

PACS numbers: 61.41.+e, 64.75.Va, 81.05.Lg, 81.07.Pr, 82.35.Lr, 82.35.Np, 83.80.Tc

Математичне моделювання процесу термодеструкції полівінілхлориду, наповненого нанодисперсними металами

Б. Б. Колупаєв¹, Б. С. Колупаєв², В. В. Левчук², Ю. Р. Максимцев²,
О. В. Матвійчук²

¹Інститут кібернетики
Міжнародного економіко-гуманітарного університету
імені академіка Степана Дем'янчука,
вул. Степана Дем'янчука, 4,
33028 Рівне, Україна

²Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Степана Бандери, 12,
33028 Рівне, Україна

Досліджено вплив нанодисперсного металевого наповнювача (мідь (Cu), графіт (C)), одержаного шляхом електричного вибуху провідника (ЕВП) та електролізу, в кількості (φ) $0 \leq \varphi \leq 0,10$ об.% на величину термодеструкції систем полівінілхлориду (ПВХ) в температурному діапазоні $298 \text{ K} \leq T \leq 660 \text{ K}$. Проведено розрахунок зміни маси ПВХ-систем під дією температурного поля, що уможливило в основу дослідження термодеструкції композиту запропонувати метод оптичної мікроскопії, який можна використати в центральних заводських лабораторіях (ЦЗЛ). За його допомогою показано, що під дією активної поверхні нанодисперсного Cu- й C-наповнювача відбуваються нелінійні зміни кінетичних параметрів термодеструкції, що підтверджено інтенсивним зростанням оптичної густини полоси 1428 cm^{-1} . Максимальний ефект термостійкості ПВХ-систем спостерігається, якщо $0,04 \leq \varphi \leq 0,08$ об.% Cu, що зумовлено донорно-акцепторною взаємодією між йонами Cu (акцептор) та полярними групами Cl із забезпеченням $\Delta E = 8,0 \cdot 10^{-20}$ Дж. Фактор ангармонічності атома Cl стосовно кола головних валентностей становить 0,9 (вихідний ПВХ), $3,6 \cdot 10^{-2}$ (для $\varphi = 0,01$ об.% Cu) і $1,7 \cdot 10^{-7}$ (для $\varphi = 0,10$ об.% Cu). Показано, що зміни величин структурно-кінетичної активності, коефіцієнта пакування, вільної енергії, внутрішнього тиску, енергії активації термічної деструкції викликано структуроутвореннями ПВХ, які мають різний час життя. Встановлено релаксацийний механізм процесу термодеструкції систем ПВХ+мідь-графіт, де «стрілкою» дії виступає енергія зовнішнього поля, забезпечуючи виконання принципу температурно-часової еквівалентності.

Нанодисперсні порошки Cu та C можна рекомендувати як активні наповнювачі ПВХ. Присутність їх забезпечує теплові коливання атомів H, Cl, C для $T \geq 410$ К (за коефіцієнта пакування $K = 0,64$ в об'ємі $3,8 \cdot 10^{-19}$ м³ навколо положення квазірівноваги), інтенсивно викликаючи на зміну величини межового шару в діапазоні $2,5 \cdot 10^{-18}$ м³ $\leq V_{\text{мш}} \leq 1,2 \cdot 10^{-7}$ м³. Результати розрахунків слугують основою для прогнозування, одержання й експлуатації ПВХ-систем з регульованим комплексом властивостей.

The effect of nanodispersed metal filler (copper (Cu), graphite (C)) obtained by means of the electrical explosion of conductor (EEC) and electrolysis in the amount (φ) $0 \leq \varphi \leq 0.10$ vol.% on the value of thermal destruction of polyvinyl chloride (PVC) systems in the temperature range $298 \text{ K} \leq T \leq 660 \text{ K}$. The calculation of the change in the mass of PVC systems under the influence of the temperature field is carried out that make it possible to propose an optical microscopy method, which can be used in the central factory laboratories (CFL) as a basis for the study of thermal destruction of the composite. As shown with using it, under the action of the active surface of nanodispersed Cu and C, non-linear changes in the kinetic parameters of thermodestruction occur, which are confirmed by the intensive growth of the optical density of the 1428 cm^{-1} band. The maximum effect of heat resistance of PVC systems is observed if $0.04 \leq \varphi \leq 0.08$ vol.% Cu due to the donor–acceptor interaction between Cu ions (acceptor) and polar Cl groups, providing $\Delta E = 8.0 \cdot 10^{-20}$ J. The anharmonicity factor of the Cl atom in relation to the main valence circle is of 0.9 (initial PVC), $3.6 \cdot 10^{-2}$ (at $\varphi = 0.01$ vol.% Cu) and $1.7 \cdot 10^{-7}$ (at $\varphi = 0.10$ vol.% Cu). As shown, the changes in the values of structural–kinetic activity, packing coefficient, free energy, internal pressure, activation energy of thermal destruction are caused by PVC structure formations, which have different lifetimes. The relaxation mechanism of the thermodestruction process of PVC + copper–graphite systems is established, where the ‘arrow’ of action is the energy of the external field ensuring the fulfilment of the principle of temperature–time equivalence. Nanodispersed Cu and C powders can be recommended as active PVC fillers. Their presence ensures thermal oscillations of the H, Cl, C atoms at $T \geq 410$ K (with a packing coefficient $K = 0.64$ in a volume of $3.8 \cdot 10^{-19}$ м³ around the quasi-equilibrium position) intensively causing a change in the value of the boundary layer in the range of $2.5 \cdot 10^{-18}$ м³ $\leq V_{\text{bl}} \leq 1.2 \cdot 10^{-7}$ м³. The results of the calculations serve as the basis for forecasting, fabrication and operation of PVC systems with an adjustable set of properties.

