

PACS: 61.72.Qg, 82.35.Lr

Б.Б. Колупаев

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В T - P -РЕЖИМЕ НА СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ В МЕТАЛЛОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
просп. Академика Глушкова, 2, г. Киев, 03127, Украина

Статья поступила в редакцию 23 марта 2005 года

Исследовано влияние внешнего силового поля P в диапазоне 0–300 МПа на величину скорости распространения ультразвуковых колебаний v ($\omega = 2.5$ МГц) в поливинилбутирале (ПВБ) и поливинилхлориде (ПВХ), сформированных в T - P -режиме. Установлено, что величина v нелинейно зависит от содержания ϕ высокодисперсных порошков W , Mo , Cu , Fe в полимере и технологического давления. С помощью принципа Гамильтона и предположения, что структура линейного гибкоцепного полимера изменяется под действием определенного металлического наполнителя, его содержания в системе и величины P , проведен анализ полученных результатов. С учетом структуры, образованной частицами наполнителя, указаны пути направленного регулирования величины v в ПВХ- и ПВБ-системах.

Введение

Для гетерогенных полимерных систем (ГПС) крайне недостаточно изучено влияние внешнего силового поля на вязкоупругие свойства металлонаполненных аморфных полимеров. Это относительно новый класс в ряду как наполненных полимеров, так и металлополимерных систем [1], исследование комплекса свойств которых представляет не только научный, но и прикладной интерес. Для них особенно перспективными являются акустические методы, позволяющие исследовать силовое поле макромолекул в зависимости от давления в T - P -режиме. При этом важно установить роль полимерной матрицы и структурообразований частиц высокодисперсного металла (при содержании наполнителя в системе ϕ меньше и больше критического ϕ_{cr}) в формировании свойств композита. В решении данного вопроса использованы принцип Гамильтона и предположение о том, что свойства ГПС изменяются в зависимости от типа и содержания ингредиентов системы при воздействии на нее внешним технологическим давлением.

Модель

Схематически структуру наполненного полимера представим состоящей из частиц высокодисперсного металлического наполнителя, граничного слоя (ГС) и полимера с неизменными свойствами [1]. Будем рассматривать ГПС в двух случаях: при $\varphi < \varphi_{cr}$ и $\varphi \geq \varphi_{cr}$.

При $\varphi < \varphi_{cr}$ ГПС будем моделировать в виде одномерной решетки с различными значениями расстояния между частицами наполнителя. В [2] установлено, что на поверхности высокодисперсных металлических наполнителей существуют 1–2% координационно-ненасыщенных атомов металла, являющихся активными центрами взаимодействия с макромолекулой. Кроме того, возможна реализация дисперсионных сил, величина которых составляет 45–90% от ион-дипольного взаимодействия. Авторы [1] указывают также на наличие химического взаимодействия. Теоретическая прочность рассмотренных связей с учетом принципа суперпозиции для систем ПВБ с W, Mo, Cu, Fe соответственно равна 495; 930; 1405 и 1570 МПа при удельной плотности ионов на поликристаллической поверхности порошков соответственно $(5.1747; 9.920; 15.010; 16.620) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$. Таким образом, указанные высокодисперсные порошки по способности взаимодействия с ПВХ и ПВБ располагаются в определенной последовательности (W, Mo, Cu, Fe) [3]. При этом, следуя [1], будем считать, что макромолекула становится адсорбированной, если адсорбируется хотя бы один ее сегмент. При изучении вязкоупругих свойств систем будем учитывать наличие прочных связей полимер–наполнитель и структурного эффекта наполнителя при $\varphi \geq \varphi_{cr}$. Предварительно сделаем следующие допущения:

- 1) все цепи сетки деформируются аналогично;
- 2) деформация цепей под действием ультразвуковых колебаний не слишком велика.

Тогда, если приложено внешнее переменное механическое напряжение, то, наряду с упругой деформацией, движению сегментов макромолекулы препятствуют некоторый демпфирующий механизм и закрепление их активными центрами поверхности наполнителя. Для определения скорости волны напряжения, распространяющейся в ГПС, используя закон Ньютона [4], уравнение движения макромолекулы представим в виде

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} = 0, \quad (1)$$

где σ – сдвиговое напряжение; ρ – плотность; ε – деформация,

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_m, \quad (2)$$

где ε_{el} – упругая деформация, $\varepsilon_{el} = \sigma/G$ (G – модуль сдвига); ε_m – деформация, обусловленная движением сегмента макромолекулы под действием приложенного напряжения.

