

539.2.541.61

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НАНОПОЛНЕННОГО ПВХ В ЗВУКОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

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

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина

*boris.kolupaev@gmail.com

Получено 28.04.2011

Изложены результаты исследования поведения в динамических механических полях поливинилхлорида (ПВХ), наполненного наночастицами меди. Показано, что при изменении содержания высокодисперсного металла в диапазоне (0...0.1) об.% в ПВХ-композите при $293\text{ K} \leq T \leq 373\text{ K}$ и частоте (60...200) Гц имеет место нелинейное изменение величины квазиупругого модуля сдвига, логарифмического декремента, эффективного времени релаксации, энергии активации процесса интра- и интермолекулярного взаимодействия, определенной на основании взаимосвязи частоты деформации с температурой максимума внутреннего трения материала.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: релаксация, структурный элемент, подвижность, модификатор

Викладені результати дослідження поведінки у динамічних механічних полях полівінілхлориду (ПВХ), наповненого наночастицками міді. Показано, що при зміні вмісту високодисперсного металу в діапазоні (0...0.1) об.% у ПВХ-композиті при $293\text{ K} \leq T \leq 373\text{ K}$ і частоті (60...200) Гц спостерігається нелінійна зміна величини квазіпружного модуля зсуву, логарифмічного декремента, ефективного часу релаксації, енергії активації процесу інтра- й інтермолекулярної взаємодії, визначеної на основі взаємозв'язку частоти деформації з температурою максимуму внутрішнього тертя матеріалу.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: релаксація, структурний елемент, рухомість, модифікатор

The paper deals with the results of studying the behavior of a polyvinylchloride (PVC) filled with nanoparticles of copper in the dynamic mechanical fields. The variation of maintenance of highly dispersed metal in the PVC-composite within the range of (0...0.1) vol.% at $293\text{ K} \leq T \leq 373\text{ K}$ and frequency (60...200) s^{-1} is shown to cause the nonlinear changes of quasi-elastic shift modulus, logarithmic decrement, effective relaxation time, activation energy of the processes of intra- and intermolecular interaction determined on the basis of interrelation of deformation frequency with the temperature of maximum of the material internal friction.

KEY WORDS: relaxation, structural element, mobility, modifier

ВВЕДЕНИЕ

Подтверждением выводов молекулярно-кинетической теории [1] о том, что в формировании свойств полимерных материалов существенную роль играют процессы, протекающие на молекулярном и надмолекулярном уровне, является их поведение в механических динамических полях [2]. В случае поливинилхлорида (ПВХ) – одного из наиболее многотоннажных и перспективных линейных полимеров [3] – установлено, что в изотермических условиях он способен проявлять свойства, подобные свойствам стеклообразных, высокоэластических и вязко-текучих материалов в зависимости от скорости изменения внешних силовых и/или энергетических полей [4]. Указанные закономерности подтверждаются и при исследовании наполненных ПВХ-систем [5]. Установленные факты свидетельствуют о том, что в условиях периодического механического воздействия роль молекулярных и надмолекулярных структур весьма существенна и проявляется

достаточно полно. Однако следует отметить, что взаимосвязь между видом, строением макроструктур, которые претерпевают изменения под действием нанодисперсных металлических наполнителей, и релаксационными свойствами ПВХ-систем изучены еще недостаточно.

Во-первых, не установлена зависимость величины внутреннего трения (декремента Δ или $\text{tg } \delta$) от содержания наночастиц металла в ПВХ. Во-вторых, эксперименты по диссипации энергии не дают однозначного ответа о ее взаимосвязи с величиной модуля упругости G среды. Также нуждается в исследовании релаксационный процесс, связанный с α -переходом. Он характеризуется тем, что при тепловом равновесии рассматриваемая физическая система совершает переход через потенциальный барьер седлообразной формы из исходного положения с минимальной энергией в одно из других таких положений с некоторой средней частотой ω , зависящей от температуры T . При этом требует исследования условие, определяющее энергетическую выгодность этого перехода с

одновременным достижением максимума диссипации энергии.

Исходя из этого, цель данной работы состоит в исследовании механической релаксации ПВХ-систем, содержащих в качестве наполнителя нанодисперсные порошки Си, а также способности подобных ингредиентов выступать в качестве модификатора вязкоупругих свойств материала в области звуковых частот.

