

Супергратки в металонанодисперсному полівінілхлориді

Б.Б. Колупаєв¹, Б.С. Колупаєв², В.В. Левчук², Т.Г. Ляшук², Ю.Р. Максимцев²,
В.О. Сідлецький²

¹Інститут кібернетики Рівненського Міжнародного економіко-гуманітарного університету імені академіка С. Дем'янчука

4, вул. С. Дем'янчука, Рівне, 33028, Україна

²Рівненський державний гуманітарний університет

31, вул. Пластива, Рівне, 33000, Україна

Розглянуто високовпорядкований полівінілхлорид (ПВХ) – типовий представник гнучколанцюгових полімерів, який містить супергратки, утворені в результаті термодинамічної сегрегації різнорідних структуроутворень. Описано динамічні властивості суперграток з позицій кінетичної теорії рідин і реальних кристалів. Показано, що при зміні вмісту нанодисперсної міді в діапазоні $0 \leq \varphi \leq 1,0$ % об. за температури $293 \text{ K} \leq T \leq (T_c + 10) \text{ K}$ у випадку $\varphi \geq \varphi_{кр}$ коливний спектр структуроутворень ПВХ-системи охоплює область від ультразвукового до інфрачервоного діапазону. Проаналізовано стан термодинамічної квазірівноваги композиту і показано, що найбільш істотні зміни величини детермінанта стійкості матеріалу відбуваються в області $0 \leq \varphi \leq 0,1$ % об. Си. При цьому $\varphi_{кр} \approx 0,06$ % об. міді і ПВХ переходить у стан межового шару. Введення в полімер нанодисперсної міді приводить до розширення температурної області термодинамічної стійкості композиту, зміщуючи її в область вищих температур. Монотонна зміна величини термодинамічної стійкості, по мірі зростання вмісту нанодисперсної міді в ПВХ, включає в себе як область склування, так і область високоеластичного стану, вказуючи на відсутність термічного руйнування суперграток у діапазоні $298 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$. Вказано шляхи використання суперграток.

Ключові слова: супергратка, ультразвук, релаксація, термодинамічна стійкість, квазірівновага.

Вступ.

Увага вчених у кінці ХХ та на початку ХХІ століття прикута до вивчення особливого класу високовпорядкованих гнучколанцюгових полімерних систем – так званих, суперграток [1]. Продовжуються дискусії стосовно віднесення їх до полімерних рідких кристалів, де аналізують простіші форми «прямих» і «інвертованих» суперграток у вигляді різнорідного пакування сфер, циліндрів і пластин. З точки зору фізики твердого тіла (ФТТ) це типові низькорозмірні системи, три-, дво- і одновимірні відповідно. У випадку фізики кристалів супергратки – повноцінні кристалічні гратки, проте не завжди тривимірні, в яких можна спостерігати дислокації. Вперше [2] для опису деяких динамічних властивостей суперграток використали уявлення про структури як спосіб організації будь-якої структури зі складових її елементів. Стосовно суперграток, під структурою будемо розуміти сегреговані блоки, які утворюють вузли; їх можна трактувати як «супермолекули», що характеризуються певними параметрами [1]. Відповідно до цього, полімерна матриця являє собою ніби «матеріалізацію» внутрішнього поля суперкристала. Між вузлами діють сили як притягання, так і

відштовхування, причому сили ці зводяться до відомих в'язкопружних, так що релаксаційною моделлю лінійного ланцюга структуронів буде комбінація пружин і демпферів [3]. Найпростішою моделлю, яка якісно описує основні в'язкопружні властивості, є модель стандартного лінійного тіла, а потенціал парної взаємодії між вузлами супергратки можна записати у вигляді [1]:

$$U(r) = \frac{A}{r^a} - \frac{B}{r^b}, \quad a > b. \quad (1)$$

Значення констант у цій функції визначається конкретною хімічною будовою полімеру і наповнювача [3]. Насьогодні найбільш повно досліджені супергратки типу АВ або АВА (де А – полістирол), а системи типу лінійний гнучколанцюговий полімер – металонанодисперсний наповнювач практично не вивчені. Встановлено лише, що наповнені полімери – це морфологічний аналог кристалоаморфних полімерів [1]. При цьому слід зауважити, що частинки наповнювача мінімум на два порядки більші звичайних кристалів і виступають джерелом структурної далекості у вигляді межового шару (МШ). Згідно з [4], МШ виступає третьою фазою, яка характеризується ефективними параметрами

