

PACS numbers: 36.20.Ey, 62.23.Pq, 62.80.+f, 81.05.Lg, 82.35.Lr, 82.35.Np, 83.80.Wx

Дисипативні структури ПВХ, наповненого нанодисперсними металами

Б. Б. Колупаєв*, Б. С. Колупаєв, В. В. Левчук, Т. Г. Ляшук,
Ю. Р. Максимцев, В. О. Сідлецький

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

**Міжнародний економіко-гуманітарний університет
імені академіка Степана Дем'янчука,
факультет кібернетики,
вул. С. Дем'янчука, 4,
33027 Рівне, Україна*

Наведено результати досліджень дисипативних структур, яких створено за допомогою нанодисперсних металів як наповнювачів полівінілхлориду (ПВХ). Показано, що в мегагерцовому діапазоні частот при вмісті $0 \leq \varphi \leq 5,0\%$ об. Си різної фізико-хімічної природи поверхні в температурному діапазоні $298 \text{ K} \leq T \leq T_c + 10 \text{ K}$ в композиті виникають упорядковані просторові структури як результат взаємодії активних центрів поверхні наповнювача з атомами Сі ПВХ. Встановлено, що система утримується в квазірівноважному стані також за рахунок інтра- та інтермолекулярної взаємодії елементів структури ПВХ. Залежно від величини об'ємного вмісту нанодисперсного металу в ПВХ, відбувається структуровання композиту зі зміною часу його життя та ізодинамічної стійкості. Проведено розрахунки лінійних розмірів і власних час-

Corresponding authors: V. V. Levchuk
E-mail: Levchuk_VV@ukr.net

*The Rivne State Humanities University,
12 Stepan Bandera Str., 33000 Rivne, Ukraine*
**Academician Stepan Demianchuk International University of
Economics and Humanities, Department of Cybernetics,
4 Academician S. Demianchuk Str., 33027 Rivne, Ukraine*

Citation: B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, T. G. Lyashuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. O. Sidletsky, Dissipative Structures of the Polyvinylchloride Filled with the Nanodisperse Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 1: 121–137 (2019) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.41.01.0121.

тот коливань дисипативних структур, які при критичному вмісті наповнювача переводять полімерну матрицю в стан межового шару. Показано, що найбільш істотні зміни термодинамічних і в'язкопружних властивостей композиту відбуваються в області $0 \leq \varphi \leq 0,1\%$ об. металу, активність якого залежить від типу та технології одержання. З'ясовано вплив наповнювача на релаксаційний спектр ПВХ-систем. Розглянуто граничний випадок існування дисипативних структур у вигляді макроґратниці, що має специфічні властивості, які розширюють область практичного застосування композиту в полях різної фізичної природи.

Ключові слова: суперґратниця, ультразвук, релаксація, спектр, термодинамічна стійкість, квазірівновага.

The results of investigations of dissipative structures created under the action of nanodisperse metals as fillers of polyvinylchloride (PVC) are presented. As shown, in a megahertz frequency range, in composite contained $0 \leq \varphi \leq 5.0\%$ vol. Cu of different physical and chemical nature of the surface, for temperature range of $298 \text{ K} \leq T \leq T_c + 10 \text{ K}$, the ordered spatial structures are appeared because of interaction of the active centres on the surface of filler with Cl atoms in PVC. As established, the system is retained in a quasi-equilibrium state due to intra- and intermolecular interactions of elements of the PVC structure too. Depending on the magnitude of the volume content of nanodisperse metal in PVC, the composite is structured with a change in its lifetime and isodynamic stability. Calculations of linear dimensions and eigenfrequencies of oscillations of dissipative structures are carried out; they transfer the polymer matrix to the state of the boundary layer at critical filler content. As shown, the most significant changes in the thermodynamic and viscoelastic properties of the composite occur in the range $0 \leq \varphi \leq 0.10\%$ vol. of the metal, the activity of which depends on the type and technology of fabrication. The influence of filler on the relaxation spectrum of PVC systems is determined. The limit case of the existence of dissipative structures in the form of a superlattice is considered. This superlattice has specific properties that extend the field of practical use of the composite in fields of different physical nature.

Key words: superlattice, ultrasound, relaxation, spectrum, thermodynamic stability, quasi-equilibrium.

Приведены результаты исследований диссипативных структур, созданных с помощью нанодисперсных металлов как наполнителей поливинилхлорида (ПВХ). Показано, что в мегагерцовом диапазоне частот при содержании $0 \leq \varphi \leq 5,0\%$ об. Cu различной физико-химической природы поверхности в температурном диапазоне $298 \text{ K} \leq T \leq T_c + 10 \text{ K}$ в композите возникают упорядоченные пространственные структуры как результат взаимодействия активных центров поверхности наполнителя с атомами Cl ПВХ. Установлено, что система удерживается в квазиравновесном состоянии также за счёт интра- и интермолекулярного взаимодействий элементов структуры ПВХ. В зависимости от величины объёмного содержания нанодисперсного металла в ПВХ происходит

структурирование композита со сменой времени его жизни и изодинамической устойчивости. Проведены расчёты линейных размеров и собственных частот колебаний диссипативных структур, которые при критическом содержании наполнителя переводят полимерную матрицу в состояние граничного слоя. Показано, что наиболее существенные изменения термодинамических и вязкоупругих свойств композита происходят в области $0 \leq \varphi \leq 0,10\%$ об. металла, активность которого зависит от типа и технологии получения. Выяснено влияние наполнителя на релаксационный спектр ПВХ-систем. Рассмотрен предельный случай существования диссипативных структур в виде сверхрешётки, которая обладает специфическими свойствами, расширяющими область практического использования композита в полях различной физической природы.

