

Мономерний коефіцієнт тертя металонанодисперсних полімерних систем

Б.Б. Колупаєв¹, Б.С. Колупаєв², В.В. Левчук^{2,*}, Ю.Р. Максимцев², В.О. Сідлецький²

¹ Інститут кібернетики Рівненського Міжнародного економіко-гуманітарного університету
ім. С. Дем'янука, вул. С. Дем'янука, 4, 33028 Рівне, Україна

² Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Пластива, 31, 33000 Рівне, Україна

(Одержано 15.08.2016, опубліковано online 23.12.2016)

Досліджено вплив нанодисперсного металевого наповнювача в кількості $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об. % Cu на величину мономерного коефіцієнта тертя полівінілхлоридних (ПВХ) систем в температурному діапазоні $298 \leq T \leq (T_g + 10)$ К. Показано, що різні типи координаційних рухів елементів структури описуються коефіцієнтом тертя, який слугує мірою впливу зовнішніх полів та інгредієнтів на в'язкопружні властивості композиту. Проведено аналіз процесів релаксації на основі теорії гнучких ланцюгів з урахуванням енергетичних та ентропійних факторів.

Ключові слова: Релаксаційний спектр, Мономерний коефіцієнт тертя, Сегмент, Гнучкість макромолекул.

DOI: 10.21272/jnep.8(4(2)).04072

PACS numbers: 61.82.Pv, 82.35.Np

1. ВСТУП

У полімерах та гетерогенних системах (ГС), отриманих на їх основі, енергія деформації розсіюється за рахунок існування внутрішнього тертя [1]. Воно являє собою відношення механічної енергії, розсіяної за період коливань, до подвоєної повної енергії коливного руху і виступає однією з найбільш структурно-чутливих характеристик тіла [2]. Існує декілька типів джерел внутрішнього тертя для різних частот коливань. Як правило, внутрішнє тертя залежить також і від інших параметрів, таких як, амплітуда деформації (γ), температура (T), частота (ω), вміст інгредієнтів (φ) та інших факторів [3]. Було проведено ряд досліджень внутрішнього тертя ГС [4] у звуковому та ультразвуковому (УЗ) діапазоні частот і встановлено існування ряду максимумів дисипації енергії резонансного типу [5] та показано, що неорганічні полімери є лінійно в'язкопружними матеріалами [6]. При цьому в ГС відбувається деформація двох видів [7]: об'ємна і зсуву. Слід констатувати, що даних по об'ємній в'язкопружності мало, враховуючи складність процесу [8], який найбільш повно можна реалізувати методом акустичної спектроскопії [9]. У проведеному експерименті, зміщення елемента структури гнучколанцюгового полімеру під дією УЗ-хвилі, яка поширюється в тілі, змінюється за $\exp(j\omega t)$ (де $j = \sqrt{-1}$) законом і виражається через функцію розподілу часів релаксації $H(\tau)$ [10]. Властивість макромолекул змінювати свою форму в результаті гнучкості, поряд із здатністю зберігати інформацію [11] – одна з головних особливостей полімерів. Встановлено, що кожна нескінченно мала складова гнучкості ($Fd\tau$), взаємопов'язана з часом релаксації, який лежить в інтервалі між τ і $\tau + d\tau$ [10]. Це дає можливість охарактеризувати полімерну систему спектром часів релаксації, який згідно перетворень Лапласа [12], описує взаємозв'язок функції $H(\tau)$ з відповідним модулем в'язкопружності [13].

