

## Термодинаміка квазістійких станів ПВХ з металонанодисперсним наповнювачем

Б.Б. Колупаєв<sup>1</sup>, Б.С. Колупаєв<sup>2</sup>, В.В. Левчук<sup>2,\*</sup>, Ю.Р. Максимцев<sup>2</sup>, В.О. Сідлецький<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут кібернетики Рівненського Міжнародного економіко-гуманітарного університету  
ім. С. Дем'ячука, вул. С. Дем'ячука, 4, 33028 Рівне, Україна

<sup>2</sup> Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Платова, 31, 33000 Рівне, Україна

(Одержано 24.11.2017, опубліковано online 29.04.2018)

Наведено результати досліджень впливу активних центрів поверхні нанодисперсної міді, отриманої в результаті електричного вибуху провідника, на умови протікання релаксаційних процесів в наповненому полівінілхлориді (ПВХ). Розрахунки термодинамічних потенціалів композиту як функцій температури і вмісту наповнювача, реалізація нормальних коливань елементів структури дозволили визначити негентропію тіла та передбачити його поведінку в зовнішніх динамічних механічних і температурних полях.

**Ключові слова:** Наночастинка, Композит, Межовий шар, Структурний елемент.

DOI: [10.21272/jnep.10\(2\).02025](https://doi.org/10.21272/jnep.10(2).02025)

PACS numbers: 61.82.Pv, 82.35.Np

### 1. ВСТУП

Встановлено [1], що для будь-яких речовин, побудованих з атомів і молекул, характерний перехід в твердий стан без кристалізації. Таким чином отримані склоподібні метали, вода, аргон та інші матеріали. Легко в склоподібний стан переходять макромолекулярні речовини зі складною фізико-хімічною структурою [2]. Однак, полімери побудовані з макромолекул, які не володіють внутрішньомолекулярною стереохімічною симетрією вздовж осі ланцюга, за термодинамічними причинами не здатні до кристалізації [3]. Тому дослідження структури і властивостей склоподібних полімерів, як і природа процесу склування, залишаються актуальними в світовій полімерній науці. При цьому, не зважаючи на значні наукові здобутки, найменш дослідженими є гнучколанцюгові полімери та гетерогенні системи (ГПС) на їх основі, які містять в якості наповнювачів нанодисперсні порошки металів. Це обумовлено двома основними причинами. По-перше, в аморфних полімерах можуть існувати лише флуктуаційні структурні елементи. По-друге, дослідження таких систем «прямими» методами мало ефективне. Відповідно, мета дослідження – встановлення основних термодинамічних закономірностей впливу металонанодисперсних наповнювачів на структуроутворення і енергообмінні процеси в полімерному композиті.

### 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості матриці обрано ПВХ марки Л5 (рецептура УНДПП м. Київ) з ММ  $1,4 \cdot 10^5$  – типовий представник гнучколанцюгових полімерів, який посідає друге місце в світовому виробництві пластмас [4]. Діапазон використання ПВХ-систем значний і має тенденцію до постійного розширення [4]. Як наповнювач ПВХ використовували нанодисперсний порошок міді (Cu), отриманий шляхом електричного вибуху провідника (ЕВП). Середній розмір частинок Cu, визначений методами рентгеноструктурного аналізу (РСА) і Дебая-Шеррера-Селякова (Debye-Sherrer-

Seljakow) [5], складав  $(45 \pm 2)$  нм. Наночастинки, згідно порошкових стандартів JCPDS PDF-2, відповідають кристалітам Cu. Об'ємний вміст наповнювача в ПВХ варіювали в діапазоні  $0 < \varphi \leq 0,10$  об.%.  $T$ - $p$  режим здійснювали при  $T = 403$  К і  $p = 10,0$  МПа.