Ключевые слова: сверхрешётка, ультразвук, релаксация, спектр, термодинамическая устойчивость, квазиравновесие.

(Отримано 5 травня 2018 р.; остаточн. варіант — 6 вересня 2018 р.)

1. ВСТУП

Вивчення структури рідкого й аморфного стану відносять [1] до однієї з найбільш вагомих задач фізики полімерів. Не дивлячись на те, що цій проблемі в останні роки приділяють значну увагу, до цього часу не вироблений єдиний підхід до її розв'язку. При цьому, існуючі уявлення про структурний стан подібних систем мають принципові відмінності [2]. Однак спільною характерною ознакою для них є те, що вони традиційно роблять акцент на двох типах взаємочину системи з зовнішнім середовищем — обмінах енергією та речовиною [3].

У другій половині ХХ століття було відкрито третій тип взаємочину — обмін інформацією [4]. Взаємозв'язки інформації з іншими характеристиками фізичних систем обговорювалися в роботі [1]. При цьому вперше було введено поняття інформаційно відкритих систем [5]. Результати теоретичних досліджень по даному питанню реалізовані при розробці принципів побудови і функціонування квантових комп'ютерів. На початку ХХІ століття був зроблений висновок [6] про доцільність подальшого вивчення за допомогою кібернетичних метод взаємозв'язку динаміки, кінетики й інформації в полімерних системах. Було показано [1], що макромолекули є одночасно носіями і споживачами інформації, а це уможливлює трактувати їх як кібернетичні перетворювачі інформації в енергію. Розгляд питань, пов'язаних з дисипацією енергії макромолекули [7], привів до створення молекулярної кібернетики, на основі якої встановлено принципово нові можливості полімерів [5]. Це уможливило показати [1], що тех-

нологія формування і переробки полімерів, одержання на їх основі композитів з регульованим комплексом властивостей, теж відноситься до переробки інформації. Відповідно, для полімерної системи будь-яка зміна структури призводить не лише до нового взаємного розміщення і способу пакування макромолекул, але й викликає зміну їх конформації [2]. Все це сприяє можливій структурній організації макромолекул та, врешті-решт, їх самоорганізації [8]. Як правило, в якості шуканого результату вибирають енергію системи $E(x) = H_0(q, p)$, яка характеризується глибиною та швидкістю зміни дисипативних процесів [7]. На практиці важливо вибрати алгоритм, який описує ступінь зростання $E(x(t))$ за рахунок дії зовнішніх чинників, під дією яких можливе утворення додаткового локального порядку в системах, що підтверджено у [7] структурочутливими методами. Однак розв'язок задачі ускладнюється тим, що у випадку гетерогенних полімерних систем (ГПС) необхідно враховувати наявність нелінійних ефектів [8], зумовлених взаємодією між структурними елементами, що уможливорює нехтувати зміною величини їх ентропії та енергетичних складових. При обговоренні результатів досліджень часто використовують кінетичні підходи теорії рідин і реальних кристалів [2]. Особливо перспективним є уявлення про структони [1], що уможливорює структуру будь-якого тіла описати як послідовність складових різних розмірів та відповідних частот власних коливань. Розгляд коливного спектру лінійного ланцюга структонів описують згідно із співвідношенням $\dot{X} = F(x, y)$, що вимагає розв'язку відповідних диференціальних рівнянь. При цьому внутрішні параметри системи зумовлені реформованістю структонів. Це вказує на те, що динамічні властивості ГПС можна задати вже на стадії їх формування шляхом модифікування через введення наповнювачів. При цьому ініціюється перехід полімеру в стан межового шару (МШ), в якому ділянки макромолекул, втрачаючи свою індивідуальність, виступають як єдине ціле. Характерно, що завдяки стереорегулярності або кінетичним і термодинамічним умовам виникають структуроутворення з різним ступенем впорядкування, а при вмісті наповнювача вище критичного значення весь полімер в об'ємі переходить в стан МШ. Однак даний процес не було розглянуто з точки зору нерівноважної термодинаміки і не встановлено умови утворення негомогенних дисипативних структур, які виступають джерелом нагромадження та трансформування внутрішньої енергії композиту. При цьому не досліджено структуру ГПС, особливо у випадку гнучколанцюгових полімерів, які містять в якості наповнювача нанодисперсний метал. Така система має складатись з високоенергетичних структуроутворень, сформованих за рахунок дисипації енергії, яка вивільняється при утворенні межового шару. Норма-

льно-координаційна аналіза змін частотного спектру показує, що по мірі підвищення температури таких систем швидко зростає кількість структурних елементів незначної молекулярної маси, власні частоти коливань яких залежать від довжини статистичного сегмента K_u , числа сегментів і маси кінетичного структурного елементу [1]. Проте немає достатньої інформації стосовно впливу нанодисперсних металевих наповнювачів на зміну спектрального розподілу в широкому діапазоні частот коливань дисипативних структур. Знання їх лінійних розмірів та власних частот коливань відкриває шлях до з'ясування умов експлуатації ГПС на основі гнучколанцюгових полімерів. Пошуки такої характеристичної функції розподілу відносної густини, яка залежить лише від об'єму, форми тіла, частот коливань структуроутворень, його вільної енергії тривають. У випадку ГПС вони ускладнюються тим, що для точного визначення внутрішньої енергії необхідно взяти до уваги флюктуації густини, викликані тепловим рухом структуроутворень. Виходячи з цього, мета роботи — використовуючи елементи структурного підходу та молекулярної кібернетики, визначити умови переходу гнучколанцюгового полімеру в стан МШ, залежно від типу та вмісту нанодисперсного металевого наповнювача; розрахувати та проаналізувати спектр коливань структуроутворень ГПС; дослідити термодинамічні властивості та вказати область використання матеріалу при одночасній дії зовнішніх температурних і динамічних механічних полів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Основою для одержання композитів в режимі температура–тиск (T – p – T – p) слугував полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки KSR-676, молекулярної маси $1,4 \cdot 10^5$. В якості наповнювача використовували нанодисперсний порошок міді (Cu), який одержували двома різними методами.