Соответственно среднее смещение сегмента макромолекулы $\bar{\xi}$ под действием приложенного переменного напряжения в кубе единичных размеров

($\bar{\xi}lb$, где b – ширина куба, соответствующая изменению длины макромолекулы) определим как

$$\bar{\xi} = \frac{1}{l} \int_0^l \xi(y) dy, \quad (3)$$

где y – пространственная координата сегмента макромолекулы. Следовательно, если L – общая длина способных двигаться частей макромолекулы, тогда

$$\varepsilon_m = \frac{Lb}{l} \int_0^l \xi(y) dy. \quad (4)$$

Математическую форму управления движением закрепленной макромолекулы представим в виде гамильтоновой модели с диссипацией [4]:

$$m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + B \frac{\partial \xi}{\partial t} - C \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} = aG, \quad (5)$$

где m – эффективная масса сегмента на единицу длины; $\xi = \xi(x, y, t)$, граничные условия имеют вид: $\xi(x, 0, t) = \xi(x, l, t) = 0$; $B \frac{\partial \xi}{\partial t}$ – демпфирующая сила,

действующая на единицу длины; $C \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2}$ – сила, действующая на единицу

длины, обусловленная натяжением изогнутой макромолекулы; aG – сила, действующая на единицу длины сегмента за счет внешнего сдвигового динамического напряжения.

С учетом соотношений (2)–(4) уравнения (1) и (5) можно свести к следующей системе интегродифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} - \frac{\rho}{G} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = \frac{Lb\rho}{l} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \int_0^l \xi dy, \\ m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + B \frac{\partial \xi}{\partial t} - C \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} = a\sigma \end{cases} \quad (6)$$

с граничным условием для ξ . Если сегменты размещены по нормали к направлению распространения ультразвуковой волны, то очевидное решение

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-\alpha x] \exp \left[i\omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \right] \quad (7)$$

приводит к выражению

$$\xi = \frac{4\sigma b}{\pi m} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \sin \frac{(2n+1)\pi y}{l} \frac{\exp[i(\omega t - \delta)]}{\left[(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2 \right]^{1/2}}, \quad (8)$$

где $d = B/m$; $\omega_n = (2n+1)\left(\frac{C}{m}\right)^{1/2}$; $\operatorname{tg}\delta = \frac{\omega d}{\omega_n^2 - \omega^2}$.

В [4] установлено, что даже когда возбуждающая частота равна одной из нечетных гармоник, вкладом членов более высокого порядка можно пренебречь. Поэтому, используя только первый член ряда, имеем

$$v_n = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \left[1 - \frac{8LGb^2}{2\pi^2 m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2} \right]. \quad (9)$$

Из законов Гука, Пуассона и термического расширения для изотропного тела следует линейная зависимость между тензорами деформации ε и напряжений, которая имеет вид [4]:

$$\xi_x = \frac{1}{E_y} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] + \alpha \Delta T, \quad (10)$$

где E_y – модуль упругости; α – коэффициент термического расширения; ΔT – изменение температуры в процессе деформации.

Учитывая, что рассматриваемая ГПС подвергается в T - P -режиме равномерному всестороннему сжатию при постоянной температуре, $\varepsilon = \varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z$; $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = P$; $(V - V_0)/V_0 = 3\varepsilon$ и в соответствии с (10)

$$\frac{V - V_0}{V_0} = 3\varepsilon = \frac{P}{E} 3(1 - 2\nu), \quad (11)$$

соотношение (9) для случая продольной деформации имеет вид

$$v_n = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2} \left\{ 1 - \frac{8Lb^2 [E - P(1 - 2\nu)]}{2\pi^2 m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2} \right\}, \quad (12)$$

поскольку

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} - \frac{\rho}{E} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} - \rho \frac{\partial^2 \varepsilon_m}{\partial t^2} = 0$$

и в области рассмотренных нами технологических давлений $P(1 - 2\nu) < E$. Тогда

$$v_n = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2} \left[1 - \frac{8Lb^2}{2\pi^2 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2} \right]. \quad (13)$$

Следовательно, вклад в величину скорости распространения ультразвуковой деформации в ГПС вносит компонента, обусловленная смещением сег-

ментов макромолекулы (закрепленной активными центрами поверхности высокодисперсного наполнителя), совершающих колебательное движение под действием приложенного напряжения.

