

PACS numbers: 62.20.de, 62.23.Pq, 62.25.Fg, 62.40.+i, 82.35.Np, 83.60.-a, 83.80.Ab

Математичне моделювання поведінки металонанодисперсних ПВХ-систем при високих частотах деформації

Б. Б. Колупаєв¹, Б. С. Колупаєв², В. В. Клепко³, В. В. Левчук²,
Ю. Р. Максимцев², В. О. Сідлецький²

¹Міжнародний економіко-гуманітарний університет ім. С. Дем'янчука,
вул. С. Дем'янчука, 4,
33028 Рівне, Україна

²Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. С. Бандери, 12,
33028 Рівне, Україна

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
вул. Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна

Методом математичного моделювання проаналізовано результати дослідження впливу оборотної та необоротної плинності на величину в'язкопружних модулів і дисипації енергії за об'ємної деформації зсуву в мегагерцовому діапазоні частот у температурній області $298 \leq T \leq 353$ К гетерогенних систем, одержаних на основі полівінілхлориду (ПВХ), який містить в якості наповнювача нанодисперсні порошки міді (Cu). Показано, що: між релаксаційним об'ємним модулем і модулями зсуву є кількісний взаємозв'язок, відбувається процес перетворення в'язкості у в'язкопружність і пружність композиту. Вказані межі застосування рівнянь Максвелла–Алфрея–Френкеля для опису в'язкопружних властивостей гнучколанцюгових полімерів, наповнених нанодисперсним порошком металу в межах $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.%. Встановлено, що час релаксації структурних підсистем взаємопов'язаний із в'язкістю, модулями зсуву систем і уможливорює визначити не лише дисипативні втрати, але і вказати умови експлуатації композиту в динамічних механічних і температурних полях.

Using mathematical modelling, we analysed the results of studying the effect of reversible and irreversible fluidity on the value of viscoelastic moduli and energy dissipation during bulk shear strain in the megahertz frequency range in the temperature range $298 \leq T \leq 353$ K of heterogeneous systems based on polyvinylchloride (PVC), which contains as a filler nanodispersed powders of copper (Cu). It is shown that, between the relaxation bulk and shear moduli, there is a quantitative relationship; the process of converting the viscosity to both the viscoelasticity and the elas-

ticity of the composite occurs. The limits of the application of the Maxwell–Alfrey–Frenkel equations to describe the viscoelastic properties of flexible chain polymers filled with nanodispersed metal powder in the range $0 \leq \varphi \leq 5.0$ vol.% are established. As revealed, the relaxation time of structural subsystems is related to the viscosity and shear moduli of the systems and allows one to determine not only dissipative losses, but also indicate the operating conditions of the composite in dynamic mechanical and temperature fields.

Ключові слова: в'язкопружні модулі, пружність, релаксація, композит.

Key words: viscoelastic modules, elasticity, relaxation, composite.

(Отримано 30 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

У фізиці полімерів встановлено [1], що в результаті деформації відбувається зміна структури та форми елемента об'єму матеріалу. За допомогою дев'ятого напруження показано [2], що комбінація локальних розтягів або стисків вздовж трьох взаємно перпендикулярних осей не супроводжується загальною зміною об'єму тіла. При цьому напружений стан являє собою локальну суперпозицію всебічного стиску (розтягу) і двох зсувів [3]. Відповідно, це знаходить свій прояв в ускладненнях, які виникають при описі поведінки структурних елементів полімерних систем у зовнішніх силових і температурних полях.

Слід зауважити, що перші дослідження впливу структурних чинників на даний процес було проведено для одноатомових рідин [4]. Вони показали, що при стиску має місце зміна ступеня близького порядку в розміщенні частинок у бік компактного пакування. У випадку рідин зі складнішими структурними елементами необхідно врахувати зміну в їхній взаємній орієнтації. В бінарних стопах при таких процесах зміна в розміщенні й/або орієнтації елементів структури вимагає відповідної величини енергії активації (W) і тому може реалізовуватися лише з обмеженою швидкістю. При цьому необхідно враховувати час релаксації (τ_r) процесу як характеристику змін орієнтації елементів структури, і порівняти з часом їхнього «осілого життя» (τ_0). Особливу увагу науковців при проведенні даних досліджень викликають гетерогенні полімерні системи (ГПС), одержані на основі гнучколанцюгових полімерів. Відомо, що їх розглядають як конденсовані системи зі значною в'язкістю зсуву та достатньо широким розподілом часів релаксації τ_r , які перевищують час релаксації звичайних рідин [1]. Крім того, шляхом змін температури (T), тиску (p), введення різноманітних інгредієнтів можна на-