Синтеза, в першій методі, проводилася в два етапи. На першому етапі в УЗ-полі хемічною методою (ф/х) здійснювали відновлення металу з солі з наступним промиванням колоїдної системи. Таким чином одержали металевий осад з розмірами частинок $\varnothing \leq 100$ нм. На другому етапі дану суспензію розміщали в реакторі і пропускали змінний електричний струм. Вибрана напруга певної частоти забезпечувала виникнення між електродами періодичних електричних розрядів, які викликали електроерозійне подрібнення й електрогідралічне руйнування агломератів дисперсного металу. Подальше перемішування суспензії проводили УЗ-полем, що забезпечувало однорідність системи й утворення наночастинок міді розміром у 35 ± 1 нм.

Друга метода одержання наночастинок полягає в тому, що в масі полімеру розміщували металевий провідник, електричний вибух (ЕВП) якого уможлививлював одержати наночастинок металу з одночасним рівномірним їх розподілом в полімерній матриці. Так, у випадку мідного провідника довжиною 66 мм та перерізом $0,08 \times 0,58 \text{ мм}^2$ одержано наночастинок $\varnothing 45 \pm 2 \text{ нм}$. Об'ємний вміст наповнювача визначали ваговою метою.

Рентгеноструктурні дослідження зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням CuK_α -випромінювання за кімнатної температури. Реєстрацію дифрактограм нанокристалів і еталонного порошку міді здійснювали за ідентичних умов. Для визначення середніх розмірів D нанокристалів міді використовували методу Дебая–Шеррера:

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

де λ — довжина хвилі Рентгенового випромінювання, β — напівширина рефлексу, θ — 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 $T = 403 \text{ К}$ і $p = 10,0 \text{ МПа}$.

Дослідження швидкості поширення поздовжньої (v_l) і поперечної (v_t) УЗ-хвилі, а також відповідних їм коефіцієнтів затухання (α_l , α_t), проводили на частоті $\omega = 0,4 \text{ МГц}$ за допомогою експериментальної ультразвукової установки [7]. З використанням диференційної кювети, імпульсною метою, за одне міряння визначали величини v_l , v_t , α_l , α_t в області $293 \text{ К} \leq T \leq T_c + 10 \text{ К}$. Контактним середовищем слугувало силіконове масло марки ПФМС-4.

При цьому величини v_l , v_t , α_l , α_t в ГПС розраховували за формулами

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

$$v_t = v_p d [d^2 + (\Delta\tau_t v_p)^2 - 2d\Delta\tau_t v_p \cos\alpha]^{-1/2}, \quad (3)$$

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

де d — товщина зразка, v_p — швидкість поширення ультразвукової хвилі в імерсійній рідині при температурі дослідження, $\Delta\tau_{l,t}$ — час проходження ультразвукового сигналу через досліджуваний зразок, визначений вимірювачем часових інтервалів, α — кут повороту зразка, A_0 — амплітуда ультразвукової хвилі в іме-

рсійній рідині, $A_{l,t}$ — амплітуда поздовжньої (поперечної) УЗ-хвилі після проходження через зразок. За відомими значеннями v_l , v_t , α_l , α_t дійсні та уявні частини модулів Юнга (E' , E''), зсуву (G' , G'') та об'ємної деформації (K' , K'') ГПС визначали як

$$E' = K' + \frac{4}{3}G' = \rho v_l^2 \left(1 - \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega} \right)^2 \right) \left[1 + \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega} \right)^2 \right]^{-2}, \quad (5)$$

$$E'' = K'' + \frac{4}{3}G'' = 2\rho v_l^2 \frac{\alpha_l v_l}{\omega} \left[1 + \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega} \right)^2 \right]^{-2}, \quad (6)$$

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

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

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

Похибка мірювання швидкостей складала 0,5–1,0%, а коефіцієнтів поглинання — 8,0%. Густина зразків ρ визначали методом гідростатичного зважування [7] з точністю 0,2%.

3. МОДЕЛЬ

Слід констатувати, що немає завершених моделей опису структури аморфного ПВХ [8]. Припускають, що він є структурно-неоднорідним тілом, структурні елементи якого мають не фазовий, а флюктуаційний характер. Як типовий представник лінійних полімерів, ПВХ характеризується наявністю внутрішньо- та міжланцюгових взаємодій. При цьому внутрішньоланцюгові зв'язки мають довжину $l_1 = 1,54 \text{ \AA}$, а міжланцюгові — $l_2 = 3,0\text{--}4,0 \text{ \AA}$. За величиною енергії зв'язку вони також розрізняються: $U_1 = 412 \text{ кДж/моль}$, а $U_2 = 41 \text{ кДж/моль}$.

Аналіза релаксаційних спектрів ПВХ показує [9], що в ньому є мікроблоки або суперсітки зі скінченим часом життя τ_i , а макромолекули мають конформацію незбурених клубків. Мікроблоки можуть існувати досить довго, а макромолекули в різних температурних діапазонах проявляють багатогранність форм рухливості. Підійдемо до опису різних форм рухливості структурних елементів ПВХ та динамічних властивостей композиту з позицій кінетичної теорії рідин і реальних кристалів, використавши уявлення про структони [1]. Слід зазначити, що поняття структон

вперше було введено Хагґінсом для опису організації будь-якої структури із її складових елементів. Пізніше показано [8], що такого роду поняття носять, як правило, загальний характер. При цьому структура тіла описується як послідовність структонів різного розміру або порядку. Так, молекула являє собою структон «першого порядку» — спосіб організації (структон «нульового порядку») в нову структуру. Відповідно, вибір «порядку» визначається конкретними властивостями досліджуваної системи або процесу.

