

ВЯЗКОУПРУГИЕ МОДУЛИ И ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ МЕТАЛЛОПОЛНЕННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Б. Б. КОЛУПАЕВ^{1*}, В. В. ЛЕВЧУК², Ю. Р. МАКСИМЦЕВ², Б. С. КОЛУПАЕВ²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, 02160, Киев, Украина
*boris_kolupaev@gmail.com

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

Получено 25.12.2013

В мегагерцовом диапазоне частот проведены исследования вязкоупругих модулей Юнга, сдвига, объемной деформации и внутреннего трения ПВХ-систем в зависимости от амплитуды внешнего воздействия, типа и содержания нанодисперсных металлов, а также температуры. Установлена роль сдвиговой и объемной вязкости в диссипации энергии ультразвука, а также влияние гидродинамического эффекта и адгезии на границе раздела фаз ПВХ – наполнитель на формирование вязкоупругих свойств композита.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: металлонаполненный поливинилхлорид, наночастицы, вязкоупругие модули, внутреннее трение, ультразвук

У мегагерцовому діапазоні частот проведено дослідження в'язкопружних модулів Юнга, зсуву, об'ємної деформації і внутрішнього тертя ПВХ-систем в залежності від амплітуди зовнішнього впливу, типу і вмісту нанодисперсних металів, а також температури. Встановлено роль зсувної та об'ємної в'язкості у дисипації енергії ультразвуку, а також вплив гідродинамічного ефекту й адгезії на межі розділу фаз ПВХ – наповнювач на формування в'язкопружних властивостей композиту.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: металонаповнений полівінілхлорид, наночастинки, в'язкопружні модулі, внутрішнє тертя, ультразвук

The paper deals with studying of viscoelastic constants of PVC-systems, i. e., their Young's, shear and dilatation moduli as well, as internal friction with respect to the amplitude of external impact, type and fraction of nanodispersed metal and temperature. We have shown the role of shear and dilatation viscosity in dissipation of energy of ultrasound as well, as influence of hydrodynamic effect and adhesion at the PVC – bulking agent interface on formation of composite's viscoelastic properties.

KEY WORDS: a metal-filled polyvinylchloride, nanoparticles, viscoelastic moduli, internal friction, ultrasound

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется изучению структурообразований в аморфных полимерных системах путем исследования их влияния на вязкоупругие модули и внутреннее трение (Δ). Установлено несколько типов источников трения для различных частот ω механических колебаний [1]. Так, в звуковом диапазоне обнаружены максимумы величины Δ , имеющие резонансный тип [2]. В килогерцовом диапазоне наблюдалась явно выраженная зависимость Δ от амплитуды деформации [3]. Однако в мегагерцовом диапазоне зависимость поглощения ультразвука от величины сдвиговой (η_s) и объемной (η_v) вязкостей тела для поперечных и продольных волн, распространяющихся в гетерогенных полимерных системах, не установлена. Незвестна также степень влияния внешних силовых, энергетических полей и ингредиентов в виде металлонаполнителей на вязкоупругие модули композита при продольной

и объемной деформациях, а также сдвиге.

В этой статье приведены результаты исследования внутреннего трения и вязкоупругих модулей в мегагерцовом диапазоне частот в зависимости от амплитуды деформации, температуры, а также содержания и типа нанодисперсного металла (Cu) в поливинилхлориде (ПВХ).

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве полимерной матрицы использован суспензионный поливинилхлорид (ПВХ) марки ТУ У 21.1-33129683-006:2011, тип АО KSR-67, очищенный переосаждением из раствора, имеющий молекулярную массу $M_M = 1.4 \cdot 10^5$. Образцы ПВХ-металлокомпозитов с различным содержанием наночастиц Cu готовились методом горячего прессования в $T-p$ режиме при температуре $T = 393$ К и давлении $p = 8$ МПа с последующим охлаждением со скоростью 3 град/мин. Нанодисперсные порошки Cu получали различными мето-

дами. В частности, использовался метод электрического взрыва проводника (ЭВП) при пропускании через него тока значительной плотности [4], осуществляемого в реакторе, где находился пересаженный ПВХ при давлении 10^5 Па.

