ, тобто енергії, необхідній для руйнування зв'язку C–H(Cl) та утворення  $H^+Cl^-$ . З умови, що  $(\Delta V/V)K = p$  [2], а середня кінетична енергія структурних елементів полімерної матриці, які приймають участь у процесі термодеструкції віднесена до одного атома (H, Cl) і у випадку його відриву від атома C набору головних валентностей становить  $kT_0$ , маємо:

$$\frac{\Delta V}{V} KV_0 = kT_0, \quad (24)$$

де  $V_0$  — середній об'єм квазігратки куба, який займає атом Cl макромолекули ПВХ. Розрахунки показали, що  $V_0 = 13,8 \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>, і, згідно співвідношення (24), величина  $T_0$ , як температура термодеструкції ПВХ, дорівнює  $4 \cdot 10^2$  К, що узгоджується з результатами експерименту [6]. Введення нанодисперсного металевго наповнювача нелінійно змінює величину  $T_0$ , особливе зростання якої має місце при  $0 \leq \varphi \leq 3,0\%$  об. Cu (ф/х), та модуля пружності композиту ( $3,20 \leq K \leq 6,53$ )  $\cdot 10^9$  Н $\cdot$ м<sup>-2</sup> відповідно.

Для встановлення взаємозв'язку між тиском  $p$ , питомим об'ємом  $V$  і температурою  $T$  композиту як ізотропного тіла,  $p$  та питому вну-

трішню енергію  $W$  розглядають у вигляді двох складових [8]. Однак, для отримання рівняння стану ПВХ-систем, як конденсованого тіла, використаємо підхід, який ґрунтується на описі потенціалу взаємодії атомів у вигляді суми двох членів [10]. Перший характеризує потенціал інтрамолекулярної взаємодії  $U_1(r)$  (Леннарда–Джонса), а другий, пов’язаний з  $U_2(r)$  (Морзе). Відповідно до цього, потенціал взаємодії атома композиту з будь-яким іншим атомом тіла представимо у вигляді:

$$U(r) = U_1(r) + U_2(r). \quad (25)$$

Тоді величину сили, з якою даний атом взаємодіє з віддаленим від нього на відстань  $r$  іншим атомом, визначимо як:

$$|\mathbf{F}(r)| = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} = \frac{D_1}{r_0} \left[ m_1 \left( \frac{r_0}{r} \right)^{m_1+1} - m_2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^{m_2+1} \right] + \frac{D_2 n}{r_0} [e^{-b(r-r_0)} - e^{-2b(r-r_0)}], \quad (26)$$

де  $n = 6, 4$ . Враховуючи, що густина композиту, як макроскопічного тіла, не залежить від його розмірів при  $T, p = \text{const}$  та незначні зміни величини  $\Delta V/V$ , у випадку квазірівноваги структуроутворень поверхневого шару, встановимо взаємозв’язок між  $|\mathbf{F}(r)|$  та внутрішнім тиском  $p$  матеріалу. При цьому вважаємо, що сили інтер- та інтрамолекулярної взаємодії урівноважуються поверхневими силами  $F_n$ , а масовими силами  $F_m$  нехтуємо. Оскільки  $p = F_n/S$ , де  $S$  — гідродинамічний переріз структуроутворення [10], рівняння (26) представимо у вигляді:

$$p = D_1 \left[ \left( \frac{V_0^1}{V} \right)^{U_1} - \left( \frac{V_0^1}{V} \right)^{U_2} \right] + D_2 A \left( \frac{V_0^1}{V} \right)^{U_3}, \quad (27)$$

де  $V_0^1$  — питомий об’єм композиту при  $p = 0$  і  $T = 0$  ( $A = 0$ ). Враховуючи, що в умовах експерименту величина відносної зміни питомого об’єму  $V$  незначна, тоді, розклавши відношення  $V_0^1/V$  в ряд Тейлора, маємо:

$$\left( \frac{V_0^1}{V} \right)^{U_i} = \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_0^1} \right)^{-U_i} \approx 1 - U_i \frac{\Delta V}{V_0^1}, \quad \Delta V = V - V_0^1, \quad i = 1, 2, 3,$$

а дане рівняння набуває виду

$$\Delta V/V_0^1 = \beta_1 T + p/\chi. \quad (28)$$

При  $T \rightarrow 0$  співвідношення (28) являє собою закон Гука, а величина  $\chi$  є коефіцієнтом стисливості композиту [10]:

$$\chi = -V^{-1} \frac{\partial p}{\partial V} = \frac{E}{3(1-2\mu)}, \quad (29)$$

де  $E$  — модуль Юнга,  $\mu$  — коефіцієнт Пуассона.