У випадку наповнених полімерних систем (НПС) експериментальні дослідження фіксують існування межових областей, в яких полімер змінює свої властивості під впливом межі поділу з твердою фазою [2]. Це дало можливість схематично структуру наповненого полімеру представити як таку, що складається із частинок наповнювача, межового шару і полімеру з незмінними властивостями [7]. При цьому вводиться поняття критичного вмісту $\varphi_{кр}$ наповнювача, коли весь полімер переходить в стан МШ. У випадку $\varphi < \varphi_{кр}$ ГПС являють собою невпорядковані композити, в яких, за відсутності сегрегації, частинки дисперсного наповнювача не перебувають у вузлах регулярної структури, а займають випадкові положення в об'ємі полімеру. По мірі збільшення вмісту наповнювача в системі все більша кількість полімерної матриці переходить в стан межового шару і при $\varphi \geq \varphi_{кр}$ композит перетворюється в двокомпонентну систему: наповнювач (Н) — межовий шар. Таким чином, починаючи з виконання умови $\varphi = \varphi_{кр}$, можна вважати, що в ГПС є впорядкованість у вигляді кооперативного взаємозв'язку між частинками дисперсного наповнювача, розміщення яких під дією внутрішнього поля полімеру можна трактувати як суперґратницю [1]. У цьому випадку під структонами слід розуміти сегреговані блоки, які утворюють вузли; їх можна трактувати як «супермолекули» з певними параметрами. Тоді, відповідно до логічного підходу, викладеного в роботі [1], суперґратницю слід вважати молекулярними кристалами, які перебувають у термостаті з температурою поблизу абсолютного нуля, тобто їх рух як цілого практично відсутній, а всередині її компонентів — вузлів і «матриці», він є, маючи приховані параметри. З точки зору структонного підходу в такій системі елементарна комірка являє собою структон «другого порядку», частинки нанодисперсного наповнювача будемо вважати безструктурними вузлами суперґратниці, оскільки в температурній області $298 \text{ K} \leq T \leq T_c + 10 \text{ K}$ руйнівні процеси в них не відбуваються. При цьому структоном «першого порядку» вважаємо сегменти макромолекул, які входять до складу елементарної комірки. Як одномірний випадок, за відсутності сегрегації, ГПС при $\varphi \geq \varphi_{кр}$ представимо у вигляді лінійного ланцюга із взаємодією між час-

тинками дисперсного наповнювача через полімерне в'язуче, яке повністю перебуває в стані МШ. Такий модель одновимірного кристалу з періодом d уможливило проаналізувати просторову систему у вигляді «структона третього порядку», як тип будови твердого тіла, що має мінімум потенціальної енергії [2]. Попередньо визначимо величину критичного вмісту нанодисперсної міді з умови, що [10]:

$$\frac{\langle R_0 \rangle}{d_0} = \left(\frac{\varphi_m}{\varphi_{кр}} \right)^{1/3} - 1, \quad (10)$$

де d_0 — діаметер частинки нанодисперсного наповнювача, φ_m — максимальна величина вмісту дисперсної фази в системі (0,63 — при статистичному пакуванні рівновеликих сфер). Приймаючи для ПВХ $\langle R_0^2 \rangle / M = 10^{-16} \text{ м}^2$, одержимо, що $\varphi_{кр} = 0,06\%$ об. Си. Таким чином, при $\varphi \geq 0,06\%$ об. Си в ГПС є впорядкована топологія фази частинок нанодисперсної міді, яка структурує композит у вигляді макроґратниці. Відповідно, це є результатом прояву змін енергетичного й ентропійного взаємочинів ПВХ з поверхнею нанодисперсного Си, яка сприяє додатковому структуроутворенню ГПС, змінюючи рухливість структуронів нижчого порядку.

В якості моделю, розглянемо коливання ґратниці й опишемо їх у гармонічному наближенні [11] (теорія Борна–Кармана), представивши мікроблоки ПВХ точковими масами M_1 та M_2 у вигляді атомових груп CH_2 — $M_1 = 23,28 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, а групу CHCl — як $M_2 = 80,46 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. При $\varphi \geq \varphi_{кр}$ нанодисперсні частинки металу, які занурені у полімерну матрицю, змінять число N кінетичних елементів структури ПВХ. Для визначення обмежуючої частоти коливань структурних елементів використовували інтерполяційну функцію, виражену через Дебайову температуру Θ , величину якої розраховували згідно із співвідношенням [1]

$$\Theta = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k},$$

де $\omega_{\max} = (18\pi^2 N/V)^{1/3} v$, $v^3 = 3v_l^3 / [2 + (v_t/v_l)^3]$ (v — середня швидкість звуку в системі).