Для определения среднего размера d частиц нанодисперсной меди использовался метод рентгенофазного анализа [5]. Рентгеновские дифрактограммы образцов толщиной $7.0 \cdot 10^{-4}$ м и эталона $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ с размером частиц (10...40) мкм получали на дифрактометре ДРОН-3 в режиме шагового сканирования счетчика квантов с использованием никелевого β -фильтра $\text{CuK}\alpha$ -излучения с длиной волны $\lambda = (1.542 \pm 0.002) \cdot 10^{-10}$ м при рабочем напряжении 24 кВ и силе анодного тока 20 А в интервале углов $34^\circ \leq 2\theta \leq 78^\circ$. Для всех композитов на рентгеновских дифрактограммах наблюдались дифракционные максимумы, которые, согласно стандартам JCPDS PDF2, отвечают кристаллитам Cu и указывают на отсутствие CuO или Cu_2O . Величину d определяли согласно соотношению [5]:

$$d = \frac{1.33\lambda}{\beta_d \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ – длина волны; β_d – расширение дифракционного максимума; θ – брэгговский угол. Обработка результатов эксперимента проводилась с помощью программ X-Ray Scanner, X-Ray Graphic 1.28 и Origin 6.0. Расчеты показали, что величина d не зависит от объемного содержания ингредиента и составляет 45 ± 2 нм.

Второй способ получения металлонаполненного ПВХ заключался в синтезе нанодисперсного Cu и реализовывался в два этапа [6]. Первоначально в ультразвуковом поле осуществлялось восстановление меди из соли с последующим промыванием коллоидной системы. Этот метод позволяет получить металлический осадок с размерами частиц порядка 100 нм. После первичной очистки данную суспензию помещали в реактор, где нанодисперсные металлы получались в жидкой фазе путем пропускания переменного электрического тока. Выбранное напряжение обеспечивало возникновение между электродами периодических электрических разрядов, вызывающих электроэрозионное измельчение и электрогидравлическое разрушение агломератов дисперсного металла. Последующее перемешивание суспензии проводилось ультразвуковым полем, что обеспечивало однородность системы и дальнейшее измельчение частиц меди до 35 ± 1 нм. Объемное содержание наполнителя в ПВХ варьировали в диапазоне $0 < \varphi \leq 1$ об. %.

Для определения величин действительных (E' ; μ' ; K') и мнимых (E'' ; μ'' ; K'') частей модулей Юнга, сдвига, объемной деформации соответственно, а также внутреннего трения использовался импульсный ультразвуковой метод [2] с проходящим сигналом, который сочетался с методом вращающейся пластины для измерения скоростей распространения v_i упругих волн и поглощения энергии α_i ($i=l, t$) в гетерогенной полимерной системе. По известным значениям скоростей и соответствующих им коэффициентов поглощения рассчитывались действительные и мнимые части модулей упругости [7]:

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

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

$$\mu' = \rho v_t^2 \frac{1 - \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (4)$$

$$\mu'' = \rho v_t^2 \frac{\frac{2\alpha_t v_t}{\omega}}{\left(1 + \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (5)$$

$$\alpha_i = \frac{1}{a} \ln \frac{A_0}{A_i}. \quad (6)$$

Здесь ρ – плотность системы.

При измерении вязкоупругих свойств погрешность составляла $\Delta v_l/v_l = 0.5$ %, $\Delta v_t/v_t = 1.0$ %, $\Delta \alpha_i/\alpha_i = 8$ %, а при измерении плотности – 0.2 %.

Максимальная амплитуда деформации образца была пропорциональна выходному напряжению на излучателе. Константы пропорциональности определялись по известным упругим постоянным пьезоэлектрического излучателя [2] в диапазоне $293 \text{ K} \leq T \leq T_g + 10 \text{ K}$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены зависимости E' (μ') от амплитуды деформации ε образца, содержащего нанодисперсную медь в различных дозировках. При $\varepsilon \rightarrow 0$ упругие модули достигают максимальных

значений и асимптотически уменьшаются при более высоких амплитудах деформации.

Зависимости $\text{tg } \delta_i = E''/E'$ (μ''/μ') ($i=l, t$) от ε для ПВХ-систем показаны на рис. 2. Общая особенность этих кривых – монотонное увеличение $\text{tg } \delta_i$ с возрастанием величины ε . Характерно, что по мере увеличения температуры и/или содержания наполнителя более 0.06 об. % нелинейная область возрастания $\text{tg } \delta_i$ расширяется.

