

Работа диссипации металлонанодисперсного полимерного композита

Б. Б. Колупаев

Институт кибернетики, Международный экономико-гуманитарный университет им. С. Демьянчука, ул. акад. С. Демьянчука, 4, г. Ровно, 33027, Украина, e-mail: Boris.Kolupaev@ukr.net

Изложены результаты исследования процесса преобразования энергии в гетерогенной полимерной системе (ГПС), полученной на основе поливинилхлорида (ПВХ) при электрическом взрыве проводника. С использованием закона диссипации установлены аналитические соотношения взаимосвязи между свойствами композита в ультразвуковом и термическом полях.

Ключевые слова: поливинилхлорид, работа диссипации, структурный элемент, квазиравновесная система.

УДК 537.226:539.16

ВВЕДЕНИЕ

Установлено, что свойства полимеров как в растворе, так и в конденсированном состоянии сконцентрированы в макромолекуле [1]. Поэтому топология полимеров базируется на основных свойствах макромолекул. Особенности полимерного состояния в наибольшей степени проявляются в линейных и умеренно сшитых полимерах. Соответственно они продолжают оставаться предметом дальнейших исследований с целью модифицирования их свойств и использования в различных отраслях практической деятельности. Способность макромолекул изменять свою форму в результате микробоунова движения (гибкость макромолекул) наряду со способностью хранить информацию – одна из главных особенностей полимеров. Поэтому важно найти способ эффективного изменения гибкости цепи как основного фактора, определяющего свойства материала [2]. Одним из них является придание определенных свойств композиту с помощью нанодисперсных металлических наполнителей [3]. Однако оказалось, что смешение полимера с наполнителем – один из самых важных и до конца не разрешенных процессов в технологии получения ГПС. Особенно большие трудности возникают при создании относительно нового класса композитов – гетерогенных систем на основе гибкоцепных полимеров с нанодисперсными металлическими наполнителями [4]. При этом предполагается, что свойства нанокомпозитов должны зависеть от содержания, типа наночастиц, технологии смешения ингредиентов, поскольку это влияет на сегментальную подвижность цепей макромолекул. Однако систематических исследований влияния этих факторов на комплекс свойств нанокомпозитов и диссипативных процессов в них явно недостаточно.

Цель настоящей работы – изучить возможность смешения полимера с нанодисперсным наполнителем в результате электрического взрыва проводника (ЭВП). Это позволит получить ингредиенты и сформировать в T - p режиме ГПС. Наша задача исследовать в широкой области температур T , содержание ϕ ингредиентов, диссипативные процессы в композите и на их основе установить количественную взаимосвязь между теплоемкостью и вязкоупругими свойствами материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали композиты на основе ПВХ марки IS01628-2 молекулярной массы $1,4 \cdot 10^5$. Нанодисперсные частицы меди получали в результате ЭВП в реакторе, где также находился исходный ПВХ. Величину объема реактора регулировали в пределах $(1 \div 10) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$. Расчет параметров, которые обеспечивали ЭВП, проводили согласно условию:

$$\frac{1}{2} CV_0^2 \geq W_r + \int I^2 R_0 dt, \quad (1)$$

где C – емкость; V_0 – напряжение; W_r – энергия испарения проводника; I – сила тока; R_0 – сопротивление разрядного контура. На основании соотношения (1) установили, что наиболее эффективный режим получения наночастиц в случае использования медного проводника длиной 70 мм и диаметром 0,12 мм, чистотой 99,9% реализуется при $C = 1,2 \text{ мкФ}$ и $V_0 = 50 \text{ кВ}$. Частицы получали в реакторе, где находился переосажденный ПВХ при давлении 10^5 Па . После взрыва шестидесяти проводников прирост массы материала определили с помощью аналитических весов Кечи Abj 120–4 м. Он составил 1420 мг. Для экспериментальной установки получения нанодисперсной меди использовали импульсный генератор АИИ-70. Содержание

нанодисперсных частиц в системах ПВХ варьировали в диапазоне 0–1,0 об.%. Монолитные образцы металлонаноконкомпозитов (МНК) ПВХ-МНК получали горячим прессованием в режиме $T-p$ при 403 К и давлении $p = 10^7$ Па. Для определения среднего размера d нанодисперсной меди использовали метод рентгенофазного анализа [3]. Рентгеновские диффрактограммы образцов ПВХ-МНК толщиной $7,0 \cdot 10^{-4}$ м и эталона $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ с размером частиц 10–40 мкм получали при одинаковых условиях на дифрактометре ДРОН-3 в режиме шагового сканирования счетчика квантов с использованием никелевого β -фильтра CuK_α -излучения с длиной волны $\lambda = (1,542 \pm 0,002) \cdot 10^{-10}$ м при рабочем напряжении 24 кВ и силе анодного тока 20 мА в интервале углов $34^\circ \leq 2\theta \leq 78^\circ$. Для всех образцов на рентгеновских диффрактограммах наблюдали дифракционные максимумы, которые (согласно стандартам JCPDS PDF2) отвечают кристаллитам Cu и указывают на отсутствие кристаллитов CuO , Cu_2O . Величину d определяли согласно соотношению [3]:

$$d = \frac{1,33\lambda}{\beta_d \cos \theta}, \quad (2)$$

здесь λ – длина волны; β_d – расширение дифракционного максимума; θ – брэгговский угол.