Так, для системи ПВХ + 0,03% об. Си (φ/x) величина Θ нелінійно зменшується в області $120 \text{ К} \leq \Theta \leq 170 \text{ К}$ при $293 \text{ К} \leq T \leq 353 \text{ К}$ відповідно. Оскільки для досліджуваного ПВХ $N/V \sim 10^{29} \text{ м}^{-3}$, що відповідає хвильовому вектору $q = 2 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$ або мінімальній довжині хвилі $\lambda_{\min} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, співмірній з розміром мономерної ланки, максимальне значення ω_{\max} , або Дебайової частоти коливань структурних елементів, дорівнює $7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Розглянемо коливний процес в ПВХ-системі, обмежений частотою ω_{\max} . Попередньо проаналізуємо модель ПВХ як сукупність макромолекул, кожна з яких являє собою лінійний кристал, в якому атомові групи з масами M_1 , M_2 утворюють систему площин, що чергуються, змінюючи одна одну. Наявність сил внутрішньомолекулярної взаємодії між структуроутвореннями макромолекули опишемо у вигляді потенціалу Леннард-Джонса $U_1(r)$ [7];

$$\mathbf{F}_1(r) = -\frac{\partial U_1(r)}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (11)$$

де $U_i(r) = 4D_1 \left[\left(\frac{a}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r_i} \right)^6 \right]$. Максимальне значення $|\mathbf{F}_1(r)|$ між структуронами знаходимо з співвідношення (11), а умова екстремуму уможлиблює розрахувати відповідну віддаль між ними. Оскільки

$$\frac{\partial F_1(r)}{\partial r} = -\frac{\partial^2 U_1(r)}{\partial r^2} = 24D_1 \left[-26 \frac{a^{12}}{r_i^{14}} + 7 \frac{a^6}{r_i^8} \right],$$

при $r_i = r_{\max}$ маємо $26a^{12}/r_{\max}^{14} = 7a^6/r_{\max}^8$, тобто $r_{\max} = a(26/7)^{1/6} = 1,24a$, а рівноважна відстань r_p складає величину $1,12a$. Таким чином,

$$U_1(r) = \frac{D_1 a^6}{12r_p} \left[12 \left(\frac{r_p}{r_i} \right)^6 - 6 \left(\frac{r_p}{r_i} \right)^{12} \right],$$

а рівняння коливного руху має вид $\omega_1^2 M_1 = -K_1$. Сили міжмолекулярної взаємодії визначимо, використовуючи потенціал Морзе $U_2(r)$ [8]:

$$\mathbf{F}_2(r) = -\frac{\partial U_2(r)}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (12)$$

де $U_2(r) = D_2 \left[e^{-2\gamma(a-r)} - 2e^{-\gamma(a-r)} \right]$, розмірковуючи аналогічно, маємо $\omega_2^2 M_2 = -K_2$.

Відповідно, в гармонічному наближенні розрахуємо власні частоти структуронів як

$$\omega_1 = \left[24 \frac{D_1 a}{M_1 r_i \zeta_i} \left(-1 + \frac{1}{2\alpha} \right) \right]^{1/2}, \quad (13)$$

$$\omega_2 = \left\{ \frac{2\gamma D_2}{M_2 \zeta_2} \left\langle -\exp[\gamma(a - r_i)] + \exp[-2\gamma(a - r_i)] \right\rangle \right\}^{1/2}, \quad (14)$$

де D_1, D_2 — енергія активації зв'язку, a і r_i — лінійні розміри структона в стані рівноваги і в будь-який проміжок часу відповідно, γ — стала, $\alpha = (a / r_i)^{1/2}$, ζ_i ($i = 1, 2$) — зміщення структона від положення рівноваги під дією сил $|\mathbf{F}_1(r)|$ і $|\mathbf{F}_2(r)|$ відповідно. При цьому результуюче рівняння коливного руху структона має вигляд [11]:

$$M_3 \frac{d^2 \zeta}{dt^2} = |\mathbf{F}| = -\beta \zeta \quad (15)$$

при $\beta = K_1 + K_2$, $M_3^{-1} = M_1^{-1} + M_2^{-1}$, $K_1 = F_1(r)/\zeta_1$, $K_2 = F_2(r)/\zeta_2$. За допомогою співвідношення (15) розрахуємо власні частоти структонів відповідного порядку як

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{\beta}{M_3} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_3^2}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2}} \right). \quad (16)$$

Проведена аналіза показує, що у випадку,

$$\text{коли } q = 0, \quad \omega_1^2(0) = 0, \quad \omega_2^2(0) = \frac{2\beta}{M_3}, \quad (17)$$

$$\text{а коли } q = \pm \frac{\pi}{a}, \quad \omega_{1,2}^2 = \frac{\beta}{M_3} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_3^2}{M_1 M_2}} \right), \quad (18)$$

тобто

$$\omega_1^2 = \frac{2\beta}{M_1}, \quad \omega_2^2 = \frac{2\beta}{M_2}, \quad (19)$$

$$q = \pm \frac{\pi}{a} \text{ і } qa \ll 1 \text{ (довгі хвилі),}$$

$$\omega_1^2 \approx \frac{2\beta}{M_3} \text{ — оптична гілка,} \quad (20)$$

$$\omega_2^2 = \frac{\beta}{2(M_1 + M_2)} - q^2 a^2 \text{ — акустична гілка.} \quad (21)$$

При проведенні розрахунків параметрів структонів нульового порядку приймали до уваги, що [8] $D_1 = 40 \cdot 10^{-20}$ Дж, $a = 1,54 \cdot 10^{-10}$ м, $M_1 = 2,0 \cdot 10^{-26} N_i$ кг, $D_2 = 4,0 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\gamma = 3,22/r$, $M_2 = 1,67 \cdot 10^{-27} N_i$ кг (N_i — число відповідних атомів). При цьому

дисперсійний закон набуває виду [11]:

$$v_r = \frac{\partial \omega}{\partial q} = v_0 \cos \frac{qa}{2}, \quad (22)$$

де $v_0 = a_3(\beta / M)^{1/2}$ — максимальна швидкість поширення звукової хвилі. Це співвідношення використовували для визначення періоду коливань структона третього порядку a_3 , що містять безструктурні вузли масою M .