прявлено регулювати зміщення релаксаційного спектру ГПС в бік вищих значень τ_i . В даному випадку є тісний взаємозв'язок між властивостями тіла при деформації зсуву та розтягу [1].

Однак, немає достатньої кількості експериментальних результатів, які б допомогли встановити специфіку поведінки певної системи при одночасному прояві різних видів деформації. Слід зауважити, що досліджено лише ряд типів внутрішнього тертя в полімерних композитах для різних частот коливань. Зокрема, в звуковому діапазоні частот було встановлено максимуми резонансного характеру [2]. В кілогерцовому діапазоні спостерігалася залежність величини внутрішнього тертя від амплітуди деформації [1]. В мегагерцовому діапазоні різницю величини ультразвукового поглинання в широкому температурному діапазоні було вперше зареєстровано для олива [5]. Однак подібного типу дослідження в металонанокомпозитних системах, одержаних на основі гнучколанцюгових полімерів, не проводилися.

При цьому слід зауважити, що результати досліджень для області переходу з кіло- в мегагерцовий діапазон важливі з ряду причин. По-перше, міряння в цьому діапазоні частот уможливають використовувати на одному й тому ж зразку дію декількох типів хвиль і цим забезпечити можливість перевірки результатів теорії в'язкопружності аморфних тіл з урахуванням ефекту в'язкості (плинності). Другим важливим моментом є спостереження за релаксаційними в'язкопружними процесами та залежністю їх від структурних змін у широкому діапазоні температур і вмісту нанодисперсного металу в гнучколанцюговому полімері. Характерно, що ці зміни не можуть бути описані в рамках простих релаксаційних процесів (з τ_1) [1]. У кожному випадку є значна кількість часів релаксації τ_i [6]. Не зупиняючись на оцінці їх, розглянемо вплив структурного чинника на зміну в'язкопружних модулів і внутрішнього тертя полімерного композиту. При цьому слід зауважити, що основою для розв'язання даного завдання, пов'язаного з молекулярно-кінетичним механізмом в'язкопружності, використаємо підхід, запроваджений Максвеллом [4], який вказує на взаємозв'язок в'язкої течії з пружною деформацією зсуву рідини, зумовленою однаковою складовою прикладеної напруги.

Проведені дослідження величини стиску (розтягу) тіла методом пружних коливань при $T \geq T_c$ (де T_c — температура склування) показали, що є статичний модуль (оскільки не вдається прослідкувати за розвитком релаксаційної деформації), а у випадку $T \leq T_c$ — миттєвий модуль (оскільки залишкова деформація не спостерігається). В той же час припускають, що в температурному інтервалі ΔT області склування, яка містить T_c , загальна деформація складається з миттєвої та релаксаційної складових [4].

Відповідно, таку структурну стисливість зумовлено об'ємною в'язкістю аморфного тіла [7]. Аналогічна в'язкопружність структурного походження має спостерігатися при деформації аморфних тіл на зсув у випадку, коли їхня в'язкість є значною, тобто вони нездатні до зворотнього квазірівноважного стану.