Обработку результатов эксперимента проводили с помощью программ X-Ray Scanner, X-Ray Graphic 1.28 и Origin 6.0. Расчеты показали, что величина d не зависит от объемного содержания ингредиента и составляет 45 ± 2 нм.

Теплоемкость (C_p) ПВХ-систем исследовали на установке ИТ-С-400 (ГОСТ 8.001-71), контролируя температуру с точностью до $\varepsilon_T = 0,1\%$. При доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ в исследуемом диапазоне температур ($293 \div 388$) К предельная относительная погрешность измерения C_p не превышала 1,0%. Вязкоупругие свойства композита исследовали на круговой частоте $4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ импульсным методом совместно с методом вращающейся пластины при продольной деформации (v_l) и сдвиге (v_t) [5]. При известных значениях скоростей и соответствующих коэффициентов поглощения α_l , α_t действительные и мнимые части модулей упругости ГПС определяли как:

$$\sigma' = \frac{\rho v_l^2 \left(1 - \frac{\alpha_l^2 v_l^2}{\omega^2}\right)}{\left(1 + \frac{\alpha_l^2 v_l^2}{\omega^2}\right)}, \quad (3)$$

$$\sigma'' = \frac{\frac{2\alpha_l v_l}{\omega} \rho v_l^2}{\left(1 + \frac{\alpha_l^2 v_l^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (4)$$

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

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

где $E = (E'^2 + E''^2)^{\frac{1}{2}}$; $\sigma = (\sigma'^2 + \sigma''^2)^{\frac{1}{2}}$;

$k = (k'^2 + k''^2)^{\frac{1}{2}}$ – модуль Юнга, сдвига, всестороннего сжатия соответственно; E' , σ' , k' , E'' , σ'' , k'' – их действительные и мнимые части. Величину коэффициента Пуассона (ν) рассчитывали согласно соотношению:

$$\nu = \frac{2 - (v_l / v_t)^2}{2 \left[1 - (v_l / v_t)^2\right]}. \quad (7)$$

Погрешность измерения v_l , v_t соответственно составляла $(0,5 \div 1,0)\%$, а поглощения – $(8,0 \div 10,0)\%$. Плотность (ρ) и термический коэффициент объемного расширения (β) образцов исследовали методом гидростатического взвешивания с точностью не менее 0,2% [5].

МОДЕЛЬ. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

ПВХ $[-\text{CH}_2 - \text{CHCl}]_n$ – типичный представитель линейных аморфных гибкоцепных полимеров. В них могут существовать только флуктуационные структурные элементы с конечными временами жизни – микроблоки (или суперсетки) [6]. При длительном усреднении во времени макромолекулы ПВХ имеют конформацию невозмущенных клубков. В широком температурном диапазоне макромолекулы могут проявлять различные формы подвижности [7].

В качестве модели представим микроблоки ПВХ точечными массами M_1 и M_2 в виде атомных групп $\text{CH}_2 - M_1 = 23,28 \cdot 10^{-27}$ кг, а группу CHCl – как $M_2 = 80,46 \cdot 10^{-27}$ кг. Согласно [4], эти атомные группы объединены интрамолекулярными связями, которые характеризуются силовыми константами f_1 и f_2 . В случае интермолекулярного взаимодействия это будут силовые постоянные высших порядков [8].

Характерно, что надмолекулярная структура, через которую передаются на макроскопический уровень вязкоупругие и теплофизические свойства, закодирована в конфигурации макромолекулы [5], не имеет корректных количественных

подходов. При $\tau \gg t_0$ (где τ – время жизни элемента структуры, а t_0 – период ультразвуковых колебаний), а также $293 \leq T \leq T_g + 10$ К (T_g – температура стеклования) организованные структуры ПВХ-систем являются дискретными и термодинамически стабильными, проявляя различные формы подвижности. Согласно принципу температурно-временной эквивалентности (ТВЭ) [8], возможна фиксация как упругого, так и неупругого отклика ПВХ-системы на действие ультразвуковых (УЗ) колебаний. С изменением T при $\omega = 4 \cdot 10^5$ с⁻¹ релаксационный спектр системы смещается и деформируется, позволяя выделить температурные диапазоны β , α -релаксационных переходов. При этом, кроме T и ω , их область можно изменять и с помощью ингредиентов, влияя на величину τ . Особенно перспективным научным направлением выступают создание и исследование ПВХ-композиатов, содержащих в качестве наполнителей нанодисперсные частицы металла, полученные в результате ЭВП [3]. Соответственно развитие нанотехнологий остро ставит вопрос исследования диссипации акустических волн, деформационного поведения ГПС в ультразвуковом диапазоне частот. Однако теоретические разработки наталкиваются на значительные трудности [7]. В первую очередь это связано с тем, что вязкоупругие свойства зависят от структурных изменений и релаксационного состояния полимеров [8].

