

УДК 532.528:534.01

## ВНУТРІШНІЙ ТИСК ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ, НАПОВНЕНОГО НАНОДИСПЕРСНИМ ПОРОШКОМ ГРАФІТУ

Б. Б. Колупаєв<sup>1†</sup>, Б. С. Колупаєв<sup>2</sup>, В. В. Клепко<sup>3‡</sup>, В. В. Левчук<sup>2‡</sup>, А. Я. Бомба<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут кібернетики Міжнародного економіко-гуманітарного університету  
імені академіка Степана Дем'янчука  
вул. С. Дем'янчука, 4, 33028, Рівне, Україна  
<sup>†</sup>E-mail: [Boris\\_Kolupaev@gmail.com](mailto:Boris_Kolupaev@gmail.com)

<sup>2</sup>Рівненський державний гуманітарний університет  
вул. Пластова, 31, 33000, Рівне, Україна  
<sup>‡</sup>E-mail: [Levchuk\\_VV@ukr.net](mailto:Levchuk_VV@ukr.net)

<sup>3</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, Україна  
<sup>‡</sup>E-mail: [vaanisimov@icn.od.ua](mailto:vaanisimov@icn.od.ua)

Отримано 25.07.2019

Гетерогенні системи, утворені шляхом додавання нанодисперсних домішок до полімерної основи, можуть розглядатись як перспективні композитні матеріали. Нестандартність їхніх фізико-механічних характеристик безпосередньо пов'язана зі взаємодією полімерних макромолекул і нанодисперсних включень на атом-атомному рівні. Зокрема, деформаційні процеси в аморфних полімерах починаються з зародження локальних неполімерних за структурою і масштабом носіїв непружної деформації. Встановлено, що при деформації таких систем нагромаджується надлишкова внутрішня енергія, яка не витрачається на конформаційні перетворення в ланцюгах макромолекул і може бути описана в термінах внутрішнього тиску. З огляду на недостатню розробленість фізико-математичних моделей формування властивостей розглянутих композитів, важливу роль тут відіграє напівемпіричний підхід з використанням експериментальних даних. У статті наведено результати дослідження величини внутрішнього тиску нанодисперсних гетерогенних систем, отриманих на основі полівінілхлориду (ПВХ), на частоті 0.4 МГц в діапазоні температур від 298 К до 353 К при вмісті нанодисперсного графіту до 0.5 об.%. На основі структурно-статистичної моделі з використанням енергетичного підходу запропоновано аналітичне співвідношення для визначення температурних залежностей величини величини внутрішнього тиску ПВХ-систем; їхніх часів релаксації; динамічних модулів Юнга, зсуву та об'ємної деформації; теплофізичних властивостей. Вказано шляхи побудови технологічного процесу для створення таких композитів та їх використання в динамічних механічних і температурних полях. На основі моделі Максвелла–Алфрея отримано аналітичне співвідношення для визначення

величини внутрішнього тиску, який обумовлений силами взаємодії між елементами структури композиту та має релаксаційну природу. Показано, що нанодисперсний графіт проявляє максимальну активність при вмісті від 0.1 до 0.3 об.% у композиції.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** внутрішній тиск, динаміка структури, наночастинки, максвеллівська релаксація, кібернетична система

## 1. ВСТУП

Відомо, що властивості полімерів задаються на рівні молекулярної, а реалізуються на рівні надмолекулярної структури [1]. При цьому такою структурною системою, як запам'ятовуючий пристрій, виступає макромолекула [2]. З'ясовано також, що для дослідження деформаційних процесів полімерних композитів у області динамічних механічних полів звукового та ультразвукового діапазону частот необхідно додатково залучати комплекс структурних механічних і калориметричних методів [3]. Фундаментальні уявлення про структуру полімерів і гетерогенних систем (ПГС) на їх основі показали [1], що велике координаційне число дає можливість використати схеми атом-атомних потенціалів для аналізу властивостей матеріалу. Це відкриває можливість застосування наукових підходів статистичної фізики, термодинаміки й фізичної кінетики, арсеналу методів фізики нелінійних явищ та відомостей про спектри їх збурень [1].

У центрі уваги дослідників перебувають, насамперед, структура та властивості склоподібних полімерів та ПГС, нелінійність релаксаційних явищ, встановлення рівняння їх станів і взаємозв'язку між тиском  $P$ , об'ємом тіла  $V$  й температурою  $T$ . Зазначимо, що спільність кінетики поведінки даних параметрів для різних ПГС залишається не з'ясованою до кінця. Встановлено лише, що при деформації таких систем нагромаджується надлишкова внутрішня енергія, яка не йде на конформаційні перетворення в ланцюгах [4]. Для з'ясування причин цього явища необхідно дослідити поведінку системи в області ультразвукових частот деформації в залежності від температури, вмісту нанодисперсних напівметалів та дії інших чинників.