Мета дослідження — на основі запропонованого модельного підходу акустичною динамічною методою в ультразвуковому діапазоні частот дослідити вплив оборотної та необоротної плинності (в'язкості) полівінілхлориду (ПВХ), наповненого нанодисперсним порошком міді (Cu), на величину релаксаційних модулів і внутрішнього тертя системи в залежності від вмісту (ϕ) наповнювача при $0 \leq \phi \leq 5,0$ об. % Cu в ПВХ-композиті, який зазнає поздовжньої, поперечної й об'ємної деформацій у температурному діапазоні $298 \leq T \leq 353$ К на частоті $\omega = 0,4$ МГц.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості матриці обрано ПВХ марки Л5 (рецептура УНДПП, м. Київ) з ММ $1,4 \cdot 10^5$ — типового представника гнучколанцюгових полімерів, який посідає друге місце у світовому виробництві пластмас [7]. Діапазон використання ПВХ-систем значний і має тенденцію до постійного розширення [8]. Як наповнювач ПВХ використовували нанодисперсний порошок міді (Cu), одержаний шляхом електричного вибуху провідника (ЕВП). Середній розмір частинок Cu, визначений методами рентгеноструктурної аналізи (РСА) та Дебая–Шеррера–Селякова [3], складав 45 ± 2 нм. Наночастинки, згідно з порошковими стандартами JCPDS PDF-2, відповідають кристалітам Cu. Об'ємний вміст наповнювача в ПВХ варіювали в діапазоні $0 < \phi \leq 5,0$ об. %. T - p -режим здійснювали при $T = 403$ К і $p = 10,0$ МПа.

Дослідження швидкостей поширення поздовжньої (v_l) і поперечної (v_t) УЗ-хвиль, а також відповідних їм коефіцієнтів затухання (α_l, α_t) проводили на частоті $\omega = 0,4$ МГц за допомогою експериментальної ультразвукової (УЗ) установки [6]. З використанням диференційної кювети імпульсною методою за одне мірвання визначали величини $v_l, v_t, \alpha_l, \alpha_t$ в області $293 \leq T \leq T_c + 10$ К. Контактним середовищем слугувало силіконове масло марки ПФМС-4. При цьому величини $v_l, v_t, \alpha_l, \alpha_t$ в ГПС розраховували за формулами

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

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

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

де d — товщина зразка, v_p — швидкість поширення ультразвукової хвилі в імерсійній рідині при температурі дослідження, $\Delta\tau_{l,t}$ — час проходження ультразвукового сигналу через досліджуваний зразок, виміряний вимірником часових інтервалів, α — кут повороту зразка, A_0 — амплітуда ультразвукової хвилі в імерсійній рідині, A_l (A_t) — амплітуда поздовжньої (поперечної) УЗ-хвилі після проходження через зразок. За відомими значеннями v_l , v_t , α_l , α_t дійсні й уявні частини модулів Юнга (E' , E''), зсуву (G' , G'') та об'ємної деформації (K' , K'') ГПС визначали як

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

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

$$G' = \rho v_t^2 \left(1 - \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2} \right) \left(1 + \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2} \right)^{-2}, \quad (6)$$

$$G'' = \frac{2\alpha_t v_t}{\omega} \rho v_t^2 \left(1 + \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2} \right)^{-2}, \quad (7)$$

$$K(G, E) = \left[K'^2 (G'^2) + K''^2 (G''^2) \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Похибка міряння швидкостей відповідно складала 0,5–1,0%, а коефіцієнтів поглинання — 8,0%. Густина зразків (ρ) визначали методом гідростатичного зважування [6] з точністю у 0,2%.

3. МОДЕЛЬ. АСПЕКТИ ТЕОРІЇ В'ЯЗКОПРУЖНОСТІ ТА ВНУТРІШНЬОГО ТЕРТЯ ПВХ-СИСТЕМ

Більшість полімерів і композитів на їхній основі використовують у техніці в інтервалі напружень (p) і деформацій (ϵ), за яких спостерігається лінійна в'язкопружність [1]. Одним із способів опису механічних властивостей в'язкопружних тіл є введення поняття коефіцієнта в'язкості (R_i) та модуля зсуву (G_i). В залежності від запропонованих моделей є різні способи з'єднання в'язких і пружних елементів (зокрема, моделі Максвелла, Фойхта–Кельвіна, Зінера та інші), які уможливають ввести відповідний час релаксації (τ_1) структуроутворень тіла [1].

