

УДК 539.2.541.61

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ

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

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

**Ровенский государственный гуманитарный университет

Получено 22.05.2007

Для систем на основе поливинилхлорида и поливинилбутираля, содержащих высокодисперсные наполнители, рассмотрена специфика поведения в температурном и ультразвуковом полях на частоте 0.4 МГц. Показано, что акустические свойства композита при продольной, сдвиговой и объемной деформациях зависят от длины структурного элемента, принимающего участие в кинетике процесса, физикохимии поверхности и содержания наполнителей. Исследована диссипация энергии ультразвуковых колебаний. Определены величины мономерного коэффициента трения, резонансные и максимальные частоты элементов структуры, ответственные за локальные и сегментные релаксационные процессы при $209\text{ K} \leq T \leq T_g + 10\text{ K}$. Исходя из полученных результатов, рассчитан и проанализирован спектр времен релаксации полимерных систем.

Для систем на базі полівінілхлориду й полівінілбутиралу із вмістом високодисперсних наповнювачів розглянуто специфіку поведінки в температурному й ультразвуковому полях на частоті 0.4 МГц. Показано, що акустичні властивості композита при поздовжній, зсувній та об'ємній деформаціях залежать від довжини структурного елемента, який бере участь у кінетиці процесу, фізикохімії поверхні та вмісту наповнювачів. Досліджено дисипацію енергії ультразвукових коливань. Визначені величини мономерного коефіцієнта тертя, резонансні й максимальні частоти елементів структури, які відповідають за локальні й сегментні релаксационні процеси при $209\text{ K} \leq T \leq T_g + 10\text{ K}$. Виходячи з одержаних результатів, розраховано й проаналізовано спектр часів релаксації полімерних систем.

The paper deals with studying the behavior peculiarities in the temperature and ultrasonic fields at frequency of 0.4 MHz for the systems on the basis of a polyvinylchloride and polyvinylbutyral, containing the high-dispersed fillers. It is shown that the acoustic properties of a composite at longitudinal, shift and volumetric deformations depend on the length of structural element involved in rate process, physico-chemical properties of surface and content of fillers. The dissipation of energy of ultrasonic vibration is investigated. The values of monomeric friction coefficient, resonant and maximal frequencies of structural elements responsible for local and segment relaxation processes at $209\text{ K} \leq T \leq T_g + 10\text{ K}$ are determined. Proceeding from the obtained results, spectrum of relaxation times of polymeric systems is calculated and analyzed.

ВВЕДЕНИЕ

В исследовании свойств и структуры полимеров, а также гетерогенных систем на их основе важнейшее значение приобретают акустические методы, получившие, благодаря ряду преимуществ, значительное развитие в последние годы [1]. Особенно они перспективны при работе с аморфными полимерами, изучение структурных особенностей которых прямыми методами затруднено [2]. Согласно современной классификации, указанные полимеры являются однокомпонентными [3]. Типичные их представители поливинилхлорид (ПВХ) и поливинилбутираль (ПВБ) характеризуются наличием длинных цепных молекул, состоящих из большого числа последовательно соединенных атомов углерода [4]. Для них характерно наличие внутрицепных и межцепных взаимодействий (за счет валентных химических связей и из-за наличия более слабых физических связей соответственно). При этом внутрицепные связи имеют длину $l_1 = 1.54 \cdot 10^{-10}$ м,

а физические – $l_2 = (3.0 \div 4.0) \cdot 10^{-10}$ м. По величине энергии диссоциации они также отличаются: $E_1 = 100$ ккал/моль и $E_2 = 10$ ккал/моль. Кроме того, более половины молекулярной массы мономерного звена ПВХ приходится на атом Cl, а химические свойства ПВБ определяются, прежде всего, наличием гидроксильных групп [3].

Следует отметить, что эти полимеры хорошо изучены другими методами, известны их химический состав, молекулярное строение, характеристические температурные интервалы релаксационных переходов, они легко поддаются модифицированию с помощью различных ингредиентов и внешних полей [5]. Однако при этом остается нерешенным вопрос о закономерностях поведения таких систем в температурном и динамическом механическом поле в области мегагерцовых частот. Кроме того, не выяснено влияние физической модификации на их структурные особенности, позволяющие прогнозировать, используя взаимосвязь между структурой и свойством, поведение композиционных материалов в различных условиях эк-

сплуатации.

Цель данной работы – исследовать влияние низко- и высокомолекулярных высокодисперсных наполнителей различной физико-химической природы на структуру релаксационных процессов и акустические свойства композиционных материалов на основе линейных полимеров (КПС).