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вибравши M_1 та M_2 за масу структона нульового порядку, як способу організації атомів Карбону і бокових груп (H, Cl) в макромолекулу, проведені розрахунки для вихідного ПВХ показали, що величина β у випадку кола головних валентностей становить 43 Н/м. Згідно із співвідношенням (22), ω_1 дорівнює $1,60 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, що відповідає частоті інфрачервоного діапазону спектру шкали електромагнетних хвиль. У випадку міжмолекулярної взаємодії $\beta_2 = 3,0 \text{ Н/м}$, $\omega_2 = 1,24 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Співставлення розрахованих значень частот ω_1 , ω_2 з експериментом, згідно з даними ІЧ-спектроскопії [7], показує, що у випадку атомового оточення С (H, H) при взаємодійних координатах (С, H) величина $\omega_1 = 1,54 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ і $\omega_2 = 1,28 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ відповідно. При введенні в ПВХ нанодисперсного порошку міді в кількості $\varphi \geq 0,06\%$ об. (ЕВП), наночастинки утворюють вузли макроґратниці, поверхня яких виступає джерелом виникнення енергетичних зв'язків по типу донорно-акцепторної взаємодії [1], що зумовлені акцепторними властивостями Cu і донорними макромолекул полярних груп Cl. Це забезпечує міцність зв'язку порядку $5,0 \cdot 10^6 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, що уможливорює описати колективний рух у формі пружної хвилі, яка охоплює всю систему. Знаючи швидкість поширення ультразвукових коливань v_0 в композиті, який перебуває повністю в МШ при $\varphi \geq \varphi_{\text{кр}}$ Cu, згідно із співвідношенням (22) визначили величину власної частоти коливань вузлів суперґратниці ω_3 та лінійні розміри структонів третього порядку a_3 . Виявилось, що при $\varphi = 0,06\%$ об. Cu (ЕВП) і $v_0 = 1860 \text{ м/с}$ $a_3 = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, $\omega_3 = (\beta/M)^{1/2} = 6,0 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

На рисунку 1 представлено результати ізотермічного зрізу концентраційної залежності лінійних розмірів структонів третього порядку при $0 \leq \varphi \leq 1,0\%$ об. Cu (φ/x). Як слідує з рисунка, в діапазоні $0,06 \leq \varphi \leq 0,30\%$ об. Cu спостерігається ріст лінійних розмірів структонів, який в подальшому при $0,30 \leq \varphi \leq 1,0\%$ об. Cu припиняється, маючи тенденцію до зменшення. В першу чергу, це зумовлено тим, що при введенні перших частинок нанодисперсної

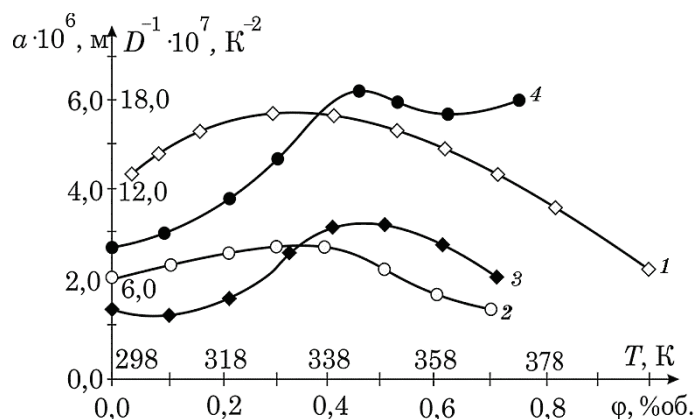


Рис. 1. Концентраційна (1) залежність лінійних розмірів суперґратниці $a = f(\varphi)|_T$ систем ПВХ + Cu при $T = 303$ К; температурна залежність ізодинамічного детермінанта стійкості $D^{-1} = f(T)|_\varphi$ матеріялу: 2 — ПВХ; 3 — ПВХ + 0,3% об. Cu; 4 — ПВХ + 0,1% об. Cu.

Fig. 1. Concentration (1) dependence of the linear sizes of superlattice $a = f(\varphi)|_T$ of PVC + Cu systems at $T = 303$ K; temperature dependence of isodynamic determinant of stability of material $D^{-1} = f(T)|_\varphi$: 2—PVC; 3—PVC + 0.3% of Cu; 4—PVC + 0.1% Cu.

міді активність центрів їх поверхні, через відсутність конкуруючого фактору з боку взаємодії зі структонами нижчих порядків, значна [10]. Надалі ($\varphi \geq 0,30\%$ об. Cu), для того щоб структони нульового та першого порядку змогли перейти в стан МШ, який матеріялізує суперґратницю, вони спочатку мають відділитися від структурного оточення та зайняти вільний об'єм в околі наночастинки. Відповідно, на це необхідно затратити певну величину енергії, яка за час релаксації повернеться в систему за рахунок зміни її потенціальної енергії. Ймовірність реалізації цього процесу при зростанні вмісту наповнювача зменшується. При $\varphi \geq 0,06\%$ об. Cu (ЕВП) максимальні лінійні розміри структона третього порядку становлять близько $6,0 \cdot 10^{-6}$ м, що еквівалентно $4,0 \cdot 10^4$ структонам першого порядку та мінімальній довжині хвилі $\lambda_{\min} = 2a_3 = 12,0 \cdot 10^{-6}$ м. Це уможлиблює на основі співвідношень (20), (21) визначити оптичну, акустичну гілки дисперсійних кривих і ширину забороненої зони коливань структонів ПВХ-системи.