Не останавливаясь на оценке времен релаксации и ограничиваясь фактом существования в полимерах флуктуационных структурных элементов с конечным временем жизни τ_i , рассмотрим взаимосвязь между изменением давления Δp и объемной деформацией $\Delta V/V_0$ ПВХ-систем под действием слабого УЗ поля в режиме $\gamma(t) = \gamma_0 e^{j\omega t}$ [5]. Для этого используем молекулярно-кинетический механизм определения вязкоупругих свойств среды, намеченный Максвеллом [9] и основанный на комбинации вязкого течения с упругой деформацией сдвига. При этом время релаксации Максвелла отождествляем со временем оседлой жизни τ структурного элемента. Это позволяет описать механические свойства вязкоупругих тел путем введения коэффициентов вязкости R_2 и вязкоупругой сжимаемости (μ_1, μ_2). Следуя [10], используя метод электромеханической аналогии, опишем поведение ГПС в ультразвуковом поле. Для этого определим соотношение между электрическим напряжением U и количеством электричества q в случае цепи, изображенной на рис. 1 и состоящей из емкости C_1 , соединенной последовательно с контуром, образованным емкостью C_2 , и активным сопротивлением R_2 . На эквивалентной

схеме замещения Максвелла это соответствует модулям всестороннего сжатия (k), сдвига (σ) и вязкости системы (μ_2), то есть $C_1 = k^{-1} = \chi_1$; $C_2 = \sigma^{-1} = \chi_2$; $R_2 = \mu_2$. Общее напряжение U складывается из двух частей: разности потенциалов на емкости C_1 в виде $U_1 = \frac{1}{C_1} q$ и величины

$U_2 = \frac{1}{C_2} q_1 = R_2 \frac{dq_2}{dt}$, где q_1 – часть общего количества электричества q , проходящего через емкость C_2 , а $\frac{dq_2}{dt}$ – сила тока, проходящего

через сопротивление R_2 ; $q = q_1 + q_2$. Используя электромеханическую аналогию процесса [9] (рис. 1), в случае гармонических УЗ колебаний, считая q и U пропорциональными $\exp j\omega t$, находим, что $U_2 = \frac{1}{C_2} q_1 = R_2 j\omega q_2$, а

$$q = q_1 + q_2 = C_2 U_2 + U_2 (R_2 j\omega)^{-1} = C_2 \left(1 + \frac{1}{j\omega\tau_2} \right) U_2 \text{ или} \quad (8)$$

$$U = U_1 + U_2 = q \left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2 \left(1 + \frac{1}{j\omega\tau_2} \right)} \right],$$

где $\tau_2 = R_2 C_2$ – электрическое время релаксации контура (рис. 1); $j = \sqrt{-1}$.

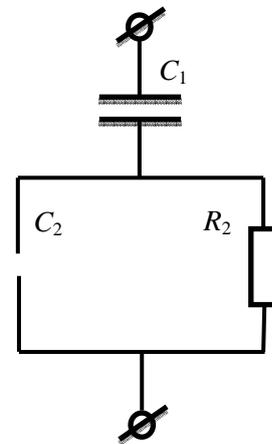


Рис. 1. Электрическая схема механической модели Максвелла.

В случае, если величина заряда равна нулю ($q = 0$), то есть между системой и окружающей средой через контролируемую поверхность раздела не происходит определенного переноса электрического заряда, структурные элементы ПВХ-композиата находятся в первоначальном квазиравновесном состоянии. При этом, учитывая, что процессы переноса являются необратимыми [4], для различных явлений, изучаемых в термодинамике, устанавливается единая форма записи выполнения (т.н. обобщенной) работы, которая имеет вид $dQ = PdE$, где P и E – обоб-

щенные символы. Характерно, что взаимодействие любого рода всегда связано с изменением величины E (то есть dE). В данном случае рассматриваем перенос заряда q , который на основании ранее изложенного называют обобщенным. В литературе [11] обобщенную величину E иногда называют также фактором интенсивности или координатой состояния системы. Обобщенная физическая величина P , входящая в выражение dQ , характеризует интенсивность (скорость) процесса обмена обобщенным зарядом между системой и окружающей средой, то есть играет роль движущей силы, под действием которой осуществляется перенос обобщенного заряда. Это непосредственно следует из физической сущности рассматриваемого явления. Соответственно величину P называют обобщенным потенциалом, или просто потенциалом [11].