1. МОДЕЛЬ

В случае исходного ПВХ, ПВБ или КПС на их основе при содержании (φ) ингредиентов в диапазоне $0 \leq \varphi \leq 60$ об.% сделаем следующие предварительные предположения:

- 1) макромолекула считается закрепленной, если закреплен хотя бы один из ее сегментов;
- 2) все цепи макромолекулы микроблока (или суперсетки [6]) деформируются аналогичным образом;
- 3) деформация цепей макромолекул под действием ультразвукового поля незначительна и не происходит их отрыв от закрепленных узлов.

Если на КПС действует переменное механическое напряжение, то скорости распространения продольной или сдвиговой деформаций равны [7]:

$$v_i = \left(\frac{E_0[\mu_0]}{\rho} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{4l\mu[E]}{\pi^3 K \omega_0^2} \right), \quad (1)$$

где $i=l, t$ – индекс, обозначающий продольную или сдвиговую деформацию; $E_0[\mu_0]$, $E[\mu]$ – модули Юнга и/или сдвига в стеклообразной области при $T=T_g-100$ К и в эксперименте соответственно; l – характерный линейный размер кинетических структурных элементов; ρ – плотность; K – эффективная масса сегмента единичной длины; ω_0 – собственная частота колебаний структурного элемента.

Учитывая, что $\omega_0^2 = 3kT/(Mnl^2)$ [8], согласно соотношению (1), общую длину структурного элемента, принимающего участие в кинетике процесса под действием ультразвуковых колебаний, определим как

$$l_i = \left(\frac{\Delta v}{v_i} \frac{\pi^3 3kT}{4E[\mu]n} \right)^{1/4}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; n – число статистических элементов в сегменте единичной длины; $\Delta v = v_0 - v_i$;

$v_0 = (E_0[\mu_0]/\rho)^{1/2}$; v_i – экспериментальное значение скорости ультразвука ($i=l, t$).

Анализ модели закрепленной макромолекулы [7], находящейся в ультразвуковом поле, показал, что величина декремента поглощения КПС энергии колебаний составляет

$$\Delta_i = \frac{4lE[\mu]}{\pi^3 K} \frac{\omega d}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2}, \quad (3)$$

где $d = p/K$; p – демпфирующая сила на единицу длины; ω – частота ультразвуковых колебаний. Следовательно, величина диссипации энергии в КПС зависит от линейных размеров структурообразований l_i , принимающих участие в движении под действием ультразвукового поля, и релаксационного состояния системы.

Используя соотношения (1)–(3), а также другие следствия исходной модели [8], исследуем влияние ингредиентов на структуру (l_i) и акустические свойства ПВХ и/или ПВБ систем в зависимости от физико-химических особенностей, содержания высокодисперсных наполнителей, действия температурных и ультразвуковых полей.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На фиксированной частоте исследовались полученные на основе ПВХ С-6359-М и ПВБ ПШ-9459 КПС, содержащие слоистые неорганические полимеры (каолиниты) – каолин (К), бентонит (Б), а также высокодисперсные порошки W, Mo, Fe. Образцы прессовали в T - p режиме при $T = 393$ К и $p = 10$ МПа. Акустические характеристики КПС определялись импульсным методом с проходящим сигналом совместно с методом вращающейся пластины на частоте 0.4 МГц [9]. Погрешности измерений составляли $\Delta v_l/v_l = (0.5 \div 1.0)$ % и $\Delta v_t/v_t = (1.0 \div 2.0)$ %. Плотность ρ определялась методом гидростатического взвешивания с погрешностью 0.03 %. Преимущественный размер частиц наполнителя составлял: для W, Mo, Fe – $(7 \div 15) \cdot 10^{-6}$ м; для К – $(2 \div 3) \cdot 10^{-6}$ м; для Б – $(2 \div 4) \cdot 10^{-7}$ м. Структурообразование КПС исследовалось также с помощью инфракрасных спектров по методу базовой линии на спектрометре Spicord-75 IR с выходом на персональный компьютер [10].