Такий феноменологічний підхід до процесу

в'язкопружності має велике значення для встановлення зв'язку між даними експериментальних вимірювань, однак не дає жодних уявлень про молекулярну природу явища. Відповідно мета роботи – дослідити поведінку полівінілхлориду (ПВХ), який містить в якості наповнювача нанодисперсну мідь (Cu), в УЗ-полі частотою $0,4 \cdot 10^6$ с⁻¹, в залежності від T , φ та з'ясувати можливість кількісного прогнозування в'язкопружних властивостей композиту, виходячи з результатів дослідження мономерного коефіцієнта тертя (ξ_0) при $298 \text{ K} \leq T \leq (T_g + 10) \text{ K}$ (де T_g – температура склування) і $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об. % Cu.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Основою для отримання композитів у режимі температура-тиск T - p слугував ПВХ марки С-6359-М, молекулярної маси $1,4 \cdot 10^5$. Як наповнювач використовували нанодисперсний порошок міді (Cu), синтез якого проводився в два етапи [5]. Перший – в УЗ-полі хімічним методом здійснювали відновлення металу з солі з наступним промиванням колоїдної системи. Таким чином отримали металевий осад з розмірами частинок $\varnothing \leq 100$ нм. Другий етап – дану 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. Об'ємний вміст наповнювача в ПВХ варіювали в діапазоні $0 < \varphi \leq 5$ об.%. T - p режим здійснювали при $T = 403 \text{ K}$ і $p = 10,0$ МПа.

Дослідження швидкості поширення поздовжньої (v_l) і поперечної (v_t) ультразвукових хвиль, а також відповідних їм коефіцієнтів поглинання (α_l, α_t)

* Levchuk_VV@ukr.net

проводили на ультразвуковій частоті за допомогою експериментальної установки [6]. З використанням вимірювальної диференціальної кювети, імпульсним методом, сумісно з методом обертаючої пластини, за один експеримент визначені величини v_l , v_t , α_l , α_t ПВХ-систем в області $298 \text{ K} \leq T \leq (T_g + 10) \text{ K}$. Суть методу полягає в тому, що в диференціальній кюветі, заповненій рідиною, при повороті зразка на відповідні кути (α) навколо осі, перпендикулярної напрямку поширення хвилі, в ньому збуджуються поздовжні коливання і коливання зсуву, які поширюються з швидкістю v_l і v_t при коефіцієнтах поглинання α_l , α_t . Передаючим середовищем (рідиною) слугувало силіконове масло марки ПФМС-4.

При цьому величини v_l , v_t , α_l , α_t в ГПС розраховували згідно співвідношень:

$$v_l = \frac{v_p d}{d \pm \Delta \tau v_p}, \quad (1)$$

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

$$\alpha_{l,t} = \frac{1}{d} \ln \frac{A_0}{A_{l,t}}, \quad (3)$$

де v_p – швидкість УЗ в рідині, d – маса, $\Delta \tau$ – час проходження УЗ-сигналу.

За значеннями v_l , v_t , α_l , α_t дійсні й уявні частини модулів пружності ГПС визначали як

$$\mu' = \rho v_l^2 \frac{1 - (\alpha_l v_l / \omega)^2}{\left[1 + (\alpha_l v_l / \omega)^2\right]^2}, \quad (4)$$

$$\mu'' = 2\rho v_l^2 \frac{\alpha_l v_l / \omega}{\left[1 + (\alpha_l v_l / \omega)^2\right]^2}, \quad (5)$$

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

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

де μ' , E' , K' – дійсні частини модуля зсуву, Юнга та об'ємного модуля відповідно; μ'' , E'' , K'' – їх уявні частини.

Похибка вимірювань v_l , v_t , відповідно, складає (0,5; 1,0) %, а коефіцієнтів поглинання – (8,0; 10,0) %. Густина зразків (ρ) визначали методом гідростатичного зважування [6]. При точності визначення маси зразка до $2 \cdot 10^{-7}$ кг похибка досліду не перевищує 0,2%.

3. МОНОМЕРНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ТЕРТЯ

Встановлено [14], що молекула полімеру в ото-

ченні розчинника неперервно змінює свою конформацію шляхом броунівського руху. Для її повної характеристики необхідно мати інформацію про розміри і форму мономерних ланок, впливу локального пакування та взаємодію макромолекул з молекулами розчинника [15]. Згідно теорії Рауза [16] та Зимма [17] всі ці ефекти враховуються константою пропорційності (a), яка має розмірність довжини [16]. Згідно Раузу, при переміщенні відносно оточуючого середовища вузла зчеплення між макромолекулами, виникає тертя, яке характеризується коефіцієнтом f_0 , за величиною пропорційним мономерному коефіцієнту тертя ξ_0 , тобто $f_0 = q\xi_0$ [18]. Одночасний рух усіх вузлів сегментів задовольняє принципу суперпозиції, тобто кожна складова руху вносить дискретний внесок у спектр релаксації $H(\tau)$. Алфрей [16] запропонував розраховувати $H(\tau)$ або $H(1/\omega)$ через (G' , G''), як відповідних частин модулів пружності, зокрема [19]

$$H\left(\frac{1}{\omega}\right) = \frac{dG'}{d \ln \omega} = G' \frac{d \ln G'}{d \ln \omega}. \quad (8)$$

Наступна формула, запропонована в [20], має вигляд

$$H\left(\frac{1}{\omega}\right) = 0,6109 \left[G'' - \frac{10}{9} \frac{d^2 G''}{d(\ln \omega)^2} + \frac{1}{9} \frac{d^4 G''}{d(\ln \omega)^4} \right]. \quad (9)$$

У першому наближенні використовують також співвідношення [21]

$$H \cong 0,637 G'' \quad (10)$$

Дані формули математично тотожні при будь-якій точності експериментального наближення [22]. Існують й інші методи математичного розгляду $H(\tau)$ [23].

Окрім розглянутих феноменологічних підходів, були спроби поширити теорії розбавлених розчинів на полімери в блоці [24]. Враховуючи, що кожен сегмент макромолекул полімеру перебуває в однаковому оточенні з боку інших сегментів блочного полімеру, припускали, що складний рух перегрупування ланок та їх оточення, характеризується середнім мономерним коефіцієнтом тертя ξ_0 , як це зроблено в теорії Рауза [16]. При цьому невідомо, як впливатимуть активні центри поверхні металонанодисперсного наповнювача на рухливості структурних елементів композиту, а отже і на величину внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного тертя. При поширенні теорії розчинів полімерів на ГС *a priori* не ясно, чи варто використовувати теорію Рауза або Зимма. В своїх дослідженнях ми використали теорію Рауза через те, що математичний апарат цієї теорії відповідає механічним та електричним моделям, які взяті в основу опису в'язкопружних властивостей гетерогенних полімерів. Крім того, параметр ξ_0 описує локальне тертя з точки зору фізики процесу більш повно, ніж теорія Зимма [17]. Попередньо [25] були спроби визначити величину ξ_0 для ПВХ в діапазоні $298 \text{ K} \leq T \leq 398 \text{ K}$, однак через неоднозначне

визначення величини молекулярних параметрів теорії Рауза (C_1, C_2) [16] на ВЗ-частотах, вони успіху не мали. Це стосується також ПВХ-систем.

Якісно можна вважати, що коли кінці макромолекул розміщуються далеко один від одного, то їх наявність не впливає на енергетичний стан середніх сегментів. Однак при цьому проявляється наявність зчеплення і для полімерів значної молекулярної маси спектр часів релаксації можна представити [26]:

$$H = \frac{\alpha \rho N_0}{2\pi M_0} \left(\frac{\xi_0 k T}{6} \right)^{1/2} \cdot \tau^{-1/2}, \quad (11)$$

де ρ – густина; N_0 – число Авогадро; M_0 – молекулярна маса мономера; k – стала Больцмана; T – температура.

Однак, в області $\omega = 0,4 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ теорія Рауза [16] може лише передбачити, що G' , G'' і $G(t)$ необмежено зростають. При найбільш високих частотах, для яких використовують рівняння (11), вони дають залежність виду

$$G'(\omega) = G''(\omega) = 1,26G(t) = \frac{\alpha \rho N_0}{4\pi M_0} \left(\frac{\xi_0 k T}{3} \right)^{1/2} \omega^{-1/2}, \quad (12)$$

де $\omega = t^{-1}$.