Перенос обобщенного заряда ($q \neq 0$), соотношение (8) вносят новые черты в состояние системы: оно становится более неравновесным. При этом перемещение заряда вызывает преобразование различных форм движения материи и сопровождается совершением работы, которая обусловлена преодолением внутреннего сопротивления системы. Согласно [4], это работа диссипации, а соответствующая ей теплота – теплота диссипации (Q_D), указывающие, что преобразование форм движения материи, связанное с внутренним трением (вязкостью), всегда происходит в одном направлении – превращения в термическую форму. Таким образом, в ГПС изменение количества движения структурных элементов под действием ультразвукового поля сопровождается рассеянием энергии в окружающей среде в виде тепла.

С точки зрения термодинамики [4] такой процесс переноса обобщенного заряда с трением является необратимым, а величина термического заряда диссипации есть его количественная мера. В качестве критерия необратимости процесса выберем отношение работы диссипации к общей ее величине [11], то есть

$$K_D = U_2 / U, \quad (9)$$

где значения U_2 и U представлены соотношением (8). Таким образом,

$$K_D = q \left[\frac{1}{C_2 \left(1 + \frac{1}{j\omega\tau_2} \right)} \right] / q \left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2 \left(1 + \frac{1}{j\omega C} \right)} \right]. \quad (10)$$

После проведения соответственных математических преобразований следует, что

$$\dot{K}_D = \frac{j\omega R_2 C_1}{j\omega R_2 (C_1 + C_2) + 1}. \quad (11)$$

При $\omega = \infty$ соотношение (8) сводится к $q = CU$, где $C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$ – емкость обоих последовательно

включенных конденсаторов (рис. 1) при отсутствии сопротивления R_2 . В случае $\omega = 0$ следует, что $q = C_1 U_1$ – это соответствует устранению сопротивления R_2 и емкости C_2 . Из соответствия электрической схеме механической модели системы вытекает, что в обоих крайних случаях ($\omega = 0$ и $\omega = \infty$) объемная вязкость μ_2 исчезает из уравнения (8), а при $\omega = 0$ $C_1 = k^{-1}$ определяет сжимаемость тела. В случае ультразвуковых колебаний круговой частоты $0 < \omega < \infty$ соотношение (11) принимает вид:

$$\begin{aligned} \dot{K}_D &= \frac{j\omega\mu_2 C_1 [1 - j\omega\mu_2 (C_1 + C_2)]}{1 + j\omega\mu_2 (C_1 + C_2) [1 - j\omega\mu_2 (C_1 + C_2)]} = \\ &= \frac{\omega^2 \tau \tau_1}{1 + \omega^2 \tau^2} + j \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau^2}; \\ \operatorname{Re}(\dot{K}_D) &= \frac{\omega^2 \tau \tau_1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\tau = \mu_2 (C_1 + C_2)$; $\tau_1 = \mu_2 C_1$; $\tau_2 = \mu_2 C_2$.

О степени неравновесности состояний системы можно судить также по тому, насколько неравномерно распределены значения обобщенного потенциала в объеме системы. В области незначительной интенсивности энергии УЗ поля движение элементов структуры ПВХ можно рассматривать как суперпозицию механических (упругих) в форме ультразвуковых волн и тепловых флуктуаций [12]. Тогда соотношение между изменением теплоты Q_D , внутренней энергии и совершаемой работы имеет вид [11]:

$$\delta Q_D = C_p m dT + \delta A, \quad (13)$$

где C_p , m – теплоемкость и масса вещества; $\delta A = p dV$ – внутреннее давление, изменение объема тела соответственно.

Перепад обобщенного потенциала P в объеме системы (V) вызывает ее неравновесное состояние с критерием [11]:

$$K_C = \frac{dP \cdot dE}{(P + dP) dE} = \frac{\delta A}{\delta Q_D} = \frac{p dV}{C_p m dT + p dV}. \quad (14)$$

Это соотношение следует из условия сопоставления количества теплоты диссипации с работой входа обобщенного заряда в систему. Оно показывает, какую долю от общей работы входа потока обобщенного заряда составляет работа диссипации. Поэтому K_C называют критерием необратимости процесса, который определяет степень неравномерности распределения обобщенного потенциала в объеме системы.

Поскольку K_D и K_C характеризуют одну и ту же сторону реального явления, дополняя и

углубляя содержание термодинамического критерия, из условий равенства (12) и (14) находим, что:

$$\frac{\omega^2 \tau \tau_1}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{pdV}{C_p m dT + pdV}. \quad (15)$$

Исходя из равенства (15), определим значение C_p как

$$C_p = \frac{p\beta}{\rho} \cdot \frac{1 + \omega^2 \tau \tau_2}{\omega^2 \tau \tau_1}. \quad (16)$$

ЭКСПЕРИМЕНТ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования вязкоупругих свойств ПВХ-систем показали, что значения ν_1 , ν_2 , а также коэффициентов поглощения ультразвуковых волн композитов по мере увеличения содержания наполнителя, по сравнению с исходным полимером, изменяются нелинейно (см. таблицу).