1. МОДЕЛЬ

Установлено, что ПВХ как типичный представитель линейных гибкоцепных полимеров не имеет больших боковых групп, которые могли бы давать вклад в деформацию, и способен к образованию флуктуационных структур в виде микроблоков или суперсеток [6]. Это позволяет представить макромолекулу ПВХ в виде одномерного кристаллообразного “жемчужного ожерелья” [7], где в роли “бисерин” выступают скелетные атомы углерода поливинилового цепи, взаимодействующие между собой через потенциальные силы. Предполагаем, что период механических колебаний t удовлетворяет условию $t < \tau_n$ (где τ_n – время жизни конкретного структурного элемента в составе надмолекулярных структурообразований ПВХ), т. е. под действием динамического механического поля при $293 \text{ K} \leq T \leq 373 \text{ K}$ связи между элементами не распадаются и существенно не изменяются ввиду малости возбуждающего напряжения.

Вслед за [6], ПВХ будем рассматривать как наноструктурную систему в виде кластеров (областей локального порядка), погруженных в рыхло упакованную матрицу. Согласно [8], нанодисперсные порошки Си внедряются, в первую очередь, в дефектные области материала. При этом, кроме сил интер- и интрамолекулярного взаимодействия, на макромолекулу ПВХ будут действовать поверхностные силы со стороны механического динамического поля, кластера и активных центров поверхности наполнителя. Это приводит к тому, что при $T < T_g$ (где T_g – температура стеклования системы) за счет внешних воздействий деформационных дефектов типа сдвиговых трансформаций, структурно-возбужденных локальных состояний, происходит натяжение проходных цепей макромолекул ПВХ. При $T > T_g$ реализуется сегментальная подвижность структурных элементов [6]. Соответственно, движение элементов структуры при малых амплитудах деформации должно привести к изменению квазиупругого модуля и вызвать диссипацию механической энергии. Следуя [2], будем считать, что поглощение энергии в образце опи-

сывается логарифмическим декрементом Δ в виде

$$\Delta = \pi G_0 \delta \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}. \quad (1)$$

Здесь G_0 – истинный модуль сдвига [2]; δ – параметр, зависящий от длины подвижного элемента структуры и величины его энергии [7]; τ – эффективное время релаксации; $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота; ν – частота колебаний.

Понятно, что движение структурных элементов создает деформацию, добавляемую к упругой деформации. Соответственно, кажущийся квазиупругий модуль сдвига G становится меньше G_0 на величину ΔG , определяемую выражением [5]:

$$\frac{\Delta G}{G} = G_0 \delta \frac{1}{1 + (\omega \tau)^2}. \quad (2)$$

Учитывая структурные особенности гибкоцепных линейных полимеров, считаем, что в ПВХ-системах под действием приложенного переменного напряжения сдвига кинетические элементы испытывают максимальное внешнее воздействие. Выражения (1) и (2) применимы лишь в том случае, когда все надмолекулярные структурообразования ориентированы таким образом, что под действием приложенного напряжения сдвига они испытывают максимальные воздействия. Фактически при измерении какого-либо модуля μ и связанного с ним декремента Δ_μ не все структурные элементы одинаково реагируют на внешнее механическое динамическое воздействие в изотермических условиях. Поэтому необходимо ввести коэффициент приведенного напряжения сдвига k , определяемый соотношениями

$$\frac{\Delta_\mu}{\mu} = k \frac{\Delta G}{G}, \quad \Delta_\mu = k \Delta, \quad (3)$$

где $\Delta_\mu = \mu - \mu_i$; μ – квазиупругий модуль образца, отожженного при $T = 393 \text{ K}$ в течение 24 часов; μ_i – модуль материала в состоянии $i(T, \varphi)$; φ – содержание наполнителя.

Температурная зависимость величин μ и Δ с учетом величины k позволяет определить степень структурной самоорганизации ПВХ-систем под действием модифицирующих и внешних силовых факторов. Если принять в точке наблюдаемого максимума Δ_{\max} (или $\text{tg } \delta_{\max}$) значение $\omega \tau = 1$, то уравнение (1) будет описывать τ как функцию температуры, а величину δ можно представить в виде

$$\delta = \frac{2}{\pi G_0} \Delta_{\max}. \quad (4)$$

Зная характеры зависимостей $\tau(T)$ и δ , с использованием выражения (2) находим, что

$$\left(\frac{\Delta G}{G}\right)_{\max} = \frac{2}{\pi} \Delta_{\max} = \operatorname{tg} \delta_{\max}. \quad (5)$$