В загальному випадку процес релаксації напруги не описується одним часом релаксації, а дискретним (τ_i) або неперервним спектром часів релаксації. У випадку періодичної деформації з симетричним циклом, якщо заданий закон для об'ємної деформації стиску (розтягу) та зсуву, слід враховувати дисипативні складові процесу у вигляді внутрішнього тертя. Припустимо, що у випадку дії на композит ультразвукової хвилі відхилення структурного елемента від стану квазірівноваги характеризується дев'яцятим модулем стисливості та дев'яцятим коефіцієнтом об'ємної в'язкості тіла, які виступають поправками до статичних значень відповідних величин. Оскільки система перебуває під дією механічної динамічної напруги, зростання величини ε (де $\varepsilon = \Delta V/V$ визначає відносну зміну об'єму), зумовлене відносною зміною рівноважної складової Δp . Згідно з твердженням про те, що співвідношення між повною зміною тиску Δp й об'ємною деформацією ε у випадку лінійних збурень аналогічне співвідношенню між напругою (U) електричного поля та кількістю електрики (q) [4], використаємо дану аналогію для опису ПВХ-системи у випадку дії на неї ультразвукового поля. Це дає можливість встановити наявність «оборотної плинності» композиту в температурній області, близькій до T_c , тобто $T_1 \leq T_c \leq T_2$. Запропонована метода механічних коливань в області ультразвукових частот ($\omega = 0,4$ МГц) уможливило на одному й тому ж зразку визначити величину структурного (або релаксаційного) об'ємного модуля зсуву та стиску (розтягу). При цьому поряд з оборотною плинністю, зумовленою змінами структури системи, оцінимо величину «необоротної плинності» при $T \ll T_c$. Для цього використаємо методу електричної аналогії [4] до модельного підходу Максвелла-

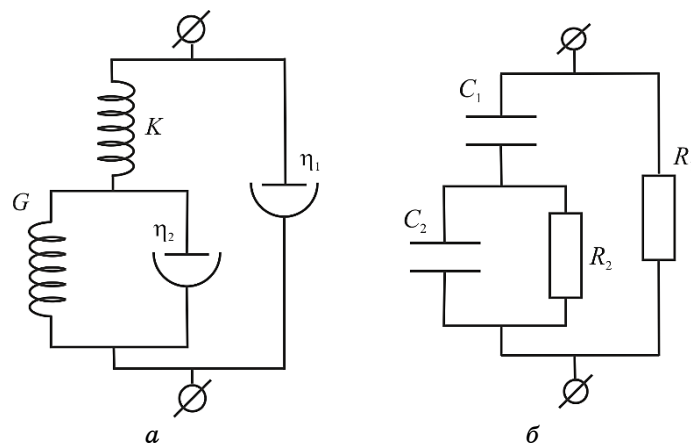


Рис. 1. Модельний розподіл часів релаксації.¹

Алфрея [1] з урахуванням «звичайної в'язкості» системи шляхом відповідного з'єднання пружних (пружини) і в'язких (поршні) елементів згідно із запропонованою схемою (рис. 1). Таким чином, модель включає в себе комбінацію пружних і в'язких елементів в'язкопружного тіла й уможливорює встановити аналітичну залежність, яка ілюструє взаємозв'язок різного виду деформації з необоротною плинністю ГПС. Зв'язок між кількістю електрики q (ε), яка пройшла в колі (рис. 1), і прикладеною напругою U (p) визначається як

$$q = q_1 + q_2, \quad U = R_1 \frac{dq_2}{dt}, \quad (9)$$

де q , q_1 , q_2 — загальна кількість електрики та її частин, які проходять через елементи кола C_1 , C_2 , R_2 й R_1 відповідно. Величини q_1 і U взаємопов'язані між собою співвідношеннями:

$$q_1 = C_1 U_1, \quad \frac{dq_1}{dt} = C_2 \frac{dU_2}{dt} + \frac{U_2}{R_2}, \quad U_1 + U_2 = U \quad (10)$$

та

$$\left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right) \frac{d^2 q}{dt^2} + \frac{1}{R_2 C_1} \frac{dq}{dt} = C_2 \frac{d^2 U}{dt^2} + \left[\frac{1}{R_1} \left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right) + \frac{1}{R_2} \right] \frac{dU}{dt} + \frac{U}{C_1 R_1 R_2}. \quad (11)$$

Отже, рівняння (11) визначає рух структурних елементів в'язкопружного тіла за наявності необоротної й оборотної плинностей, якщо вважати, що q виражає деформацію зсуву, а U — прикладену дотичне напруження, розуміючи під $1/C_1$ і $1/C_2$ модулі зсуву, а під R_1 і R_2 — коефіцієнти в'язкості тіла [4]. Використаємо цю електричну аналогію для аналізу дії на гетерогенну полімерну систему ультразвукових коливань, які змінюються по закону $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t = \gamma_0 e^{j\omega t}$, де ω — циклічна частота, $\omega = 2\pi T_0^{-1}$, T_0 — період коливань, $j = \sqrt{-1}$.