В таблице представлены также значения температурных и концентрационных зависимостей модулей упругости (E' ; E'' ; σ' ; σ'' ; k' ; k''), определенные согласно соотношениям (3÷6). Характерно, что для всех композитов в диапазоне $298 \text{ K} \leq T \leq 353 \text{ K}$ наблюдается нелинейное изменение величины вязкоупругих модулей. При этом механизм деформационного процесса при сдвиге и растяжении-сжатии различен. Так, в случае исходного ПВХ β -релаксация охватывает температурную область (308÷328) К при продольной и объемной деформациях, однако не проявляется при деформации сдвига. Видимо, это обусловлено значительными различиями в величине энергии интер- и интрамолекулярного взаимодействия элементов структуры ПВХ [8]. Однако в ГПС во всем диапазоне содержания нанодисперсной меди наличие β -перехода реализуется при различных видах деформации материала. Это позволяет использовать металлонанодисперсные системы в качестве демпферов и согласующих слоев в пьезоэлектрических излучателях генераторов и/или приемников УЗ колебаний. В таблице также представлены результаты температурной и концентрационной зависимости плотности ПВХ-композитов, подтверждающих наличие β -релаксации. Исследования показывают, что максимальное уменьшение величины вязкоупругих характеристик систем лежит в диапазоне $343 \text{ K} \leq T \leq 353 \text{ K}$. Согласно классификации релаксационных переходов ПВХ, это соответствует α -релаксации.

Таким образом, максимальный вклад в величину диссипации энергии УЗ-колебаний вносят структурные элементы композитов при локаль-

ной и кооперативной (β , α -релаксации) подвижности.

Величину внутреннего давления p соотношения (16) определяли исходя из условия, что оно возникает лишь в меру ангармоничности связей и равно силе притяжения между структурными элементами системы, отнесенной к единице площади как функции гидродинамического поперечника макромолекулы [6]. Для установления взаимосвязи между p , V , T использовали уравнение состояния конденсированного тела, представляющее собой видоизмененный потенциал ($\phi(r)$) Леннарда-Джонса, которое имеет вид [13]:

$$\phi(r) = A \left[\left(\frac{l}{r} \right)^{m_1} - \left(\frac{l}{r} \right)^{m_2} \right] + B \left(\frac{l}{r} \right)^{m_3}, \quad (17)$$

где параметры A , B определяют глубину минимума функции $\phi(r)$; $m_1 = 12$; $m_2 = 6$ (потенциал Леннарда-Джонса), а при $m_3 = 8$ $\phi(r)$ характеризует зависимость $\phi(r) = f(T)$; $l = r$ при $\phi(r) = 0$. Тогда сила, с которой данный элемент структуры воздействует на другой, удаленный от него на расстояние r , составит величину $F(r) = -\frac{\partial \phi(r)}{\partial r}$.

Для определения связи между силой $F(r)$ и величиной внутреннего давления p воспользуемся следующей моделью. Как и ранее, представим поливиниловую цепь, исходя из теории Кирквуда-Райзмана [10], в виде «жемчужного ожерелья», где скелетные атомы углерода изображим в виде «бисерин», а микроблоки имеют массу M_1 и M_2 , характеризуемую эффективным гидродинамическим поперечником h^2 . Поскольку давление p представляет собой реакцию структурообразования системы на внешнее воздействие, определим его величину как $p = F(r)/h^2$, тогда уравнение (17) можно представить в виде:

$$p = A_1 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{u_1} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{u_2} \right] + A_2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{u_3}, \quad (18)$$

где $A_1 = \frac{A}{l}$; $u_1 = 13$; $u_2 = 7$; $u_3 = 9$; $A_2 = \frac{B}{l}$; V_0 – удельный объем композита при $p \rightarrow 0$, $T \rightarrow 0 \text{ K}$. С учетом того, что система изотропна, а относительное изменение удельного объема V невелико, имеем:

$$\left(\frac{V_0}{V} \right)^{u_i} = \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right)^{-u_i} \approx 1 - u_i \frac{\Delta V}{V_0};$$

где $\Delta V = V - V_0$; $i = 1, 2, 3$. При этом уравнение состояния (18) переходит в уравнение

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{A_2 C_p \rho}{A_1 (u_1 - u_2)} T + \frac{1 + u_3 \frac{\Delta V}{V_0}}{A_1 (u_1 - u_2)} p. \quad (19)$$