Також не вивченим залишається питання нелінійного збурення системи в широкому температурному діапазоні та нагромадження нею енергії. Встановлено лише, що кожне нормальне коливання кристалічних ґрат є джерелом енергії, імпульсу й теплового тиску фононів [5]. При цьому автори роботи [6], пропонують використовувати  $P$  в якості характеристики міжмолекулярної взаємодії в ізотропних твердих тілах і рідинах. Однак припускають, що тепловий тиск не є наслідком виключно теплових коливань ґратки, а виникає як результат ангармонічності зв'язків елементів структури. Відповідно до цього, рівняння стану конденсованої системи відіграє роль енергетичного балансу, який вимагає, щоб зовнішній тиск ( $P_1$ ), спільно з внутрішнім, зрівноважували тепловий тиск  $P_T$ , який діє на поверхню тіла зсередини:

$$P + P_1 = P_T. \quad (1)$$

Тут  $P_1 = 1.01 \cdot 10^5$  Па — атмосферний тиск.

Як правило, для термодинамічного опису співвідношення (1) і встановлення взаємозв'язку між  $P$ ,  $V$ ,  $T$  однорідного ізотропного тіла,  $P$  і питомою внутрішню енергію  $W$

розглядають у вигляді суми двох складових [7]. Першу з них пов'язують із силами пружної взаємодії атомів, а другу вважають функцією температури  $T$ , обумовленої потоком носіїв, які випромінює атом на інші атоми тіла. У випадку гнучколанцюгових полімерів та ПГС, отриманих на їх основі, аналітичних методів опису процесу  $P = f(T, \varphi)$  не існує (тут  $\varphi$  — концентрація наповнювача в ПГС). На нашу думку, одним із перспективних підходів до вирішення даного питання може бути безпосереднє неперервне спостереження за динамікою й кінетикою процесів енергообміну та релаксаційних явищ в ПГС, що розглядаються як в'язкопружні конденсовані середовища. Перші дослідження показали, що деформаційні процеси в аморфних полімерах починаються з зародження локальних неполімерних за структурою і масштабом носіїв непружної деформації [1]. Такий процес стає стаціонарним по акумульованій енергії. Відповідно, має проявитися у зміні в'язкопружних параметрів  $P$ ,  $G$ ,  $E$ ,  $K$ ,  $\tau_i$  в залежності від дії зовнішніх чинників. Однак не існує модельного підходу до аналітичного опису залежності величини  $P$  не лише від структурних особливостей полімеру, але й вмісту чи типу нанодисперсного наповнювача, температури, частоти дії зовнішнього механічного поля в області ультразвукових частот. Розвиток нанотехнологій та широке використання нанокompозитів вимагають знайти відповіді саме на ці питання.

Виходячи з цього, мета цієї роботи полягає в тому, щоб на основі запропонованих моделей встановити кількісний взаємозв'язок між величиною внутрішнього тиску композиту на основі полівінілхлориду (ПВХ), в'язкопружними модулями  $G$ ,  $E$ ,  $K$  у випадку дії ультразвукового поля, динамічною в'язкістю  $\eta$ , максвеллівським часом релаксації  $\tau_i$  та вмістом напівметалу як наповнювача ПВХ. Це має дати можливість використовувати ПГС в умовах одночасної дії динамічних механічних і температурних полів.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Основою для отримання композитів в режимі температура-тиск ( $T$ - $P$ ) слугував ПВХ суспензійної полімеризації марки С-6359-М, молекулярної маси  $1.4 \cdot 10^5$  (ЗАТ «Каустик», Башкортостан). Нанодисперсний графіт (С) отримували за допомогою електrolітичного методу [8]. При цьому використовувались графітові електроди у вигляді паралелепіпедів 3 розмірами  $200 \times 33 \times 19$  мм. За електроліт було обрано розчин кухонної солі в дистильованій воді (концентрація 0.5 г/л). Температура електроліту була 371 К при щільності струму  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>. Тривалість експерименту становила 8 год. Для рівномірного використання площі електродів через кожні 0.5 год здійснювався реверс напрямку постійного струму. Величина рН електроліту, визначена за допомогою іонометра И-130м, впродовж експерименту становила 8.0.

Рентгеноструктурні дослідження зразків проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 з використанням  $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання за кімнатної температури. Анодна напруга і сила струму були відповідно 41 кВ і 21 мА. Крок сканування дифрактограми становив 0.05 С, а час експозиції 5 с. Реєструвалися дифрактограми нанокристалів і еталонного порошку графіту за однакових умов. Визначення середніх розмірів  $D$  нанокристалів графіту як і нанодисперсних міді та ніхрому проводили методом Дебая–Шерера:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos Q},$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $\beta$  — півширина рефлексу,  $\theta$  —

кут дифракції. Обробку результатів експерименту проводили з допомогою програм X-Ray Scanner, X-Ray Graphic 1.28 та Origin 6.0. Розрахунки показали, що величина  $D$  не залежить від об'ємного вмісту інгредієнта і становить  $40 \pm 2$  нм.