Враховуючи, що q й U пропорційні $e^{j\omega t}$, згідно з (11) знаходимо

$$\dot{p} = \varepsilon(\dot{K} + \dot{G}), \quad (12)$$

де

$$\dot{K} = \frac{1}{C_1}, \quad \dot{G} = \frac{\omega^2 \tau_2^2}{C_2(1 + \omega^2 \tau_2^2)} + j \frac{\omega \tau_2}{C_2(1 + \omega^2 \tau_2^2)}, \quad (13)$$

K та G — модулі об'ємного стиску (розтягу) та зсуву відповідно. Величина

$$\operatorname{Re} \dot{G} = \frac{\omega^2 \tau_2^2}{C_2 (1 + \omega^2 \tau_2^2)} = \frac{G \omega^2 \tau_2^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} = G(\omega) \quad (14)$$

є динамічним модулем пружності тіла при частоті ω . Відповідно,

$$\operatorname{Im} \dot{G} = \frac{G \omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}$$

визначає динамічну в'язкість ГПС [2]. Таким чином, згідно зі співвідношеннями (12), (14) можна прослідкувати процес перетворення в'язкості у в'язкопружність і пружність середовища (так звану релаксаційну в'язкість [4]) і з'ясувати межі застосування Максвеллових рівнянь [1] для опису в'язкопружних властивостей тіла. Важливою характеристикою величини дисипації енергії деформованого тіла виступає кут зсуву фаз (кут втрат) δ між ε і p , який при врахуванні дотичної складової напруження деформації за наявності модуля зсуву G визначаємо згідно з умовою

$$\operatorname{tg} \delta(\dot{G}) = \frac{\operatorname{Im} \dot{G}}{\operatorname{Re} \dot{G}} = \frac{1}{\omega \tau_2}, \quad (15)$$

де $\tau_2 = R_2(K^{-1} + G^{-1})$ — час релаксації. Таким чином, час релаксації τ_2 виражається через в'язкість (як результат «оборотної плинності») і модулі зсуву (статичний і девіаційний). Це уможливило використати Максвеллів модель [1] для опису дії на композит напруження зсуву, яке з однаковою інтенсивністю діє як на в'язку G'' (K''), так і пружню G' (K') частини, а деформація тіла складається з двох частин (див. (12)).

У загальному випадку, коли деформація відбувається в результаті об'ємного стиску (розтягу) та зсуву структуроутворень тіла, маємо

$$\varepsilon \left[-\omega^2 \left(1 + \frac{K}{G} \right) + j\omega \frac{K}{R_2} \right] = \left\{ \frac{K}{R_1 R_2} - \frac{\omega^2}{G} + j\omega \left[\frac{1}{R_1} \left(1 + \frac{K}{G} \right) + \frac{1}{R_2} \right] \right\} p, \quad (16)$$

тобто

$$\varepsilon = p/K_0, \quad (17)$$

де

$$\frac{1}{K_0} = \left\{ \left(\frac{K}{R_1 R_2} - \frac{\omega^2}{G} \right) + j\omega \left[\frac{1}{R_1} \left(1 + \frac{K}{G} \right) + \frac{1}{R_2} \right] \right\} / \left[-\omega^2 \left(1 + \frac{K}{G} \right) + \frac{j\omega K}{R_2} \right]. \quad (18)$$

Після відповідних математичних перетворень знаходимо, що

$$\frac{1}{K_0} = \frac{K(G + 2K) - j(K + G)(G + 2K)}{K[(G + K)^2 + K^2]}. \quad (19)$$