Вязкоупругие свойства ПВХ-систем

T, K	ρ , кг/м ³	ν_l , м/с	ν_t , м/с	α_l ДБ/м	α_t ДБ/м	$E' \cdot 10^{-9}$, Н/м ²	$E'' \cdot 10^{-8}$, Н/м ²	$\sigma' \cdot 10^{-9}$, Н/м ²	$\sigma'' \cdot 10^{-8}$, Н/м ²	$k' \cdot 10^{-9}$, Н/м ²	$k'' \cdot 10^{-8}$, Н/м ²
ПВХ											
298	1401	1545	908	120	210	3,29	4,87	1,14	1,74	1,78	2,56
303	1397	1558	886	139	210	3,32	5,76	1,08	1,61	1,88	3,61
308	1389	1517	875	102	210	3,16	3,91	1,05	1,54	1,76	1,85
313	1385	1499	837	102	210	3,08	3,77	0,96	1,35	1,80	1,98
318	1375	1487	856	120	241	2,99	4,27	0,99	1,64	1,68	2,09
323	1367	1467	842	160	241	2,87	5,40	0,95	1,55	1,60	3,34
328	1355	1435	834	120	241	2,75	3,78	0,92	1,49	1,52	1,79
333	1344	1414	822	139	241	2,64	4,15	0,89	1,41	1,45	2,27
338	1328	1363	796	184	278	2,40	4,82	0,82	1,46	1,30	2,88
343	1310	1347	795	184	278	2,31	4,59	0,81	1,43	1,23	2,68
348	1301	1293	778	139	278	2,14	3,08	0,77	1,33	1,12	1,30
353	1297	1307	778	160	278	2,17	3,64	0,77	1,33	1,12	1,30
ПВХ+0,1Cu											
298	1402	1901	979	119	209	4,95	8,98	1,32	2,16	3,19	6,11
303	1395	1897	966	119	209	4,90	8,89	1,28	2,07	3,20	6,13
308	1387	1861	957	119	209	4,69	8,34	1,25	2,00	3,03	5,68
313	1383	1829	943	119	183	4,52	7,90	1,21	1,67	2,91	5,68
318	1373	1795	917	102	183	4,36	6,37	1,14	1,53	2,84	4,33
323	1364	1742	912	102	209	4,08	5,78	1,12	1,70	2,59	3,51
328	1350	1736	917	86	209	4,03	4,79	1,12	1,72	2,54	2,50
333	1334	1730	913	71	209	3,97	3,89	1,09	1,67	2,51	1,66
338	1314	1724	902	71	209	3,88	3,79	1,05	1,59	2,48	1,67
343	1291	1727	891	71	209	3,82	3,74	1,01	1,50	2,48	1,74
348	1267	1760	859	57	183	3,91	3,14	0,92	1,16	2,67	1,60
353	1250	1687	859	57	183	3,54	2,73	0,92	1,16	2,67	1,60
ПВХ+0,2Cu											
298	1404	1832	974	102	210	4,63	6,95	1,31	2,14	2,89	4,09
303	1402	1811	949	120	210	4,49	7,82	1,24	1,98	2,84	5,17
308	1396	1796	933	120	184	4,40	7,59	1,20	1,64	2,81	5,41
313	1393	1758	933	102	184	4,24	6,10	1,20	1,64	2,64	3,91
318	1387	1730	910	102	160	4,09	5,80	1,14	1,32	2,58	4,04
323	1381	1686	891	120	184	3,85	6,23	1,08	1,41	2,41	4,35
328	1371	1675	875	102	184	3,80	5,21	1,04	1,33	2,41	3,43
333	1360	1659	876	86	210	3,70	4,24	1,03	1,52	2,33	2,21
338	1339	1612	864	86	210	3,45	3,83	0,98	1,43	2,14	1,93
343	1312	1582	839	120	210	3,23	4,90	0,91	1,28	2,02	3,18
348	1308	1576	815	86	210	3,22	3,50	0,86	1,17	2,08	1,93
353	1269	1535	815	102	210	2,95	3,68	0,86	1,17	2,08	1,93
ПВХ+0,3Cu											
298	1408	1946	1004	102	210	5,23	8,35	1,39	2,35	3,38	5,21
303	1403	1938	984	120	210	5,14	9,58	1,33	2,21	3,36	6,63
308	1395	1942	982	102	184	5,17	8,22	1,32	1,91	3,40	5,68
313	1392	1898	963	102	184	4,93	7,66	1,27	1,80	3,23	5,26
318	1383	1893	957	102	160	4,87	7,55	1,25	1,53	3,20	5,51
323	1371	1887	939	102	139	4,80	7,42	1,20	1,25	3,20	5,75
328	1358	1865	939	86	160	4,66	6,00	1,18	1,42	3,08	4,11
333	1339	1812	930	86	210	4,35	5,43	1,14	1,78	2,83	3,06
338	1318	1806	922	71	210	4,26	4,39	1,10	1,71	2,80	2,11
343	1295	1755	904	71	241	3,96	3,96	1,03	1,81	2,58	1,55
348	1264	1696	904	58	241	3,62	2,82	1,03	1,81	2,58	1,55