Ключові слова: термодеструкція, гнучкість макромолекул, нанодисперсність, структурний елемент, релаксація.

Key words: thermodestruction, flexibility of macromolecules, nanodispersity, structural element, relaxation.

(Отримано 22 вересня 2022 р.; доопрацьована версія — 29 вересня 2022 р.)

1. ВСТУП

Однією з актуальних проблем фізикохімії полімерів є дослідження руйнування полімерних ланцюгів макромолекул під дією фізичних, хемічних або біологічних чинників. В результаті такої деструкції зменшується молекулярна маса (ММ) полімеру та змінюється комплекс його властивостей. Розрізняють різні види деструкції [1], однак найбільш важливим серед них є механічне та термічне руйнування матеріалу. Відповідно, пошуки вчених спрямовано на розроблення різних форм і методів модифікування полімерів з метою розширення області експлуатації систем у термічних і механічних полях. В першу чергу, це досягається шляхом направленої зміни структуроутворень полімеру на молекулярному та надмолекулярному рівнях. Оскільки макромолекула виступає як запам'ятовувальний пристрій [2], це уможливорює використати методи молекулярної кінетики до технології одержання та самоорганізації полімерних систем за допомогою різноманітних інгредієнтів. В процесі дослідження теплових і механічних процесів у таких гетерогенних полімерних системах (ГПС) з'ясувалося, що необхідно додатково залучати структурні, механічні та калориметричні методи, використовувати наукові підходи статистичної фізики, термодинаміки, фізичної кінетики, фізики нелінійних явищ [2].

Нинішній стан досліджень ГПС відзначений особливою увагою вчених до вивчення систем з нанодисперсними металевими наповнювачами [3]. Перш за все, це зумовлено створенням структурно-статистичних моделей, які уможливають пояснити процес деструкції в композитах і вказати шляхи направленого регулювання теплофізичних і механічних властивостей матеріалу.

В першу чергу, це стосується ГПС на основі лінійних гнучколанцюгових полімерів, провідне місце серед яких займає ПВХ, який посідає друге місце в світі стосовно об'єму виробництва та використання виробів широкого споживання на його основі [4]. Однак, через низьку термостійкість, відносно невисоку температуру термодеструкції (T_d), специфічні умови зберігання й експлуатації виробів, виготовлених з пластифікованого ПВХ, обмежений час використання їх гостро ставить перед дослідниками розв'язання питань, пов'язаних з інтерпретацією молекулярного руху в полімері та його обмеженням, створенням нових технологій одержання систем з підвищеними показниками термодеструкції. В свою чергу, також необхідно продовжувати пошуки здешевлення матеріальної бази наукових і центральних заводських лабораторій (ЦЗЛ), в яких можна проводити дослідження й аналізу відповідних властивостей матеріалу на високому науковому рівні. Позитивне вирішення їх з'ясує розподіл температурних і

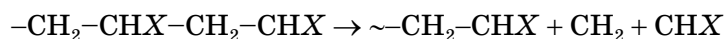
механічних полів у ГПС, одержаних на основі ПВХ, який містить нанодисперсні порошки металів і напівметалів в якості активних наповнювачів.

Виходячи з цього, метою роботи є: дослідження впливу металонанодисперсних порошоків міді (Cu) та графіту (C) як нових наповнювачів лінійних гнучколанцюгових полімерів на термічну деструкцію ПВХ; розроблення й опис моделей ГПС, які дають змогу, використовуючи метод міряння площ, визначити кінетичні параметри поведінки матеріалу в термічному полі з врахуванням релаксаційних процесів і принципу температурно-часової еквівалентності елементів структури композиту.

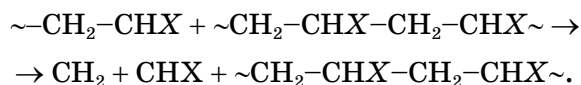
2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ Й АСИМПТОТИКА ЇЇ РОЗВ'ЯЗКУ

Для дослідження поведінки ПВХ-систем у термічних полях використовуємо модельні уявлення про структуру гнучколанцюгових полімерів [2]. Згідно з [5] вважаємо, що вона являє собою взаємне розміщення у просторі, внутрішню будову та характер взаємодії між структурними елементами, які утворюють макроскопічне тіло. Особливості такого підходу полягають у тому, що припускаємо наявність на одному із рівнів постійно ускладнювальних підсистем такої, яка визначає основні фізичні характеристики ГПС. У випадку ПВХ такою особливою підсистемою вважаємо макромолекулу, властивості якої у вигляді закодованої структурної інформації передаються через всі наступні рівні надмолекулярної організації (НМО) полімеру. Характерно, що опис НМО завдяки флюктуаційній природі не має коректних кількісних підходів. Тому деталізацію уявлень про рівні структурної організації та структурні елементи будемо класифікувати по трьох ознаках [2]: геометричній, термодинамічній і кінетичній. Це дасть можливість виявити та проаналізувати вплив нанодисперсного металу та температурного поля на прояв близького порядку в наповненому ПВХ, дискретність і флюктуаційність структурних організацій. Поряд з цим будемо враховувати рухливість і час життя відповідних структурних елементів як критерії їхніх кінетичної та термодинамічної стабільностей.