Об'ємний вміст наповнювачів в ПВХ варіювався в діапазоні  $0 \leq \varphi \leq 0.50$  об.%.  $T$ - $P$  режим здійснювався при  $T = 403$  К і  $p = 10.0$  МПа.

Дослідження швидкості поширення поздовжньої ( $\nu_l$ ) і поперечної ( $\nu_t$ ) ультразвукових хвиль, а також відповідних їм коефіцієнтів затухання ( $\alpha_l$ ,  $\alpha_t$ ) проводили на частоті  $\omega = 0.4$  МГц за допомогою експериментальної ультразвукової установки, описаної в [1]. З використанням диференціальної кювети імпульсним методом за одне вимірювання визначали величини ( $\nu_l$ ,  $\nu_t$ ,  $\alpha_l$ ,  $\alpha_t$ ) в області  $298K \leq T \leq (T_g + 10) K$ , де  $T_g$  — температура склування ПГС. Контактним середовищем було силіконове масло марки ПФМС-4.

### 3. МОДЕЛЬ

Огляд результатів дослідження в'язкопружних властивостей ПГС, які містять нанодисперсні наповнювачі, показує, що в широкому діапазоні частот дії зовнішніх силових полів не спостерігається узгодженості результатів експерименту з класичною теорією конденсованої речовини. Це обумовлено тим, що ми маємо справу з неперервним релаксаційним спектром, який аналізують на основі моделей, що розглядають макромолекулу як макросистему, занурену в суцільне середовище. Такий підхід дозволяє розв'язувати задачу про релаксацію в системі макромолекул як чисто механічну проблему.

З метою розрахунку термодинамічних релаксаційних модулів,  $\text{tg } \delta$  та кінетичних параметрів системи (часів релаксації) використаємо модель Алфрея [1]. Тут результат інтра- та інтермолекулярної взаємодії між елементами структури описується через демпфери, як враховують в'язкість, і пружини — гуківську деформацію.

За допомогою експериментальної установки згідно з зазначеним підходом уперше на одному зразку проведено дослідження дійсної та уявної частин модулів для випадків об'ємної деформації та деформації зсуву ПГС. При цьому аналітичний опис моделі здійснено за допомогою методу електричної аналогії, запропонованої Максвеллом. Це дозволяє час релаксації Максвелла  $\tau_2$  ототожнити з часом осілого життя  $\tau$  структурного елемента [1] й описати механічні властивості в'язкопружних тіл через введення коефіцієнтів в'язкості  $R_2$  і в'язкопружних модулів  $K$ ,  $G$ . На еквівалентній схемі заміщення Максвелла взаємозв'язок між зміною тиску  $\Delta p$  та об'ємною деформацією  $\varepsilon = \Delta V/V$  під дією ультразвукового поля малої інтенсивності в режимі  $\gamma(t) = \gamma_0 \exp(j\omega t)$  описується через різницю потенціалів  $U_i$  ( $i = 1, 2$ ) та заряд  $q$  системи у вигляді [1]

$$U_i = U_1 + U_2 = q \left( K + \frac{G}{1 + (j\omega\tau_2)^{-1}} \right), \quad (2)$$

де  $\tau_2 = R_2 C_2$ ,  $\eta = R_2$  — динамічна в'язкість.

Наявність динамічної в'язкості викликає при дії на систему ультразвуковим полем трансформацію різних форм руху елементів структури в теплову дисипацію, яка завжди реалізується в переході частини енергії в термічну форму [9]. З точки зору термодинаміки такий процес незворотний і характеризується критерієм незворотності [3]

$$\dot{\alpha} = \frac{U_2}{U_1} = \frac{j\omega R_2 C_1}{j\omega R_2 (C_1 + C_2) + 1}, \quad (3)$$

де  $C_1 = K^{-1}$ ,  $C_2 = G^{-1}$ . Після очевидних математичних перетворень маємо

$$\dot{\alpha} = \frac{\omega^2 \tau \tau_1}{1 + \omega^2 \tau^2} + j \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (4)$$

де  $Re(\dot{\alpha}) = \omega^2 \tau \tau_1 / (1 + \omega^2 \tau^2)$ ,  $\tau = \eta(K^{-1} + G^{-1})$ ,  $\tau_1 = \eta K^{-1}$ ,  $\tau_2 = \eta G^{-1}$ .

Для термодинамічного визначення складових рівняння (1), як правило, зміну повної енергії структуроутворень тіла  $\delta W$  розкладають на зміну енергії спокою  $\delta W_0$  та енергії руху  $\delta W_p$  [7]:

$$\delta W = \delta W_0 + \delta W_p. \quad (5)$$

Аналогічним чином можна розкласти й зміну вільної енергії ( $F$ ) тіла [5]:

$$-dF = -d(W - TS) = d(W + F_D) = \delta A, \quad (6)$$

де  $F_D$  — дебаєвська складова енергії.