У випадку, коли  $p \rightarrow 0$  рівняння (28) являє собою закон розширення композиту при нагріванні, а  $\beta_1$  — температурний коефіцієнт об'ємного розширення,  $\beta_1 = V^{-1} \partial V / \partial T$ .

При збільшенні вмісту наповнювача все більша кількість атомів  $\text{Cl}^-$  ПВХ буде прагнути провзаємодіяти з активними центрами поверхні наповнювача, які виступають джерелом потенціальної енергії взаємодії полімеру з металонанодисперсним інгредієнтом. Якщо припустити, що  $n_0$  — середня кількість атомів  $\text{Cl}^-$  в одиниці об'єму полімерної матриці, здатних до донорно-акцепторної взаємодії, тоді згідно розподілу Больцмана [8], кількість пар атомів, що прореагували, становитиме:

$$n = n_0(1 - e^{-U_0/kT}). \quad (30)$$

Беручи до уваги, що при  $\phi = \text{const}$  в ПВХ-композиті знаходиться  $N$  частинок нанодисперсного наповнювача масою  $m_i$  кожна, тоді, в масовому еквіваленті:

$$M = M_0 e^{-\gamma N},$$

де  $M_0$  — маса одиниці об'єму матриці,  $\gamma$  — коефіцієнт, що характеризує активність поверхні наповнювача [6].

Таким чином, за рахунок взаємодії полімеру з активними центрами поверхні наповнювача з об'єму матриці в межовий шар переходить маса полімеру  $M_1 = M_0(1 - e^{-\gamma N})$ , ніби «розрихлюючи» його. При  $\gamma N \rightarrow 0$  весь полімер в об'ємі переходить в стан межового шару. При цьому встановлено, що в результаті інтер- та інтраструктурної взаємодії виникають пори у вигляді проміжків між структурними елементами твердого тіла [11]. Отримані значення густини композитів дали можливість визначити їх поруватість  $\Pi$  як відношення об'єму пор в одиниці об'єму поруватого матеріалу:

$$\Pi = 1 - \frac{(\rho_{\Pi} - \rho_C) / (\rho_{\Pi} - \rho_H) - 1}{(\rho_{\Pi} / \rho_C)[(\rho_{\Pi} - \rho_C) / (\rho_{\Pi} - \rho_H) - 1]}, \quad (31)$$

де  $\rho_C$ ,  $\rho_{\Pi}$ ,  $\rho_H$  — експериментальні значення густини композиту, полімеру та наповнювача відповідно.

Співвідношення (21) показує, що об'єм ПВХ-системи взаємопов'язаний з її ентропією. Це дозволяє, на основі термомеханічного

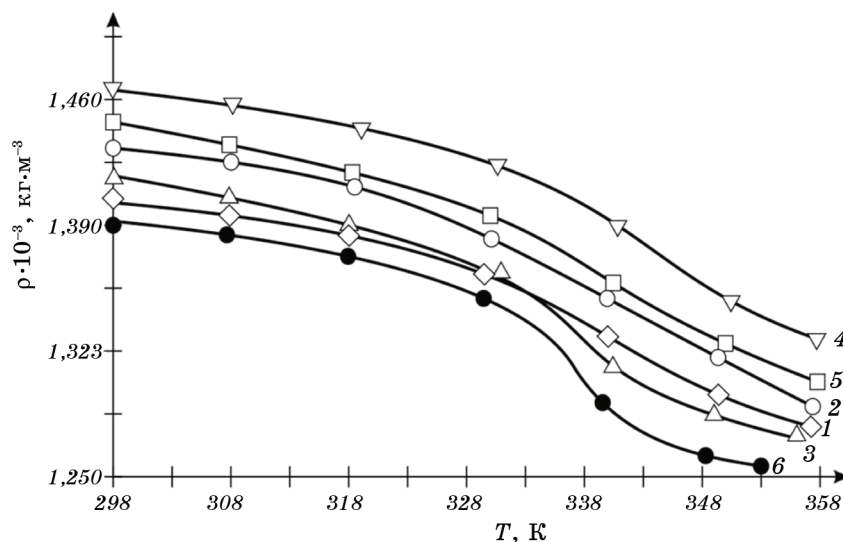
методу [8] та критерію квазістійкості, визначити величину молярної теплоємності композиту з умови, що  $TdS = C_p dT + pdV$ . Знаючи закон зміни ентропії системи (21), внутрішнього тиску (27), відносно-го об'єму, після відповідних математичних перетворень, отримуємо:

$$C_p = \frac{R}{\ln T_2/T_1} \left[ \ln \left( \frac{kT}{h\nu} \right)^3 - \ln \frac{V_2}{V_1} \right]. \quad (32)$$

Таким чином, теплоємність системи повинна змінюватися в основному таким же чином, як і об'єм, з врахуванням, що взаємодія між елементами структури тіла утворює сукупність взаємозв'язаних осциляторів, нормальні моди яких характеризуються релаксаційним спектром  $\nu_i$  та енергією  $h\nu_i$ .

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 представлено температурні залежності величини

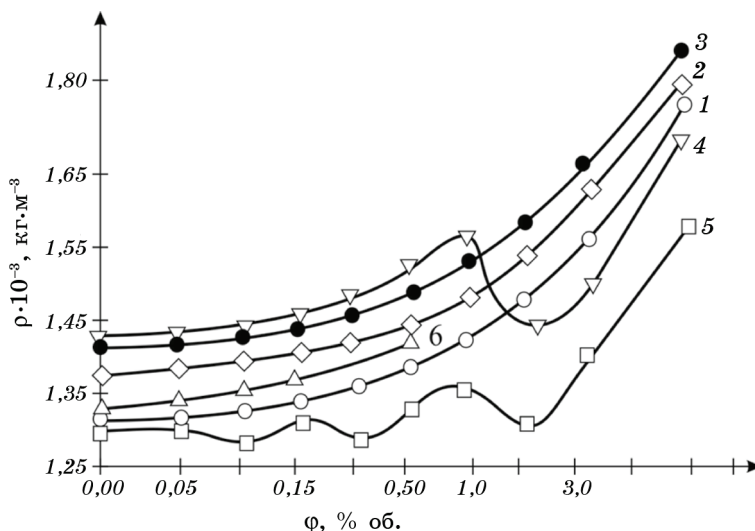


**Рис. 1.** Температурна залежність величини густини ПВХ-систем при  $\varphi = \text{const}$ : 1 — ПВХ, 2 — ПВХ + 0,3% об. Cu (ЕВП, експеримент), 3 — ПВХ + 0,3% об. Cu (ф/х, експеримент), 4 — ПВХ + 1,0% об. Cu (ф/х, адитивне), 5 — ПВХ + 1,0% об. Cu (ф/х, експеримент), 6 — ПВХ + 0,1% об. NiCr.

**Fig. 1.** Temperature dependence of the density of PVC systems at  $\varphi = \text{const}$ : 1—PVC, 2—PVC + 0.3% vol. Cu (CEE, experiment), 3—PVC + 0.3% vol. Cu (ph/ch, experiment), 4—PVC + 1.0% vol. Cu (ph/ch, additive), 5—PVC + 1.0% vol. Cu (ph/ch, experiment), 6—PVC + 0.1% vol. NiCr.

$\rho = f(T)|_{\varphi}$  ПВХ-систем, які містять різну кількість нанодисперсної міді (Cu) та ніхрому (NiCr), отриманої ф/х методом та ЕВП (роз'яснення на рисунку). Тут також наведені результати адитивних значень густини композитів.