Проте, коли ділянки ланцюга розміщені близько між собою та змінюють своє відносне положення, їх конформації не мають гаусового розподілу і зміна енергії не відповідає розтягу ентропійної пружини моделі Мервіна [26]. При цьому співвідношення (11) набуває вигляду $H = G_g / \pi$, але детального порівняльного аналізу для ПВХ, не говорячи вже про ГС на його основі, не проводилось. Встановлено лише, що функції G' , $G(t)$ у склоподібному стані не досягають свого верхнього асимптотичного значення G_g , а продовжують змінювати свою величину. Пояснення даного механізму релаксації не існує, що вимагає проведення додаткових експериментів залежності $G(t)$, використовуючи принцип ТЧЕ [27]. При цьому можливі наявності γ , β -релаксації при $T \leq T_g$, існування яких приписують руху коротких бокових груп макромолекул. Проте, це підтверджено лише якісно [8] без урахування можливої зміни величини ξ_0 . Особливо це стосується нанодисперсних полімерних композитів на основі гнучколанцюгових полімерів.

Той факт, що всі теорії передбачають однакову величину відстані між вузлами зшивання макромолекул, ускладнює порівняння теоретичних результатів з даними експериментів. Безумовно, наявність широкого розподілу по довжинах ланцюга теж ускладнює аналіз результатів. Ця проблема вимагає врахування топології фаз нанодисперсного наповнювача в композиті. Таких досліджень ще не проведено, однак були спроби модифікувати теорії гнучких ланцюгів для зони плато [28]. В області переходу з склоподібного у високоеластичний стан залежність в'язкопружних характеристик від T виражена досить сильно, аналогічно до залежності від часу або частоти [9]. Таку поведінку якісно пояснюють зміною τ від

T шляхом реалізації умови $\omega\tau_i \gg 1$ (при $T < T_0$) та $\omega\tau_i \ll 1$ (при $T \geq T_g$) [29]. У цій області основною характеристикою колективного руху окремих ланок макромолекули є середній коефіцієнт тертя ξ_0 теорії Рауза [17]. При цьому в діапазоні $T \leq T_0 \leq (T_g + 10)$ К маємо справу з двома класами часів релаксації τ_i ($i = 1, 2$) з різними температурними залежностями. Зокрема, в'язкопружні складові, які відносяться до руху бокових груп, підкоряються рівнянню Больцмана-Арреніуса [11]

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(-\frac{\delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{\delta H}{kT}\right), \quad (13)$$

де δS , δH – зміна ентропії, ентальпії відповідно. В області $T < T_g$ -дисперсії величина $S = const$ і співвідношення (13) набуває вигляду

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\delta E}{kT}\right), \quad (14)$$

де E – енергія активації, яка відповідає певному типу молекулярного руху [16].

Встановлено [30], що вплив конформаційних змін основного полімерного ланцюга на величину в'язкопружних властивостей полімерів в області $T \geq T_g$ описується рівнянням Вільямса-Ландела-Феррі (ВЛФ)

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{-A(T - T_g)}{(T - T_g + B)}\right), \quad (15)$$

де τ_0 – константа; $A = 17^\circ\text{C}$; $B = 51^\circ\text{C}$. При цьому поблизу T_g енергія активації апроксимується виразом

$$E(T) = \frac{kAB}{1 - (T_g - B)/T}. \quad (16)$$

Слід зазначити, що в залежності від T внески складових від α -механізму релаксації зростають швидше по частотній шкалі, ніж від β -переходу. При цьому природа руху бокових груп, а відповідно і механізм мономерного коефіцієнта тертя ще не з'ясований. Тому становить інтерес дослідити коефіцієнт тертя ξ_0 як основу для кількісного розгляду в'язкопружних властивостей ПВХ-систем.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Величину коефіцієнта тертя визначали, виходячи з розрахунку спектру часів релаксації $H(\tau)$ згідно співвідношення (11) з використанням умови (10). При цьому у випадку $T < T_g$ час релаксації τ розраховували відповідно до (14), а при $T \geq T_g$ – за формулою (15). В околі T_g величину $E(T)$ обчислювали згідно (16), а значення a – як відношення середньоквадратичної відстані між кінцями макромолекули ПВХ до кореня квадратного з числа ланок [30]. Величина M_0 становить 62,5, $a = 6 \cdot 10^{-10}$ м. На рис. 1 представлені результати температурної залежності