Результати проведених розрахунків представлено на рис. 2 з урахуванням, що кожному значенню хвильового числа q відповідає два значення ω , а відповідно, і дві моди коливань структонів. При цьому смуга заборонених частот охоплює діяпазон $(2\beta/M_3)^{1/2} < \omega < (2\beta/M_1)^{1/2}$ і має ширину $\Delta = (2\beta/M_1)^{1/2} - (2\beta/M_3)^{1/2}$, що дорівнює $4,0 \cdot 10^{12} - 6,0 \cdot 10^8$ с $^{-1}$ при $0 \leq \varphi \leq 1,0\%$

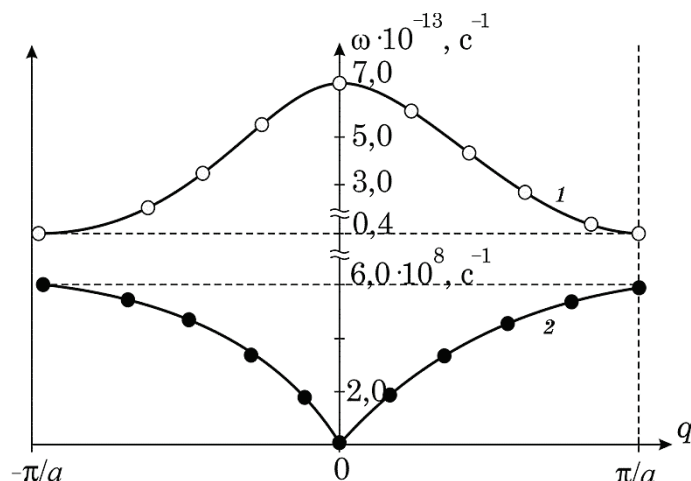


Рис. 2. Дисперсія коливань структурних елементів систем ПВХ + Сu (пояснення в тексті): 1 — оптична гілка; 2 — акустична гілка; 1-2 — заборонена зона; $T = 303$ К.

Fig. 2. Variation dispersion of structural elements of PVC + Cu systems (explanation in the text): 1—optical branch; 2—acoustic branch; 1-2—forbidden zone; $T = 303$ K.

об. Сu (ф/х).

Слід зауважити, що, крім динамічних, значний інтерес викликають дослідження термодинамічних властивостей структонів третього порядку, зумовлених їх стабільністю в широкому температурному діапазоні. З цією метою розглянемо ізодинамічний детермінант стійкості D^{-1} [7], віднесений до одиниці об'єму системи:

$$D^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{\rho C_p}{T} & \alpha \\ \alpha & \chi \end{vmatrix}, \quad (23)$$

де ρ — густина, α — об'ємний коефіцієнт термічного розширення, χ — ізотермічна стисливість композиту. Як випливає з результатів, представлених на рис. 1, в системі немає областей повної нестійкості ($D = 0$), а при $1,0 \geq \varphi \geq 0,06\%$ об. Сu композит ПВХ-Сu (ЕВП) перебуває в стані максимальної стійкості ($D \rightarrow \infty$) в температурному діапазоні $298 \text{ К} \leq T \leq 358 \text{ К}$.

Враховуючи, що ступінь автономності структонів нульового та першого порядку в досліджуваному діапазоні температур залежить виключно від їх рухливості [2], розрахуємо зміну величини динамічної в'язкості μ_2 ПВХ та ГПС, яка характеризує дисипа-

тивні процеси і є однією із найбільш структурно-чутливих характеристик матеріалу [1]. Однак, слід зауважити, що у випадку ГПС однозначного пояснення механізму, як і типів в'язкості, не існує [2]. Припустимо, що у випадку композиту ПВХ + Cu (ЕВП) при $T < T_c$ наявність енергетичного та ентропійного взаємочинів з активними центрами поверхні наповнювача робить структони другого і третього порядку нерухомими. Тоді динамічна в'язкість, обумовлена коливаннями структонів нульового порядку, може бути двох типів. Перший являє собою внутрішнє тертя за рахунок демпфувальних сил, які протидіють їх руху. Другий — внутрішнє тертя типу гістерези [7]. На основі результатів експерименту, знаючи величину коефіцієнтів поглинання α_l , α_t та швидкості поширення ультразвукових коливань ν_l , ν_t , визначимо μ_2 з умови, що

$$\mu_2 = 2\rho(3\alpha_l\nu_l^3 - 4\alpha_t\nu_t^3) / (3\omega^2). \quad (24)$$

Виявилось, що величина динамічної в'язкості матеріалу нелінійно залежить від типу, вмісту нанодисперсної міді в ПВХ та температури. Так, у випадку вихідного ПВХ величина μ_2 при $T = 298$ та 353 К становить $2,2 \cdot 10^3$ Па·с і $1,4 \cdot 10^3$ Па·с відповідно. Характерно, що по мірі зростання вмісту нанодисперсної міді в ПВХ величина μ_2 нелінійно змінюється. Зокрема, для ПВХ + 0,10% об. Cu (ф/х), при $T = 298$ та 353 К величина μ_2 лежить в межах $(8,0 - 4,0) \cdot 10^3$ Па·с, а для ПВХ + 0,30% об. Cu — $3,3 \cdot 10^3$ Па·с та $2,4 \cdot 10^3$ Па·с відповідно. Статистичний розподіл елементів структури ПВХ уможливорює у випадку об'ємної деформації та деформації зсуву розраховувати величину часів релаксації τ , τ_1 як $\tau = \mu_2(1/K + 1/G)$, $\tau_1 = \mu_2 / K$.