Згідно з [6] необхідною та достатньою умовою термічної деструкції макромолекул карболанцюгового полімеру є утворення активних центрів вільнорадикального типу. Первинним актом деструкції, як правило, виступає руйнування зв'язків C–C (кола) основного ланцюга, від'єднання кінцевих і/або бокових груп. Під час цього утворюються вільні радикали, які в подальшому можуть деполімеризуватися за схемою [7]



або вступати в реакцію передачі по ланцюгу між сусідніми макромолекулами атома Гідрогену, утвореного в результаті термодеструкції полімеру:



З метою підвищення термостабільності та термодеструкції ГПС, створених на їхній основі, необхідно не лише зменшити швидкість проходження первинної реакції руйнування макромолекул, збільшити міцність енергетичних зв'язків у ній, але і створити певні умови, які сприятимуть зменшенню швидкості перебігу термодеструкційних процесів. Відповідно, однією із основних задач фізикохімії полімерів є створення зовнішніх і внутрішніх чинників, які утруднюють здійснення процесів термодеструкції та приводять до підвищення експлуатаційних характеристик матеріалу. Для цього слід розробити новий метод визначення величини кінетичних коефіцієнтів процесу термодеструкції, який, не понижуючи ефективність результатів наукових досліджень ЦЗЛ, значно здешевить їхню матеріальну базу.

Також дослідимо, як впливає металонанодисперсний порошок міді (Cu) та графіту (C) як наповнювачів ПВХ, — типового представника карболанцюгових полімерів, — на швидкість перебігу реакції термодеструкції, величину її енергії активації, розширення температурного діапазону експлуатації матеріалу.

Для цього релаксаційний стан системи зобразимо у вигляді спектру, де час життя окремих релаксаторів визначимо згідно зі співвідношенням Больцманна–Арреніуса [5]:

$$\tau_i(T) = B_i \exp\left(\frac{U_i}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де U_i — енергія активації i -го релаксаційного процесу, B_i — коефіцієнт, що має розмірність часу, τ_i — час релаксації, k_B — Больцманнова стала, T — температура. Слід зауважити, що не з'ясовано залежність релаксаційних властивостей композиту від часу власного життя (τ_i) структурних елементів, типу та вмісту нанодисперсного металевого наповнювача, топології, дії активних центрів його поверхні, температури. Для врахування впливу даних чинників на термодеструкцію ПВХ-систем припустимо, що частинки нанодисперсного металу розподіляються у вихідному ПВХ внутрішнім полем в залежності від характеру взаємодії між компонентами. Виникнення адсорбційних зв'язків з поверхнею під час формування композиту сприяє додатковому структурванню системи, впливаючи на рухливість полімерних ланок, що

змінює умови перебігу релаксаційних процесів і величину τ_i для елементів структури тіла. Як результат такої взаємодії, макромолекули матриці контактують не з усією поверхнею наповнювача, а лише з її частиною, величина якої залежить від активності (α) наповнювача [5]:

$$\alpha = N^{-1} \ln(m_2/M_0), \quad (2)$$

де N — число частинок нанодисперсного наповнювача в масі полімеру m_2 , M_0 — початкова маса полімеру. Розглядаючи ГПС як статистично квазіізотропну систему та припустивши, що для вмісту наповнювача $0 \leq \varphi \leq 0,10$ об. % значення N достатньо велике, а розмір нанодисперсних частинок і їхній розподіл у полімерній матриці сталий, у випадку критичного наповнення полімеру [8], коли він повністю переходить у стан межового шару, маємо:

$$\alpha \cong \frac{V_{\text{н.к.}}}{V_{\text{н.к.}}} \ln \left(\frac{V_0}{V_{\text{н.к.}}} \right)^2, \quad (3)$$

де $V_{\text{н.к.}}$, V_0 — відповідно, об'єм частинки наповнювача при його критичному вмісті $V_{\text{н.к.}}$ й об'єм полімера. Межовий шар, виступаючи модифікатором властивостей композиту, змінює величину коефіцієнта (K) пакування структурних елементів системи. Представимо K як відношення власного об'єму ($V_{\text{вл.}}$) сукупності макромолекул до загального об'єму ($V_{\text{заг.}}$) по відношенню до 1 моля речовини [9]:

$$K = \frac{V_{\text{вл.}}}{V_{\text{заг.}}} = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{M/\rho}, \quad (4)$$

де N_A — стала Авогадро, ΔV_i — інкремент Ван дер Ваальсового об'єму i -го атома, M — молекулярна маса повторюваної ланки, ρ — густина полімеру.

Відносну зміну маси або $V_{\text{заг.}}$ полімерної матриці під впливом нанодисперсного наповнювача із врахуванням вільної енергії структуроутворень визначимо, як [10]

$$\gamma = \left[\left(\frac{1+2\varphi}{2(1-\varphi)} \right) \left(\frac{0,55}{\varphi+0,01} \right) + 1 \right]^{-2/3}, \quad (5)$$

Аналіза залежності $\gamma = f(\varphi)_T$ дасть можливість прослідкувати зміну морфологічної гетерогенності систем, вказавши на утворення локальних асоціатів на межі полімерна матриця-активні центри поверхні нанодисперсної міді та графіту. За таких умов має також змінюватися величина внутрішнього тиску (P), який

характеризує квазірівноважний стан системи, тобто [11]

$$P = \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)} E, \quad (6)$$

де μ — Пуассонів коефіцієнт, E — динамічний модуль пружности за об'ємної деформації тіла.

Проведемо на основі законів збереження [8] феноменологічне дослідження процесу термодеструкції ПВХ-систем, який характеризується макроскопічними параметрами (P , V , T). Так, закон збереження енергії для теплоти, внутрішньої енергії та виконаної під час цього роботи запишемо у вигляді [12]

$$\delta Q = c m dT + P dV, \quad (7)$$

де c , m — теплоємність і маса тіла відповідно.