Кількісна різниця між розрахунковими та експериментальними значеннями густини ПВХ-систем вказує на зміну величини енергетичної та ентропійної складової взаємодії між компонентами. Підтвердженням цього є результати ізотермічних зрізів концентраційної залежності розрахункових та експериментальних значень величин густини ПВХ-систем (рис. 2) з яких слідує, що в діапазоні  $(1,0 \leq \varphi \leq 3,0)\%$  об. Cu (ф/х) при  $T = 298$  К відбувається її зменшення. Характерно, що по мірі зростання температури діапазон зменшення величини  $\rho$  розширюється до межі  $(0,05 \leq \varphi \leq 3,0)\%$  об. (ф/х) Cu. Так, при  $T = 323$  К існує два характерні мінімуми густини ПВХ-систем, які відповідають значенням  $\varphi$ , рівним 0,30 та 2,0% об. Cu (ф/х). Збільшення температури до 348 К викликає утворення трьох мінімумів  $\rho$ , зокрема при  $\varphi = 0,10, 0,30$  та 2,0 об.% Cu (ф/х). Однак, на кривих, які характеризують результати теоретичних розрахунків залежності  $\rho = f(T)|_{\varphi}$ , вказані мінімальні значення густини



**Рис. 2.** Концентраційна залежність величини густини ПВХ-систем при  $T = \text{const}$ : 1 — ПВХ + Cu (ф/х),  $T = 353$  К, 2 — ПВХ + Cu (ф/х),  $T = 323$  К, 3 — ПВХ + Cu (ф/х),  $T = 298$  К, 4 — ПВХ + Cu (ЕВП),  $T = 298$  К, 5 — ПВХ + Cu (ЕВП),  $T = 348$  К, 6 — ПВХ + NiCr,  $T = 353$  К.

**Fig. 2.** Concentration dependence of the density of PVC systems at  $T = \text{const}$ : 1—PVC + Cu (ph/ch),  $T = 353$  K, 2—PVC + Cu (ph/ch),  $T = 323$  K, 3—PVC + Cu (ph/ch),  $T = 298$  K, 4—PVC + Cu (CEE),  $T = 298$  K, 5—PVC + Cu (CEE),  $T = 348$  K, 6—PVC + NiCr,  $T = 353$  K.

композиту відсутні.

Досліджено також температурну ( $\varphi = \text{const}$ ) і концентраційну ( $T = \text{const}$ ) залежності відносної зміни питомого об'єму ПВХ-систем, які засвідчують наявність дефектних областей в діапазоні  $0 \leq \varphi \leq 5,0\%$  об. Cu та  $298 \text{ K} \leq T \leq 348 \text{ K}$ . Вони вказують на існування областей «розрихлення–ущільнення» композиту, ефективну величину якого визначали як  $\Delta\rho = \rho - \rho_a$ , де  $\rho$ ,  $\rho_a$  — відповідно експериментальне та адитивне значення густини матеріалу. Так, у випадку систем ПВХ + Cu (ЕВП) в діапазоні  $0 \leq \varphi \leq 5,0\%$  об. величина  $\Delta\rho$  досягає максимального значення при  $\varphi = 0,10\%$  об. з подальшим нелінійним зменшенням з 4,0 до 2,9  $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$  при  $\varphi = 0,10\%$  об. Cu. Характерно, що значні зміни  $\Delta\rho$  для систем ПВХ + Cu ( $\varphi/x$ ) мають місце в діапазоні  $1,0 \leq \varphi \leq 3,0\%$  об., досягаючи максимального значення  $\Delta\rho = 60 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$  при  $\varphi = 2,0\%$  об. Cu.

Для дослідження впливу питомого об'єму і температури на властивості ПВХ-систем проведено ряд додаткових розрахунків. В їх основу покладемо величину сил інтермолекулярної взаємодії, радіус дій та ефективні розміри мономерної ланки ПВХ. Згідно співвідношень (10), (11) максимальне значення сили притягання між структурними елементами ПВХ-систем  $F_i(r) = -dU_i(r)/dr$  відповідає умові  $d^2U_i(r)/dr^2 = 0$  ( $i = 1, 2$ ), яка реалізується при збільшенні  $r$  на (10–20)% від величини рівноважної відстані  $r_0$ , коли  $dU_i(r)/dr = 0$ . У свою чергу, по мірі підвищення  $T$  композиту внутрішній тиск системи, зростаючи, викликає збільшення лінійних розмірів тіла на (10–20)%, тобто зростання об'єму на (30–60)%. Як слідує з результатів експерименту, у випадку вихідного ПВХ, величина  $\beta = \Delta V/V$  при  $303 \text{ K} \leq T \leq 353 \text{ K}$  змінюється в діапазоні  $0,29\% \leq \beta_0 \leq 7,42\%$  відповідно. Для систем ПВХ + Cu ( $\varphi/x$ ) при  $0 \leq \varphi \leq 5,0\%$  об. Cu зростання  $T$  викликає нелінійне збільшення величини  $\beta$ , однак у всьому діапазоні температур і вмісту нанодисперсного металу відносні зміни об'єму композиту залишаються меншими, ніж для полімерної матриці.