Таким чином, за співвідношенням (1) маємо

$$P = \frac{dW_0}{dV}, \quad P_T = - \left( \frac{\partial F_D}{\partial V} \right)_T,$$

що дозволяє розрахувати величину теплового тиску матеріалу. У випадку гнучколанцюгових полімерів  $W_0(V)$  складається з енергії зв'язку, яка об'єднує атоми (макромолекули) в систему, а внутрішній тиск являє собою її пружну реакцію на всесторонній тиск або розтяг [9]. Відповідно, зміна внутрішньої енергії як результат між- та внутрішньомолекулярної взаємодії залежить від варіації виконаної роботи ( $\Delta A = P\Delta V$ ) та приросту кількості теплоти ( $\Delta Q = C_p m \Delta T$ ). Тому, згідно з [7],

$$\delta W = \Delta Q + \Delta A. \quad (7)$$

Тут  $C_p$  і  $m$  — теплоємність і маса речовини;  $\Delta A = P\Delta V$ , де  $P$  і  $\Delta V$  — внутрішній тиск і зміна об'єму тіла відповідно.

Враховуючи, що структурні елементи ПВХ-систем одночасно беруть участь у дифузійному та напрямленому процесах, критерій квазірівноважного стану становить

$$N = \frac{P\Delta V}{C_p m \Delta T + P\Delta V}. \quad (8)$$

Оскільки  $Re(\dot{\alpha})$  та  $N$  характеризують енергетичний стан системи, який визначається співвідношенням між кількістю теплоти дисипації і виконаною роботою, запишемо умову їх рівності:

$$Re(\dot{\alpha}) = \frac{\omega^2 \tau \tau_1}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{P\Delta V}{C_p m \Delta T + P\Delta V}. \quad (9)$$

Відповідно до умови (9), значення  $P$  розраховуємо як

$$P = \frac{C_p \rho}{\beta} \frac{\omega^2 \tau \tau_1}{1 + \omega^2 (\tau - \tau_1) \tau}, \quad (10)$$

де  $\beta$  — температурний коефіцієнт об'ємного розширення тіла.

Отримане співвідношення вказує на те, що в лінійній області деформування ПВХ та ПГС на його основі за законом  $\varepsilon = \varepsilon_0 \exp j\omega t$  зміна величини внутрішнього тиску як кількісна міра об'ємної густини енергії системи залежить від теплофізичних та в'язкопружних характеристик тіла і має релаксаційну природу. Надалі проведемо кількісний аналіз співвідношення (10) на основі даних експерименту.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На Рис. 1 наведені залежності величини питомої теплоємності  $C_p$  ПВХ-систем від температури та вмісту нанодисперсного графіту в ПВХ. Характерно, що в області  $305\text{ K} \leq T \leq 333\text{ K}$  для вихідного ПВХ існує характерний для  $\beta$ -релаксаційного переходу максимум, положення якого в міру зростання вмісту наповнювача зміщується в область  $\alpha$ -переходу. Назагал вид функції  $C_p = f(T)_\varphi$  типовий для аморфних гнучко-ланцюгових полімерів [2].

Дослідження температурної та концентраційної залежності величин  $K$  і  $G$ , (Рис. 2 і 3) показали, що, на відміну від вихідного ПВХ, нанодисперсні порошки графіту суттєво змінюють поведінку ПВХ-систем в діапазоні  $0 \leq \varphi \leq 0.50$  об. % та  $278\text{ K} \leq T \leq 353\text{ K}$ . Характерно, що для всіх композитів спостерігається нелінійне зменшення величини в'язкопружних модулів при зростанні  $T$ . Однак, механізм формування властивостей матеріалу при деформації зсуві й розтягу-стиску відрізняється. На це вказують результати для  $\beta$ -релаксації в області  $308\text{ K} \leq T \leq 328\text{ K}$ , де вона проявляється слабо. Очевидно, це обумовлено суттєвою різницею між величинами енергії активації інтер- та інтрамолекулярної взаємодії між елементами структури ПВХ [2]. При  $T > 328\text{ K}$  температурна область  $\beta$ -релаксації переходить в область  $\alpha$ -релаксації композиту. Слід зазначити, що введення нанодисперсного графіту в ПВХ змінює час максвеллівської релаксації  $\tau_i$  ( $i = 1, 2$ ) структурних елементів, які беруть участь у трансформуванні енергії та імпульсу ультразвукового поля. Величину  $\tau_i$  визначали зі значень динамічної в'язкості композиту [3]:

$$\eta = \frac{2\rho(3v_l^3\alpha_l - 4v_t^3\alpha_t)}{3\omega^2}. \quad (11)$$

На Рис. 4 представлені результати розрахунку величини  $\eta$  в залежності від температури і при різному вмісті нанодисперсного графіту в ПВХ. У проведених дослідженнях полімерна матриця (ПВХ) зазнавала дії одночасно трьох факторів: присутності наповнювача,  $T$ - $\omega$ , та структуроутворення. Тому об'ємна деформація та деформація зсуву характеризуються різними часами максвеллівської релаксації (Рис. 5). При цьому об'ємна релаксація пов'язана із стисливістю й зміною об'єму тіла ( $\Delta V$ ), а при деформації зсуву об'єм тіла не змінюється. Використаний акустичний метод, де коефіцієнти поглинання  $\alpha_i$  ( $i = l, t$ ) пов'язані із в'язкістю зсуву та об'ємною в'язкістю, дозволяє зі співвідношення (2) визначити величину  $\tau_i$  як константу системи при сталих  $T$  і  $\varphi$ .