Таким чином,

$$\operatorname{Re}\left(\frac{1}{\dot{K}_0}\right) = \frac{G + 2K}{(G + K)^2 + K^2}, \quad (20)$$

$$\operatorname{Im}\left(\frac{1}{\dot{K}_0}\right) = \frac{(G + K)(G + 2K)}{K[(G + K)^2 + K^2]}, \quad (21)$$

а величину механічних втрат енергії визначимо як

$$\operatorname{tg}\delta(\dot{K}_0) = \frac{\operatorname{Im} \dot{K}_0}{\operatorname{Re} \dot{K}_0} = \frac{K}{K + G}. \quad (22)$$

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження в'язкопружних властивостей ПВХ-систем показали, що величини модулів K та G , а також відповідні їм коефіцієнти в'язкості R_1 , R_2 та дисипативні втрати енергії $\operatorname{tg}\delta(\dot{G})$, $\operatorname{tg}\delta(\dot{K})$ залежать від вмісту нанодисперсної міді в ПВХ та температури композиту (рис. 2, 3). Так, при $\varphi = \text{const}$, у міру зростання температури в діапазоні $298 \leq T \leq 353$ К величина $|\dot{G}|$ нелінійно зменшується, а $\operatorname{tg}\delta(\dot{G})$ зростає. У випадку $T = \text{const}$ збільшення вмісту наповнювача в ПВХ в області $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об. % Cu приводить до нелінійного зростання величини $|\dot{G}|$ і зменшення $\operatorname{tg}\delta(\dot{G})$. Це зумовлено структурними змінами ПВХ-систем, які проявляються у збільшенні величини часу релаксації τ_2 при зростанні вмісту нанодисперсної міді в композиті ($T = \text{const}$); зокрема, при $T = 353$ К і $\varphi = 5,0$ об. % Cu та $0,10$ об. % Cu величина τ_2 дорівнює $1,0 \cdot 10^{-5}$ с і $6,2 \cdot 10^{-6}$ с, а при $T = 333$ К ці значення становлять $1,2 \cdot 10^{-5}$ с і $8,0 \cdot 10^{-6}$ с відповідно. Для вихідного ПВХ вони дорівнюють $5,0 \cdot 10^{-6}$ с і $7,0 \cdot 10^{-6}$ с відповідно. Розраховані значення величини $|\dot{G}|$ ПВХ-систем добре узгоджуються з результатами експерименту, зокрема, при $T = 333$ К для вихідного ПВХ $|\dot{G}| = 1,2 \cdot 10^9$ Н·м⁻², ПВХ + 0,10 об. % Cu — $2,3 \cdot 10^9$ Н·м⁻², ПВХ + 5,0 об. % — $3,6 \cdot 10^9$ Н·м⁻², а дані експерименту — $1,4 \cdot 10^9$ Н·м⁻², $2,5 \cdot 10^9$ Н·м⁻² та $3,8 \cdot 10^9$ Н·м⁻² відповідно.

Оскільки гнучколанцюгові полімери трактують [1] як рідини в переохолодженому стані; наявність аморфної структури виступає однією з причин різниці у відповідних величинах в'язкопружних модулів. Підтвердженням цьому слугує також залежність вели-

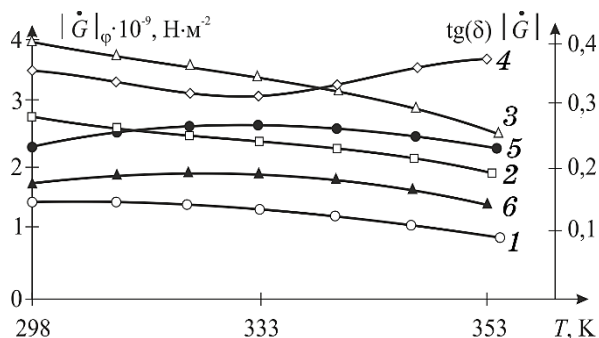


Рис. 2. Температурні залежності величин $|\dot{G}|_{\varphi}$ та $\text{tg}(\delta)(\dot{G})$ ПВХ-систем. $|\dot{G}|_{\varphi}$: 1 — ПВХ, 2 — ПВХ + 0,10 об.% Cu, 3 — ПВХ + 5,0 об.% Cu; $\text{tg}(\delta)(\dot{G})$: 4 — ПВХ, 5 — ПВХ + 0,10 об.% Cu, 6 — ПВХ + 5,0 об.% Cu.²