Данный подход к исследованию динамических свойств системы позволяет определить зависимость частоты ее деформации от температуры, отвечающей максимуму поглощения энергии. В первую очередь это касается α -перехода, отвечающего более высокому температурному пику $\Delta(\operatorname{tg} \delta)$. При этом связь угловой частоты с температурой максимума диссипации энергии можно представить так [6]:

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{H}{RT}\right). \quad (6)$$

Соответственно, экспериментально полученная зависимость логарифма частоты от T^{-1} позволяет определить энергию активации H и частотный коэффициент ν_0 процесса механической релаксации систем.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбран линейный гибкоцепной полимер – ПВХ суспензионной полимеризации марки С-6359М, производства ЗАО “Каустик” (Башкортостан), очищенный пересадением из раствора в циклогексаноне [4]. Молекулярная масса использованного пересаденного ПВХ составляла $1.4 \cdot 10^5$.

Нанодисперсные частицы Си получали непосредственно в массе дисперсного ПВХ с помощью взрыва медного проводника за счет импульса электрического тока значительной плотности, проходившего через него при закорачивании на источник энергии электрического поля [9]. Содержание нанодисперсных частиц меди в ПВХ-системах регулировалось в диапазоне (0...0.1)%. Средний размер d частиц, определенный рентгенографическим методом согласно методике [10], составлял 45 ± 2 нм. Образцы ПВХ-металлокомпозитов с различным содержанием наночастиц Си готовились в виде параллелепипедов толщиной $h = (0.5 \dots 1.0) \cdot 10^{-4}$ м, шириной $b = (4 \dots 6) \cdot 10^{-3}$ м, длиной $l = (10 \dots 50) \cdot 10^{-3}$ м методом горячего прессования в T - p режиме при температуре $T = (393 \dots 403)$ К и давлении $p = 8$ МПа с последующим охлаждением со скоростью 3 град/мин.

Вязкоупругие свойства ПВХ-систем определялись методом вынужденных резонансных колебаний на звуковых частотах [2]. Параметры G и $\operatorname{tg} \delta$ рассчитывались согласно волновому уравнению

$$\rho \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + G \aleph^2 \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = 0, \quad (7)$$

где $\aleph^2 = h^2/12$. Отсюда получено

$$G = \frac{48\pi^2 \rho l^4}{(1/875)^4 h^2} \left[\nu_p^2 - \frac{(\Delta\nu)^2}{8} \right], \quad (8)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_p} \left(1 - \frac{11}{32} \frac{\Delta\nu}{\nu_p} \right), \quad (9)$$

где $\Delta\nu$, ν_p – ширина резонансной кривой на высоте $\nu_p \sqrt{2}$ и резонансная частота образца соответственно. Точность измерения составляла $\pm 2\%$. Резонансная частота колебательной системы на порядок превышала ν_p , а при следующем отношении геометрических параметров: $l/h \geq 10$. Величину плотности ρ ПВХ-систем определяли согласно методике [4].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены экспериментально полученные зависимости частоты от температуры, отвечающие максимуму $\operatorname{tg} \delta$ для исходного ПВХ и композиций на его основе. Приведенные данные в диапазоне (353...373) К относятся к α -релаксационному процессу, температура которого по мере увеличения содержания высокодисперсных частиц Си нелинейно смещается в область более высоких значений. Этот эффект указывает на изменение локальной (при $T < T_g$) и сегментальной (при $T > T_g$) подвижности структурных элементов системы.

Расчеты величин H и ν_0 , выполненные согласно соотношению (6) и с помощью графической экстраполяции данных, представленных на рис. 1, показали, что в области $293 < T < T_g$ в случае исходного ПВХ величина H составляет $3.5 \cdot 10^{-20}$ Дж, что согласуется со значениями энергии межмолекулярного взаимодействия – $4.0 \cdot 10^{-20}$ Дж [4]. По мере повышения температуры в диапазоне $T > T_g$ энергия активации H возрастает до значений $12.6 \cdot 10^{-20}$ Дж, указывая на увеличение подвижности структурных элементов, обуславливающих внутримолекулярное взаимодействие (для этого случая – до $40.0 \cdot 10^{-20}$ Дж [4]). При этом частотный коэффициент составляет $\nu_0 = 5.1 \cdot 10^8$ Гц, а в области $T < T_g$ – $1.2 \cdot 10^3$ Гц. Характерно, что по мере повышения содержания наполнителя в диапазоне $0 < \phi \leq 0.10$ %