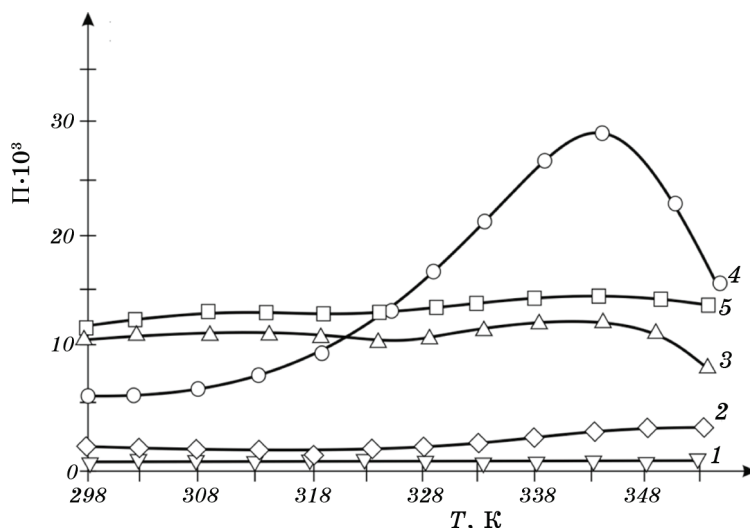
Знаючи діапазон змін величини  $\beta$  та враховуючи, що в досліджуваній області  $\varphi$ ,  $T$  не відбувається руйнування зразка, оцінено згідно закону Гука ( $p = -K\beta$ ), з урахуванням незначних ( $5,62\% \leq \beta \leq 7,42\%$  при  $\varphi = 5,0\%$  об. Cu ( $\varphi/x$ ) та ПВХ і  $T = 353 \text{ K}$ ) змін об'єму, максимальну величину від'ємного (внутрішнього) тиску, який тіло може витримати без руйнування. Аналіз значень величини  $K$  для даних ПВХ-систем [11] показує, що  $p$  на один порядок менше модуля об'ємного тиску композиту, тобто дорівнює  $(4-6) \cdot 10^8 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-2}$ . Цей результат узгоджується з даними експерименту [5].

Встановлено, що теплові властивості твердих тіл обумовлені ангармонійною складовою зміщення структурних елементів від стану квазірівноваги (співвідношення (13)). У відповідності до змін величини фактора ангармонічності  $\alpha$ , визначеного згідно рівняння (16),

це дозволяє констатувати наявність впливу нанодисперсного наповнювача при  $T = \text{const}$  на величину квазіупругої сили, а також кінетичної, потенціальної енергії ангармонічних коливань структуроутворень. Проведені розрахунки показують, що величина  $\alpha$  для ПВХ при  $T = 298 \text{ K}$  становить  $1,7 \cdot 10^{-2}$ , а для систем ПВХ + 0,05% об. Cu (ЕВП) вона дорівнює  $6,0 \cdot 10^{-3}$ , та  $1,4 \cdot 10^{-3}$  у випадку ПВХ + 0,10% об. Cu ( $\phi/x$ ).