та впливає на комплекс властивостей композиту. Так, встановлено [5], що за $T > T_c$ (де T_c – температура склування) наповнений аморфний полімер можна розглядати як колоїдну систему, в якій коливання частинок наповнювача виступають індикаторами теплового руху елементів структури. При цьому припускають, що при збільшенні гетерогенності системи полімер–дисперсний наповнювач виникають додаткові релаксаційні переходи, наявність яких вказує на існування нових мікрофаз, які не лише термодинамічно, а й кінетично можна диференціювати [1]. У випадку металонанодисперсних наповнювачів, як модифікаторів гнучколанцюгових полімерів, не беруть до уваги наявність внутрішнього сигналу частинки наповнювача, а аналізують взаємодію активних центрів його поверхні з атомами полімерної матриці. Як сумарний ефект – зміщення релаксаційного спектра, області температур релаксаційних переходів, зміна їх кількості ($\eta, \alpha, \beta, \gamma \dots$) та інтенсивності релаксаційних сигналів [6]. Оскільки всі ці фактори мають місце в одній полімерній системі, слід зауважити, що вивчення композиту полімер–нанодисперсний метал являє собою багатомірну задачу динаміки і кінетики структуроутворень системи, розв’язання якої вимагає застосування структурно-чутливих методів. Особливий інтерес викликають композити, які містять нанодисперсний метал у кількості $\varphi \geq \varphi_{кр}$ (де $\varphi_{кр}$ – критичний вміст наповнювача). Виходячи з цього, мета роботи – визначення необхідних і достатніх умов створення суперграток у композитах на основі лінійних гнучколанцюгових полімерів, визначення коливного спектра лінійного ланцюга структонів, дослідження динамічних механічних і термодинамічних властивостей суперграток, їх використання за умов одночасної дії механічних і температурних полів.

Методика експерименту.

Основою для отримання композитів у режимі температура-тиск ($T-p$) слугував полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки KSR-676, молекулярної маси $1,4 \cdot 10^5$. Як наповнювач використовували нанодисперсний порошок міді (Cu), синтез якого проводили в два етапи. Перший – в УЗ-полі хімічним методом здійснювали відновлення металу з солі з наступним промиванням колоїдної системи. Таким чином отримали металевий осад з розмірами частинок діаметром близько 100 нм. Другий етап – 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 електрогідралічне руйнування агломератів дисперсного металу. Подальше перемішування суспензії проводили УЗ-полем, що забезпечувало однорідність системи і утворення наночастинок міді розміром 35 ± 1 нм. Рентгеноструктурні дослідження зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання за кімнатної температури. Реєстрацію

дифрактограм нанокристалів і еталонного порошку міді здійснювали за ідентичних умов. Для визначення середніх розмірів D нанокристалів міді використовували метод Дебая-Шеррера [3]:

$$D = 0,89\lambda / (\beta \cos\theta), \quad (2)$$

де: λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – півширина рефлексу; θ – кут дифракції. Обробку результатів експерименту проводили за допомогою програм X-Ray Scanner, X-Ray Graphic 1.28 і Origin 6.0. Об’ємний вміст наповнювача в ПВХ варіювали в діапазоні $0 < \varphi \leq 10$ % об. $T-p$ режим здійснювали за $T = 403$ К і $p = 10,0$ МПа.

Дослідження швидкості поширення поздовжньої (v_l) і поперечної (v_p) УЗ-хвилі, а також відповідних їм коефіцієнтів затухання (α_l, α_p), проводили на частоті $\omega = 0,4$ МГц за допомогою експериментальної ультразвукової установки [3]. З використанням диференціальної кювети імпульсним методом, за одне вимірювання визначали величини $v_l, v_p, \alpha_l, \alpha_p$ в області 293 К $\leq T \leq (T_c + 10)$ К. Контактним середовищем слугувало силіконове масло марки ПФМС-4.