### 3. МОДЕЛЬ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА СПІВВІДНОШЕННЯ

Вибір моделі ПВХ визначається особливостями структури, наявністю інтер- та інтрамолекулярної взаємодії [1]. Однак, слід зауважити, що не існує завершеної моделі, за допомогою якої можна однозначно описати структуроутворення ПВХ. Проте, пропонують макромолекули ПВХ виділити в особливу підсистему, властивості якої аналізувати з використанням термодинаміки і статистики малих систем [6]. При цьому релаксаційний стан системи зображають у вигляді спектру, де час життя окремих релаксаторів визначають згідно співвідношення Арреніуса [3]:

$$\tau_i(T) = B_i \exp(U_i/kT), \quad (1)$$

де  $U_i$  – енергія активації  $i$ -го релаксаційного процесу встановлює межу чутливості релаксатора (реального структурного елементу) по відношенню до діючої сили; значення  $B_i$ , яке має розмірність часу, для різних  $i$  не обов'язково має співпадати. Оскільки час релаксації залежить від температури  $T$ , в ряді випадків, при проведенні досліджень структури ПВХ-систем, в якості незалежної змінної будемо використовувати частоту  $\nu$ . При цьому частоти пов'язані з нормальними модами тіла і в дебаєвському наближенні число коливань, яке припадає на інтервал  $d\nu$ , становить [6]:

$$Z(\nu) = 4\pi V_0 \left( \frac{2}{v_i^3} + \frac{1}{v_i^3} \right) \nu^2 d\nu, \quad (2)$$

де  $v_p$ ,  $v_t$  – швидкість поширення поперечної і позов-

\* [Levchuk\\_VV@ukr.net](mailto:Levchuk_VV@ukr.net)

жньої деформації, відповідно. Кожному коливанню відповідає середня енергія

$$\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (3)$$

і квантовані звукові хвилі (фонони) виступають носіями енергії, а встановлення квазірівноваги між елементами структури вимагає збільшення ентропії  $S$ . Однак не з'ясована залежність релаксаційних властивостей композиту від власної частоти структурних елементів, типу та вмісту нанодисперсного наповнювача, дії активних центрів його поверхні, температури.

Припустимо, що частинки нанодисперсного металу розподіляються в ПВХ внутрішнім полем в залежності від характеру взаємодії між компонентами. На поверхні частинок наповнювача в результаті адсорбційної взаємодії утворюються межові шари полімеру (МШ) [7]. Характерно, що макромолекули ПВХ, реальна конформація яких – статистичний клубок, контактують не з усією поверхнею наповнювача  $\chi$ , а лише з її частиною  $\chi_1$  [8]:

$$\chi_1 = \frac{n_1 \chi}{n_1 + n_2}, \quad (4)$$

де  $n_1$ ;  $n_2$  – відповідно кількість атомів полімерної матриці і наповнювача в одиниці об'єму. Враховуючи, що взаємодія між компонентами в залежності від відстані між їх структурними елементами в першому наближенні визначається функцією Больцмана, число «зв'язаних» з поверхнею наповнювача атомів полімеру дорівнює:

$$N_1 = \chi_1 N_1' \exp\left(\frac{-W(x)}{kT}\right), \quad (5)$$

де  $N_1'$  – кількість елементів структури полімерної матриці, рух яких обмежений активними центрами поверхні;  $W(x)$  – енергія взаємодії між атомами композиту на межі розділу фаз полімер-наповнювач. Відповідно, вільна енергія полімера, який перебуває в МШ, буде [3]:

$$F = -3N_1 kT \ln \frac{kT}{h\bar{v}_i}. \quad (6)$$

Тут

$$\nu = \bar{v}_i = \nu_{MШ} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2f_0}{m_0}}, \quad (7)$$

$$f_0 = \frac{\partial^2 W(x)}{\partial x^2}, \quad (8)$$

де  $m_0$  – зведена маса атомів наповнювача та полімеру. Для визначення величини коефіцієнту квазіпружної сили взаємодії між атомами полімеру і нанодисперсного наповнювача використаємо напівемпіричне рівняння Морзе, придатне для будь-якого типу зв'язку [8]:

$$W(x) = D \left[ e^{-2b(x-x_0)} - 2e^{-b(x-x_0)} \right], \quad (9)$$

де  $D$  – енергія дисоціації зв'язку, тобто мінімальне значення  $W(x)$  при  $x = x_0$ . Диференціюючи  $W(x)$  двічі по  $x$  і поклавши, що  $x - x_0 = \xi$ , маємо:

$$f_0 = 2Db^2 \left[ 2e^{-2b\xi} - e^{-b\xi} \right], \quad (10)$$

де  $b$  – стала, пов'язана з амплітудою коливань елементів структури;  $x$  і  $x_0$  – відстань між центрами взаємодіючих атомів в будь-який момент часу і в стані рівноваги відповідно. Ми розглядаємо зміщення структурних елементів системи для випадку, коли  $F$  є сумою складових: енергії пружності, кінетичної і потенціальної енергії, енергії ангармонічних коливань. Це дозволяє використати взаємозв'язок між величиною  $b$ , фактором ангармонічності та частотою коливань у вигляді [3]:

$$b = \left( \frac{8\pi^2 \nu \alpha}{h} \cdot \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)^{1/2} = \frac{3,22}{x}, \quad (11)$$

де  $\alpha$  – фактор ангармонічності;  $m_i$  ( $i = 1, 2$ ) – маси взаємодіючих елементів структури. В цьому наближенні різниця енергій двох станів з квантовими числами  $(n + 1)$  і  $n$  дозволяє визначити  $\alpha$  як

$$\alpha = \frac{h\nu - (E_2 - E_1)}{2h\nu(n+1)} = \frac{1,3 \cdot 10^{-1} h(m_1 + m_2)}{x^2 \nu m_1 m_2}. \quad (12)$$

Виходячи із концепції вільного об'єму [8] та знаючи величину вільної енергії (6), визначимо ентропію полімеру в об'ємі  $V_{MШ}$ :

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N_1 k \ln \left( \frac{kT}{h\nu_{MШ}} \right)^3, \quad (13)$$

нехтуючи постійним членом, оскільки він не має суттєвого значення.

Враховуючи, що полімерний композит являє собою конденсовану речовину з розупорядкованим розміщенням МШ, величину неентропії визначимо як відхилення системи від стану з  $S_0$  (де  $S_0$  – ентропія вихідного полімеру), тобто:

$$\Delta S = S_0 - S = 3(n_1 - N_1) k \ln \frac{\nu_{MШ}}{\nu_{\Pi}},$$

або

$$\Delta S = (n_1 - N_1) k \ln \left( \frac{f_{MШ}}{f_{\Pi}} \right)^{3/2}, \quad (14)$$

де  $f_{MШ}$ ;  $f_{\Pi}$  – відповідно коефіцієнт квазіпружної сили взаємодії структурних елементів МШ та полімеру.

Якщо в співвідношенні (13)  $\nu_{MШ}$  замінити, згідно (7) на  $(1/2\pi)\sqrt{f_{\Pi}/m_1}$ , то

$$S_0 = n_1 k \ln \left( \frac{kT}{h\nu_{II}} \right)^3 = n_1 k \ln \left( \frac{2\pi kT}{h} \right)^3 \left( \frac{2\pi kT}{f_{II}} \right)^{3/2}. \quad (15)$$

Оскільки  $kT/f_{II}$  дорівнює середньому значенню квадрата амплітуди теплових коливань атома полімеру в об'ємі [3], то величина  $(2\pi kT/f_{II})^{3/2}$  еквівалентна середньому об'єму, який заповнює центр атома при русі навколо положення квазірівноваги. Це дає можливість виразити негентропію системи через складові об'єму композиту:

$$\Delta S = \frac{1}{2} k (n_1 - N_1) \ln \frac{V_{II}}{V_{MII}}, \quad (16)$$

де  $V_{MII}$  – ефективний об'єм межового шару, зайнятий центром системи атомів полімеру та металу (Cl+Me<sup>+</sup>) з масами ядер  $m_1$  і  $m_2$  відповідно.