Чтобы проанализировать эти данные, были рассмотрены два предельных значения зависящей от амплитуды смещений действительной части модуля упругости: E'_0 (μ'_0) при $\varepsilon \rightarrow 0$ и E'_∞ (μ'_∞) при $\varepsilon \rightarrow \infty$. По аналогии определим $\text{tg } \delta_k = \text{tg } \delta - \text{tg } \delta_i$, где $\text{tg } \delta_i$ рассчитано экстраполяцией $\text{tg } \delta$ к $\varepsilon=0$ без учета значений при малых деформациях. Оказалось, что величины E'_0 и μ'_0 зависят не только от содержания, но и типа нанодисперсной меди в ПВХ. Наибольшие их значения наблюдаются для композитов, содержащих нанодисперсную медь, полученную физико-химическим методом. Так, при $T=353$ К для системы ПВХ+0.5 об. % Cu $E'_0 = 7.70 \cdot 10^9$ Н/м², а $\mu'_0 = 1.40 \cdot 10^9$ Н/м².

Для композита, содержащего такое же количество наполнителя, полученного в результате электрического взрыва проводника, имеем $E'_0 = 6.46 \cdot 10^9$ Н/м² и $\mu'_0 = 1.17 \cdot 10^9$ Н/м². При этом на концентрационных зависимостях от объемного содержания наполнителя φ минимальные значения модулей наблюдаются при $\varphi=0.2$ об. % и 0.3 об. % Cu, полученного первым и вторым способами. Соотношения между максимальным значением модулей упругости системы ПВХ + 0.5 об. % Cu и исходного ПВХ составляют 1.4 и 1.1 соответственно (при $T=353$ К). В то же время, величины E'_∞ (μ'_∞) для тех же композитов превышают соответствующие характеристики для ненаполненного ПВХ не более чем в 1.1 раза. Поскольку формирование E'_∞ (μ'_∞) определяется гидродинамическим эффектом частиц наполнителя, распределенных в вязкоупругой среде, а также адгезией между нанодисперсным металлом и ПВХ, то можно предположить, что структурообразования частиц наполнителя при малых деформациях системы не должны оказывать влияния на этот показатель. Таким образом, в области $T \geq 348$ К при определении E'_∞ (μ'_∞) все топологические структуры разрушаются. Следовательно, величины $E'_0 - E'_\infty$ и $\mu'_0 - \mu'_\infty$ характеризуют вклад структурного фактора в действительные части модулей, а $E' - E'_\infty$ и $\mu' - \mu'_\infty$ являются мерами структурообразований частиц наполнителя, не разрушенных при заданной амплитуде деформации. Как следует из рис. 1, 2, мнимые части вяз-

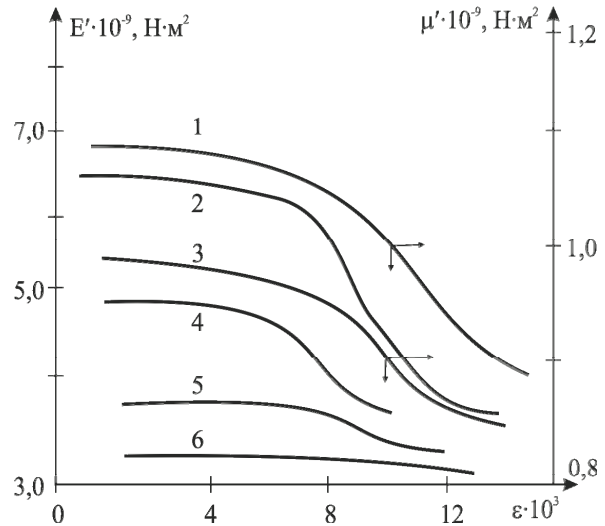


Рис. 1. Зависимость динамического модуля $E'(\mu')$ от амплитуды деформации ПВХ+Cu при $T=348$ К, содержащих нанодисперсную медь в различных дозировках:

1 – 0.5 об. % ; 2 – 0.5 об. % ; 3 – 0.1 об. % ;
4 – 0.3 об. % ; 5 – 0.05 об. % ; 6 – ПВХ

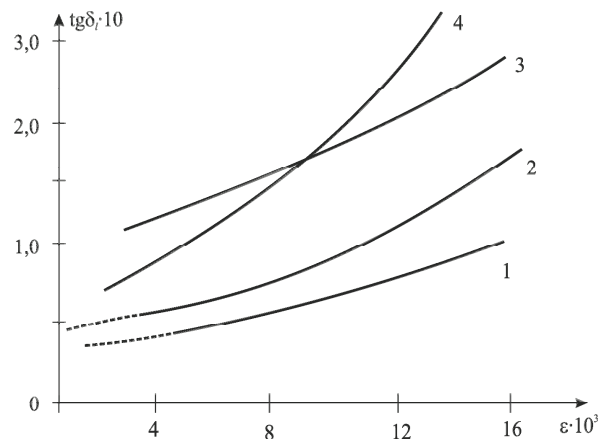


Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta_i$ от амплитуды деформации для образца ПВХ+Cu (ЭВП) при $T=348$ К, содержащего наполнитель в дозировках:

1 – ПВХ; 2 – ПВХ+0.02 об. % ;
3 – ПВХ+0.06 об. % ; 4 – ПВХ+0.5 об. %

коупругих модулей E'' и μ'' также изменяются с амплитудой деформации и нелинейно уменьшаются по величине по мере возрастания температуры системы.