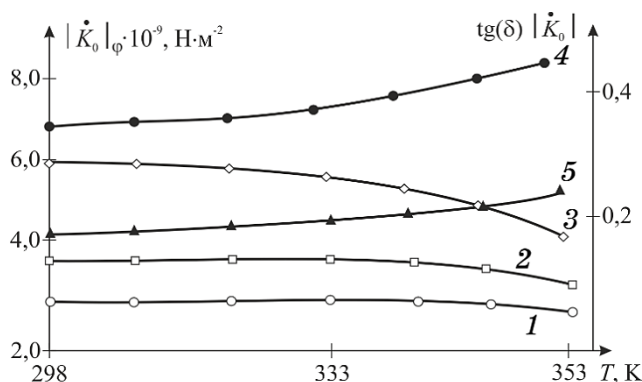


Рис. 3. Температурні залежності величин $|\dot{K}_0|_{\varphi}$ та $\text{tg}(\delta)(\dot{K}_0)$ ПВХ-систем. $|\dot{K}_0|_{\varphi}$: 1 — ПВХ, 2 — ПВХ + 0,10 об.% Cu, 3 — ПВХ + 5,0 об.% Cu; $\text{tg}(\delta)(\dot{K}_0)$: 4 — ПВХ, 5 — ПВХ + 5,0 об.% Cu.³

чини $\text{tg}(\delta)(\dot{G}) = f(\varphi, T)_{T, \varphi}$ (рис. 2).

На рисунку 3 представлено результати розрахунку згідно зі співвідношеннями (19), (22) величин $|\dot{K}_0|$ і $\text{tg}(\delta)(\dot{K}_0)$ в залежності від температури $298 \leq T \leq 353$ К і вмісту нанодисперсної міді $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.%. Характер змін даних в'язкопружних характеристик ПВХ-систем уможливорює розглядати композит таким, що має два квазірівноважні стани: склоподібний, де стається лінійна залежність $|\dot{K}_0|$ і/або $\text{tg}(\delta)(\dot{K}_0)$ від змін T і φ , та високоеластичний — з перехідною областю між ними, яка лежить у діапазоні 348–353 К.

Для розглянутих систем $|\dot{K}_0|$ є складовою об'ємного K та модуля зсуву G , що дає змогу розподілити ефекти й аналізувати їх з точки зору релаксаційного стану, а також релаксаційних пере-

ходів в аморфних полімерах [1]. В ПВХ як матриці композиту немає значних за об'ємом і масою бокових груп, які давали б істотний внесок у величину деформації в даній області температур; тому залежності $\dot{K}_0 = f(T)_\varphi$, $\text{tg}\delta(\dot{K}_0) = f(T)_\varphi$ близькі до лінійної та носять, відповідно, спадний/зростаючий характер. Оскільки в ПВХ боковими групами є атоми Гідрогену та Хлору, які не проявляються у вигляді відповідних положень максимуму втрат $\text{tg}\delta(\dot{K}_0)$ (рис. 3), за характером залежності $\dot{K}_0 = f(T)_\varphi$ можна стверджувати про близьку природу молекулярних рухів структурних елементів, які пов'язані з об'ємною деформацією та деформацією зсуву. Введення нанодисперсного наповнювача приводить до нелінійного зростання величини $|\dot{K}_0|_T$, зсуваючи область температурного переходу зі склоподібного у високоеластичний стан в область вищих температур (рис. 3). При цьому величина $|\dot{K}_0|$ у випадку вихідного ПВХ при зміні T у діапазоні $298 \leq T \leq 353$ К зменшується в межах $(2,5-1,1) \cdot 10^9$ Н·м⁻² відповідно, а зростання вмісту наповнювача до $\varphi = 5,0$ об.% змінює величину $|\dot{K}_0|_T$ в діапазоні $(6,0-3,0) \cdot 10^9$ Н·м⁻² при 298 К і 353 К, а значення $\text{tg}\delta(\dot{K}_0)$ — 0,20–0,28 (за результатів експерименту 0,15–0,27) [8].