Співвідношення (16) засвідчує вплив об'єму МШ на ступінь структурного порядку в системі. Дійсно, при введенні нанодисперсного наповнювача в гнучколанцюговий полімер енергію взаємодії на межі поділу фаз полімер-активна поверхня наповнювача (у випадку незначних змін  $V_{II}$ ,  $V_{MII}$ ) можна вважати лінійною функцією останнього, тобто покласти  $W(x) = W_0 - \beta(V_{II} - V_{MII})$ , де  $\beta$  – деякий додатний коефіцієнт. За таких умов повинна змінюватись величина внутрішнього тиску  $p$  системи та інші властивості матеріалу пов'язані з об'ємом або тиском, як, наприклад, коефіцієнт розширення МШ при  $p = \text{const}$ ,  $\alpha_{MII} = (1/V_{MII})(dV_{MII}/dT)_p$ , температурний коефіцієнт тиску при  $V = \text{const}$   $\beta = (1/p)(dp/dT)_V$ , або модуль стисливості при  $T = \text{const}$   $K = -V(dp/dV)_T$  МШ чи полімера в об'ємі. Ці висновки підтверджені результатами експериментів (як видно, наприклад, з рис. 1, 2), які засвідчують, що при зміні об'єму від  $V_{II}$  (1) до  $V_{MII}$  (2) вільна енергія системи повинна змінитися на величину

$$F_2 - F_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_{1,2} (V_1 - V_2).$$

Тут  $p_{1,2}$  являє собою тиск, який відповідає квазірівноважному стану між двома фазами при заданій температурі  $T$ . Величину внутрішнього тиску системи визначали як [8]

$$p = \frac{C_p \rho}{\beta} \cdot \frac{\omega^2 \tau \tau_1}{1 + \omega^2 \tau \tau_1}, \quad (17)$$

де  $C_p$  – питома теплоємність;  $\rho$  – густина;  $\beta$  – температурний коефіцієнт об'ємного розширення матеріалу;  $\tau = \mu(1/K + 1/\sigma)$ ;  $\tau_1 = \mu/K$ ;  $K$ ,  $\sigma$  – модулі об'ємного стиску та зсуву відповідно;  $\mu$  – коефіцієнт в'язкості;  $\omega$  – частота дії ультразвукового поля. Характерно, що внутрішній тиск, обумовлений силами притягання між елементами структури, повністю компенсується тепловим та зовнішнім (атмосферним) тиском. Відповідно, сили зчеплення між елементами структури системи стримують процес аморфізації ті-

ла [1], впливають на релаксаційні процеси [3], сприяючи утворенню локальних флуктуацій густини.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження концентраційної залежності  $C_p$ ,  $\rho$ ,  $K$ ,  $\sigma$  та інших властивостей ( $p$ ,  $\beta$ ) [8] показали, що на відміну від макродисперсних металевих наповнювачів, мікродисперсні порошки Cu суттєво змінюють поведінку ПВХ-систем в діапазоні  $0 \leq \varphi \leq 0,10$  об.% їх вмісту.

На рис. 1 приведені результати залежності величини «розрихлення – ущільнення» композиту та відносної зміни маси матриці ( $\gamma$ ) з урахуванням кінетичної енергії структурних елементів.

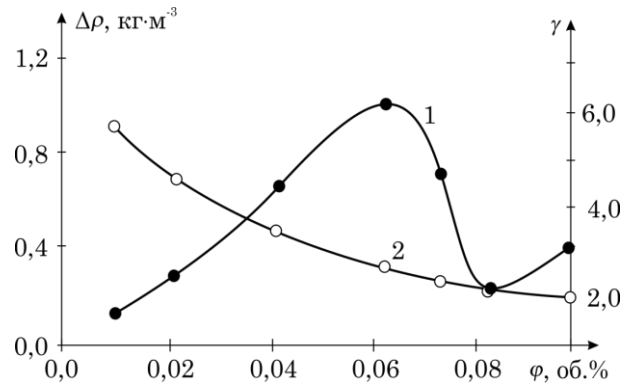


Рис. 1 – Концентраційна залежність величини «розрихлення-ущільнення» композиту (1) та відносної зміни маси ПВХ в об'ємі системи (2) при  $T = 300$  К