Исходя из условия $\Delta_i = \pi \text{tg } \delta_i / 2$ [2], на рис. 3 представлена зависимость внутреннего трения и относительного изменения величины модуля Юнга $\Delta E/E$ ПВХ-систем. Оказалось, что, за исключением области малых амплитуд деформации композита, между величинами $\Delta E/E$ и Δ существует

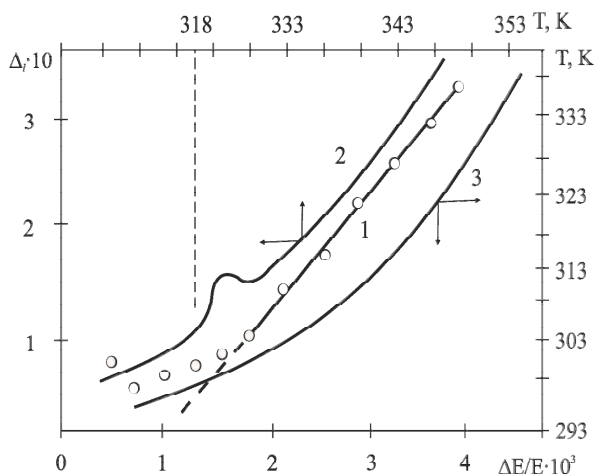


Рис. 3. Соотношение между внутренним трением и относительным изменением модуля Юнга:
 1 – PVX+0.4 об. % Cu при $\varepsilon = (4 \dots 16) \cdot 10^{-3}$ и температурах (2, 3); 2 – $\Delta-T$; 3 – $\Delta E/E-T$

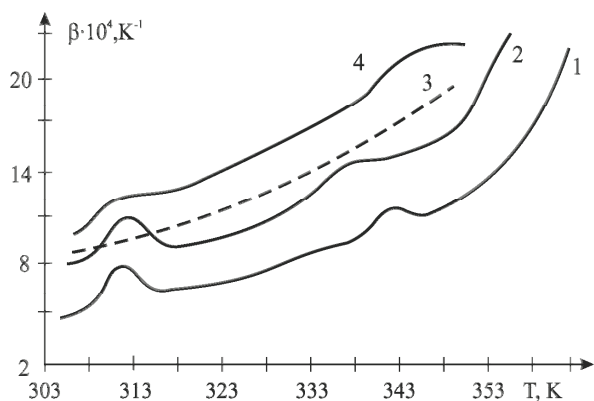


Рис. 4. Температурная зависимость величины коэффициента объемного расширения систем PVX+Cu (ЭВП):

1 – 0.15 об.%; 2 – 0.20 об.%; 3 – PVX; 4 – PVX+0.3 об. %

прямо пропорциональная зависимость. Изменения Δ и $\Delta E/E$ с температурой T измерялись в диапазоне (298...353) К при постоянной амплитуде деформации $\varepsilon = 3.6 \cdot 10^{-3}$. Характерно, что если величина ε увеличивается, а затем уменьшается, то Δ не возвращается сразу к своему первоначальному значению, а образует петлю гистерезиса. Поэтому, чтобы избежать наличия ложных пиков на зависимости $\Delta_i = f(\varepsilon)|_T$, измерения v_i (α_i) проводились при малой амплитуде деформации после того, как образец оставался в покое в течение 10 минут. При этом температурные зависимости Δ_i при $\varphi = \text{const}$ можно разделить на три участка.

1. В области $298 \text{ K} \geq T \geq 318 \text{ K}$ величина Δ незначительно возрастает с повышением температуры.