Встановлено [11], що внутрішній тиск визначається величиною сили притягання/відштовхування між структурними елементами системи, віднесеної до одиниці її площі, тобто $P = f(r)/r^2$, де $f(r) = dW/dr$, r — міжатомова віддаль, W — потенціал Морзе [5], та виникає як результат ангармонічності їхніх коливань. Тому рівняння (7) можна представити як

$$\frac{\delta Q}{V} = \frac{c m dT}{V} + \frac{P dV}{V}, \quad (8)$$

де $\delta Q/V$ — об'ємна густина теплової енергії тіла. Проінтегрувавши дане співвідношення, маємо:

$$\frac{\Delta Q}{V} = c_p \Delta T + P \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (9)$$

де $\Delta Q = Q_2 - Q_1$, $\Delta T = T_2 - T_1$; V_2 , V_1 — відповідні об'єми. Розрахунок величини $\Delta Q/V$, проведений на основі сил міжатомової та міжмолекулярної взаємодій між підсистемами полімерів, показує [11], що вона дорівнює тепловому тиску. Це уможливило представити рівняння (9) у вигляді

$$c_p \Delta T + P \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)} E \quad (10)$$

і визначити температурну область (ΔT) початку процесу термодеструкції матеріалу:

$$\Delta T = \frac{1}{c_p} \left[\frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)} E - P \ln \frac{V_2}{V_1} \right]. \quad (11)$$

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Основою для одержання композитів слугував ПВХ марки KSR-676 молекулярної маси у $1,4 \cdot 10^5$. Це зумовлено тим, що: 1) в ланці $[\text{CH}_2\text{CHCl}]$ більше половини маси належить атому Хлору, що уможливило прослідкувати його взаємодію з активними центрами поверхні нанодисперсного металу як наповнювача; 2) ПВХ може слугувати основою модельних уявлень про гнучколанцюгові полімери та гетерогенні системи на їхній основі; 3) є гостра потреба у нових активних модифікаторах карболанцюгових полімерів, які відповідають вимогам промисловости.

В якості наповнювачів ПВХ вибрано нанодисперсні порошки міді та графіту. Встановлено [13], що на поверхні Cu є активні центри, здатні до донорно-акцепторної взаємодії; між атомами металу та структуроутвореннями полімеру в системі адгезив-субстрат можливі хемічні зв'язки та виникнення $d-s$ -переходів; окиснення Cu не викликає повної нейтралізації йонів поверхні; системи ПВХ + Cu можуть знайти широке використання в наукових і промислових областях. Наночастинки міді одержували методом електричного вибуху провідника (ЕВП); відповідно до порошкових стандартів ISPDS PDF-2, вони відповідали кристалітам Cu та мали розмір у 35 ± 1 нм [14].

Нанодисперсний графіт одержували електролітичним методом [15] з використанням графітових електрод. В якості електроліту слугував розчин NaCl у дистильованій воді (концентрація — $0,5$ кг/м³) за температури у 371 К і густини струму у 100 А/м². Тривалість експерименту становила $2,88 \cdot 10^4$ с. З метою рівномірного використання площ електрод через кожних $1,80 \cdot 10^3$ с здійснювали реверс постійного струму. Величина рН електроліту, визначена за допомогою йонометра Н-130м, протягом всього експерименту становила $8,0$. Рентгеноструктурні дослідження зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням CuK_α -випромінення за кімнатної температури. Анодна напруга та сила струму становили, відповідно, $41 \cdot 10^3$ В і $2,1 \cdot 10^{-4}$ А. Крок сканування дифрактограми — $15,65$ К, а час експозиції — 5 с. Обробку результатів експерименту проводили за допомогою програми X-Ray Scanner Graphic 1,28 та Origin 6.0. Розрахунки показали, що кристал графіту має пласку ґратницю, а середній розмір нанокристалів становить 40 ± 2 Нм. Значна тепло- й електропровідність, теплостійкість, прозорість в ІЧ-області, анізотропія механічних властивостей, інертність щодо ряду агресивних середовищ слугують додатковими чинниками, які визначили вибір графіту в якості наповнювача ПВХ.

Зразки ПВХ-композитів із вмістом $0 \leq \varphi \leq 0,10$ об.% наночастинок міді та графіту готували у вигляді полімерних плівок тов-

щиною у 150 ± 10 мкм і діаметром у $(25 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ м в T - p -режимі ($T = 393$ К, $p = 10$ МПа) з наступним охолодженням за швидкості у $5 \cdot 10^{-2}$ К/с. Об'ємний вміст наповнювача зумовлений відсутністю сегрегацій, утворення топології фаз і високою активністю малих вмістів інгредієнтів [5].

В основу дослідження термодеструкції ПВХ-систем покладено метод оптичної мікроскопії [16] з використанням мікроскопа SIGETA MB-302 40x÷1600x LED Trino з телекамерою, перегляд, збереження й обробку інформації з якої проводили за допомогою програми Tour View в форматі File Type (*.tft) з використанням калібрувальної лінійки із еталонною віддаллю у 10^5 пікселів на метр. ІЧ-спектри пропускання систем ПВХ + (С) Сu одержували при $T = 293$ К за допомогою спектрометра SPECORD-75 IR (Carl Zeiss, Німеччина) за методом базової лінії [16].

Визначення тепломісткості ГПС і величини теплових ефектів проводили з використанням дериватографа марки Ф. Паулік, І. Паулік і Л. Ердей марки 3427-1000°C фірми «МOM» (Угорщина) [16].