Згідно роботи [9], апроксимуємо  $\Delta\rho$  та  $\gamma$  співвідношеннями:

$$\Delta\rho = \rho - \rho_a, \quad (18)$$

$$\gamma = \left[ \left( \frac{1 + 2\varphi}{2(1 - \varphi)} \right) \left( \frac{0,55}{\varphi + 0,01} + 1 \right) \right]^{-2/3}, \quad (19)$$

де  $\rho$ ,  $\rho_a$  – експериментальне та адитивне значення густини відповідно. Характерно, що при збільшенні вмісту наповнювача його активність нелінійно зменшується як і зміна величини «ущільнення» композиту (рис. 1). Це обумовлено дією активних центрів поверхні нанодисперсної міді на структурні елементи ПВХ, оскільки між ними та макромолекулами ПВХ виникають зв'язки по типу донорно-акцепторної взаємодії [8]. Іони металу володіють акцепторними, а макромолекули ПВХ – донорними властивостями. При цьому іони  $\text{Cu}^+$  можуть прийняти неподілені пари електронів атомів Cl- ПВХ і утворюють стійкий енергетичний зв'язок [3]. Враховуючи, що площа поверхні нанодисперсної міді становить  $5,1 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$ , а число атомів Cl в г·моль<sup>-1</sup> дорівнює  $1,2 \cdot 10^{27}$ , згідно співвідношення (4), величина  $\chi_1 = 6,0 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ . Відповідно, (співвідношення (5)), з «активною» частиною площі поверхні наповнювача буде взаємодіяти  $4,2 \cdot 10^{17}$  атомів Cl у випадку  $\gamma = 6$  для  $\varphi = 0,01$  об.% Cu, а при  $\varphi = 0,02$  ( $\gamma = 3$ ),  $\varphi = 0,06$  ( $\gamma = 2,5$ ),  $\varphi = 0,10$  ( $\gamma = 2$ ) об.% Cu їх кількість відповідно дорівнює  $3,0 \cdot 10^{17}$ ,  $2,0 \cdot 10^{18}$ ,  $1,2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$ .

Для розрахунків  $f_0$ ,  $W(x)$ ,  $\bar{v}_i$  використовували співвідношення (6)-(10) і значення відповідних величин  $D = 4,0 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $b = 3,22/x$ ;  $m_1 = 6,03 \cdot 10^{-26}$  кг;  $m_2 = 10,8 \cdot 10^{-26}$  кг [8]. Виявилось, що при зміні величини зміщення елемента структури від положення рівноваги під дією коефіцієнта квазіпружної сили  $f_0$  в межах  $\xi/x_0 \leq 1,245$  в композиті реалізуються коливання в діапазоні  $(3 \cdot 10^{11} \div 7 \cdot 10^{13})$  с<sup>-1</sup>. Співставлення розрахованих значень частот  $\bar{v}_i$  (формула (7)) з результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень (виконаних при  $T = 300$  К) показали, що атомне оточення С (Н, Cl) для взаємодіючих координат (С, Н) здійснює теплові коливання з частотою  $2,8 \cdot 10^{12}$  с<sup>-1</sup>. При цьому по мірі збільшення вмісту нанодисперсної міді в діапазоні  $0 \leq \varphi \leq 0,10$  об.% відбувається зміщення величини  $\bar{v}_i$  в область частот  $(3,0 \cdot 10^{12} \div 6,2 \cdot 10^{12})$  с<sup>-1</sup>. Для системи ПВХ+0,10 об.% Cu настає поляризація С-Cl при  $400 \text{ К} \leq T \leq 420 \text{ К}$ , на відміну від вихідного ПВХ, яка реалізується при  $390 \text{ К} \leq T \leq 415 \text{ К}$ .