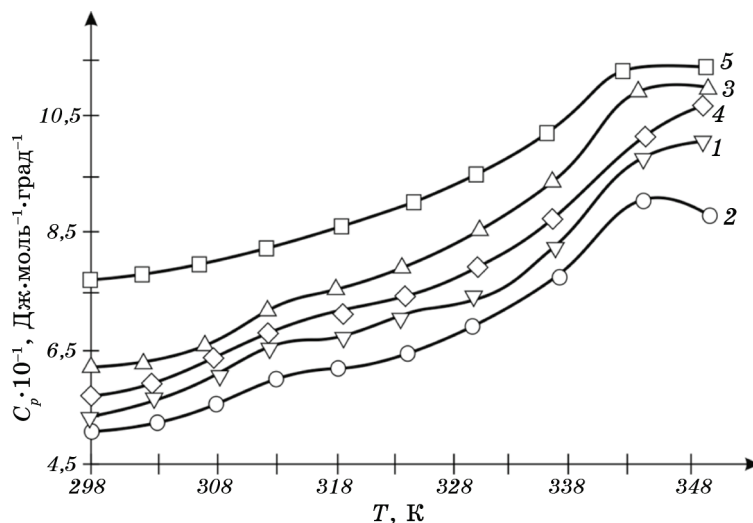
Таким чином, введення нанодисперсної міді різної фізикохімічної природи та вмісту в ПВХ переводить композит у новий квазірівноважний стан. Підтвердженням цього слугує характер змін величини  $\Pi$  ПВХ-систем від типу, вмісту нанодисперсного металу та температури, який представлено на рис. 3.

На рисунку 4 наведено результати розрахунку молярної теплоємності ПВХ-систем, розраховані згідно співвідношення (32), які добре узгоджуються з експериментом [12]. Характерно, що при молярній масі у  $1,4 \cdot 10^5$  та кількості  $2 \cdot 10^3$  ланок в макромолекулі ПВХ участь в кооперативному русі можуть прийняти  $N = \sum_i N_i = (2,4 + 1,2 + 3,6) \cdot 10^{27}$  атомів C, Cl, H, відповідно, а  $\nu_i$  лежить в ІЧ-діапазоні частот  $(3 \cdot 10^{11} - 7 \cdot 10^{13}) \text{ s}^{-1}$ , величина яких залежить від  $T$ , типу та вмісту інгредієнтів.



**Рис. 3.** Температурна залежність поруватості ПВХ-систем при  $\phi = \text{const}$ : 1 — ПВХ, 2 — ПВХ + 0,15% об. Cu (ЕВП), 3 — ПВХ + 5,0% об. Cu ( $\phi/x$ ), 4 — ПВХ + 0,5% об. Cu (ЕВП), 5 — ПВХ + 0,5% об. NiCr.

**Fig. 3.** Temperature dependence of porosity of PVC-systems at  $\phi = \text{const}$ : 1 — PVC, 2 — PVC + 0.15% vol. Cu (CEE), 3 — PVC + 5.0% vol. Cu ( $\phi/ch$ ), 4 — PVC + 0.5% vol. Cu (CEE), 5 — PVC + 0.5% vol. NiCr.



**Рис. 4.** Температурна залежність величини молярної теплоємності ПВХ-систем при  $\varphi = \text{const}$ : 1 — ПВХ, 2 — ПВХ + 0,15% об. Cu (ф/х), 3 — ПВХ + 0,15% об. Cu (ЕВП), 4 — ПВХ + 0,08% об. NiCr, 5 — ПВХ + 0,15% об. NiCr.

**Fig. 4.** Temperature dependence of the molar heat capacity of PVC-systems at  $\varphi = \text{const}$ : 1—PVC, 2—PVC + 0.15% vol. Cu (ph/ch), 3—PVC + 0.15% vol. Cu (CEE), 4—PVC + 0.08% vol. NiCr, 5—PVC + 0.15% vol. NiCr.

## 5. ВИСНОВКИ

Фізико-хімічним методом отримано нанодисперсний порошок міді який, як наповнювач полімеру, в діапазоні  $0 \leq \varphi \leq 5,0\%$  об. більш інтенсивно, в порівнянні з нанодисперсним порошком міді і/або ніхром, отриманими в результаті електричного вибуху провідника, впливає на комплекс властивостей композиту. Зміни об'єму й температури ПВХ-систем за рахунок процесу інтер- та інтрамолекулярної взаємодій структуроутворень, дозволяють прогнозувати механічні і теплофізичні властивості матеріалу при  $298 \text{ K} \leq T \leq (T_c + 10) \text{ K}$ .