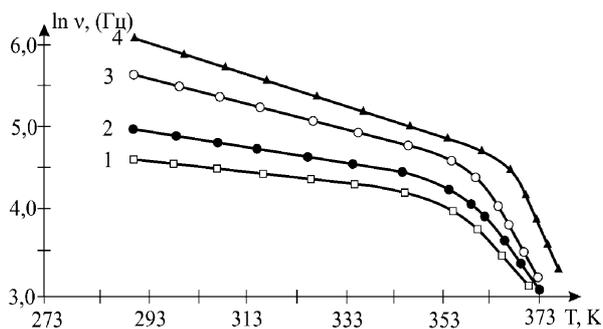


Рис. 1. Зависимость логарифма частоты от температуры ПВХ-систем:
 1 – ПВХ; 2 – ПВХ + 0.03 % Cu;
 3 – ПВХ + 0.07 % Cu; 4 – ПВХ + 0.10 % Cu

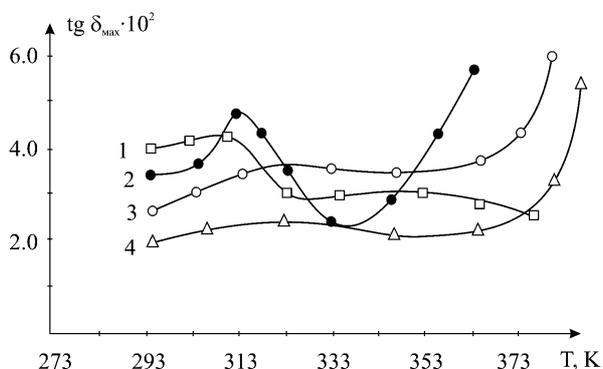


Рис. 2. Температурная зависимость максимума механических потерь ПВХ-систем:
 1 – ПВХ; 2 – ПВХ + 0.03 % Cu;
 3 – ПВХ + 0.06 % Cu; 4 – ПВХ + 0.10 % Cu

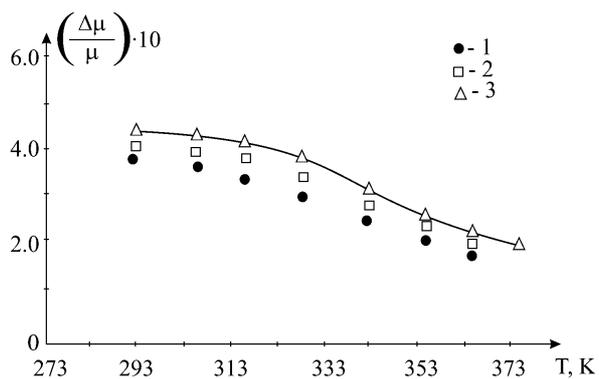


Рис. 3. Температурная зависимость вклада нанодисперсной меди в величину относительного изменения модуля сдвига $\Delta\mu/\mu$ ПВХ-систем:
 1 – ПВХ + 0.03 % Cu; 2 – ПВХ + 0.06 % Cu;
 3 – ПВХ + 0.10 % Cu

при $293\text{ K} < T < T_g$ значение ν_0 , равно как и энергия активации H процесса реализации подвижности структурных элементов, возрастают, достигая $8.1 \cdot 10^3\text{ с}^{-1}$ и $6.3 \cdot 10^{-20}$ Дж соответственно.

Согласно принципу температурно-временной эквивалентности (ТВЭ) [1] из формулы (6) следует, что с изменением T весь релаксационный спектр, начиная с $(60 \dots 200)$ Гц, смещается в область более высоких частот ν_0 , соответствующих колебаниям атомных групп, сегментов макромолекул ПВХ.

На рис. 2 представлены температурные зависимости максимума $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ ПВХ-систем, из которых следует, что он сложным образом изменяется в температурном диапазоне $(293 \dots 373)$ К. Первоначально при $T \leq 313$ К величина $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ для ПВХ и композиций на его основе несколько возрастает при повышении температуры. Это связано с тем, что при нагревании изменяются общая длина кинетических элементов структуры на единицу объема композита [6], а также эффективная длина сегмента за счет возрастания его энергии [1]. Поскольку значения $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ для исходного ПВХ при $293\text{ K} \leq T \leq 313\text{ K}$ оказываются несколько выше, чем для композита, имеет место ограничение подвижности элементов структуры ПВХ поверхностью частиц нанодисперсного наполнителя.