На Рис. 6 наведені результати розрахунку тиску  $P$ , виконані за співвідношенням (10). Результати експерименту показали, що для композиту величина  $P$  при вмісті наповнювача при  $0 \leq \varphi \leq 0.30$  об. % нелінійно зростає при  $T = \text{const}$ ,  $\omega = \text{const}$ , досягаючи максимального значення в діапазоні  $0.10 \leq \varphi \leq 0.30$  об. %. Подальше збільшення вмісту нанодисперсного графіту в ПВХ викликає зменшення  $P$  як результат зростання вільного об'єму та дефектів структури матеріалу [3]. При  $\varphi = \text{const}$  величина  $P$  спадає зі збільшенням температури. Так, при  $T = 300\text{ K}$  для вихідного ПВХ величина  $P = 5.6 \cdot 10^9$  Па, а при  $T = 353\text{ K}$  —  $4.3 \cdot 10^9$  Па. Такий характер поведінки  $P$  для вихідного ПВХ і ПГС на його основі обумовлений зростанням коефіцієнта ангармонізму коливань структурних елементів системи, який забезпечує відповідне зростання об'єму тіла при підвищенні його температури [3]. Слід зазначити, що характер залежності  $P = f(T)_{\text{varphi}}$  адекватно відтворює температурні зміни величини в'язкопружних модулів композиту (див.