Согласно [5] величину силы, действующей на единицу длины, обусловленную натяжением изогнутой макромолекулы, определим как

$$\left| C \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right| = \frac{3kT}{na^2} \xi,$$

где n и a – соответственно количество и длина сегмента макромолекулы, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Тогда

$$\omega_0 = \left(\frac{3kT}{mna^2} \right)^{1/2}. \quad (14)$$

По мере увеличения содержания высокодисперсного наполнителя в системе все большее количество полимерной матрицы переходит в состояние ГС. При $\varphi \geq \varphi_{cr}$ трехкомпонентная ГПС вырождается в двухкомпонентную типа наполнитель–ГС, и уже можно говорить о некотором пространственном упорядочении системы [3].

Рассмотрим влияние структурного эффекта, обусловленного высокодисперсным наполнителем, на скорость распространения колебаний в системе. Исследуем продольные колебания частиц системы, которые занимают определенные места (1, 2, ..., k , ..., n) на прямой в направлении действующей силы. Если в какой-то момент времени отклонение k -ой частицы от положения равновесия обозначить y_k , тогда координата ее центра x_k будет

$$x_k = kd + y_k \quad (15)$$

(где $d = 2r$) при расстоянии между двумя любыми частицами

$$x_{k,k+l} = x_{k+l} - x_k = ld + y_{k+l} - y_k. \quad (16)$$

Потенциальную энергию взаимодействия между ними представим как [6]:

$$W_p = \frac{\lambda}{2} \sum_l (y_{k+l} - y_k)^2. \quad (17)$$

Учитывая взаимодействие только между ближними частицами, согласно (17) находим

$$W_p = \frac{\lambda}{2} \left\{ [y_{k+1} - y_k]^2 + [y_k - y_{k-1}]^2 \right\}, \quad (18)$$

где λ – коэффициент упругости контакта двух частиц. Кинетическую энергию k -ой частицы представим в виде

$$W_k = \frac{m}{2} y_k'^2,$$

а функцию рассеяния энергии как

$$R = \beta y_k'^2,$$

где m – масса частицы, β – коэффициент сопротивления [7].

Воспользовавшись лагранжевыми уравнениями [5], колебания k -ой частицы наполнителя запишем в виде

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial W_k}{\partial y_k'} = - \frac{\partial W_p}{\partial y_k} - \frac{\partial R}{\partial y_k'} . \quad (19)$$

Подставляя в (19) соответствующие значения, получим

$$m \frac{d^2 y_k}{dt^2} + 2\beta \frac{dy_k}{dt} + \lambda (-y_{k-1} + 2y_k - y_{k+1}) = 0 . \quad (20)$$

Конечную разность в уравнении (20) с достаточной степенью точности можно заменить

$$\frac{y_{k-1} - 2y_k + y_{k+1}}{4(r + \Delta l)^2} \cong \frac{y_{k-1} - 2y_k + y_{k+1}}{4r^2} = \frac{d^2 y_k}{dx^2} .$$

Тогда (20) преобразуется к виду

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + 2\beta \frac{dy}{dt} - 4\lambda r^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0 . \quad (21)$$

Решение этого уравнения ищем в виде затухающей волны:

$$y = y_0 \exp(-\delta x) \exp j(\omega t + \alpha x) .$$

Величина δ характеризует затухание упругих колебаний, α является фазовой постоянной. При этом скорость распространения колебаний будет

$$v_n = v_0 \left(\frac{2}{1 + (1 + \beta^2 / m^2 \omega^2)^{1/2}} \right)^{1/2} , \quad (22)$$

где $v_0 = 2r \left(\frac{\lambda}{m} \right)^{1/2}$.

Поскольку такая структура наполнителя представляет собой систему частиц, взаимодействующих друг с другом за счет наличия сил упругости, ГПС можно рассматривать как фильтр механических колебаний [6]. Подобная структура способна пропускать колебания с частотой ниже критической ω_{cr} , поскольку колебания высших частот сильно затухают. Согласно предложенной модели в предположении, что затухание отдельной частицы высокодисперсного наполнителя достаточно мало, имеем

$$\omega_{cr} = 2 \left(\frac{\lambda}{m} \right)^{1/2},$$

где [8]:

$$\lambda = \frac{3}{2} r \left[\frac{4E_c^2}{9(1-\nu^2)^2} P \right]^{1/3}.$$

Тогда, поскольку

$$\omega_{cr} = \frac{v_0}{r} = \frac{3}{r} \left\{ \frac{1}{2\pi\rho_c} \left[\frac{4E_c^2}{9(1-\nu^2)^2} P \right]^{1/3} \right\}^{1/2}, \quad (23)$$

находим

$$v_0 = 3 \left\{ \frac{1}{2\pi\rho_c} \left[\frac{4E_c^2 P}{9(1-\nu^2)^2} \right]^{1/3} \right\}^{1/2}, \quad (24)$$

где ρ_c , E_c , ν – соответственно плотность, модуль Юнга и коэффициент Пуассона структурообразований частиц наполнителя.