При цьому величини $v_l, v_p, \alpha_l, \alpha_p$ в ГПС розраховували за формулами:

$$v_l = \frac{v_p d}{d \pm \Delta\tau_l v_p}, \quad (3)$$

$$v_p = \frac{v_l d}{\sqrt{d^2 + (\Delta\tau_l v_p)^2 - 2d\Delta\tau_l v_p \cos\alpha}}, \quad (4)$$

$$\alpha_{l,t} = \frac{1}{d} \ln \frac{A_0}{A_{l,t}}, \quad (5)$$

де: d – товщина зразка; v_p – швидкість поширення ультразвукової хвилі в імерсійній рідині за температури дослідження; $\Delta\tau_{l,t}$ – час проходження ультразвукового сигналу через досліджуваний зразок, вимірний вимірником часових інтервалів; α – кут повороту зразка, A_0 – амплітуда УЗ-хвилі в імерсійній рідині, $A_{l,t}$ – амплітуда поздовжньої (поперечної) УЗ-хвилі після проходження через зразок. За відомими значеннями $v_l, v_p, \alpha_l, \alpha_p$ дійсні та уявні частини модулів Юнга (E', E''), зсуву (G', G'') та об’ємної деформації (K', K'') ГПС визначали як:

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

$$E'' = K'' + \frac{4}{3} G'' = \rho v_l^2 \frac{2 \frac{\alpha_l v_l}{\omega}}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega}\right)^2\right]^2}, \quad (7)$$

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

$$G'' = \frac{2\alpha_i v_i \rho v_i^2}{\omega \left(1 + \frac{\alpha_i^2 v_i^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (9)$$

$$K(G) = [K'^2(G')^2 + K''^2(G'')]^{1/2}. \quad (10)$$

Похибка вимірювання швидкостей становила $0,5 \pm 1,0\%$, а коефіцієнтів поглинання – $8,0\%$. Густина зразків (ρ) визначали методом гідростатичного зважування [3] з точністю $0,2\%$.

Модель. Загальні характеристики, основні поняття.

Перш за все, слід відзначити, що не існує завершених моделей, за допомогою яких можна однозначно описати структуру аморфного ПВХ [6]. У ряді випадків припускається, що він є структурно неоднорідним тілом з розмірами неоднорідностей близько $(1 \div 10) \cdot 10^{-10}$ м, які мають не фазовий, а флуктуаційний характер. Все це ускладнює з'ясування механізму структурних перебудов у ПВХ. Як типовий представник лінійних полімерів, ПВХ характеризується наявністю внутрішньо- та міжланцюгових взаємодій. При цьому внутрішньо-ланцюгові зв'язки мають довжину $l_1 = 1,54 \cdot 10^{-10}$ м, а міжланцюгові – $l_2 = (3,0 \div 4,0) \cdot 10^{-10}$ м. За величиною енергії зв'язку вони також розрізняються: $U_1 = 412$ кДж/моль, а $U_2 = 41$ кДж/моль [5].

Аналіз релаксаційних спектрів ПВХ показує [3], що в ньому існують 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. Реальна конформація гнучколанцюгових макромолекул – статистичний клубок.

В експериментальних дослідженнях використовували ПВХ, незбурений клубок якого має сферичну форму і діаметр, рівний відстані між кінцями $\langle h_0 \rangle = 43 \cdot 10^{-9}$ м, а його об'єм $V_0 = 3,98 \cdot 10^{-23}$ м³ за радіуса інерції $\langle R_0 \rangle = 18 \cdot 10^{-9}$ м. Оскільки $R_0 = L$ ($L = l, N$ – контурна довжина; N – число вуглець-вуглецевих зв'язків), молекули ПВХ мають складну структуру, яка характеризується ієрархією конфігураційних рівнів [6]. Це дає змогу мікроброунівський рух, в якому беруть участь всі атоми і атомні групи макромолекул, зобразити у вигляді складного коливного руху, який аналізують за допомогою розкладу в ряд Фур'є [1]. Окремі гармоніки пов'язують з реальними структурними елементами – релаксаторами, які поряд з частотою ω і/або періодом (t), що описують їх обертання або трансляцію, мають власний час життя (τ_i). Характерно, що

елементарний рух релаксатора-сегмента складається з елементарних рухів більш дрібних релаксаторів-ланок. При цьому макромолекули змінюють конформацію не лише під дією температури, а й інших зовнішніх сил, які виступають у вигляді «стрілки дії» [1], та інгредієнтів [3].