Проведені розрахунки показали, що характер залежності $\tau_i = f(\varphi)_T$ та $\tau_i = f(T)_\varphi$ для різного типу нанодисперсного наповнювача ПВХ є нелінійним. Так, у випадку вихідного ПВХ при $298 \text{ К} \leq T \leq 353 \text{ К}$ величини τ і τ_1 змінюються в діапазоні $(10,8 - 5,0) \cdot 10^{-6}$ с, а для ГПС — $(60,0 - 2,0) \cdot 10^{-6}$ с при $0 < \varphi \leq 3,0\%$ об. Cu (ЕВП). Структурочутливі характеристики систем (μ_2, τ, τ_1) уможливають визначити лінійні розміри l структонів нульового порядку, які беруть участь у деформаційних процесах [1]:

$$l = \frac{4kT\tau}{\pi\mu_2}. \quad (25)$$

Виконані розрахунки показують, що у випадку ПВХ при $298 \text{ К} \leq T \leq 353 \text{ К}$ величина l змінюється в діапазоні $(2,00 - 1,72) \cdot 10^{-10}$ м, а введення в полімер 0,10% об. Cu (ф/х) зсуває відповідні значення в область $(2,64 - 2,20) \cdot 10^{-10}$ м, співмірну з l_1 .

Наведені результати розрахунків часів релаксації (τ_i) та лінійних розмірів (l , a_3) структонів нульового, першого, другого та третього порядків, залежно від вмісту нанодисперсної міді та температури ПВХ-композиту, показують, що їх величина досить мала в порівнянні з добутком τ_i на швидкість поширення світла (c). Тобто релаксація, як процес поширення взаємоперетворень структонів різних порядків, відбувається зі швидкістю, меншою за c , що сумісно з теорією відносности та результатами експериментальних досліджень [7].

5. ВИСНОВКИ

В результаті структонного підходу та експериментальних результатів слідує, що

- нанодисперсна мідь, одержана за допомогою ф/х-методи та ЕВП, при її вмісті в діапазоні $0,06 \leq \varphi \leq 5,0\%$ об. Си, виступає як модифікатор створення високовпорядкованих ПВХ-систем у вигляді суперґратниць;

- суперґратниці утворюються в результаті термодинамічної сегрегації полімеру та нанодисперсного наповнювача;

- композити, які містять суперґратниці, характеризуються значною термодинамічною стійкістю, що уможлиблює, з точки зору фізики твердого тіла, вважати їх низьковимірними системами при $T \cong 0$ К;

- ПВХ, наповнений нанодисперсним порошком Си різної фізико-хімічної природи, можна використовувати в діапазоні температур $298 \text{ К} \leq T \leq 358 \text{ К}$ і ультразвукових частот в якості елементів конструкцій та пристроїв з регульовними параметрами.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, И. М. Цыгельный, Б. С. Колупаев, *Молекулярная кибернетика* (Львів: Світ: 1990).
2. Л. А. Булавін, Ю. Ф. Забашта, О. С. Свєчнікова, *Фізична механіка полімерів* (Київ: ВПЦ КУ: 2005).
3. *Polymer Nanocomposites* (Eds. Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu) (Boca Raton: CRC Press: 2006).
4. S. Frenkel, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **61**, No. 1: 327 (1977).
5. *Фізика сьогодні и завтра. Прогнозы науки* (Ред. В. М. Тучкевич) (Ленинград: Наука: 1973).
6. А. Н. Колмогоров, *Теория информации и теория алгоритмов* (Москва: Наука: 2007).
7. В. В. Колупаев, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **85**, No. 3: 684 (2012).
8. А. Л. Вольтский, Н. Ф. Бакеев, *Структурная самоорганизация аморфных полимеров* (Москва: Физматлит: 2005).
9. Y. Yang and R. Tseng, *Adv. Func. Mater.*, **16**: 1001 (2006).

10. T. G. Lyashuk and B. B. Kolupaev, *Surf. Eng. Appl. Elect.*, **48**, No. 5: 487 (2012).
11. B. Wunderlich and H. Baur, *Adv. Polymer Sci.*, **7**: 151 (1970).

REFERENCES

1. S. Ya. Frenkel, I. M. Tsygel'nyy, and B. S. Kolupaev, *Molekulyarnaya Kibernetika* [Molecular Cybernetics] (Lviv: Svit: 1990) (in Russian).
2. L. A. Bulavin, Yu. F. Zabashta, and O. S. Svechnikova, *Fizychna Mekhanika Polimeriv* [Physical Mechanics of Polymers] (Kiev: PPC KU: 2005) (in Ukrainian).
3. *Polymer Nanocomposites* (Eds. Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu) (Boca Raton: CRC Press: 2006).
4. S. Frenkel, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **61**, No. 1: 327 (1977).
5. *Fizika Segodnya i Zavtra. Prognozy Nauki* [Physics Today and Tomorrow. Forecasts of Science] (Ed. V. M. Tuchkevich) (Leningrad: Nauka: 1973) (in Russian).
6. A. N. Kolmogorov, *Teoriya Informatsii i Teoriya Algoritmiv* [Theory of Information and Theory of Algorithms] (Moscow: Nauka: 2007) (in Russian).
7. B. B. Kolupaev, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **85**, No. 3: 684 (2012).
8. A. L. Volynskiy and N. F. Bakeev, *Strukturnaya Samoorganizatsiya Amorfnykh Polimerov* [Structural Self-Organization of Amorphous Polymers] (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
9. Y. Yang and R. Tseng, *Adv. Func. Mater.*, **16**: 1001 (2006).
10. T. G. Lyashuk and B. B. Kolupaev, *Surf. Eng. Appl. Elect.*, **48**, No. 5: 487 (2012).
11. B. Wunderlich and H. Baur, *Adv. Polymer Sci.*, **7**: 151 (1970).