Припустимо, що загальна кількість термічно зруйнованих кіл головних валентностей макромолекули ПВХ значно менша загальної кількості мономерних ланок підкоряється закону нульового та першого порядків [6]. Це уможливорює зміну маси полімерної матриці під дією температурного поля представити як

$$dM = -MLdT, \quad (12)$$

де L — термічний коефіцієнт процесу термодеструкції. Розділивши змінні, рівняння (12) набуває виду:

$$\int_{M_0}^{M_1} \frac{dM}{M} = - \int_{T_0}^{T_1} LdT. \quad (13)$$

Після інтегрування співвідношення (13) одержимо, що

$$M_1 = M_0 \exp(-L\Delta T), \quad (14)$$

де $\Delta T = T_1 - T_0$. Відповідно, кількість полімеру, яка залишилася після процесу термодеструкції при T_1 , становить

$$M = M_0 (1 - e^{-L\Delta T}). \quad (15)$$

Враховуючи, що зразок виготовлено у вигляді тонкої плівки товщиною h і діаметром d , співвідношення (15) представимо як

$$\rho \Pi h = \rho_0 \Pi_0 h (1 - e^{-L\Delta T}), \quad (16)$$

де Π та Π_0 — площі зразка при T та T_0 відповідно; ρ , ρ_0 — густина системи при цих температурах. Оскільки h задовольняє умову $h \ll d$, $h \neq 0$, маємо:

$$\Pi = \alpha \Pi_0 (1 - e^{-L\Delta T}), \quad (17)$$

де $\alpha = \rho_0/\rho$.

Термодеструкцію та термостійкість, як першу її стадію, досліджують також в залежності від швидкості нагрівання композиту або в ізотермічних умовах ($T_1 = \text{const}$ і $M = f(t)_{T_1}$), що уможливило описати зміну досліджуваної маси у вигляді

$$dm = -M_0 \beta dt, \quad (18)$$

де β — термічний коефіцієнт термодеструкції, який характеризує відносну втрату маси зразка за ізотермічних умов за одиницю часу; t — час.

За таких умов дослідження

$$M = M_0 (1 - e^{-\beta \Delta t}), \quad (19)$$

де Δt — проміжок часу перебування зразка при T_1 . Відповідно, даний параметер β , як і L (рівняння (17) характеризує сумарну енергетику процесів, пов'язаних з термостійкістю та термодифузійною, оскільки вони зумовлені дифузійною [16], руйнуванням хемічних зв'язків [6], топологією структуроутворень композиту [4] та пов'язані з величиною енергії активації (E) термодеструкції [6]. Слід зауважити, що моделі, яких було запропоновано для визначення величини E , не в повній мірі враховують сукупність чинників і фізику процесу термодеструкції ГПС [16]. Величини β і L (співвідношення (17) і (19)) визначимо як

$$L = \frac{1}{\Delta T} \ln \frac{\Pi_0}{\Pi_i}, \quad (20)$$

$$\beta = \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{\Pi_0 \rho_0}{\Pi_i \rho}. \quad (21)$$

Характерно, що криві залежності L від Π_i , розраховані для температурної області $T_c \leq T \leq 550$ К системи ПВХ + С (Cu), близькі за характером до кінетичних кривих нульового та першого порядків оцінювання величини термічної стабільності полімерів різного класу [16].

Це дало можливість із врахуванням того, що реакція термодеструкції ПВХ відбувається за схемою «тверде тіло \rightarrow тверде тіло + газ», розрахувати, виходячи з кінетичних кривих залежностей $\ln \Pi_i/\Pi$ та Π_0/Π_i від температури, величину E як

$$E = \frac{\ln\left(\frac{\Pi_1 + \Pi_2}{\Pi_1}\right) 34\Pi_1\Pi_2}{\Pi_2 - \Pi_1}, \quad (22)$$

де Π_1 і Π_2 — величини площ, які відповідають температурам T_1 і T_2 інтервалу $[T_0; T_i]$ ($i = 1, 2$) кінетичних кривих $\Pi_i = f(T)$; T_0 — початкова температура.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження кінетичних параметрів (L , β , E) ПВХ-систем показали, що їхні величини залежать від температури, типу та вмісту нанодисперсного наповнювача (Сu, С) у композиті. На рисунку 1 наведено результати залежності величини L від Π_i , розраховані для області температур $T_c \leq T \leq 660$ К (де T_c — температура склування тіла) вздовж неперервної кривої зміни площі (Π_i) термодеструктурованого зразка. Характерно, що у випадку системи ПВХ + 0,02 об.% С при $T > 510$ К відбувається нелінійне зменшення величини $\Delta\Pi = \Pi_0 - \Pi_i$ за рахунок зростання Π_i . Це є свідченням термодеструкції матеріалу, процес якої інтенсивно пришвидшується при $T > 600$ К. Слід зазначити, що в діапазоні температур 350 К $\leq T \leq 375$ К інтенсивно зростає оптична густина полоси 1428 см⁻¹ (рис. 2), яка, згідно з твердженнями [6], відповідає за структурні зміни ПВХ. За оптичну полосу внутрішнього стандарту обрано 2920 см⁻¹. Зростання величини відношення $1428/2920$ для ПВХ-систем вказує на наявність надмолекулярних структурних впорядкувань полімерної матриці, які відпові-

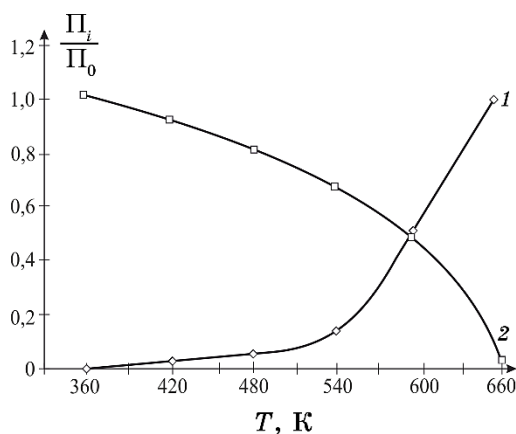


Рис. 1. Кінетичні криві термодеструкції систем ПВХ + С ($\varphi = 0,02$ об.%): 1 — Π_i/Π_0 ; 2 — $\ln(\Pi_0/\Pi_i)$.¹