З метою дослідження впливу нанодисперсної міді на рух структурних елементів, розглянемо характер концентраційної залежності вільної енергії  $F$  (рис. 2) композиту. В цьому випадку виконана системою робота  $\delta A$  може бути представлена у вигляді:

$$\delta A = -d(U - TS) = -dF, \quad (20)$$

вказуючи, що при  $T = \text{const}$  вільна енергія відіграє роль потенціальної енергії елементів структури. Відповідно, нелінійне зменшення величини  $F = f(\varphi)|_T$  (рис. 2) характеризує прагнення системи до квазірівноважного стану. Характерно, що за рахунок максимально виконаної роботи, в композиті при  $\varphi \geq 0,06$  об.% Cu відбуваються інтенсивні процеси структурювання системи за рахунок модифікуючої дії межового шару.

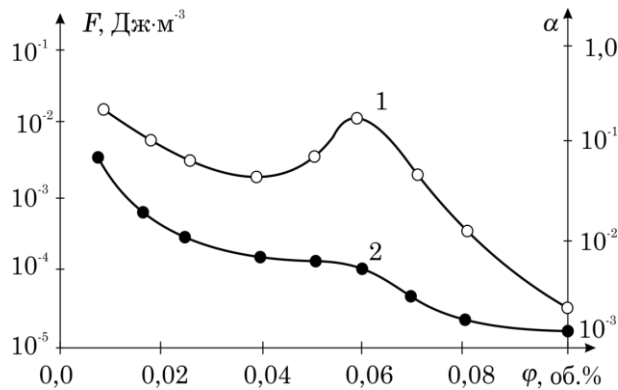


Рис. 2 – Концентраційні залежності величини вільної енергії (1) та фактора ангармонічності (2) ПВХ-систем при  $T = 300$  К

Проаналізуємо внесок енергії ангармонійних коливань елементів структури в величину вільної енергії системи. Як показують розрахунки, виконані згідно співвідношень (11), (12) при  $T = 300$  К, величина  $\alpha$  по мірі збільшення вмісту нанодисперсного наповнювача в ПВХ в діапазоні  $0 \leq \varphi \leq 0,10$  об.% Cu нелінійно зменшується (рис. 2). Так, у випадку вихідного

ПВХ фактор ангармонічності атома Cl, стосовно кола головних валентностей, становить 0,9, а при  $\varphi = 0,01$  та 0,10 об.% Cu дорівнює  $3,6 \cdot 10^{-2}$  і  $1,7 \cdot 10^{-3}$ , відповідно. Таким чином введення нанодисперсної міді в ПВХ переводить систему в новий квазірівноважний стан, змінюючи величину енергії коливань ангармонічного осцилятора (Cu++Cl-), яка зменшується по мірі зростання  $n$  (співвідношення (3), (12)).

За формулою (14) визначимо величину негентропії системи в залежності від вмісту нанодисперсного порошку Cu в ПВХ. Проведені розрахунки показують, що по мірі зростання об'ємного вмісту в області  $0 \leq \varphi \leq 0,10$  об.% Cu значення  $\Delta S$  нелінійно зменшується відносно вихідного ПВХ ( $S_0 = 9,3 \cdot 10^{-11}$  Дж·К<sup>-1</sup>·м<sup>-3</sup> при  $T = 300$  К). При цьому найбільш суттєві зміни величини  $\Delta S$  мають місце в області  $\varphi = 0,01$  і  $\varphi = 0,06$  об.% Cu, підтверджуючи висновок про інтенсивне формування межового шару при  $\varphi \geq 0,01$  об.% Cu та впорядкування топології фази частинок нанодисперсної міді при  $\varphi \geq 0,06$  об.% (рис. 3). Враховуючи, що атоми хлору макромолекули ПВХ являють собою сфери з міжмолекулярним радіусом  $1,77 \cdot 10^{-10}$  м [4] при коефіцієнті пакування  $k \approx 0,68$  в об'ємі частинки нанодисперсної міді, середній об'єм композиту, який забезпечує їх теплові коливання навколо положення квазірівноваги становить  $3,8 \cdot 10^{-19}$  м<sup>3</sup>. Оцінимо, використавши співвідношення (16), величину ефективного межового шару, який забезпечує реалізацію теплових коливань системи атомів Cu<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>. Розрахунки показали, що при  $0 < \varphi \leq 0,10$  об.% Cu величина  $V_{\text{мш}}$  змінюється в діапазоні  $(2,5 \cdot 10^{-18} \div 1,2 \cdot 10^{-17})$  м<sup>3</sup>. При цьому найбільш інтенсивно відбувається зменшення об'єму композиту на межі поділу фаз полімер-метал в області  $(0,01 \leq \varphi \leq 0,08)$  об.% Cu з наступним «розрихненням» структурювань при  $\varphi \approx (0,08 \div 0,10)$  об.% вмісту інгредієнта (рис. 3).