Нелінійні залежності густини, об'єму, внутрішнього тиску, температури термодеструкції, вільної енергії, ентропії, поруватості, теплоємності композиту від типу, вмісту нанодисперсного металу в ПВХ, як типового представника лінійних гнучколанцюгових полімерів, обумовлені характером релаксаційного спектру матеріалу. Встановлено, що при  $T \geq 327 \text{ K}$  зростає вплив C–Cl-коливаний на скелетні C–C-коливаний макромолекул ПВХ, які проявляються в об-



ласті інфрачервоного спектру в частотному діапазоні  $(3 \cdot 10^{11} - 7 \cdot 10^{13}) \text{ с}^{-1}$ . Можливість керованого регулювання структуроутворенням систем на над- та молекулярному рівні за рахунок нанодисперсного  $\text{Cu}$  і  $\text{NiCr}$  розширює температурний діапазон експлуатації ПВХ-композитів.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Москва: Наука: 1975).
2. Г. М. Бартнев, С. Я. Френкель, *Физика полимеров* (Ленинград: Химия: 1990).
3. С. Я. Френкель, И. М. Цыгельный, Б. С. Колупаев, *Молекулярная кибернетика* (Львов: Свит: 1990).
4. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, *Структурная самоорганизация аморфных полимеров* (Москва: Физматлит: 2005).
5. В. В. Колупаев, В. С. Колупаев, V. V. Levchuk, B. D. Nechyporuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. A. Sidletskii, *Mech. Compos. Mater.*, **54**, No. 3: 333 (2018).
6. Б. С. Колупаев, *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем* (Львов: Вища школа: 1980).
7. B. Wunderlich and H. Baur, *Heat Capacities of Linear High Polymers* (New York: Springer: 1970).
8. Ю. Л. Климонтович, *Статистическая физика* (Москва: Наука: 1982).
9. T. G. Lyashuk and B. V. Kolupaev, *Surf. Eng. Appl. Elect.*, **48**, No. 5: 487 (2012).
10. N. I. Nikitenko, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **38**, No. 3: 250 (1980).
11. A. R. Khokhlov, *Polym. Sci. Ser. A*, **51**, No. 1: 26 (2009).
12. B. V. Kolupaev, V. V. Klepko, E. V. Lebedev, and T. G. Lyashuk, *Polym. Sci. Ser. A*, **56**, No. 3: 337 (2014).

## REFERENCES

1. Ya. I. Frenkel', *Kineticheskaya Teoriya Zhidkostey* [Kinetic Theory of Liquids] (Moscow: Nauka: 1975) (in Russian).
2. G. M. Bartenev and S. Ya. Frenkel', *Fizika Polimerov* [Physics of Polymers] (Leningrad: Khimiya: 1990) (in Russian).
3. S. Ya. Frenkel', I. M. Tsygel'nyy, and B. S. Kolupaev, *Molekulyarnaya Kibernetika* [Molecular Cybernetics] (Lviv: Svit: 1990) (in Russian).
4. A. L. Volynskiy and N. F. Bakeev, *Strukturnaya Samoorganizatsiya Amorfnykh Polimerov* [Structural Self-Organization of Amorphous Polymers] (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
5. B. V. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, B. D. Nechyporuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. A. Sidletskii, *Mech. Compos. Mater.*, **54**, No. 3: 333 (2018).
6. B. S. Kolupaev, *Relaksatsionnye i Termicheskie Svoystva Napolnennykh Polimernykh Sistem* [Relaxation and Thermal Properties of Filled Polymer Systems] (Lviv: Vishcha Shkola: 1980) (in Russian).
7. B. Wunderlich and H. Baur, *Heat Capacities of Linear High Polymers*

- (New York: Springer: 1970).
8. Yu. L. Klimontovich, *Statisticheskaya Fizika* [Statistical Physics] (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
  9. T. G. Lyashuk and B. B. Kolupaev, *Surf. Eng. Appl. Elect.*, **48**, No. 5: 487 (2012).
  10. N. I. Nikitenko, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **38**, No. 3: 250 (1980).
  11. A. R. Khokhlov, *Polym. Sci. Ser. A*, **51**, No. 1: 26 (2009).
  12. B. B. Kolupaev, V. V. Klepko, E. V. Lebedev, and T. G. Lyashuk, *Polym. Sci. Ser. A*, **56**, No. 3: 337 (2014).