величини ξ_0 вихідного ПВХ та композитів на його основі. З того, що коефіцієнт тертя характеризує відношення середньої сили, яку необхідно затратити на рух мономерного ланцюга з одиничною швидкістю через його локальне оточення, слідує значний вплив його на величину T . Особливо інтенсивні зміни величини $\xi_0 = f(T)|_{\varphi}$ мають місце в області T_g матеріалу.

Це дозволяє представити загальний характер зміни $\xi_0 = f(T)|_{\varphi}$ у вигляді трьох складових, зокрема, області склоподібного стану при $298 \text{ K} \leq T \leq 328 \text{ K}$; зони β -релаксації ($328 \text{ K} \leq T \leq 338 \text{ K}$); перехідної області зі склоподібного у вискоеластичний стан ($338 \text{ K} \leq T \leq 353 \text{ K}$). Характер зміни величини коефіцієнта тертя для всіх систем має, як можна бачити з кривих, представлених на рис. 1, аналогічний вигляд. Найбільш відмінною особливістю, яка змінюється від ПВХ до його композитів, є числове значення величини ξ_0 та положення перехідної області в залежності від вмісту металонанодисперсного наповнювача в ПВХ-системі.

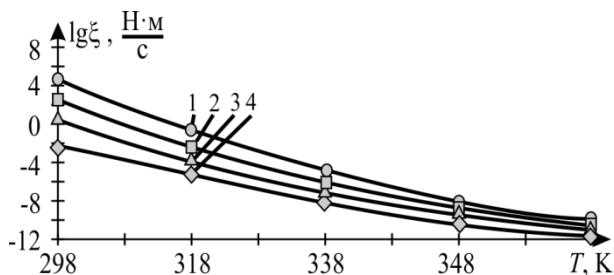


Рис. 1 – Температурні залежності величини молекулярного коефіцієнта тертя при $\varphi = \text{const}$: 1 – ПВХ; 2 – ПВХ+0,3 об. % Cu; 3 – ПВХ + 0,5 об. % Cu; 4 – ПВХ + 5,0 об. % Cu

Аналіз співвідношення (11) показує, що при $\omega = 4 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ кожна із трьох вказаних областей, являючись функцією $H(\tau)$, становить собою окрему проблему. Так, в області склоподібного стану величина H , згідно співвідношення (12) досягає максимального значення, враховуючи величину G'' . Відповідно, в'язкопружні складові, які відносяться до руху бокових ланок макромолекули ПВХ, підкоряються співвідношенню (14). При цьому час осілого життя структурного елемента лежить в межах $(7,2 \div 7,8) \cdot 10^{-2} \text{ c}$, вказуючи на несуттєвий їх вплив у формуванні $G''(H)$. У зоні β -релаксації енергія активації процесу становить $9,8 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ і залежність $\tau(T)|_{\varphi}$ нелінійна, а величина змінюється в діапазоні $(9,0 \div 3,2) \cdot 10^{-3} \text{ c}$. Характерно, що при цьому величина енергії активації зменшилась від 9,8 до $8,2 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$. З температурною залежністю енергії активації процесу склування пов'язане рівняння ВЛФ (співвідношення (16)), яке дозволяє охарактеризувати зміну часу релаксації $\tau(T)$ (рівняння (15)) у третій перехідній області в околі T_g . Проведені розрахунки величини $E(T)$ (16) та $\tau(T)$ показали, що вони практично не змінюються, перебуваючи в діапазоні $(1,75 \div 1,66) \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ та $(1,16 \div 0,92) \cdot 10^{-10} \text{ c}$. Крім цього величина $\tau(\varphi)|_T$ нелінійно змінюється при збільшенні вмісту нанодисперсної міді в ПВХ, що вказує на енергетичну та ентропійну взаємодію інгредієнтів

на межі поділу фаз полімер–наповнювач [12]. Незначні зміни енергії активації в цьому діапазоні температур обумовлені збільшенням вільного об'єму системи при її тепловому розширенні [25].