Результати експериментальних досліджень наповнених лінійних полімерів узгоджуються з уявленнями про існування межових областей, в яких полімер змінює свої властивості під впливом межі поділу з твердою фазою [4]. Це дало можливість схематично представити структуру наповненого полімеру як таку, що складається із частинок наповнювача, МШ і полімеру з незмінними властивостями [5]. При цьому вводиться поняття критичного вмісту ($\phi_{кр}$) наповнювача, коли весь полімер переходить у стан МШ. У випадку $\phi < \phi_{кр}$ гетерогенні полімерні системи (ГПС) являють собою неупорядковані 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 у стан МШ і за $\phi \geq \phi_{кр}$ композит перетворюється в двокомпонентну систему: наповнювач (Н) – МШ. Отже, починаючи з виконання умови $\phi = \phi_{кр}$, можна вважати, що в ГПС існує впорядкованість у вигляді кооперативованого взаємозв'язку між частинками дисперсного наповнювача, розміщення яких під дією внутрішнього поля полімеру можна трактувати як супергратку [1]. Як одновимірний випадок, за відсутності сегрегації, ГПС за $\phi \geq \phi_{кр}$ представимо у вигляді лінійного ланцюга із взаємодією між частинками дисперсного наповнювача через полімерне зв'язуюче, яке повністю перебуває в стані МШ. Така модель одновимірного кристалу з періодом d дає змогу проаналізувати просторову систему у вигляді простої кубічної решітки як тип будови твердого тіла, що має мінімум потенціальної енергії [2]. Попередньо визначимо величину критичного вмісту нанодисперсної міді за умови, що [4]:

$$\frac{\langle R_0 \rangle}{d_0} = \left(\frac{\phi_m}{\phi_{кр}} \right)^{1/3} - 1, \quad (11)$$

де: d_0 – діаметр частинки нанодисперсного наповнювача; ϕ_m – максимальна величина вмісту дисперсної фази в системі ($0,63$ при статистичному пакуванні рівновеликих сфер). Приймаючи для ПВХ $\langle R_0 \rangle / M = 10^{-16}$ м², отримаємо, що $\phi_{кр} = 0,06\%$ об. Су. Отже, за $\phi \geq 0,06\%$ об. Су в ГПС існує впорядкована топологія фази частинок нанодисперсної міді, яка структурує композит у вигляді макрогратки. Виявили, що подальше зростання вмісту нанодисперсного металу в ПВХ зменшує величину його коефіцієнта активності (μ), який визначає ступінь взаємодії структурних елементів ПВХ з активними центрами поверхні інгредієнта. Згідно з роботою [7], апроксимуємо μ виразом:

$$\mu = \left[\left(\frac{1+2\varphi}{2(1-\varphi)} \right) \left(\frac{0,55}{\varphi+0,01} + 1 \right) \right]^{2/3}. \quad (12)$$

Проведені розрахунки показують, що величина μ , як відносна зміна маси ПВХ, який провзаємодіє з поверхнею наповнювача, становить 6,03 для ПВХ+0,01 % об. Си; 3,55 для ПВХ+0,04 % об. Си; 2,83 для ПВХ+0,06 % об. Си; 2,21 для ПВХ+0,10 % об. Си. Отже, по мірі зростання вмісту дисперсного наповнювача в полімері його активність нелінійно зменшується. Відповідно, це знаходить свій прояв у характері змін енергетичної та ентропійної взаємодії ПВХ з поверхнею дисперсного Си, яка сприяє додатковому структуроутворенню ГПС, змінюючи рухливість полімерних ланцюгів. Як модель представимо мікроблоки ПВХ точковими масами M_1 і M_2 у вигляді атомних груп CH_2 – $M_1 = 23,28 \cdot 10^{-27}$ кг, а групу CHCl – як $M_2 = 80,46 \cdot 10^{-27}$ кг. При $\varphi \geq \varphi_{\text{нр}}$ нанодисперсні частинки металу, які занурені у полімерну матрицю, змінять число N кінетичних елементів структури ПВХ. Для визначення обмежуючої частоти коливань структурних елементів використовуємо інтерполяційну функцію, виражену через температуру Дебая Θ , величину якої розраховували згідно співвідношення [7]:

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

де $\omega_{\text{max}} = \left(\frac{18\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} v$; $v^3 = v_i^3 \frac{3}{2 + (v_i/v_i)^3}$ (v – середня швидкість звуку в системі).