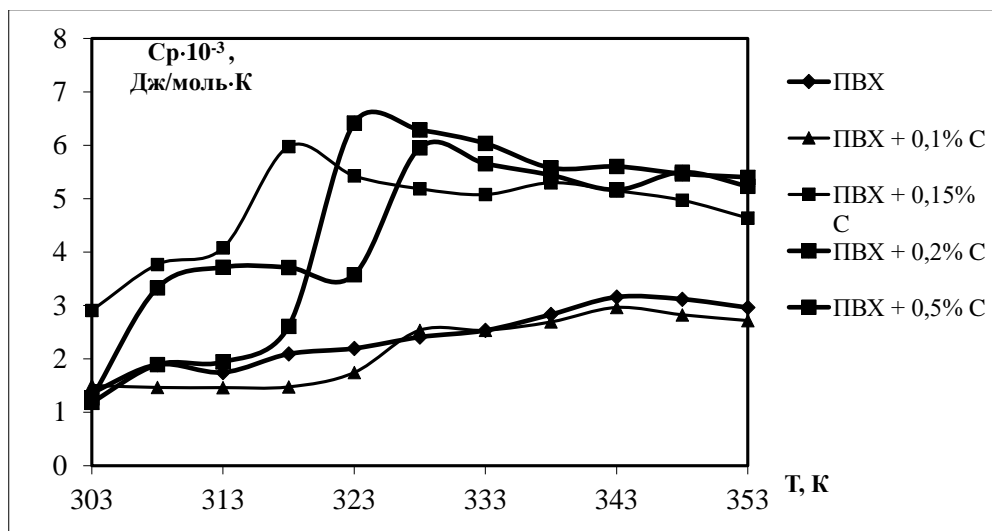


Рис. 1. Температурна залежність величини питомої теплоємності ПВХ–композитів

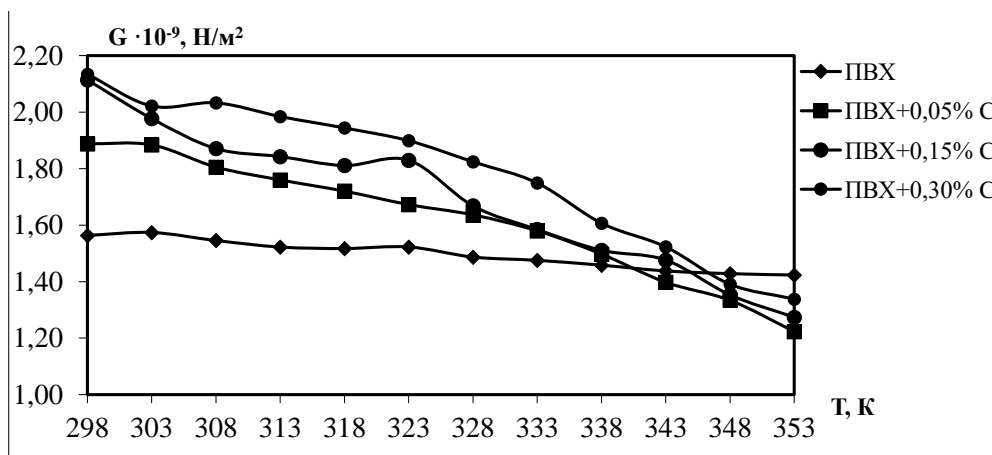


Рис. 2. Температурна залежність величини модуля зсуву ПВХ–композитів

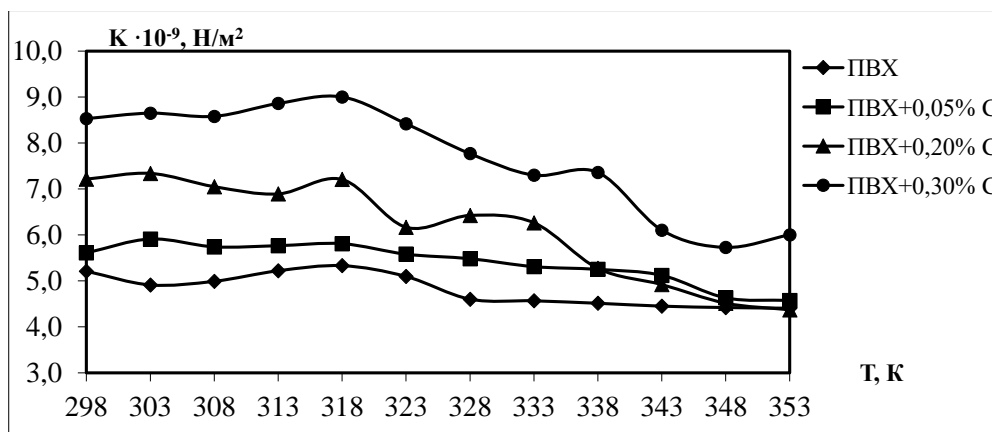


Рис. 3. Температурна залежність величини об'ємного модуля ПВХ–композитів

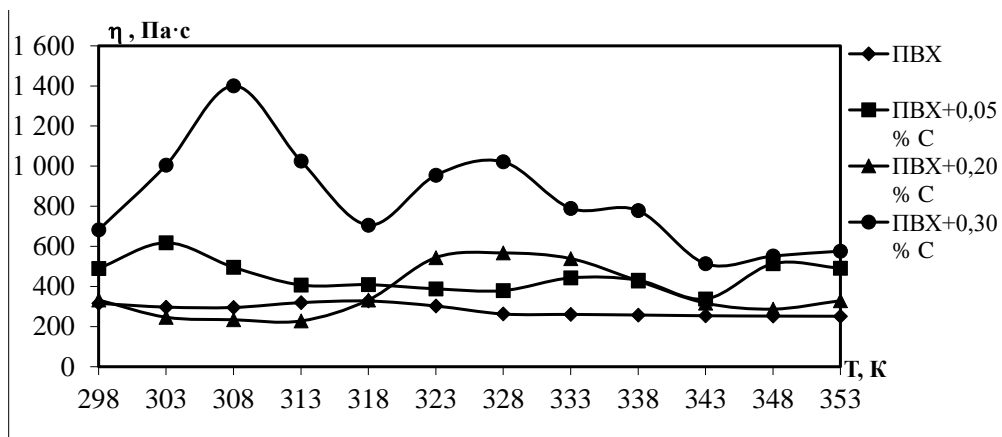


Рис. 4. Температурна залежність величини динамічної в'язкості ПВХ-композитів

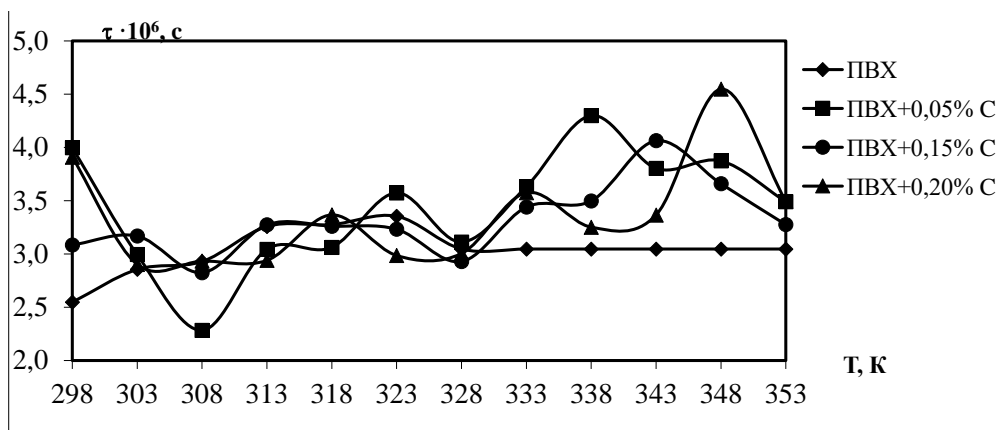


Рис. 5. Температурна залежність величини часів максвелівської релаксації ПВХ-композитів