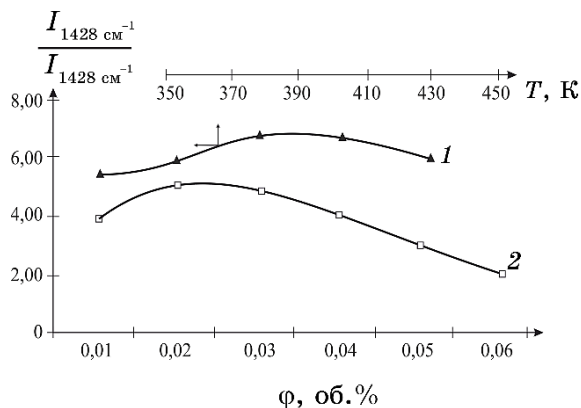


Рис. 2. Залежність відносної оптичної густини смуг 1428 см^{-1} і 2920 см^{-1} від температури (1) при $\varphi = 0,01$ об. % та вмісту (2) графіту при $T = 300\text{ К}$ у ПВХ.²

дають за комплекс властивостей матеріалу.

Підтвердженням даного висновку є зміни величини ступеня активності наповнювача (рівняння (2)) в залежності від фізико-хімічної природи нанодисперсного металу та його вмісту. У міру збільшення φ Си в ПВХ величина α нелінійно спадає, маючи при $T = 348\text{ К}$ локальний максимум в області $0,20$ об. % і величину $d\alpha/d\varphi$ у $2,20 \cdot 10^{-21}$ моль/об. %. Характерно, що в діапазоні $0,01 \leq \varphi \leq 0,09$ об. % Си величина α сягає максимального значення $6,61 \cdot 10^{-21}$ моль/об. %. У випадку нанодисперсного графіту характер залежності $\alpha = f(\varphi)_T$ зберігається і у міру збільшення концентрації ізотерми активностей наповнювача зближаються. Це вказує на те, що із зростанням вмісту Си(С) кількість структуроутворень ПВХ, здатних до ентропійного й енергетичного взаємочинів з активними центрами поверхні, зменшується.

В свою чергу, має місце зміна величини щільності пакування структуроутворень ПВХ-систем, розрахована згідно зі співвідношенням (4). Знаючи мікропараметри груп $[\text{CH}_2, \text{CHCL}]$ і активних центрів поверхні міді та графіту, на рис. 3 представлено результати розрахунку величини K (при $300\text{ К} \leq T \leq 353\text{ К}$), яка нелінійно змінюється у всьому діапазоні вмісту наповнювача. Так, в області змін $0 \leq \varphi \leq 0,05$ об. % Си спостерігається ущільнення структури композиту, а при $0,05 \leq \varphi \leq 0,10$ об. % наповнювача характер залежності $K = f(\varphi)_T$ стає спадним, вказуючи на розпушення структури композиту в області температур $292\text{ К} \leq T \leq 343\text{ К}$. Така кінетика структуроутворень дає можливість під дією зовнішнього теплового поля реалізувати рухливість структурних елементів. На правомірність даного твердження вказують результати температурної залежності величини коефіцієнта пакування

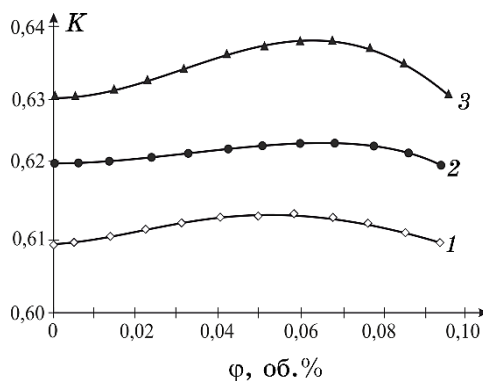


Рис. 3. Концентраційна залежність величини K систем ПВХ + Cu при $300 \leq T \leq 353$ К: 1 — 300 К; 2 — 343 К; 3 — 353 К.³

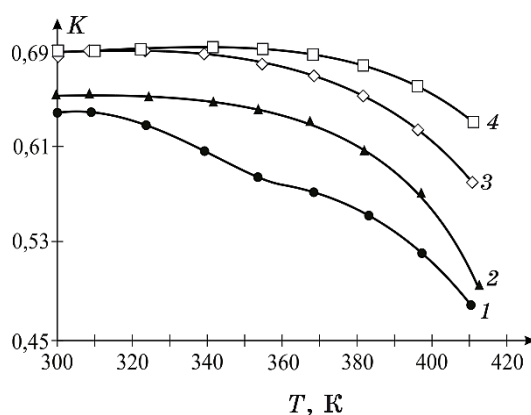


Рис. 4. Температурна залежність величини (K) пакування молекулярної структури ПВХ-систем: 1 — ПВХ + 0,10 об.% С; 2 — ПВХ + 0,06 об.% С; 3 — ПВХ; 4 — ПВХ + 0,06 об.% Cu.⁴

молекулярної структури системи (рис. 4).