Так, для системи ПВХ+0,03 % об. Си величина Θ нелінійно зменшується в області $120 \text{ K} \leq \Theta \leq 70 \text{ K}$ за температури $293 \text{ K} \leq T \leq 353 \text{ K}$ 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 $\lambda_{\text{min}} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, співмірній з розміром мономерної ланки, максимальне значення ω_{max} або дебаєвської частоти коливань структурних елементів, дорівнює $7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Розглянемо коливний процес у ПВХ-системі, обмежений частотою ω_{max} . Попередньо проаналізуємо модель ПВХ як лінійного кристалу, 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 у вигляді потенціалу Леннарда-Джонса $U_1(r)$ [7]

$$\left| \bar{F}_1(r) \right| = - \frac{\partial U_1(r)}{\partial r} \bar{r}. \quad (13)$$

Сили міжмолекулярної взаємодії визначимо, використовуючи потенціал Морзе $U_2(r)$ [1]:

$$\left| \bar{F}_2(r) \right| = - \frac{\partial U_2(r)}{\partial r} \bar{r}. \quad (14)$$

Знаючи величини $\left| \bar{F}_1(r) \right|$, $\left| \bar{F}_2(r) \right|$ і $\bar{F} = \bar{F}_1(r) + \bar{F}_2(r)$, в гармонічному наближенні, розрахуємо власні частоти структурних елементів як:

$$\omega_1 = \left[24 \frac{D_1 a}{M_1 \sqrt{i} \zeta_i} \left(-1 + \frac{1}{2\alpha} \right) \right]^{1/2}, \quad (15)$$

$$\omega_2 = \left\{ \frac{2\gamma D_2}{M_2 \zeta_2} \left(-\exp[\gamma(a-r_i)] + \exp[-2\gamma(a-r_i)] \right) \right\}^{1/2}, \quad (16)$$

де: D_1, D_2 – енергія активації зв'язку; a і r_i – період кристалічної ґратки в стані рівноваги і в будь-який проміжок часу, відповідно; γ – стала; $\alpha = (a/r_i)^{1/2}$; ζ_i ($i = 1, 2$) – зміщення елемента від положення рівноваги під дією сил $\left| \bar{F}_1(r) \right|$ і $\left| \bar{F}_2(r) \right|$ відповідно. При цьому результуюче рівняння коливного руху структурного елемента має вигляд:

$$M_3 \frac{d^2 \zeta}{dt^2} = \left| \bar{F} \right| = -\beta \zeta, \quad (17)$$

за $\beta = K_1 + K_2$; $M_3^{-1} = M_1^{-1} + M_2^{-1}$; $K_1 = F_1(r)/\zeta_1$; $K_2 = F_2(r)/\zeta_2$. За допомогою співвідношення (17) розрахуємо власні частоти коливань структурних елементів як:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{\beta}{M_3} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_3^2}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2}} \right). \quad (18)$$

Проведений аналіз показує, що у випадку, коли:

$$q = 0 - \omega_1^2(0) = 0; \omega_2^2(0) = \frac{2\beta}{M_3}; \quad (19)$$

$$q = \pm \frac{\pi}{a} - \omega_{1,2}^2 = \frac{\beta}{M_3} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_3^2}{M_1 M_2}} \right), \quad (20)$$

тобто

$$\omega_1^2 = \frac{2\beta}{M_1}; \omega_2^2 = \frac{2\beta}{M_2}; \quad (21)$$

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

$$\omega_1^2 \approx \frac{2\beta}{M_3} - \text{оптична гілка}, \quad (22)$$

$$\omega_2^2 = \frac{\beta}{2(M_1 + M_2)} - q^2 a^2 - \text{акустична гілка}. \quad (23)$$

При проведенні розрахунків враховуємо, що [6] $D_1 = 40 \cdot 10^{-20}$ Дж; $a = 1,54 \cdot 10^{-10}$ м; $M_1 = 2,0 \cdot 10^{-26} N_p$ кг; $D_2 = 4,0 \cdot 10^{-20}$ Дж; $\gamma = 3,22/r$; $M_2 = 1,67 \cdot 10^{-27} N_p$ кг (N_i – число відповідних атомів). При аналізі дисперсії хвиль врахували напрям поширення енергії хвильового пакету у вигляді групової швидкості:

$$v_r = \frac{\partial \omega}{\partial q} = v_0 \cos \frac{qa}{2}, \quad (24)$$

де $v_0 = a_3 \sqrt{\beta/M}$ – максимальна швидкість поширення

звукової хвилі. Це співвідношення використовували для визначення періоду супергратки a_3 , утвореної частинками нанодисперсного наповнювача масою M , який перебуває в полімері, що знаходиться в стані МШ.

