ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПВХ И ПВБ СИСТЕМ

В. В. КЛЕПКО*, Б. Б. КОЛУПАЕВ*, Б. С. КОЛУПАЕВ**, Е. В. ЛЕБЕДЕВ*

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев **Ровенский государственный гуманитарный университет

Получено 05.02.2007

Исследован вклад структурных факторов в формирование акустических свойств ПВХ и ПВБ систем в широком диапазоне значений содержания ингредиентов. Показано, что под действием частиц высокодисперсного наполнителя изменяется количество мономерных звеньев между соседними зацеплениями макромолекул.

Досліджено внесок структурних факторів у формування акустичних властивостей ПВХ і ПВБ систем у широкому діапазоні значень вмісту інгредієнтів. Показано, що під дією часток високодисперсного наповнювача змінюється кількість мономерних ланок між сусідніми зачепленнями макромолекул.

The paper deals with studying the contribution of structural factors to formation of acoustic properties of PVB and PVC systems in a wide range of values of ingredients content. It is shown that the impact of the particles of high-dispersed filler changes the number of the monomeric links between the adjacent engagements of macromolecules.

введение

Различия между акустическими свойствами ненаполненных и наполненных высокодисперсными наполнителями гибкоцепных линейных полимеров принято объяснять влиянием ряда факторов [1]. Однако при этом, как правило, не анализируется топология фазы наполнителя в системе при его содержании φ менее или более критического значения $\varphi_{\kappa p}$ с учетом наличия меж- и внутримолекулярного взаимодействия в полимерной матрице. Между тем, этот фактор влияет на формирование акустических свойств гетерогенных полимерных систем (ГПС). Композиции в области $\varphi < \varphi_{\kappa p}$ представляют собой неупорядоченные системы, в которых при отсутствии сегрегации частицы высокодисперсного наполнителя не находятся в узлах регулярной структуры, а занимают случайные положения в пространстве. В первом приближении такую ГПС моделируют в виде квазиодномерной решетки с эффективным расстоянием между частицами [2]:

$$L \ge \frac{F(i)d}{(2\pi P_i)^{1/4}},$$
(1)

где d и P_i – диаметр частицы наполнителя и их количество в единице объема ($\infty > P_i \gg 1$); $1 \ge F(i) \ge (1-\beta); \ \beta = V_1/V; \ V_1$ и V – свободный объем и объем ГПС соответственно.

При этом не наблюдается кооперативное движение частиц, поскольку не возникает квазиупругая составляющая силы взаимодействия в объеме ГПС. Влияние высокодисперсного наполнителя на величину модуля композита учитывают согласно соотношению Эйнштейна [3]:

$$E[G] = E_0[G_0](1+2.5\varphi), \tag{2}$$

где $E[G]^1$ и $E_0[G_0]$ – модули Юнга и сдвига наполненного и исходного полимера соответственно.

По мере увеличения содержания наполнителя в системе в соотношение (2) вводят поправки [4]:

$$E[G] = E_0[G_0](1 + 2.5\varphi + 14.1\varphi^2) \tag{3}$$

или

$$E[G] = E_0[G_0](1 + 2.5\varphi + 7.17\varphi^2 + 16.2\varphi^3).$$
(4)

Используют также зависимости вида [5]

$$E[G] = E_0[G_0] \left(1 + \frac{1.25\varphi}{1 - 1.28\varphi} \right),$$
 (5)

$$E[G] = \frac{E_0[G_0]}{(1-\varphi)^{5/2}}.$$
(6)

При получении соотношений (1)-(6) предполагалось, что наполнители идеально диспергированы, имеют сферическую форму и полностью смачиваются полимером. При этом рассматривались системы с $0 < \varphi < \varphi_{\kappa p}$, так что справедливость рассуждений не зависит от типа деформации. Однако при исследовании акустических свойств линейных гибкоцепных полимеров необходимо учитывать различия в величинах энергии меж- и внутримолекулярного взаимодействия.

¹Здесь и далее записи типа E[G] следует понимать как "E или G", а не как "E является функцией G".

Исходя из этого, целью данной статьи явилось исследование влияния меж- и внутримолекулярного взаимодействия, а также топологии фазы наполнителя на акустические свойства поливинилхлоридных (ПВХ) и поливинилбутиралевых (ПВБ) систем.