По мере дальнейшего повышения температуры до $T = 333$ К величина $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ уменьшается для систем с $0 \leq \phi \leq 0.03\%$ Cu, а при $T > 333$ К – возрастает. По-видимому, это связано с температурной зависимостью времени релаксации τ (см. соотношение (1)). В то же время, в области $343\text{ K} \leq T \leq 373\text{ K}$ при $\phi \geq 0.03\%$ Cu за счет уменьшения величины межмолекулярного взаимодействия возможно дополнительное возрастание эффективной длины кинетических элементов структуры. Используя соотношения (1) и (2), с учетом данных, представленных на рис. 2 и 3, определим температурную зависимость $\omega\tau$ так:

$$\omega\tau = \frac{\Delta}{(\Delta G/G)\pi}. \quad (10)$$

В случае выполнения соотношения (5) реализуется условие максимума диссипации энергии, отвечающего температурной области стеклования ПВХ-композита (см. также рис. 2).

На рис. 3 изображено изменение относительной величины модуля сдвига систем по мере повышения температуры образца. Учитывая соотношения (4) и (5), можно сделать вывод о том, что представленные на графике температурные зависимости $\Delta\mu/\mu$ в диапазоне $293\text{ K} \leq T \leq 373\text{ K}$ по сво-

ей величине и характеру удовлетворительно описывают результаты измерений максимального эффекта $(\Delta G/G)_{\max}$ при $k = (0.87 \dots 0.92)$.

ВЫВОДЫ

- Результаты данного исследования показывают, что с помощью нанодисперсного металлического наполнителя с концентрацией в диапазоне $(0 \dots 0.1)$ об. % можно направленно регулировать динамические механические свойства ПВХ-систем в области звуковых частот.
- Наблюдаемый процесс их релаксации позволяет определить изменение энергии активации, а также установить количественную взаимосвязь между величинами $\Delta(\text{tg } \delta)_{\max}$ и $(\Delta G/G)_{\max}$ как следствие влияния температуры, а также ингредиентов на структурные образования ПВХ-композиата.
- Результаты исследования ПВХ-систем в диапазоне $(60 \dots 200)$ Гц дают возможность, используя принцип ТВЭ, рассчитать релаксационный спектр элементов структуры в области ультразвуковых частот.
- Полученные ПВХ-системы можно использовать как поглотители механической энергии в области звуковых частот.

1. Френкель С. Я., Цыгельный И. М., Колупаев Б. С. Молекулярная кибернетика.– Львов: Свит, 1990.– 168 с.
2. Мэзон У. Физическая акустика. Том 2, часть Б.– М.: Мир, 1969.– 420 с.
3. Хохлов А. Р. Структура и свойства твердых полимеров // Высокомолек. соед. А.– 2009.– **51**, № 1.– С. 37–66.
4. Klepko V. V., Kolupaev B. B., Lebedev E. V. Energy dissipation and modulus defect in heterogeneous systems based on flexible-chain linear polymers // J. Polymer Sci. B.– 2007.– **49**, № 1-2.– P. 18–21.
5. Ульянов В. М., Рыбкин Э. П., Гудкевич А. Д., Пичин Г. А. Поливинилхлорид.– М.: Химия, 1992.– 288 с.
6. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров.– М.: Физматлит, 2005.– 232 с.
7. Френкель С. Я. Макромолекула / Большая Советская Энциклопедия: том 2.– М.: БСЭ, 1974.– С. 99.
8. Клепко В. В., Колупаев Б. Б., Куницкий Ю. А., Леонов Д. С. Подвижность элементов структуры аморфных полимерных систем под действием ультразвукового поля // Наносист., наноматер., нанотехнол.– 2008.– **6**, № 2.– С. 1001–1011.
9. Wang O., Yang H., Shi J., Zou G. Preparations and characterization of nanocrystalline powders of Cu-Zn alloy by wire electrical explosion method // Mater. Sci. Eng. A.– 2001.– **307**, № 1-2.– P. 190–194.
10. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы.– М.: Академкнига, 2005.– 192 с.