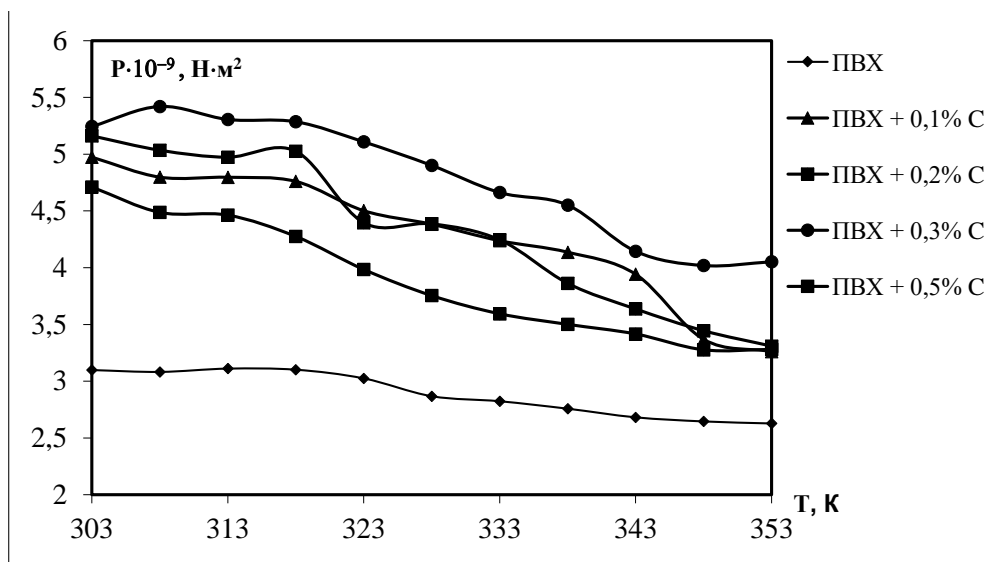


Рис. 6. Температурна залежність величини внутрішнього тиску ПВХ-композитів



Рис. 2 і 3). Це вказує на те, що  $P$  як характеристика об'ємної щільності внутрішньої енергії тіла виступає мірою зростання енергетичних, а у випадку ПГС, також більш виражених ентропійних зв'язків між структуроутвореннями системи.

## 5. ВИСНОВКИ

Встановлено, що нанодисперсний порошок графіту, який отримано в результаті електролізу, слугує новим модифікатором в'язкопружних та теплофізичних властивостей ПВХ. На основі моделі Максвелла–Алфрея отримано аналітичне співвідношення для визначення величини внутрішнього тиску ПГС, який обумовлений силами взаємодії між елементами структури композиту та має релаксаційну природу. Показано, що як наповнювач ПВХ нанодисперсний графіт проявляє максимальну активність при вмісті  $0.10 \leq \varphi \leq 0.30$  об.% в композиті, який перебуває в ультразвуковому полі частотою 0.4 МГц і зазнає таких деформацій: об'ємної, стиску-розтягу та зсуву. Нелінійний характер змін величини  $P$  при  $0 \leq \varphi \leq 0.50$  об.% і  $298K \leq T \leq 353 K$  слід враховувати при експлуатації новостворених ПВХ-систем в умовах дії на них зовнішніх полів різної фізичної природи.

## ЛІТЕРАТУРА

- [1] Френкель С. Я., Цыгельный И. М., Колупаев Б. С. Молекулярная кибернетика. — Львов : Свит, 1990. — 168 с.
- [2] Колупаев Б. Б. Исследования вязкоупругих свойств металлонаполненного ПВХ на основе потенциала меж- и внутримолекулярного взаимодействия // Инженерно-физический журнал. — 2007. — Т. 80. — С. 178–185.
- [3] Бартнев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. — Ленинград : Химия, 1990. — 432 с.
- [4] Ojovan M. I., Travis K. P., Hand R. J. Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity-temperature relationships // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2007. — Vol. 19. — P. 41–51.
- [5] Займан Д. Электроны и фононы. — Москва : Иностранная литература, 1962. — 212 с.
- [6] Rieth M., Schommers W. Handbook of theoretical and computational nanotechnology (10-volume set). — Valencia, CA : American Scientific Publishers, 2006. — P. 8000. — ISBN: 9781588830425.
- [7] Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. — Москва : Наука, 1982. — 608 с.
- [8] Спосіб електролітичного одержання дрібнодисперсного оксиду цинку : Патент 92078 Україна ; Україна ;
- [9] Хохлов А. Р. Структура и свойства твердых полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2009. — Т. 51. — С. 37–65.