На рис. 2 представлені результати концентраційної залежності величини коефіцієнта тертя від вмісту металонанодисперсної міді при ізотермічних умовах дослідження композиту. Наведені дані вказують на те, що ξ_0 не є лише функцією вільного об'єму (в такому випадку всі системи повинні мати однакові значення ξ_0 при їх температурі склування, оскільки коефіцієнт вільного об'єму f_g є майже універсальною константою) [16]. Наведені результати (рис. 2) вказують на зменшення рухливості елементів структури мономерної ланки під дією інгредієнтів. При цьому зменшення часу осілого життя ($\tau \leq 0,92 \cdot 10^{-10} \text{ c}$) при $T \geq 353 \text{ K}$ пояснюється тим, що з підвищенням температури для всіх композитів розмір сегменту ПВХ шляхом втрати кооперативності в тепловому русі зменшується, поки не досягне розмірів мономерної ланки. Для реалізації критичного зміщення атома (H, Cl) моноланки ПВХ необхідна мінімальна величина локального флуктуаційного об'єму V_l [29], який забезпечується виконанням роботи, рівної енергії атомного збурення ε [18]. На основі даних про T_g , модуль Юнга E , коефіцієнт Пуассона ν і величину f_g , виходячи з моделі збудженого стану [16] визначили величину V_l та енергію атомного збурення з умови.

$$V_l = \frac{3(1-2\nu)T_g}{f_g E}, \quad (17)$$

$$\varepsilon = RT_g \ln \left(\frac{1}{f_g} \right). \quad (18)$$

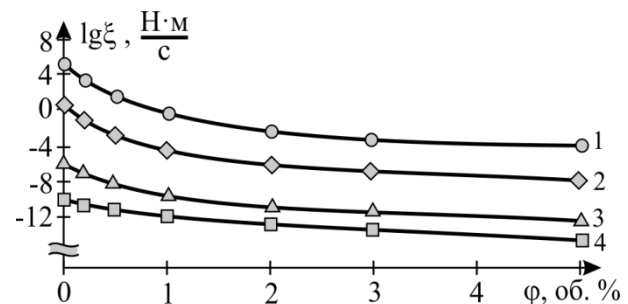


Рис. 2 – Концентраційні залежності величини молекулярного коефіцієнта тертя при $T = \text{const}$: 1 – $T = 298 \text{ K}$; 2 – $T = 318 \text{ K}$; 3 – $T = 338 \text{ K}$; 4 – $T = 353 \text{ K}$

Проведені розрахунки показали, що у випадку ПВХ значення V_l та ε відповідно рівні $43 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ і $7,8 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$. Крім цього, зміщення структурних елементів можна реалізувати також шляхом локальної флуктуації ентропії [30]. Величину S локального флуктуаційного перегрупування структурних елементів ПВХ-систем оцінюємо з умови [28]

$$S = \frac{H}{T}. \quad (19)$$

Зокрема при T_g величина

$$S_g = \frac{\varepsilon + V_l p}{T_g}, \quad (20)$$

де $p \approx 1$ атм. і $V_l p \ll \varepsilon$ ($4,3 \cdot 10^{-29}$ Дж і $7,8 \cdot 10^{-20}$ Дж відповідно), тому $S_g = \varepsilon / T_g \cong 2,2 \cdot 10^{-22}$ Дж/К. Отже, в склоподібному стані при $T \leq 328$ К релаксаційні процеси в ПВХ-системах здійснюються також шляхом мономерного тертя через ентропійний механізм елементарного акту реалізації рухливості структурних елементів під дією ультразвукової хвилі.