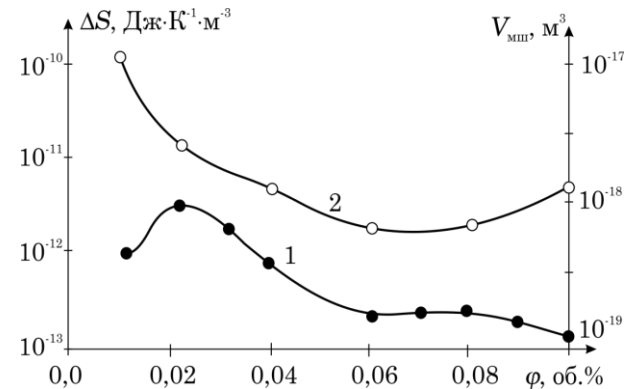


Рис. 3 – Концентраційна залежність негентропії ПВХ-систем: 1 –  $\Delta S = f(\varphi)|_T$ ; 2 –  $V_{\text{мш}} = \psi(\varphi)|_T$  при  $T = 300$  К

Зміни об'єму межового шару композиту знаходять свій прояв у величині внутрішнього тиску системи. Проведені розрахунки, виконані згідно співвідношення (17), показали, що величина  $p$  при вмісті нанодисперсної міді в області  $0 \leq \varphi \leq 0,10$  об.% Cu нелінійно зростає. Так при  $T = 300$  К для вихідного ПВХ величина  $p$  становить  $4,4 \cdot 10^9$  Па, а при  $\varphi = 0,01$ ; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 та 0,10 об.% Cu вона, відповідно, дорівнює  $6,6 \cdot 10^9$ ;  $1,1 \cdot 10^{10}$ ;  $1,3 \cdot 10^{10}$ ;  $1,6 \cdot 10^{10}$ ;  $1,4 \cdot 10^{10}$ ;  $1,5 \cdot 10^{10}$  Па. У випадку  $T = 353$  К величина  $p$  ПВХ

становить  $2,9 \cdot 10^9$  Па, що обумовлено значним коефіцієнтом ангармонізму, який забезпечує відповідне зростання об'єму тіла при підвищенні його температури [3]. Наявність даних по  $F$ ,  $\Delta S$ ,  $V_{\text{МШ}}$  ( $V_D$ ),  $p$ ,  $T$  дозволяє провести повний аналіз термодинамічного стану системи і визначити критерій її стійкості. Виявилось, що в ПВХ-системі при  $0 < \varphi \leq 0,10$  об.% Cu існують області з стійким станом структуроутворень, для яких характерний мінімум термодинамічних потенціалів ( $F$ ,  $\Delta S$ ,  $G = F + pV = H - TS$ ) (рис. 1-3).

## 5. ВИСНОВКИ

Встановлено, що нанодисперсний порошок міді, отриманий в результаті ЕВП, виступає новим активним модифікатором змін структурних термодинамічних параметрів ПВХ-систем. При вмісті метало-

нанодисперсного наповнювача понад 0,06 об.% в композиті виникає впорядкована топологія фази частинок міді, яка структурує матеріал. ПВХ-система володіє негентропією, яка характеризує здатність композиту виконувати роботу за рахунок різних видів енергії та процесу самоорганізації. Характер ізотермічної зміни величини вільної енергії, фактора ангармонічності, активності, ентропії, внутрішнього тиску враховує, що при вмісті нанодисперсної міді  $0 < \varphi \leq 0,10$  об.% Cu структуроутворення системи переходить в квазірівноважний стан стійкості. Це дозволяє використати композит при  $\varphi \geq 0,06$  об.% як генератор і/або трансформатор енергії в області частот, недосяжних для низькомолекулярних кристалів.