Результати дослідження та їх обговорення.

Вибравши за масу структурного елементу M_1 та M_2 , проведені розрахунки для вихідного ПВХ показали, що величина β у випадку кола головних валентностей становить 43 Н/м. Згідно зі співвідношенням (22), $\omega_1 = 1,60 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, що відповідає частоті інфрачервоного діапазону спектра шкали електромагнітних хвиль. У випадку міжмолекулярної взаємодії $\beta_2 = 3,0 \text{ Н/м}$, $\omega_2 = 1,24 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Співставлення розрахованих значень частот з результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень [7] показують, що у випадку атомного оточення С(Н,Н) при взаємодіючих координатах (С,Н) величина $\omega_1 = 1,54 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ і $\omega_2 = 1,28 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ відповідно. При введенні в ПВХ нанодисперсного порошку міді в кількості $\phi \geq 0,06 \%$ об., наночастинки утворюють вузли макрогратки, поверхня яких стає джерелом виникнення енергетичних зв'язків за типом донорно-акцепторної взаємодії [1], що зумовлені акцепторними властивостями міді і донорними властивостями макромолекул полярних груп СІ. Це забезпечує міцність зв'язку близько $5,0 \cdot 10^6 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, що дає змогу 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, згідно зі співвідношенням (24) визначили величину власних коливань вузлів супергратки ω_3 та її лінійні розміри a_3 . Виявилось, що за $\phi = 0,06 \%$ об. Сu та $v_0 = 1860 \text{ м/с}$ $a_3 = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, $\omega_3 = \beta/M = 6,0 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$.

На рис. 1 наведені результати ізотермічного зрізу концентраційної залежності лінійних розмірів супергратки за $0 \leq \phi \leq 1,0 \%$ об. Сu. Як слідує з рисунка, в діапазоні $0,06 \leq \phi \leq 0,30 \%$ об. Сu спостерігається ріст лінійних розмірів суперкристалів, який в подальшому за $0,3 \leq \phi \leq 1,0 \%$ об. Сu припиняється, маючи тенденцію

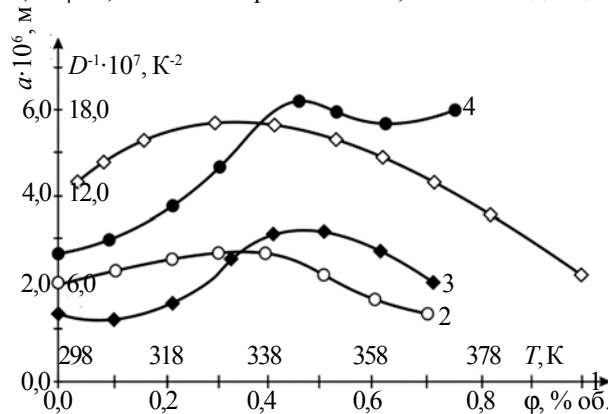


Рис. 1. Концентраційна (1) залежність лінійних розмірів супергратки $a = f(\phi)_T$ систем ПВХ+Cu за $T = 303 \text{ К}$; температурна залежність ізодинамічного детермінанта стійкості $D^{-1} = f(T)_\phi$ матеріалів ПВХ (2); ПВХ+0,3 % об. Сu (3); ПВХ+0,1 % об. Сu (4)

до зменшення. В першу чергу це зумовлено тим, що при введенні перших частинок нанодисперсної міді активність центрів їх поверхні (μ) значна через відсутність конкуруючого фактора з боку взаємодії з іншими структурними елементами ПВХ. Надалі ($\phi \geq 0,3 \%$ об. Сu), для того щоб частина структурних елементів ПВХ змогла перейти в стан МШ, який матеріалізує супергратку, вони спочатку повинні відділитись від структурного оточення та зайняти вільний об'єм в околі наночастинки. Відповідно, на це необхідно витратити 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. За $\phi \geq 0,06 \%$ об. Сu максимальні лінійні розміри суперкристала становлять близько $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, що еквівалентно $4,0 \cdot 10^4$ мономерних ланок та мінімальній довжині хвилі $\lambda_{\min} = 2a_3 = 12,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Це дає змогу на основі співвідношень (22) і (23) визначити оптичну, акустичну гілки дисперсних кривих та ширину забороненої зони коливань структурних елементів ПВХ-системи. Результати проведених розрахунків наведені на рис. 2 з урахуванням того, що кожному значенню хвильового числа (q) відповідає два значення ω а, відповідно, і дві моди коливань елементів структури. При цьому смуга заборонених частот охоплює діапазон $(2\beta/M_3)^{1/2} < \omega < (2\beta/M_1)^{1/2}$ і має ширину $\Delta = (2\beta/M_1)^{1/2} - (2\beta/M_3)^{1/2}$, що дорівнює $(4,0 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1} \div 6,0 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1})$ за $0 \leq \phi \leq 1,0 \%$ об. Сu.