В температурному діапазоні $300 \text{ К} \leq T \leq 420 \text{ К}$ зростає тепловий рух структуроутворень, який протидіє встановленню рівноважного стану системи. Як сумарний ефект, все це сприяє виникненню та перебігу деструктивних процесів під дією зовнішніх полів. Так, при $T \geq 410 \text{ К}$ інтенсивно розвивається процес термодеструкції, який слідує за зростанням рухливості не лише атомів Н, але й С та Cl. Враховуючи, що атоми Cl макромолекули ПВХ являють собою сфери міжмолекулярного радіуса у $1,77 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [15], за коефіцієнта пакування $K = 0,64$ в об'ємі нанодисперсного графіту, середній об'єм композиту, який забезпечує теплові коливання атомів навколо положення квазірівноваги становить

$3,8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3$. Найбільш інтенсивно відбувається зміна величини межового шару в діапазоні $2,5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 \leq V_{ML0} \leq 1,2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3$, захоплюючи область $0,01 \leq \varphi \leq 0,05 \text{ об.}\%$ ущільнення з наступним розпушенням структуроутворень при $0,05 \leq \varphi \leq 0,10 \text{ об.}\%$ вмісту інгредієнтів. Проведені розрахунки, виконані згідно з потенціалом Морзе при $D = 4,0 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, $b = 3,22/x$, $m_1 = 10,8 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$, $T = 300 \text{ К}$, $\xi/x_0 \leq 1,245$, показали, що в композиті реалізуються коливання в системі атомів $\text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$ в діапазоні $\nu_i 3,0 \cdot 10^{11} - 7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Порівняння розрахункових значень ν_i з результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень встановили, що атомарне оточення С(Н, Cl) для взаємодійних координат (С, Н) здійснює теплові коливання з частотою $2,8 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. У міру збільшення вмісту нанодисперсної міді відбувається зміщення ν_i в область $3,0 \cdot 10^{12} - 6,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, а при $\varphi = 0,10 \text{ об.}\%$ Cu настає поляризація С-Cl-зв'язків при $400 \text{ К} \leq T \leq 420 \text{ К}$ на відміну від вихідного ПВХ, яка реалізується при $390 \text{ К} \leq T \leq 415 \text{ К}$. Характерно, що у випадку вихідного ПВХ, фактор ангармонічності коливань атома Cl щодо кола головних валентностей становить 0,90, а при $\varphi = 0,01$ і $0,10 \text{ об.}\%$ Cu він дорівнює $3,6 \cdot 10^{-2}$ і $1,7 \cdot 10^{-3}$ відповідно [14].

Тепловий рух Cl-Н-зв'язку з підвищенням температури зумовлює руйнування С-Cl- і С-Н-зв'язків, викликаючи процеси термодеструкції системи. Як було показано, за допомогою нанодисперсних порошоків міді та графіту вдається шляхом енергетичного й ентропійного взаємочинів, в першу чергу, атома Cl з відповідними складовими атомів композиту, збільшити величину енергії термодеструкції ПВХ-систем (рис. 1). Виявляється, що для вихідного ПВХ величина E дорівнює $68 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$, що добре узгоджується з даними, одержаними іншими методами [16]. Для систем ПВХ + Cu спостерігається більш інтенсивне в порівнянні з композитом ПВХ + С зростання величини енергії активації, максимальний ефект чого має місце в діапазоні $0,04 \leq \varphi \leq 0,08 \text{ об.}\%$ вмісту наповнювача. Це вказує на більш інтенсивне структурне впорядкування композиту за рахунок взаємодії ПВХ з активними центрами поверхні міді, оскільки йони Cu володіють акцепторними властивостями, а макромолекули полімеру, які містять полярні групи Хлору (Cl), — донорними. Відповідно, між ними є донорно-акцепторна взаємодія [5]. При концентрації донорних і акцепторних центрів порядку $10^{17} - 10^{18} \text{ м}^{-2}$ число взаємодійних пар на площі у 1 м^2 становить $4 \cdot 10^{17}$, що відповідає різниці між потенціальними енергіями електрона у донорному (Cl) й акцепторному (Cu) центрах порядку $\Delta E = 8,0 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$.

4. ВИСНОВКИ

Запропоновано оптичний метод визначення величини енергії ак-

тивації процесу термічної деструкції ПВХ, який містить в якості наповнювача нанодисперсні порошки міді та графіту. Встановлено кількісний взаємозв'язок між температурною областю термостійкості композиту, енергією активації процесу термодеструкції та структурно-чутливими характеристиками матеріалу (густиною, тепломісткістю, Пуассоновим коефіцієнтом, внутрішнім тиском, об'ємною густиною теплової енергії, межовим шаром), які залежать від вмісту ($0 \leq \varphi \leq 0,10$ об.%), типу (мідь, вуглець) нанодисперсного металу та температури ($298 \text{ K} \leq T \leq 660 \text{ K}$). Під дією активних центрів поверхні наповнювача відбуваються нелінійні зміни кінетичних параметрів термодеструкції, які мають релаксаційну природу та визначаються часом життя структурних елементів композиту. Максимальний вплив нанодисперсного наповнювача на величину енергії активації термодеструкції ПВХ-систем спостерігається при $0,04 \leq \varphi \leq 0,08$ об.% Cu, C. Проведені дослідження дають змогу прогнозувати, одержувати й експлуатувати ПВХ-системи в якості термоізоляторів, теплоносіїв, узгоджувальних пристроїв в області термічних полів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, *Коллоидная химия полимеров* (Київ: Наукова думка: 1967).
2. С. Я. Френкель, И. М. Цыгельный, Б. С. Колупаев, *Молекулярная кибернетика* (Львів: Світ: 1990).
3. И. Н. Андрусимина, *Український журнал сучасних проблем токсикології*, 3: 5 (2011);
<http://protox.medved.kiev.ua/index.php/ru/issues/2011/3/item/93-metal-nanoparticles-types-of-production-physicochemical-properties-methods-of-investigation-and-toxicity-assessment>
4. D. R. Paul and L. M. Robeson, *Polymer*, **49**, No. 15: 3187 (2008);
[doi:10.1016/j.polymer.04.017](https://doi.org/10.1016/j.polymer.04.017)
5. Б. С. Колупаев, *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем* (Львів: Вища школа: 1980).
6. T. Yoshikatsu, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, No. 7: 1321 (2011);
[doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.019](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.019)
7. P. H. C. Camargo, *Mat. Res.*, **12**, No. 1: (2009);
<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>
8. В. В. Колупаев, *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, **44**: 133: (2008);
<https://doi.org/10.3103/S1068375508020105>
9. А. А. Аскадский, В. И. Кондратенко, *Компьютерное материаловедение полимеров. Атомно-молекулярный уровень* (Москва: Научный мир: 1999), т. 1.
10. В. В. Колупаев, V. V. Klepko, E. V. Lebedev, and T. G. Lyashuk, *Polym. Sci. Ser. A*, **56**, 337: (2014); <https://doi.org/10.1134/S0965545X14030067>
11. Д. С. Сандитов, Г. М. Бартевев, *Физические свойства неупорядоченных структур* (Новосибирск: Наука: 1982).