5. ВИСНОВКИ

Таким чином, за допомогою мономерного коефіцієнта тертя можна з'ясувати специфіку поведінки

гетерогенних гнучколанцюгових полімерів, які в якості наповнювача містять металонанодисперсні порошки. У широкому діапазоні температур, що охоплює склоподібний та високоеластичний стан системи при вмісту наповнювача $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.% Cu, на основі феноменологічної теорії в'язкопружності, елементів молекулярної теорії полімерів можна прогнозувати поведінку композитів в температурному та механічному динамічному полі в області ультразвукових частот. Нелінійне зменшення величини мономерного тертя в металонанокомпозитах при $288 \text{ K} \leq T \leq (T_g + 10) \text{ K}$ дає можливість побудувати демпфуючі пристрої, які при $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.% Cu інтенсивно розсіюють енергію УЗ-хвиль. Характерно, що при $0,5 \leq \varphi \leq 5,0$ об.% Cu механізм розсіювання енергії стає більш різноманітним, оскільки величина дисипації при зсуві значно перевищує її ніж у випадку поздовжньої деформації матеріалу.

Мономерный коэффициент трения металлонанодисперсных полимерных систем

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

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

² *Ровенский государственный гуманитарный университет, ул. Пластовая, 31, 33000 Ровно, Украина*

Исследовано влияние нанодисперсного металлического наполнителя в количестве $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.% Cu на величину мономерного коэффициента трения поливинилхлоридных (ПВХ) систем в температурном диапазоне $298 \leq T \leq (T_g + 10)$ К. Показано, что различные типы координационных движений элементов структуры описываются коэффициентом трения, который служит мерой влияния внешних полей и ингредиентов на вязкоупругие свойства композита. Проведен анализ процессов релаксации на основе теории гибких цепей с учетом энергетических и энтропийных факторов.

Ключевые слова: Релаксационный спектр, Мономерный коэффициент трения, Сегмент, Гибкость макромолекул.

Monomeric Friction Coefficient of Metalnanodispersible Polymeric Systems

B.B. Kolupayev¹, B.S. Kolupayev², V.V. Levchuk², Yu.R. Maksimtsev², V.A. Sidletskiy²

¹ *Institute of Cybernetics of the Rivne International Economical Humanities University of S. Demyanchuk, 4, S. Demyanchuka st., 33028, Rivne, Ukraine*

² *The Rivne State Humanities university, 31, Plastovaya st., 33000, Rivne, Ukraine*

Influence of a nanodispersible metal excipient in number of $0 \leq \varphi \leq 5,0$ vol.% Cu for the size of a monomeric friction coefficient of polyvinylchloride (PVC) systems in temperature range $298 \leq T \leq (T_g + 10)$ K is investigated. It is shown that various types of coordination movements of building blocks are described by a friction coefficient which serves as a measure of influence of external fields and ingredients on viscoelastic behavior of a composite. The analysis of processes of a relaxation on the basis of the theory of flexible chains taking into account power and entropic factors is carried out.

Keywords: Relaxation spectrum, Monomeric friction coefficient, Segment, Flexibility of macromolecules.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Г.М. Бартевев, С.Я. Френкель, *Физика полимеров* (Ленинград: Химия: 1990) (G.M. Bartenev, S.Ya. Frenkel', *Fizika polimerov* (Leningrad: Khimiya: 1990)).
2. А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев, *Структурная самоорганизация аморфных полимеров* (Москва: Физматлит: 2005) (A.L. Volynskiy, N.F. Bakeyev, *Strukturnaya samoorganizatsiya amorfnykh polimerov* (Moskva: Fizmatlit: 2005)).
3. R.A. Guyer, P.A. Johnson, *Phys. Today* **52** No4, 30 (1999).
4. V.V. Klepko, B.B. Kolupayev, E.V. Lebedev, *Acoustic bulletin* **12** No2, 39 (2009).
5. В.Ф. Куропатенко, *Физ. мезомех.* **4** No 3, 49 (2001) (V.F. Kuropatenko, *Fiz. mezomekh.* **4** No 3, 49 (2001)).
6. J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.Q. Nguyen, M. Dante, A.J. Heeger, *Science* **317**, 222 (2007).
7. A.R. Khokhlov, *Polym. Sci. Ser. A+* **51**, 26 (2009).
8. B.B. Kolupayev, *J. Eng. Phys. Thermophys.* **80**, 188 (2007).
9. S. Manneville, *Rheol. Acta.* **47**, 301 (2008).
10. G. Dennler, S. Bereznev, D. Fichou, *Sol. Energy* **81**, 947 (2007).