### Термодинамика квазистойчивых состояний ПВХ с металлонанодисперсным наполнителем

В.Б. Колупаев<sup>1</sup>, Б.С. Колупаев<sup>2</sup>, В.В. Левчук<sup>2</sup>, Ю.Р. Максимцев<sup>2</sup>, В.А. Сидлецкий<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт кибернетики Ровенского Международного экономико-гуманитарного университета им. С. Демьянчука, ул. С. Демьянчука, 4, 33028 Ровно, Украина*

<sup>2</sup> *Ровенский государственный гуманитарный университет, ул. Пластовая, 31, 33000 Ровно, Украина*

Приведены результаты исследований влияния активных центров поверхности нанодисперсной меди, полученной в результате электрического взрыва проводника, на условия протекания релаксационных процессов в наполненном поливинилхлориде (ПВХ). Расчет термодинамических потенциалов как функций температуры и содержания наполнителя, реализация нормальных колебаний элементов структуры позволили определить негентропию тела и предвидеть его поведение во внешних динамических механических и температурных полях.

**Ключевые слова:** Наночастица, Композит, Граничный слой, Структурный элемент.

### Thermodynamics of Quasistable Conditions of PVC with a Metalnanodispersible Filler

В.В. Kolupaev<sup>1</sup>, B.S. Kolupaev<sup>2</sup>, V.V. Levchuk<sup>2</sup>, Yu.R. Maksimtsev<sup>2</sup>, V.A. Sidletskyi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *S. Demyanchuk Institute of Cybernetics of the Rivne International Economical Humanities University, 4, S. Demyanchuka Str., 33028 Rivne, Ukraine*

<sup>2</sup> *Rivne State University of Humanities, 31, Plastovaya Str., 33000 Rivne, Ukraine*

Results of researches of influence of the active sites of a surface of the nanodispersible copper received as a result of electric explosion of the conductor on conditions of course of relaxational processes are given in the filled polyvinylchloride (PVC). Calculation of thermodynamic potentials as functions of temperature and filler content, realization of normal fluctuations of structural elements allowed to define a negentropy of a body and to expect his behavior in external dynamic mechanical and temperature fields.

**Keywords:** Nanoparticle, Composite, Boundary layer, Structural element.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- W. Jiang, R.C. Batra, *Comp. Mater. Sci.* **45** No 2, 511 (2009).
- G.M. Odegard, T.C. Clancy, T.S. Gates, *Polymer* **46** No 2, 553 (2005).
- P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite science and technology* (Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2003).
- Г.Е. Заиков, В.Г. Заиков, *Пласт. массы*. No 8, 47 (2001) (G.Ye. Zaikov, V.G. Zaikov, *Plast. massy*. No 8, 47 (2001) [In Russian]).
- Ю.Р. Максимцев, В.В. Левчук, В.О. Сидлецкий, Б.С. Колупаев, Пат. 80987, Україна, B22F 9/16, опубл. 10.06.2013, бюл. № 11 (Yu.R. Maksymtsev, V.V. Levchuk, V.O. Sidletskyi, B.S. Kolupaev, Pat. 80987, Ukraine, B22F 9/16, opubl. 10.06.2013, byul. No 11).
- E.T. Thostenson, C. Li, T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* **65** No 3-4, 491 (2005).
- L.M. Farrissey, P.E. McHugh, *Mater. Sci. Eng. Ser. A* **399** No 1-2, 254 (2005).
- Handbook of Theoretical and Computational Nanoscience* (Edit. by M. Rieth, W. Shomms) (Valencia, California: American Scientific Publishers: 2006).
- В.В. Колупаев, В.В. Клепко, Е.В. Лебедев, Т.Г. Ляшук, *Polym. Sci. Ser. A* **56** No 3, 337 (2014).