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

$$D^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{\rho C_p}{T} & \alpha \\ \alpha & \chi \end{vmatrix}, \quad (25)$$

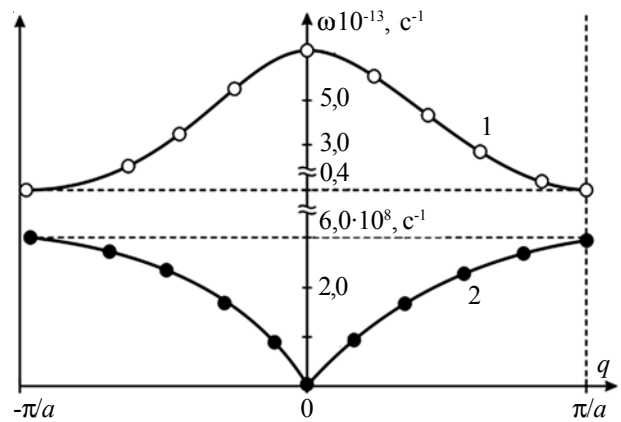


Рис. 2. Дисперсія коливань структурних елементів систем ПВХ+Cu (пояснення в тексті): 1 – оптична гілка; 2 – акустична гілка; 1–2 – заборонена зона; $T = 303 \text{ К}$

де: ρ – густина; α – об’ємний коефіцієнт термічного розширення; χ – ізотермічна стислість композиту. Як слідує з результатів, поданих на рис. 1, у системі не існує областей повної нестійкості ($D = 0$), а за $1,0 \geq \phi \geq 0,06$ % об. Си композит ПВХ-Си перебуває в стані максимальної стійкості ($D \rightarrow \infty$) у температурному діапазоні $298 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$.

Висновки.

З отриманих експериментальних результатів слідує, що:

- за допомогою нанодисперсної міді, за її вмісту в діапазоні $0,06 \leq \phi \leq 1,0$ % об. Си, створено новий клас високовпорядкованих ПВХ-систем у вигляді суперграток;

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

- композит у вигляді супергратки характеризується значною термодинамічною стійкістю, що дає змогу з точки зору ФТТ, вважати їх типовими низькорозмірними системами за $T = 0 \text{ K}$;

- ПВХ, який містить як модифікатор супергратки, можна використовувати в температурному діапазоні $298 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$ та області частот ($10^8 \div 10^{13}$) c^{-1} у вигляді теплоакустопровідних пристроїв з регульованою провідністю.

Література

1. *Frenkel S., Tsyigelnyiy I., Kolupaev B.* Molekulyarnaya kibernetika. Lvov: Svit, 1990: 168. ISBN 5-11-000610-5.
2. *Frenkel S.* Thermokinetics of formation of polymeric mesomorphous phases in block copolymers and polymer mixtures. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1977, 61: 327–350.
3. *Polymer Nanocomposites.* Edit. By Yin-Wing Mai et al, England: CRC Press, 2006: 594. . ISBN-13: 978-1-85573-739-6.
4. *Yang Y., Tseng R.*, Adv. Electrical Switching and Bistability in Organic/Polymeric Thin Films and Memory Devices. *Func. Mater.*, 2006, 16: 1001–1014. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500429>
5. *Argon A.S.* The physics of deformation and fracture of polymers, New York: Published in the United States of America by Cambridge University Press, 2013: 536. ISBN 978-0-521-82184-1.
6. *Lyashuk T.G., Kolupaev B.B.* Dynamics of a heterogeneous polymer system obtained as a result of a conductor explosion. *Surf. Eng. Appl. Elect.*, 2012, 48, no 5: 487–490.
7. *Kuznetsov V.M., Khromov V.I.* Fractal representation of the Debye theory for studying the heat capacity of macro- and nanostructures. *Tech. Phys.*, 2008, 53, no 11: 1401–1406. <https://doi.org/10.1134/S1063784208110029>

Надійшла до редакції 31 січня 2018 р.