1. МОДЕЛЬ

Установлено, что ПВХ и ПВБ как типичные представители гибкоцепных линейных полимеров в конденсированном состоянии способны к образованию флуктуационных структур в виде микроблоков или суперсеток с конечными временами жизни τ_i [6]. При этом все структурные элементы и соответствующие им уровни конфигурационноконформационного порядка при воздействии на систему механическим силовым полем в области ультразвуковых частот проявляют себя как автономные структурные единицы. Следуя [7], поведение ПВХ или ПВБ в акустическом поле рассмотрим как кооперативное изменение конфигурационных состояний их элементов. Макромолекулу полимера представим в виде конденсированной системы атомов, взаимодействующих между собой через потенциальные силы. В качестве потенциала межатомного внутримолекулярного взаимодействия выберем атом-атомный потенциал Леннарда-Джонса, а межмолекулярного - потенциал Морзе [8]. Предполагаем, что время жизни флуктуационных структур ПВХ (ПВБ) удовлетворяет условию $\tau_i \gg 0$, т. е. они не распадаются и существенно не изменяются под действием ультразвукового поля.

Если U(r) – внутренняя потенциальная энергия, обусловленная атом-атомным взаимодействием макромолекул ПВХ (ПВБ), тогда величина силы \vec{F} в направлении \vec{r} будет

$$\vec{F} = -\frac{\partial U(r)}{\partial \vec{r}} \,. \tag{7}$$

В условиях равновесной системы, к которой в направлении \vec{r} приложено внешнее ультразвуковое поле достаточно малой амплитуды, на структурный элемент будет действовать сила

$$d\vec{F} = \left(\frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} d\vec{r},\tag{8}$$

где r_0 – расстояние, соответствующее равновесному состоянию; $|\vec{r}| = dr$ – смещение элемента структуры от своего положения равновесия.

Соответственно, изменение действующего на-

пряжения в случае деформации ε будет

$$dN \cong \frac{1}{r_0^2} \left(\frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} d\varepsilon \tag{9}$$

при величине упругого модуля

$$E[G] \cong \frac{1}{r_0} \left(\frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2}\right)_{r=r_0}.$$
 (10)

Следовательно, исходя из выражения (10) для внутренней потенциальной энергии $U_{1,2}(r)$ [8] внутри- и межмолекулярного взаимодействия, модули Юнга и сдвига рассчитываем как

$$E_1 \cong 1.14 \cdot 10^2 \frac{D_1}{a_1^3} \,, \tag{11}$$

$$G_1 \cong 5.18 \frac{D_2}{a_2^3},$$
 (12)

где $D_{1,2}$ – минимальное значение $U_{1,2}(r)$ при $r_{1,2} = a_{1,2}$.

Если учесть, что в линейном полимере скорость звука будет [9]

$$v = r_0 \left\{ \frac{1}{M} \left(\frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \right)_{r=r_0} \right\}^{1/2}$$

где M – масса структурного элемента, принимающего участие в процессе, то

$$D_{i\max} \cong 2M_i \frac{v_i^2}{\pi^2}$$

 $(v_i = l, t -$ скорости продольной и сдвиговой деформаций соответственно) [10]. Таким образом, начиная с этого значения энергии, в системе возможно распространение акустической деформации, которая характеризуется модулями

$$E_2 \cong 2.28 \cdot 10^2 \frac{M_l v_l^2}{\pi^2 a_1^3},\tag{13}$$

$$G_2 \simeq 10.36 \frac{M_t v_t^2}{\pi^2 a_2^3}.$$
 (14)

Следовательно, с помощью ингредиентов путем направленного изменения величин M, v_i , $r_0(a_i)$ можно регулировать акустические свойства ГПС. Характерно, что при $0 < \varphi < \varphi_{\rm kp}$ под действием внешних сил частицы наполнителя, независимо от движения соседей, могут принимать участие в движении как коллоидные частицы с высокой вязкостью [1]. По мере увеличения φ все большая часть полимерной матрицы переходит в состояние

граничного слоя (ГС). При $\varphi \ge \varphi_{\kappa p}$ вся ГПС находится в состоянии ГС с определенным упорядочением частиц наполнителя. В этом случае их движение зависит от движения соседей. Границу максимального наполнения системы характеризируют величиной пакинг-фактора ($\varphi_{\rm T}$) [4], а $\varphi_{\kappa p}$ определяют по значению инкремента теплоемкости [11]. При этом количество частиц наполнителя в единице объема ГПС по мере приближения к состоянию ГС уменьшается на величину

$$k = \frac{P_1}{P_2} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \left(\frac{d+L_2}{d+L_1}\right)^3,$$
 (15)