2. В промежуточной области $318 \text{ K} \geq T \geq 333 \text{ K}$, соответствующей релаксационному β -переходу, для PVX-систем наблюдается возрастание величины Δ до максимального значения. В случае исходного PVX наличие β -перехода не наблюдается. Он наиболее ярко выражен при содержании нанодисперсной меди в количестве (0.3...0.5) об. %.
3. В высокотемпературной области ($T \geq 343 \text{ K}$) параметр Δ PVX-систем увеличивается с возрастанием T и скорость его изменения зависит от содержания наполнителя в полимере.

3. ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее существенные изменения вязкоупругих свойств PVX-систем наблюдаются при введении в полимерную матрицу более 0.5 об. % наполнителя различной физико-химической природы. Характерно, что при $0 \geq \varphi \geq 0.1$ об. % Cu происходит разрыхление структуры граничного слоя [8]. При дальнейшем изменении содержания наполнителя в диапазоне $0.15 \geq \varphi \geq 1.0$ об. % Cu доминирует уменьшение величины температурного коэффициента объемного расширения системы (рис. 4). Различие в величинах вязкоупругих модулей указывает на неодинаковую степень изменения гибкости и подвижности звеньев, макромолекул, а также надмолекулярных образований под действием высокодисперсной меди [9]. При этом порошки нанодисперсной меди, полученной электрохимическим способом, вызывают более существенное изменение вязкоупругих свойств PVX-систем, по сравнению с продуктом ЭВП.

Поскольку действительная компонента вязкоупругого модуля характеризует запас энергии, а мнимая – способность системы к ее рассеянию, то $E'_0 - E'_\infty$ и $\mu'_0 - \mu'_\infty$ можно рассматривать как меру потенциала той части запасенной энергии, которая связана с наличием структурообразований в наполненном PVX и их сохранением после приложенной динамической деформации. Анализ результатов, представленных на рис. 1-4, показывает, что по мере увеличения содержания нанодисперсной меди в композите, находящемся при $298 \text{ K} \leq T \leq 318 \text{ K}$, возрастает общая энергия структурообразований без их разрушения. Функциональную взаимосвязь между модулями E (μ) наполненного и непонленного E_∞ (μ_∞) PVX можно представить как

$$E'_\infty(\mu'_\infty) = E(\mu)f(\varphi)\psi(k), \quad (7)$$

где $f(\varphi)$ характеризует гидродинамический эф-

фект усиления системы за счет частиц наполнителя; $\psi(k)$ описывает наличие связей (энергетических и энтропийных) на границе раздела фаз полимер–наполнитель.

Оказалось, что в области $0 \leq \varphi \leq 1.0$ об. % Си удовлетворительное согласование с результатами эксперимента для случая систем, содержащих нанодисперсную медь, полученную электрохимическим способом, дает функция [10]

$$f(\varphi) = 1 + 2.5\varphi + 7.17\varphi^2 + 16.2\varphi^3, \quad (8)$$

а при электрическом взрыве проводника –

$$f(\varphi) = 1 + \frac{1.25\varphi}{1 - 1.28\varphi}. \quad (9)$$

Функцию $\psi(k)$ из соотношения (7), как правило, представляют в виде наличия донорно-акцепторного взаимодействия [11], возникающего между атомами Си в ПВХ и активными центрами поверхности нанодисперсной меди. Однако сложность этой проблемы и отсутствие данных по адгезии полимеров [8] не позволяют указать общий вид искомой зависимости.

Внутреннее трение, представляющее собой отношение механической энергии, рассеянной за период колебаний, к удвоенной полной колебательной энергии, – одна из наиболее важных структурно-чувствительных характеристик аморфных полимерных систем [2]. Было показано, что оно зависит от таких параметров как амплитуда деформации, температура, тип и содержание наполнителя. Поскольку между Δ_i и коэффициентом поглощения (α_i) ультразвука существует взаимосвязь [3]:

$$\Delta_i = \alpha_i \frac{2\pi v_i}{\omega}, \quad (10)$$

то возможно получить результаты изменения α_i для комплексного исследования ПВХ-систем, которые вычисляются из расчета потерь энергии за период. При этом феноменологически коэффициент поглощения связан со сдвиговой (η_s) и объемной (η_v) вязкостью соотношением вида [2]:

$$\alpha_t = \frac{\omega^2}{2\rho v_t^3} \eta_s \quad (11)$$

для поперечных волн и

$$\alpha_l = \frac{\omega^2}{2\rho v_l^3} \left(\frac{4}{3} \eta_s + \eta_v \right) \quad (12)$$

для продольных.