Суперрешетки в металлонанодисперсном поливинилхлориде

Б.Б. Колупаев¹, Б.С. Колупаев², В.В. Левчук², Ю.Р. Максимцев², В.А. Сидлецкий²

¹Институт кибернетики Ровенского Международного экономико-гуманитарного университета имени академика С. Демьянчука

4, ул. С. Демьянчука, Ровно, 33028, Украина

²Ровенский государственный гуманитарный университет

31, ул. Пластова, Ровно, 33000, Украина

Рассмотрен высокоупорядоченный поливинилхлорид (ПВХ) как типичный представитель гибкоцепных полимеров, который содержит суперрешетки, образованные в результате термодинамической сегрегации разнородных структурообразований. Описано динамические свойства суперрешеток с позиций кинетической теории жидкостей и реальных кристаллов. Показано, что при изменении содержания нанодисперсной меди в диапазоне $0 \leq \varphi \leq 1,0$ % об. при температуре $293 \text{ K} \leq T \leq (T_g + 10) \text{ K}$ в случае $\varphi \geq \varphi_{кр}$ колебательный спектр структурообразований ПВХ-системы охватывает область от ультразвукового до инфракрасного диапазона. Проанализировано состояние термодинамического квазиравновесия композита и показано, что наиболее существенные изменения величины детерминанта стойкости материала происходят в области $0 \leq \varphi \leq 1$ % об. Си. При этом $\varphi_{кр} \approx 0,06$ % об. Си и ПВХ переходит в состояние граничного слоя. Введение в полимер нанодисперсной меди приводит к расширению температурной области термодинамической стойкости композита, смещая ее в область более высоких температур. Монотонное изменение величины термодинамической стойкости, по мере возрастания содержания нанодисперсной меди в ПВХ, включает в себя как область стеклования, так и область высокоэластического состояния, указывая на отсутствие термического разрушения суперрешеток в диапазоне $298 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$. Указаны пути использования суперрешеток.

Ключевые слова: суперрешетка, ультразвук, релаксация, термодинамическая стойкость, квазиравновесие.

Superlattices in a metal-nanodisperse polyvinylchloride

B.B. Kolupaev¹, B.S. Kolupaev², V.V. Levchuk², Yu.R. Maksimtsev², V.A. Sidletskyi²

¹Institute of Cybernetics of the Rivne International Economic and Humanitarian University named after Academician S. Demyanchuk

4, S. Demyanchuk str., Rivne, 33028, Ukraine

²Rivne State Humanitarian University

31, Plastova str., Rivne, 33000, Ukraine

Highly ordered polyvinylchloride (PVC) is considered as a typical representative of flexible-chain polymers, which contains superlattice formed as a result of the thermodynamic segregation of heterogeneous structures. A description is given of the dynamic properties of superlattices from the positions of the kinetic theory of liquids and real crystals. It is shown that when the content of nanodispersed copper varies from $0 \leq \varphi \leq 1,0$ vol. % at a temperature of $293 \text{ K} \leq T \leq (T_g + 10) \text{ K}$, the vibrational spectrum of the structure of the PVC system covers the region from the ultrasonic to the infrared range. The state of the thermodynamic quasiequilibrium of the composite is analyzed and it is shown that the most significant changes in the magnitude of the determinant of material resistance occur in the region of $0 \leq \varphi \leq 1$ vol.% Cu. At the same time, $\varphi_{cr} \approx 0,06$ vol.% Cu and PVC goes into the state of the ultimate layer. The introduction of nanodispersed copper into the polymer leads to a broadening of the thermodynamic stability region of the composite, shifting it to higher temperatures. The monotonous change in the thermodynamic resistance value, as the content of nanodispersed copper in PVC increases, includes both the glass transition region and the region of the high-elastic state, indicating the absence of thermal destruction of superlattices in the range $298 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$. The ways of using superlattices are indicated.

Keywords: superlattice, ultrasound, relaxation, thermodynamic stability, quasi-equilibrium.