Если принять, что под действием технологического давления в T – P –режиме при $\varphi \geq \varphi_{cr}$ происходит упругое сжатие ГС, свойства которого зависят от физико-химической природы твердых поверхностей наполнителя [1], тогда

$$E' = \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} E_f, \quad (25)$$

где E' , E_f – модуль сжатия соответственно ГС и наполнителя. Согласно принципу аддитивности результирующую величину скорости распространения ультразвуковых колебаний в ГПС определим как

$$\nu = \beta\nu_p + (1-\beta)\nu_f, \quad (26)$$

где β – объемное содержание полимера в ГПС. С учетом кубической упаковки частиц высокодисперсного наполнителя в полимерной матрице при $\varphi \geq \varphi_{cr}$ на основе теории Герца [6]:

$$E_c = \frac{E_f E'}{\chi E_f + (1-\chi) E'},$$

$$\rho_c = (1-\chi)\rho_f + \chi\rho',$$

где χ , ρ' – соответственно объемное содержание и плотность ГС в системе.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования выбраны линейные гибкоцепные полимеры ПВХ и ПВХБ. ПВХ суспензионной полимеризации марки С-65 линейного строения очищали переосаждением, в качестве растворителя использовали циклогексанон [1]. Молекулярная масса переосажденного ПВХ составляла $1.4 \cdot 10^5$. ПВХБ – аморфный полимер марки ПШ, ГОСТ 9439–73. В качестве наполнителей использовали высокодисперсные порошки W, Mo, Cu, Fe с преимущественным размером $8 \cdot 10^{-6}$ м. Первоначально наполнители, обезжиренные CCl_4 и высушенные в вакууме при $T = 393$ К, вводили в исследуемый полимер путем их механического смешивания. Образцы для исследований готовили методом горячего прессования в T - P -режиме при температуре 393–403 К и давлении 1–300 МПа. Образцы ПВХБ и его композиции прессовали аналогично, но при $T = 393$ К.

Качество образцов контролировали с помощью ультразвукового дефектоскопа.

Плотность ρ композиций определяли согласно методике [1], а вязкоупругие свойства – скорость распространения продольной (v_l) и поперечной (v_t) волн, а также соответствующие им коэффициенты поглощения (α_l , α_t) – исследовали на частоте 2.5 МГц импульсным методом с проходящим сигналом совместно с методом вращающейся пластины [3].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены экспериментальные результаты зависимости $\rho = f(P)_\phi$, из которых следует, что наиболее существенные изменения величины ρ ПВХ- и ПВХБ-систем наблюдаются в области давлений 60–200 МПа. Зависимость плотности от давления в области $300 > P > 10$ МПа интерполировали по формуле Симпсона–Лагранжа [8] к виду $\rho = \rho_1 + A\rho^3 + B\rho^2 + C\rho$, где ρ_1 – значение плотности ГПС при $P = 10$ МПа (таблица).

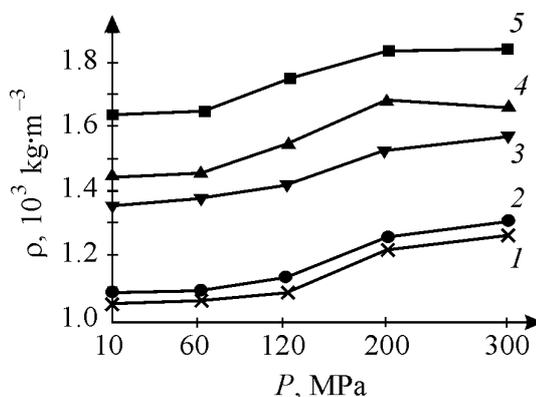


Рис. 1. Зависимость плотности ρ ПВХБ- и ПВХ-систем при $T = 313$ К от величины давления P в T - P -режиме: 1 – ПВХБ; 2 – ПВХБ + 5% W; 3 – ПВХ + 3% Cu; 4 – ПВХБ + 30% W; 5 – ПВХ + 30% Cu (mass%)