5. ВИСНОВКИ

На основі запропонованого модельного підходу при описі в'язкопружних властивостей ПВХ, наповненого нанодисперсним порошком міді, враховано наявність оборотної та необоротної плинності композиту в температурній області $298 \leq T \leq 353$ К і за вмісту інгредієнту $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.% Cu. Між модулями пружності при об'ємній деформації та деформації зсуву є кількісний взаємозв'язок, який ілюструє спільний механізм руху структурних елементів ПВХ при деформації композиту з необоротною плинністю. У випадку об'ємної деформації та деформації зсуву релаксаційні модулі зсуву та коефіцієнт в'язкості задовільно описуються теорією Максвелла–Алфрея–Френкеля, що уможливило розрахувати відповідні часи релаксації. Напрявлене регулювання часу релаксації структуроутворень композиту в діапазоні $1,1 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-5}$ с, змін величини модулів зсуву — $1,6 \cdot 10^9$ – $6,0 \cdot 10^9$ Н·м⁻² та інших в'язкопружних характеристик матеріалу при $298 \leq T \leq 353$ К і $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.% Cu відкриває можливість використовувати системи ПВХ + Cu як акустичні лінії затримки, демпфувачі й узгоджувальні пристрої.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. G. M. Bartenev and S. Ya. Frenkel', *Fizika Polimerov* [Physics of Polymers]

- (Leningrad: Khimiya: 1990) (in Russian).
2. M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford: Clarendon Press: 1988).
 3. B. B. Kolupayev, B. S. Kolupayev, V. V. Levchuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. A. Sidletskiy, *J. Nano- Electron. Phys.*, **8**, No. 4(2): 04072-1 (2016) (in Ukrainian); DOI: [10.21272/jnep.8\(4\(2\)\).04072](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(2)).04072)
 4. Ya. I. Frenkel', *Kineticheskaya Teoriya Zhidkostey* [Kinetic Theory of Liquids] (Leningrad: Nauka: 1975) (in Russian).
 5. V. S. Postnikov, *Vnutrennee Trenie v Metallakh* [Internal Friction in Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1974) (in Russian).
 6. B. S. Kolupaev, *Relaksatsionnyye i Termicheskie Svoistva Napolnennykh Polimerov* [Relaxation and Thermal Properties of Filled Polymers] (L'viv: Vyshcha Shkola: 1980) (in Russian).
 7. B. B. Kolupaev, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **84**, Iss. 6: 1421 (2011); <https://doi.org/10.1007/s10891-011-0613-6>
 8. B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, T. G. Lyashuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. O. Sidletskyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 1: 121 (2019) (in Ukrainian); <http://mfint.imp.kiev.ua/en/abstract/v41/i01/0121.html>

¹*Institute of Cybernetics of the International University of Economics and Humanities Named After S. Demyanchuk, 4, S. Demyanchuk Str., UA-33028 Rivne, Ukraine*

²*Rivne State University of Humanities, 12, S. Bandera Str., UA-33028 Rivne, Ukraine*

³*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine, Kharkiv Highway, 48, UA-02160 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Model distribution of relaxation times.

² **Fig. 2.** Temperature dependences of the $|\dot{G}|_0$ and $\text{tg}\delta(|\dot{G}|)$ values for the PVC systems. $|\dot{G}|_0$: 1—PVC, 2—PVC + 0.10 vol.% Cu, 3—PVC + 5.0 vol.% Cu; $\text{tg}\delta(|\dot{G}|)$: 4—PVC, 5—PVC + 0.10 vol.% Cu, 6—PVC + 5.0 vol.% Cu.

³ **Fig. 3.** Temperature dependences of the $|\dot{K}_0|_0$ and $\text{tg}\delta(|\dot{K}_0|)$ values for the PVC systems. $|\dot{K}_0|_0$: 1—PVC, 2—PVC + 0.10 vol.% Cu, 3—PVC + 5.0 vol.% Cu; $\text{tg}\delta(|\dot{K}_0|)$: 4—PVC, 5—PVC + 0.10 vol.% Cu, 6—PVC + 5.0 vol.% Cu.