11. D. Roges, H. Brandt, H. Finkelmann, P. Martinoty, *Makromol. Chem. Phys.* **207**, 735 (2006).
12. B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev, B.S. Kolupaev, *Polym. Sci. Ser. A+* **52**, 163 (2010).
13. V.V. Klepko, E.V. Lebedev, B.B. Kolupaev, B.S. Kolupaev, *Polym. Sci. Ser. B+* **49**, 18 (2007).
14. Ю.Р. Максимцев, В.В. Левчук, В.О. Сідлецький, Б.С. Колупаєв, Пат. 80987, Україна, В22F 9/16, опубл. 10.06.2013, бюл. № 11 (Yu.R. Maksymtsev, V.V. Levchuk, V.O. Sidletskyi, B.S. Kolupaev, Pat. 80987, Ukraina, B22F 9/16, opubl. 10.06.2013, byul. No 11).
15. T. Aubry, T. Razafinimaro, P. Mederic, *J. Rheol.* **49**, 425 (2005).
16. A.R. Khokhlov, A.N. Semenov, A.V. Subbotin, *Eur. Phys. J.* **17**, 283 (2005).
17. S.V. Shenogin, G.W.H. Hohnе, E.F. Oleinik, *Thermochim. Acta* **391** No1-2, 13 (2002).
18. V.V. Klepko, B.B. Kolupaev, E.V. Lebedev, B.S. Kolupaev, *Acoustic Bulletin* 14 No 1, 26 (2011).
19. B.B. Kolupaev, *J. Eng. Phys. Thermophys.* **84** No 6, 1421 (2011).
20. T.G. Lyashuk, B.B. Kolupaev, *Surf. Eng. Appl. Elect.* **48** No5, 487 (2012).
21. Y. Yang, J. Ouyang, L. Ma, R.J.-H. Tseng, Ch.W. Chu, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1001 (2006).
22. B.B. Kolupaev, V.V. Levchuk, Yu.R. Maksimtsev, B.S. Kolupaev, *Acoustic Bulletin* **16** No 1, 27 (2013-2014).
23. Л.А. Булавін, Ю.Ф. Забашта, О.С. Свечнікова, *Фізична механіка полімерів* (Київ: ВПЦ КУ: 2005) (L.A. Bulavin, Yu.F. Zabashta, O.S. Svychnikova, *Fizychna mekhanika polimeriv* (Kyiv: VPTs KU: 2005)).
24. D.M. Shin, J.S. Lee, H. Wook, J.C. Hyun, *J. Rheol.* **51**, 393 (2007).
25. Ю.П. Ямпольский, *Успехи химии* **76** No 1, 66 (2007) (Yu.P. Yampolskiy, *Usp. Khim.* **76** No 1, 66 (2007)).
26. V.A. Bershtein, L. David, V.M. Egorov, J. Bey, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **47**, 3261 (2005).
27. Б.Б. Колупаєв, В.В. Клепко, Е.В. Лебедев, *Акустичний вісник* **15** No2, 43 (2012) (B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev, *Akustychnyy visnyk* **15** No 2, 43 (2012)).
28. Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля, *Наноструктурные материалы* (Москва: Академия: 2005) (R.A. Andriyevskiy, A.V. Ragulya, *Nanostrukturnyye materialy* (Moskva: Akademiya: 2005)).
29. В.Ф. Куропатенко, *Докл. РАН* **403**, 761 (2005) (V.F. Kuropatenko, *Dokl. RAN* **403**, 761 (2005)).
30. B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev, T.G. Lyashuk, *Polym. Sci. Ser. A* **56** No 3, 337 (2014).