353	1254	1645	904	102	241	3,35	4,51	1,03	1,81	2,58	1,55
ПВХ+0,5Cu											
298	1412	1977	1004	58	139	5,48	4,99	1,41	1,57	3,60	2,90
303	1408	1951	982	58	184	5,33	4,79	1,34	1,93	3,55	2,21
308	1401	1926	972	72	211	5,15	5,67	1,30	2,13	3,42	2,83
313	1399	1916	959	58	242	5,11	4,51	1,25	2,33	3,43	1,39
318	1393	1844	943	58	211	4,71	4,00	1,22	1,93	3,09	1,42
323	1385	1859	934	45	211	4,77	3,17	1,19	1,87	3,19	0,67
328	1372	1840	925	45	184	4,63	3,04	1,16	1,58	3,08	0,94
333	1356	1797	911	45	184	4,37	2,80	1,11	1,49	2,89	0,82
338	1341	1753	881	58	184	4,10	3,31	1,03	1,33	2,73	1,53
343	1316	1746	863	58	211	3,99	3,21	0,97	1,41	2,70	1,33
348	1300	1709	855	72	211	3,77	3,68	0,94	1,35	2,52	1,88
353	1270	1635	819	87	242	3,36	3,80	0,84	1,32	2,25	2,03
ПВХ+1,0Cu											
298	1421	1884	975	87	185	4,98	6,53	1,33	1,93	3,20	3,97
303	1417	1862	981	87	185	4,85	6,30	1,34	1,95	3,06	3,69
308	1408	1920	971	72	162	5,14	5,69	1,31	1,65	3,39	3,50
313	1404	1858	963	87	162	4,79	6,20	1,29	1,60	3,07	4,06
318	1395	1816	947	87	140	4,55	5,75	1,24	1,31	2,89	4,00
323	1384	1801	947	72	162	4,46	4,62	1,23	1,50	2,82	2,62
328	1365	1783	947	58	140	4,32	3,57	1,21	1,29	2,70	1,85
333	1348	1802	942	58	162	4,36	3,64	1,18	1,44	2,78	1,72
338	1333	1783	909	45	162	4,23	2,71	1,09	1,28	2,77	1,00
343	1313	1740	878	58	140	3,95	3,19	1,00	0,99	2,62	1,88
348	1293	1668	848	45	162	3,59	2,15	0,92	1,01	2,36	0,81
353	1269	1636	848	45	162	3,39	1,99	0,92	1,01	2,36	0,81

При уравнении (19) представляет собой закон Гука, а при $p \rightarrow 0$ – закон расширения тел при нагревании. Продифференцировав уравнение (18) по V при $T = \text{const}$, а затем умножив его на V , получим выражение:

$$p = k(1 + \nu) / 3(1 - \nu), \quad (20)$$

которое характеризует взаимосвязь теплового давления p с модулем упругости при данной температуре.

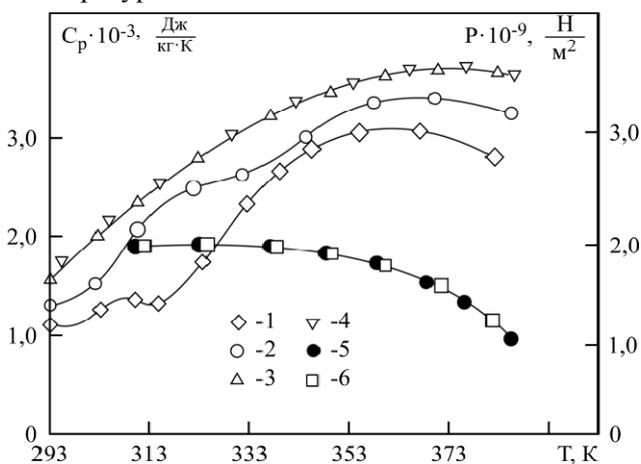


Рис. 2. Температурная зависимость величины удельной теплоемкости (1–4) и теплового давления (5; 6) ПВХ-систем: 1 – ПВХ; 2 – ПВХ+0,05Cu; 3 – ПВХ+0,3 Cu; 4 – ПВХ+0,3 Cu (расчет по соотношению (16)); 5 – p – ПВХ+0,1 Cu; 6 – p – ПВХ+0,1 Cu (расчет по соотношению (18), (20) соответственно).

На рис. 2 представлены результаты расчетов величины p , выполненные согласно соотношениям (18, 20).

Из соотношения (17) следует, что $|\varphi(r_{\min})| = A$ и $r_{\min} = 2^{1/6}l$; ($T \rightarrow 0$, $B \rightarrow 0$), а поскольку в процессе интермолекулярного взаимодействия силы притяжения функционируют на расстоянии порядка $(3,0 \leq l \leq 5,0) \cdot 10^{-10}$ м при $A = 42$ кДж/моль ($T \neq 0$ К, $B = 410$ кДж/моль), значения p близки к величине модулей упругости композита (рис. 2, таблица).