Как следует из результатов, представленных на рис. 1, для ПВХ и ПВБ систем в температурном интервале $290 \text{ К} \leq T \leq T_g + 10 \text{ К}$ при $\omega = 0.4 \cdot 10^6$ Гц характерно проявление релаксационных процессов двух типов: локальных и сегментных. Так, для исходных ПВХ (ПВБ) и их

КПС в области стеклообразного состояния при $T=300$ К величина l изменяется в диапазоне $(0.9 \div 2.0) \cdot 10^{-10}$ м, что соответствует подвижности различных атомных групп. В случае ПВХ ω_0 равно $1.7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, что на инфракрасном спектре отвечает атомному окружению С(Н,Н,Н) с частотой $1.8 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ в (С,Н) взаимодействующих координатах [10]. Для ПВБ эти значения равны $(1.2 \div 1.3) \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ для С(Н,Н) атомного окружения при продольной деформации системы. Однако введение в ПВХ высокодисперсного бентонита в объеме 8 и 15 % при $l=3.0 \cdot 10^{-10}$ м обеспечивает подвижность атомных групп: соответственно, $C_1-C_2(\text{H},\text{Cl})$ с $\omega_0 = 3.7 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ и С(Н,Н)-С(Н,Н) с $\omega_0 = 1.6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ при инфракрасном спектре $3.4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ (C_1, C_2, Cl) и $1.5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ (С,Сl). В случае металлических высокодисперсных наполнителей (Fe, W) при содержании 60 об.% в ПВХ и объемной, а также сдвиговой деформации КПС имеем $l=4 \cdot 10^{-10}$ м при $\omega_0 = 8.0 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ и $1.7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Для системы ПВХ+60%W это проявляется в реализации подвижности С(Н,Н) атомного окружения при взаимодействующих координатах (С,Н) инфракрасного спектра с частотой $1.3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Объемная деформация КПС при $T=300$ К также соответствует подвижности отмеченных выше атомных групп. Так, в случае композита ПВХ+30%Mo $\omega_0 = 1.4 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, что указывает по инфракрасному спектру на атомное окружение С(Н,Н)-С(Н,Н) в (С,С) взаимодействующих координатах.

По мере повышения температуры при $290 \text{ К} \leq T \leq T_g + 10 \text{ К}$ длина l нелинейно возрастает (рис. 1) для всех КПС. Однако для исходного ПВБ, равно как и для гетерогенных систем на его основе, величина l для равноудаленных от T_g температур значительно меньше, чем для ПВХ композиций. Системы, содержащие бентонит, имеют большие значения l , по сравнению с металлонаполненными системами, во всей области содержания наполнителей ($0 \leq \varphi \leq 60$ об.%) и температур. Величины l при $T=300$ К в случае продольной и сдвиговой деформаций исходного ПВХ и/или ПВБ близки между собой.

Исследование температурной и концентрационной зависимостей диссипации энергии КПС (рис. 2) показали, что величина Δ_i нелинейно возрастает с повышением температуры ($290 \text{ К} \leq T \leq T_g + 10 \text{ К}$) и зависит от физико-химических особенностей, а также содержания наполнителя в системе. Для ПВБ композиций значения Δ_i при $T=T_g$ в 1.5 раза выше по сравнению с аналогичными ПВХ системами. По мере уве-

личения содержания минеральных наполнителей в ПВХ и/или ПВБ композитах величина Δ_i также возрастает с ростом T , оставаясь значительно больше, чем в металлонаполненных системах. Это указывает на то, что при повышении температуры T до величины $T_g + 10 \text{ К}$ при $\omega = 0.4 \cdot 10^6 \text{ Гц}$ начинает проявляться и сегментная подвижность, на реализацию которой необходимы дополнительные затраты энергии, обуславливающие рост Δ_i . При этом нелинейно возрастает и количество мономерных звеньев сегментов ($N=l/l_1$), принимающих участие в релаксационном процессе (см. рис. 1). Величины Δ_i в случае продольной, сдвиговой и объемной деформаций при $T=300$ К имеют один порядок. Следовательно, механизмы деформирования КПС близки между собой за счет широкого распределения времен релаксации.

Сделанный вывод подтверждается характером концентрационной и температурной зависимостей величины мономерного коэффициента трения P_i (рис. 3). Из соотношения [9]

$$P_i = \frac{16E[\mu]}{\omega\pi^2 \text{tg} \delta_i} \quad (4)$$

следует, что по мере повышения температуры при $290 \text{ К} \leq T \leq T_g + 10 \text{ К}$ величина P_i для всех КПС нелинейно уменьшается при $\varphi = \text{const}$ и лежит в диапазоне от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-9} \text{ Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-1}$. При увеличении содержания дисперсных наполнителей в композиционных материалах значение P_i также изменяется, проходя через явно выраженный экстремум (см. рис. 3). Для металлонаполненных систем при $290 \text{ К} < T \leq T_g$ численное значение P_i остается больше, чем для систем с минеральными наполнителями.