12. M. Kardar, *Statistical Physics of Particles* (Cambridge: Cambridge University Press: 2007); <https://doi.org/10.1017/CBO9780511815898>
13. В. Ф. Куропатенко, *Доклады РАН*, **403**, № 6: 761 (2005).
14. Б. Б. Колупаев, Б. С. Колупаев, В. В. Левчук, Ю. Р. Максимцев, В. О. Сідлецький, *Ж. нано-електрон. фіз.*, **10**, № 2: 020025(5) (2018); <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/68501>
15. B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, B. D. Nechyporuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. A. Sidletskii, *Mech. Compos. Mater.*, **54**: 333: (2018); <https://doi.org/10.1007/s11029-018-9743-7>
16. *Новое в методах исследования полимеров* (Ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова) (Москва: Мир: 1968).

REFERENCES

1. Yu. S. Lipatov, *Kolloidnaya Khimiya Polimerov* [Colloid Chemistry of Polymers] (Kiev: Naukova Dumka: 1967) (in Russian).
2. S. Ja. Frenkel', I. M. Tsygel'nyy, and B. S. Kolupaev, *Molekulyarnaya Kibernetika* [Molecular Cybernetics] (L'viv: Svit: 1990) (in Russian).
3. I. N. Andrusimina, *Ukrainskyi Zhurnal Suchasnykh Problem Toksykologii*, **3**: 5 (2011); <http://protox.medved.kiev.ua/index.php/ru/issues/2011/3/item/93-metal-nanoparticles-types-of-production-physicochemical-properties-methods-of-investigation-and-toxicity-assessment>
4. D. R. Paul and L. M. Robeson, *Polymer*, **49**, No. 15: 3187 (2008); [doi:10.1016/j.polymer.04.017](https://doi.org/10.1016/j.polymer.04.017)
5. B. S. Kolupaev, *Relaksatsionnyye i Termicheskie Svoistva Napolnennykh Polimerov* [Relaxation and Thermal Properties of Filled Polymers] (L'viv: Vyshcha Shkola: 1980) (in Russian).
6. T. Yoshikatsu, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, No. 7: 1321 (2011); [doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.019](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.019)
7. P. H. C. Camargo, *Mat. Rec.*, **12**, No. 1: (2009); <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>
8. B. B. Kolupaev, *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, **44**: 133 (2008); <https://doi.org/10.3103/S1068375508020105>
9. A. A. Askadskiy and V. I. Kondratenko, *Kompyuternoye Materialovedenie Polimerov. Atomno-Molekulyarnyi Uroven* [Computer Materials Science of Polymers. Atomic-Molecular Level] (Moskva: Nauchnyi Mir: 1999), vol. 1 (in Russian).
10. B. B. Kolupaev, V. V. Klepko, E. V. Lebedev, and T. G. Lyashuk, *Polym. Sci. Ser. A*, **56**: 337: (2014); <https://doi.org/10.1134/S0965545X14030067>
11. D. S. Sanditov and G. M. Bartenev, *Fizicheskie Svoistva Neuporyadochennykh Struktur* [Physical Properties of Disordered Structures] (Novosibirsk: Nauka: 1982).
12. M. Kardar, *Statistical Physics of Particles* (Cambridge: Cambridge University Press: 2007); <https://doi.org/10.1017/CBO9780511815898>
13. V. F. Куропатенко, *Doklady RAN*, **403**, No. 6: 761 (2005) (in Russian).
14. B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. O. Sidletskiy, *Zh. Nano-Elektron. Fiz.*, **10**, No. 2: 020025(5) (2018); <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/68501>

15. B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, B. D. Nechyporuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. A. Sidletskii, *Mech. Compos. Mater.*, **54**: 333 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11029-018-9743-7>
16. *Novoye v Metodakh Issledovaniya Polimerov* [New in Polymer Research Methods] (Eds. Z. A. Rogovina and V. P. Zubova) (Moskva: Mir: 1968) (in Russian).

¹*Institute of Cybernetics
of the Academician Stepan Demianchuk International University of Economics and Humanities,
4, Stepan Demianchuk Str.,
UA-33028 Rivne, Ukraine*

²*Rivne State University of Humanities,
12, Stepan Bandera Str.,
UA-33028 Rivne, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Kinetic curves of thermal destruction of systems PVC + C ($\varphi = 0.02$ vol.%): 1— Π_i/Π_0 ; 2— $\ln(\Pi_0/\Pi_i)$.

² **Fig. 2.** Dependence of the relative optical density of the bands 1428 cm^{-1} and 2920 cm^{-1} on the temperature (1) at $\varphi = 0.01$ vol.% and the content (2) of graphite at $T = 300\text{ K}$ within the PVC.

³ **Fig. 3.** The concentration dependence of the K value of PVC + Cu systems at $300 \leq T \leq 353\text{ K}$: 1— 300 K ; 2— 343 K ; 3— 353 K .

⁴ **Fig. 4.** Temperature dependence of the value (K) of packing of the molecular structure of PVC systems: 1—PVC + 0.10 vol.% C; 2—PVC + 0.06 vol.% C; 3—PVC; 4—PVC + 0.06 vol.% Cu.