Величину вязкости μ_2 соотношения (12) определяли из условия, что [9]:

$$\alpha_l = \frac{\omega^2}{2\rho\nu_l^3} \left(\frac{4}{3}\mu_1 + \mu_2 \right), \quad (21)$$

и

$$\alpha_l = \frac{\omega^2}{2\rho\nu_l^3} \eta_l, \quad (22)$$

где исходные данные указаны в табл. На рис. 2 также приведены экспериментальные и расчетные значения теплоемкости систем. Как следует из данных эксперимента, на зависимостях $C_p = f(T)|_{\varphi}$ существуют две области интенсивного изменения величины теплоемкости при

$0 < \varphi \leq 0,3$ об.% Cu. Одна из них находится в диапазоне $303 \text{ K} \leq T \leq 313 \text{ K}$, что соответствует β -релаксации. Характерно, что по мере увеличения содержания нанодисперсной меди в композите величина инкремента теплоемкости в области β -перехода уменьшается. Вторая область отвечает α -переходу, который реализуется в диапазоне $343 \text{ K} \leq T \leq 388 \text{ K}$. Соответствующие изменения C_p характерны также для величин, полученных с помощью соотношения (16), как проявление релаксационных процессов в композите, фиксируемых по результатам концентрационных и температурных зависимостей k , σ , ρ , p . Предельная относительная погрешность расчетных и экспериментальных значений C_p не превышает $(6,0 \div 8,0)\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние объема реактора на получение ингредиентов гетерогенных нанодисперсных систем с помощью электрического взрыва проводника в объеме полимерной матрицы. При этом наночастицы Cu, смешиваясь с полимером, образуют дисперсную систему, которая в T - p режиме прессования преобразуется в композит. Наиболее интенсивное изменение вязкоупругих свойств ПВХ-систем наблюдается в диапазоне $0,1 \div 0,3$ об.% Cu. Кроме этого, уменьшение объема реактора в 2,5 раза приводит к возрастанию величины мнимой части модулей упругости в $1,5 \div 2,0$ раза. Это обусловлено разрыхлением структурообразований композита, что подтверждается уменьшением величины плотности на $(1,1 \div 1,6)\%$. Соответственно величину объема реактора следует учитывать при разработке промышленной технологии получения ГПС в результате ЭВП.

На основании закона диссипации определен критерий необратимости энергообменных процессов в ПВХ-системе как результат суперпозиции механических в виде ультразвуковых волн и тепловых флуктуаций. Это позволило рассчитать величину теплоемкости композита, исходя из данных его вязкоупругих свойств. Показано, что теплоемкость ГПС в диапазоне температур $293 \text{ K} \leq T \leq 388 \text{ K}$, а также содержания нанодисперсной меди в области $0 < \varphi \leq 1,0$ об.% Cu нелинейно зависит от топологии структурообразований (ρ , p , β) и вязкоупругих характеристик (k , σ) тела. При этом существенная роль в формировании вязкоупругих и теплофизических свойств ПВХ-систем принадлежит потенциальной энергии интер- и интрамолекулярного взаимодействия элементов структуры. Результаты можно использовать при прогнозировании, получении, эксплуатации

гетерогенных систем в динамических и термических полях.

Автор признателен Б.Д. Нечипоруку и В.В. Божко (Волынский государственный университет им. Леси Украинки, Луцк) за проведение РСА, Е.В. Лебедеву (ИХВС НАН Украины, Киев) за интерес к теме исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frenkel S. *Pure Appl Chem*. 1974, **38**(1–2), 118–131.
2. Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С. *Молекулярная кибернетика*. Львов: Свит, 1990. 187 с.
3. Колупаев Б.С., Колупаев Б.Б., Волошин О.М., Левчук В.В. *Спосіб одержання гетерогенних полімерних систем на основі нанодисперсних металевих наповнювачів*. Патент № 80988 UA, СО8К3/22. Опубл. 10.06.2013. Бюл. №11.
4. Hill T. *Thermodynamics of Small Systems*. N.Y.: Amsterdam, 1967. 332 p.
5. Колупаев Б.С. *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем*. Под ред. С.Я. Френкеля. Львов: Вища школа, 1980. 204 с.
6. Готлиб Ю.Я., Тощевиков В.П. *Высокомолекулярные соединения А*. 2001, **43**(5), 838–843.
7. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. *Высокомолекулярные соединения С*. 2005, **47**(7), 1332–1367.
8. Kolupaev V.B. *J. of Engineering Physics and Thermophysics*. 2011, **84**(6), 1421–1428.
9. Mason P. *Properties of Polymers and Nonlinear Acoustics*. N.Y. and London: Acad. Press, 1965. 420 p.
10. Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкостей*. М.: Наука, 1975. 592 с.
11. Клемантович Ю.Л. *Статистическая физика*. М.: Наука, 1982. 608 с.
12. Kolupaev V.B., Klepko V.V., Lebedev E.V. *Polym Sci Ser A*. 2015, **57**(2), 139–146.
13. Никитенко Н.И. *Инженерно-физический журнал*. 1980, **38**(1), 434–440.

*Поступила 14.04.16
После доработки 03.06.16*

Summary

Results of research into the process of transformation of energy in the heterogeneous polymeric system received on the base of polyvinylchloride at the electric explosion of the conductor are stated. Via the law of dissipation, analytical ratios of the interrelation between properties of a composite in the ultrasonic and thermal fields are established.

Keywords: polyvinylchloride, dissipation functioning, structural element, quasi-equilibrium system.