а сечение системы проходит через $B = 2\varphi/\pi (d+L)^2$ цепей на единицу площади, причем все они передают акустическую нагрузку от частицы к частице через полимерное связующее. Если учесть взаимодействие дисперсного наполнителя с полимером [1], которое приводит к образованию макрорешетки как структуры ГПС при $\varphi_{\rm kp} \leq \varphi \leq \varphi_{\rm T}$, то ее упругие модули определим как [4]

$$E_3 = \frac{\varphi d^{1/2}}{4\pi L^{7/2}}, \qquad (16)$$

$$G_3 = \frac{\varphi d^{1/2}}{4\pi L^{7/2}},\tag{17}$$

где $10^{-6} \le A \le 6 \cdot 10^{-5}$ [H·м] – коэффициент, характеризирующий взаимодействие на границе раздела фаз полимер – наполнитель [5]. Следовательно, в области стеклообразного состояния вклад топологии фазы наполнителя при $\varphi_{\rm T} \ge \varphi_2 \ge \varphi_{\rm KP}$ в величину модуля Юнга (или сдвига) ГПС можно учесть в виде

$$E[G] = E_{1,2}[G_{1,2}]\varphi_1 + E_3(G_3)\varphi_2.$$
(18)

Здесь $E_{1,2}[G_{1,2}]$ – модули полимерной матрицы; φ_1, φ_2 – объемные доли полимера и наполнителя; $E_3[G_3]$ – модуль структуры частиц наполнителя.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных зависимостей выполнялся на примере ГПС, содержащих ПВХ марки С-6359-М (ГОСТ 14332-78), ПВБ марки ПШ (ГОСТ 9439-83) и высокодисперсные порошки каолина (К), бентонита (Б), молибдена (Мо), железа (Fe), вольфрама (W), митала (05-99), миволла (03-97). Образцы прессовались в T-pрежиме при температуре T=393 К и давлении p=10 МПа. Акустические свойства ГПС определялись импульсным методом с проходящим сигналом совместно с методом вращающейся пластины на частоте 0.4 МГц. Результирующие погрешности составляли $\Delta v_e/v_e = (0.5 \div 1.0)$ %; $\Delta v_t/v_t = (1.0 \div 2.0)$ % [12]. Плотность определялась посредством гидростатического взвешивания с точностью до 0.03 % [12]. Преимущественный размер микровключений составлял: для металлических частиц – $(7 \div 15) \cdot 10^{-6}$ м; каолина или миволла – $(2 \div 3) \cdot 10^{-6}$ м; бентонита – $(0.2 \div 0.4) \cdot 10^{-6}$ м; митала – $(3 \div 4) \cdot 10^{-6}$ м.

Расчеты, выполненные согласно соотношению (1), показывают, что по мере возрастания количества дисперсного наполнителя в ПВХ (ПВБ) величина L нелинейно уменьшается (рис. 1), а при $\varphi \ge 20 \div 30$ об.% расстояние между частицами становится меньше их диаметра. Это позволяет при снижении L рассматривать ГПС как систему, стремящуюся к самоупорядочению за счет формирования структуры с участием частиц наполнителя под действием ГС.

На рис. 2 показана зависимость от φ для общей длины всех цепей B, образованных частицами наполнителя с адсорбированными на них сегментами макромолекул в кубе объемом 1 м³ и расположенных в направлении распространения ультразвуковой волны ($L \ll d$).

Рис. З иллюстрирует зависимости модуля EПВХ систем от концентрации миволла (03-97), рассчитанные при T = 293 К по уравнениям (2) – (6), (16) и экспериментальным точкам. При этом $\varphi_{\rm T} = 0.62 \div 0.65$, а $\varphi_{\rm Kp} \ge 0.52 \div 0.56$. Как следует из представленных результатов, E изменяется пропорционально φ в диапазоне от 0 до 30 %. Инкремент $\Delta E = f(\Delta \varphi)$ наиболее интенсивно возрастает при $\varphi \ge 30$ %. В области $0 \le \varphi \le 35$ % наблюдается удовлетворительное согласование теоретических и экспериментальных результатов. Это свидетельствует об отсутствии достаточно сильного взаимодействия между ингредиентами и о значительном вкладе гидродинамического эффекта в акустические свойства ПВХ систем.

На графике также представлены значения $E = F(\varphi)$) для ПВХ систем, рассчитанные по соотношению (18), с учетом не только гидродинамического, меж- и внутримолекулярного взаимодействий, но и структурных эффектов частиц наполнителя. Характерно, что при $\varphi_{\rm Kp} \leq \varphi \leq \varphi_{\rm T}$ (по мере уменьшения содержания полимера в ГПС) возрастает роль топологии фазы наполнителя в формировании акустических свойств композита. Именно формирование топологии фазы наполнителя и является причиной некоторого различия между величиной E, предсказываемой формулой (18), и экспериментальными данными

В. В. Клепко, Б. Б. Колупаев, Б. С. Колупаев, Е. В. Лебедев



Рис. 1. Зависимость расстояния *L* между частицами высокодисперсного наполнителя от его объемной концентрации в системе: 1 – ПВХ+К; 2 – ПВБ+Б; 3 – ПВХ+Мо; 4 – ПВБ+**F**е