Из условия, что резонансная частота структурных элементов, принимающих участие в релаксационных процессах двух видов (локальных и сегментных), составляет [9]:

$$\omega_p^2 = \frac{2\pi E[\mu]}{l^2 \rho(1-\nu)}, \quad (5)$$

где ν – коэффициент Пуассона, следует ее нелинейное уменьшение для ПВХ (и ПВБ) систем по мере роста температуры. Величина ω_p лежит в диапазоне $(5 \cdot 10^{27} \div 10^{20}) \text{ с}^{-2}$. Поскольку демпфирование ($D=\omega_0/d$) для рассмотренных КПС мало ($4 \cdot 10^{-8} \leq D \leq 2 \cdot 10^{-5}$), то максимальные потери энергии должны иметь место при $\omega=\omega_p$. Это подтверждается возрастанием Δ_i при росте T (см. рис. 2). Соответственно, максимальная частота колебаний сегментов КПС $\omega_{\text{max}}=\omega_0^2/d$ при $T_g \leq T \leq T_g + 10 \text{ К}$ лежит в диапазоне от $6.0 \cdot 10^5$ до

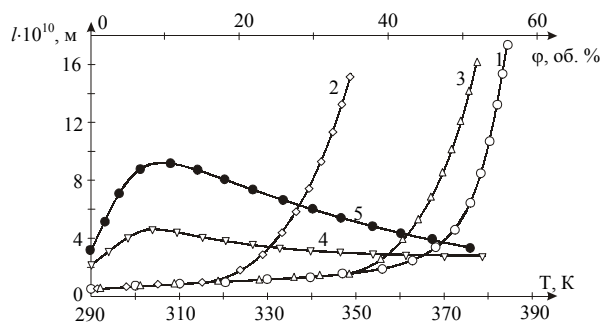


Рис. 1. Температурная (1-3) и концентрационная (4, 5) зависимость величины l ПВХ (ПВБ) систем:
 1 – ПВХ; 2 – ПВБ; 3 – ПВХ+8Б;
 4, 5 – ПВХ+Б при $T=360$ и 370 К ($i=l$)

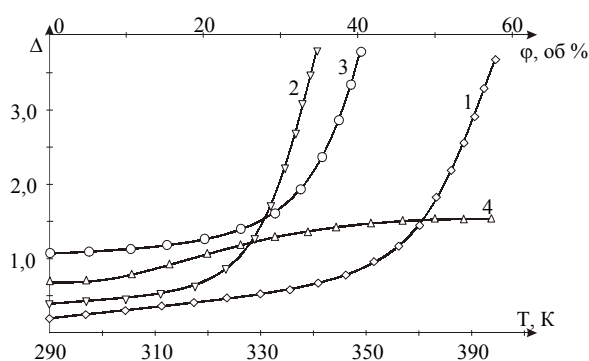


Рис. 2. Температурная (1-3) и концентрационная (4) зависимость величины Δ для систем:
 1 – ПВХ; 2 – ПВБ; 3 – ПВХ+15Б;
 4 – ПВХ+Fe при $T=300$ К ($i=l$)

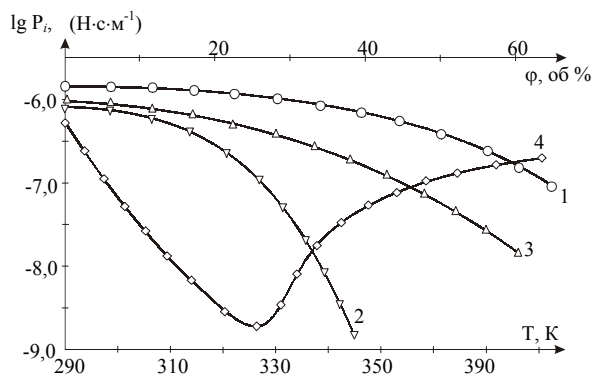


Рис. 3. Температурная (1-3) и концентрационная (4) зависимость величины $\lg P_i$ для систем:
 1 – ПВХ; 2 – ПВБ; 3 – ПВХ+30Fe;
 4 – ПВХ+K $T=360$ К ($i=l$)

$2.0 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Это указывает на уменьшение энергии межмолекулярных связей, а также энергетического взаимодействия на границе раздела фаз полимер–наполнитель, происходящее при нагреве.