Как следует из проведенных расчетов, величины η_v и η_s близки между собой, а их отношение

$$\frac{\eta_v}{\eta_s} = \frac{\alpha_l v_l^3}{\alpha_t v_t^3} - \frac{4}{3} \approx 1.6.$$

Это означает, что для ПВХ-систем полушириной компонент Мандельштама–Бриллюэна [12], ответственных за поглощение энергии ультразвукового поля частотой 0.4 МГц, обусловленное теплопроводностью, можно пренебречь.

С учетом того, что в рассмотренных системах критическое содержание нанодисперсной меди лежит в диапазоне более 0.06 об. %, для случая ПВХ+ \geq 0.06 об. % Си представлялось интересным определить характер броуновского движения наночастиц наполнителя в полимерной матрице как составляющей коллоидной системы высокой плотности. Согласно [10], для коэффициента поступательной (D_l) и поворотной (D_r) диффузии наноингредиентов в такой коллоидной системе $D_l/D_r = 4/3$, т. е. в кинетике процесса принимают участие вращательная и поступательная диффузия ингредиентов за счет разрыхления полимера, находящегося в состоянии межфазного слоя [8]. Это приводит к дополнительной диссипации энергии ультразвуковых колебаний в системе. Кроме того, амплитудное поглощение α_i на длину волны λ_i для таких систем в первом приближении составляет для продольной волны

$$\alpha_l \lambda_l = \frac{\pi \omega}{\rho v_l^2} \left(\frac{4}{3} \eta_s + \eta_v \right) \sim \pi. \quad (13)$$

Следовательно, ультразвуковая волна существенно затухает уже на расстояниях, сравнимых с длиной волны. В этом случае при $\varphi \geq 0.06$ об. % Си нельзя говорить о распространении в ПВХ-композите волн частотой 0.4 МГц в обычном смысле, поскольку энергия ультразвукового поля в значительной мере будет преобразована во вращательное и колебательное движение частиц нанодисперсного наполнителя, а в конечном итоге – в теплоту. Это позволяет использовать композит ПВХ+ \geq 0.06 об. % Си при создании демпферов и согласующих слоев в элементах ультразвуковой техники.

ВЫВОДЫ

Таким образом, введение нанодисперсной меди в ПВХ с диапазоном объемных концентраций $0 \leq \varphi \leq 1$ об. % позволяет в широких пределах варьировать комплекс акустических свойств системы за счет гидродинамического эффекта наполнения и адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер–нанодисперсный металл. Это открывает определенные перспективы для использования ПВХ-композита в качестве звукоизоляторов и/или элементов акустической техники.

1. *Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Структурные аспекты неупругой деформации стеклообразных полимеров // Высокомолек. соед.– 2005.– **47**, № 7.– С. 1332–1367.
2. *Мэзон У.* Физическая акустика. Том 2, часть Б.– М.: Мир, 1969.– 420 с.
3. *Ферр Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров.– М.: ИЛ, 1963.– 536 с.
4. *Колупаев Б. С., Колупаев Б. Б., Волошин О. М., Левчук В. В.* Спосіб одержання гетерогенних полімерних систем на основі нанодисперсних металевих наповнювачів.– Пат. № 80988 UA, C08K 3/22.– Опубл. 10.06.2013, Бюл. № 11.
5. *Уманский Я. С.* Рентгенография металлов и полупроводников.– М.: Металлургия, 1969.– 496 с.
6. *Максимцев Ю. Р., Левчук В. В., Колупаев Б. Б., Сидлецький В. О.* Спосіб отримання нанодисперсних металів як наповнювачів полімерних систем.– Пат. № 80987 UA, B22F 9/16.– Опубл. 10.06.2013, Бюл. № 11.
7. *Колупаев Б. С.* Релаксационные и термические свойства наполненных полимеров / Под ред. С. Я. Френкеля.– Львов: Вища школа, 1980.– 204 с.
8. *Липатов Ю. С.* Коллоидная химия полимеров.– К.: Наук. думка, 1984.– 344 с.
9. *Nakada O.* Theory of viscoelasticity of amorphous polymers // J. Phys. Soc. Japan.– 1985.– **23**.– P. 1804–1821.
10. *Смирнов Б. М.* Скейлинг в атомной и молекулярной физике // УФЖ.– 2001.– **171**, № 12.– С. 1292–1315.
11. *Потапов А. И., Родюшкин В. М.* Экспериментальное исследование волн деформации в материалах с микроструктурой // Акуст. ж.– 2001.– **47**, № 3.– С. 407–412.
12. *Гетце В.* Фазовые переходы жидкость–стекло.– М.: Наука, 1992.– 372 с.