Рис. 2. Зависимость величины *В* от объемной концентрации наполнителя: 1 – ПВХ+К; 2 – ПВБ+Б; 3 – ПВБ+**F**е; 4 – ПВБ+W; 5 – ПВХ+М



Рис. 3. Зависимость величины модуля Юнга ${\cal E}$ от объемной концентрации наполнителя (миволл):

1 – ПВХ+М_{миволл} (эксперимент); 2 – по уравнению (2); 3 – по уравнению (3); 4 – по уравнению (5); 6 – по уравнению (16); 7 – по уравнению (18)

для области 35 % $\leq \varphi \leq$ 55 %. Характерно, что при $\varphi \geq$ 55 % наблюдается развитие дефектности ГПС, прежде всего, в виде общей пористости, величина которой возрастает от 4 % (при $\varphi \leq$ 35 %) до 11 % (при $\varphi \leq$ 60 %). Расчеты величин M_i (i=l,t) на основе соотношений (1) – (14) показывают, что при $0 < \varphi \leq \varphi_{\rm kp}$ масса структурного элемента, принимающего участие в движении под действием ультразвукового поля, изменяется. Так, для системы ПВХ+миволл количество структурных элементов в случае продольной деформации системы возросло от 7 до 20 мономерных звеньев при величине энергии внутримолекулярного взаимодействия $4 \cdot 10^{-19}$ Дж [3].

Характерно, что для ПВБ систем, содержащих металлический наполнитель в диапазоне от 0 до 62 %, количество мономерных звеньев, принимающих участие в продольной деформации, нелинейно возрастает с 7 до 16 при $0 \le \varphi \le 10$ % Cu с последующим уменьшением до 12 при $\varphi \le 62$ %. В случае деформации сдвига с энергией межмолекулярного взаимодействия $3 \cdot 10^{-20}$ Дж [3] при $0 \le \varphi \le 1.0$ % число мономерных звеньев возрастает от 1 до 4, оставаясь далее величиной постоянной до $\varphi \le 62$ % Cu. Это указывает на то, что при продольной и сдвиговой деформациях ГПС определенную роль играют и меж- и внутримолекулярное взаимодействия.

выводы

В формировании акустических свойств гетерогенных систем на основе линейных гибкоцепных полимеров необходимо учитывать:

- потенциальную энергию меж- и внутримолекулярного взаимодействия между элементами структуры полимерной матрицы;
- 2) наличие гидродинамического эффекта для частиц высокодисперсного наполнителя при $0 \le \varphi \le \varphi_{\text{кр}};$
- 3) топологию фазы наполнителя при $\varphi_{\kappa p} \leq \varphi \leq \varphi_{T}$.

При этом под действием частиц наполнителя изменяется количество мономерных звеньев ГПС, принимающих участие в кинетике процесса переноса механического возбуждения в области ультразвуковых частот.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (код проекта 0103 U00156).

- 1. Nemilov S. V. Thermodynamic and kinetic aspects of the vitreous state.– Boca Raton: CRC Press, 1995.–314 p.
- Смирнов Б. М. Склейлинг в атомной и молекулярной физике // УФЖ.– 2001.– 171, N 12.– С. 1292– 1315.
- Ениколопов Н. С., Берлин А. А., Вольфонсон С. А., Ошмян В. Г. Принципы создания полимерных композиционных материалов. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
- 4. Metal-filled polymers (properties and applications) / Ed. S. K. Bhattacharya.– New-York : Marcel Dekker, 1986.– 360 p.
- Кристенсен Р. Введение в механику композитов.– М.: Мир, 1982.– 336 с.
- Френкель С. Я., Цыгельный И. М., Колупаев Б. С. Молекулярная кибернетика.– Львов: Свит, 1990.– 168 с.

- 7. Малкин А. Я. Применение непрерывного релаксационного спектра при описании вязкоупругих свойств полимеров // Высокомолек. соед. Сер А.– 2006.– 48, N 1.– С. 49–56.
- 8. Френкель С. Я. Макромолекула // Энциклопедия полимеров, том 2.– М.: Сов. энцикл., 1974.
- Emelianov S. Y., Hamilton M. F., Ilinskii Y. A., Zabolotskaya E. A. Nonlinear dynamics of a gas bubble in an incompressible elastic medium // J. Acoust. Soc. Amer.- 2004.- 115, N 2.- P. 581-588.
- Исакович М. А. Мандельштам и распространение звука в микронеоднородных средах // УФН.– 1979.– 129, N 3.– С. 531–540.
- 11. Колупаев Б. С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимеров.– Львов: Вища школа, 1980.– 230 с.
- Колупаев Б. Б. Влияние давления в *T-р* режиме на скорость распространения ультразвуковых колебаний в металлонаполненных полимерных композициях // Физ. техн. выс. давл. – 2005. – 15, N 4. – С. 85–95.