Характерно, что для всех ПВХ и ПВБ систем, независимо от типа деформации, в рассматриваемом диапазоне температур значение ω_{\max} стремится к постоянной величине $\approx (1.0 \div 2.0) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Это позволяет, исходя из принципа суперпозиции, описать одновременное движение всех узлов сегментов как сумму составляющих l_i ($i=l, t$). При этом каждая из них представляет собой перемещение, начинающееся с данной мгновенной конформации, структурные элементы которой вносят дискретный вклад в спектр времен релаксации. Например, вклад составляющей внутреннего трения в граничную форму спектра релаксации (H) можно представить в виде:

$$H = K P_i^{1/2}, \quad (6)$$

где K – коэффициент пропорциональности (рис. 3).

Исходя из полученных результатов, вычислим спектр времен релаксации КПС как сумму составляющих [4]:

$$2 \lg H = \lg P_i - \lg \tau - \lg \frac{6}{kT} - 2 \lg \frac{2\pi M_0}{l\rho N_0}, \quad (7)$$

где M_0 – молекулярный вес мономера; N_0 – число Авогадро. Оказалось, что величина H нелинейно изменяется в зависимости от типа и содержания наполнителя в системе. При этом в области $\tau = (10^{-13} \div 10^{-12}) \text{ с}$ (при $T \leq 300 \text{ К}$) существенного различия в форме (величине угла наклона) спектров релаксации не наблюдается. Однако значение H последовательно увеличивается в ряду ПВХ; ПВБ; ПВХ/ПВБ, содержащие возрастающее количество неорганических наполнителей (каолина и бентонита); металлонаполненные системы. По мере роста $\tau = 1/\omega_0$ различия между H для исходных полимеров и их КПС сохраняется. При этом минимальные его значения наблюдаются для композиций ПВХ+15 об.%Fe. Следовательно, изменение спектра времен релаксации не связано только с объемным наполнением системы, а зависит от степени физической модификации ПВХ или ПВБ.

Поскольку H как функция релаксаторов по суммарным временам жизни τ выступает в виде стрелки действия и зависит от типа, содержания ингредиентов в ПВХ или ПВБ при $290 \text{ К} \leq T \leq T_g + 10 \text{ К}$, то для исследованных КПС с повышением T весь релаксационный спектр деформируется и смещается вправо по отношению к

исходным полимерам, ограничиваясь снизу частотой ω_{\max} (см. рис. 3).

ВЫВОДЫ

Между скоростью распространения ультразвукового поля, диссипацией энергии при продольной, сдвиговой и объемной деформации ПВХ и ПВБ систем, а также их структурно чувствительными характеристиками существует количественная взаимосвязь. При этом линейные размеры структурных элементов, принимающих участие в локальных и/или сегментных релаксационных процессах при $209\text{ K} \leq T \leq T_g + 10\text{ K}$, можно направленно регулировать типом, содержанием ингредиентов и температурным полем. Это открывает возможность прогнозирования акустических свойств ПВХ (ПВБ) композита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (код проекта 01064000490).

1. Гросберг Л. Ю., Хохлов А. Р. О нерешенных проблемах статистической физики полимеров.– М.: Наука, 1989.
2. Малкин А. Я. Применение непрерывного релаксационного спектра при описании вязкоупругих свойств полимеров // Высокомолек. соед., А.– 2006.– 48, N 1.– С. 49.
3. Берлин А. А., Вольфонсон С. А., Опмян В. Г., Ениколопов Н. С. Принципы создания полимерных композиционных материалов.– М.: Химия, 1990.– 238 с.
4. Френкель С. Я. Макромолекула // Энциклопедия полимеров, том 2.– М.: Сов. энцикл., 1974.
5. Неелов И. М., Даринский А. А., Кларк Д. Математическое моделирование конформаций и динамики деформированных полимерных цепей // Высокомолек. соед., А.– 1996.– 38, N 8.– С. 1373.
6. Френкель С. Я., Цыгельный И. М., Колупаев Б. С. Молекулярная кибернетика.– Львов: Свит, 1990.– 168 с.
7. Klerko V. V., Kolupaev B. B., Lebedev E. V. Energy dissipation and modulus defect in heterogeneous systems based on flexible – chain linear polymers // J. Polym. Sci, B.– 2007.– 49, N 1-2.– P. 18–21.
8. Колупаев Б. Б. Исследование вязкоупругих свойств металлонаполненного ПВХ на основе потенциала меж- и внутримолекулярного взаимодействия // ИФЖ.– 2007.– 80, N 1.– С. 178.
9. Мэзон У. Физическая акустика: том 2., часть Б.– М.: Мир, 1969.
10. Татутина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров.– Л.: Химия, 1986.