## REFERENCES

- [1] S. Y. Frenkel, I. M. Cygelnii, and B. S. Kolupaev, *Molecular cybernetics*. Lviv: Svit, 1990.
- [2] B. B. Kolupaev, “Investigation of the viscoelastic properties of metal-pigmented Polyvinyl Chloride by the potentials of the inter- and intramolecular interactions occurring in it,” *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 80, pp. 188–195, 2007.
- [3] G. M. Bartenev and S. Y. Frenkel, *Polymer physics*. Leningrad: Himiya, 1990.
- [4] M. I. Ojovan, K. P. Travis, and R. J. Hand, “Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity-temperature relationships,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, pp. 41–51, 2007.
- [5] J. M. Ziman, *Electrons and phonons*. Oxford: Clarendon Press, 1960.
- [6] M. Rieth and W. Schommers, *Handbook of theoretical and computational nanotechnology (10-volume set)*. Valencia, CA: American Scientific Publishers, 2006.
- [7] Y. L. Klimontovich, *Statistical physics*. Moscow: Nauka, 1982.
- [8] Y. P. Lavorik, B. D. Nechiporuk, M. Y. Novoseletskii, B. P. Rudyk, V. V. Filonenko, and O. V. Parasyuk, “A method of electrolytic production of finely dispersed zinc oxide.”
- [9] A. R. Hohlov, “Structure and properties of solid polymers,” *Vysokomolekulyarnie Soedineniya. Series A.*, vol. 51, pp. 37–65, 2009.

**Б. Б. Колупаев, Б. С. Колупаев,  
В. В. Клепко, В. В. Левчук, А. Я. Бомба**

**Внутреннее давление поливинилхлорида, наполненного  
нанодисперсным порошком графита**

Гетерогенные системы, образованные путем добавления нанодисперсных примесей к полимерной основе, могут рассматриваться как перспективные композитные материалы. Нестандартность их физико-механических характеристик напрямую связана со взаимодействием полимерных макромолекул и нанодисперсных включений на атом-атомном уровне. В частности, деформационные процессы в аморфных полимерах начинаются с зарождения локальных неполимерных по структуре и масштабу носителей неупругой деформации. Установлено, что при деформации таких систем накапливается избыточная внутренняя энергия, которая не расходуется на конформационные преобразования в цепях макромолекул и может быть описана в терминах внутреннего давления. Учитывая недостаточную разработанность физико-математических моделей формирования свойств рассматриваемых композитов, немаловажную роль здесь играет полуэмпирический подход с использованием экспериментальных данных. В статье приведены результаты исследования величины внутреннего давления нанодисперсных гетерогенных систем, полученных на основе поливинилхлорида (ПВХ), на частоте 0.4 МГц в диапазоне температур от 298 К до 353 К при содержании нанодисперсного графита до 0.5 об.%. На основе структурно-статистической модели с использованием энергетического

подхода предложено аналитическое соотношение для определения температурных зависимостей величины внутреннего давления ПВХ-систем; времен релаксации; динамических модулей Юнга, смещения и объемной деформации; теплофизических свойств. Указаны пути построения технологического процесса для создания таких композитов и их использования в динамических механических и температурных полях. На основе модели Максвелла–Алфрея получено аналитическое соотношение для определения величины внутреннего давления, которое обусловлено силами взаимодействия между элементами структуры композита и имеет релаксационную природу. Показано, что нанодисперсный графит проявляет максимальную активность при содержании от 0.1 до 0.3 об.% в композите.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** внутреннее давление, динамика структуры, наночастицы, максвелловская релаксация, кибернетическая система

***V. V. Kolupaev, B. S. Kolupaev,  
V. V. Klepko, V. V. Levchuk, A. Ya. Bomba***  
**The internal pressure of a Polyvinyl Chloride filled with  
graphite nanopowder**

Heterogeneous systems formed by adding nano-dispersed impurities to the polymer base can be considered promising composite materials. Their non-standard physical and mechanical characteristics are directly related to the polymer macromolecules and nanodispersion inclusions interaction at the atom-atom level. In particular, deformation processes in amorphous polymers begin with the nucleation of local non-polymeric inelastic deformation carriers in terms of structure and scale. During the deformation of such systems, an excess internal energy is known to accumulate. This last is not spent on conformational transformations in the chains of macromolecules and can be described in terms of internal pressure. Given the insufficient development of physical and mathematical models of the formation of the properties of the considered composites, a semi-empirical approach using experimental data plays an important role here. The article presents the results of the study of the internal pressure of nanodispersion heterogeneous systems obtained based on Polyvinyl Chloride (PVC) at a frequency of 0.4 MHz in the temperature range from 298 K to 353 K with the content of nano-dispersed graphite up to 0.5 vol.%. Based on the structural-statistical model using the energy approach, an analytical relationship is proposed for determining the temperature dependence of internal pressure of PVC systems; their relaxation times; Young's dynamic moduli, shear, and bulk deformation; thermophysical properties. Ways of building a technological process for creating such composites and their use in dynamic mechanical and temperature fields are indicated. Based on the Maxwell–Alfrey model, an analytical relationship for determining the internal pressure is obtained. This parameter is formed by the forces of interaction between the elements of the composite structure, so it has a relaxation nature. The nano-dispersed graphite is shown to exhibit maximum activity at a content of 0.1 to 0.3 vol.% in the composite.

**KEY WORDS:** internal pressure, structure dynamics, nano-particles, Maxwell relaxation, cybernetic system