Зависимость величины плотности ПВХ- и ПVB-систем от давления в T - P -режиме

Тип композиции	$\rho_1, 10^3 \text{ kg/m}^3$	$A \cdot 10^8$	B	C
ПVB	1.0802	2.5	$-4.7 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
ПVB + 5% W	1.0871	2.7	$-1.1 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
ПVB + 30% W	1.4134	5.7	$-1.2 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
ПВX + 5% Fe	1.3706	2.7	$-6.1 \cdot 10^{-7}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$
ПВX + 20% Fe	1.4286	1.4	$-6.4 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$
ПВX + 10% Cu	1.5714	2.1	$-5.3 \cdot 10^{-6}$	$6.1 \cdot 10^{-4}$

Анализ экспериментальных результатов исследования акустических свойств систем (рис. 2) показывает, что графическую зависимость $v = f(P)_\varphi$ можно разделить на участок нелинейного изменения скорости ультразвука в диапазоне 10–120 МПа давления прессования и участок медленного, почти линейного, изменения величины скорости при повышении давления (выше 120–200 МПа). При этом увеличение скорости распространения продольной и сдвиговой деформаций во всем исследованном интервале давлений составляет от 20 до 60%.

Оценим согласно соотношению (13) характер структурных изменений полимерной матрицы под действием давления прессования в T - P -режиме. Расчеты собственных частот сегментов макромолекул ПВХ при $T = 303 \text{ K}$, выполненные на основании (14), показали, что их величина лежит в диапазоне $9 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ для значений $n = 1 - 2 \cdot 10^3$. В то же время, в ПВХ-системах при $0 \leq \varphi \leq \varphi_{\text{cr}}$ величина резонансной частоты сегментов макромолекул ПВХ-систем очень быстро убывает (на три десятичных порядка), а затем процесс убывания замедляется, достигая значения 10^5 Hz при $10^{-18} \leq B \leq 10^{-12} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$. Это открывает перспективы за счет структурных изменений полимерной матрицы (L, ω_0, m), принимающих участие в колебательном движении под действием внешнего динамического механического воздействия, варьируя величиной ω , направлено изменять значение v в системе.

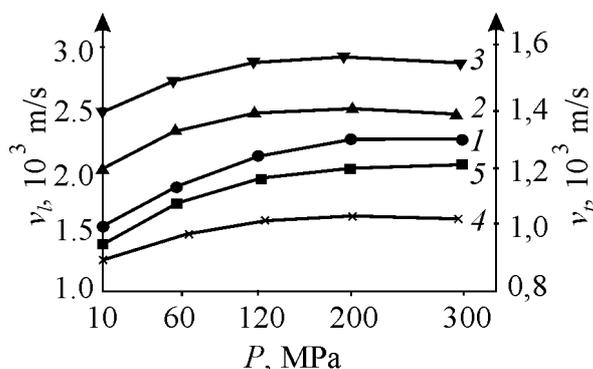


Рис. 2. Зависимость скорости v_l и v_r распространения ультразвуковых колебаний ($\omega = 2.5 \text{ MHz}$) в ПВХ- и ПVB-системах от величины давления P в T - P -режиме: 1 – ПВХ + 20% Cu; 2 – ПВХ + 10% W; 3 – ПVB + 30% Fe; 4 – ПVB + 5% Mo; 5 – ПVB + 15% Cu (mass%)

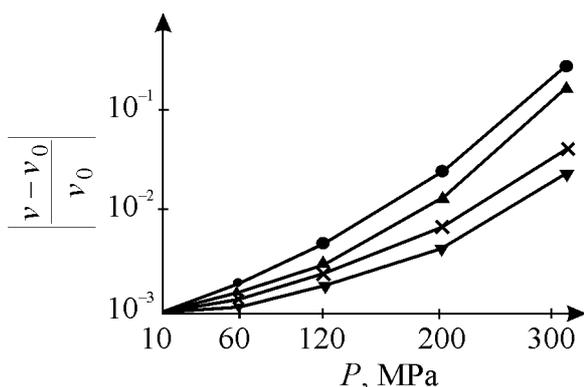


Рис. 3. Относительное изменение величины скорости ультразвуковых колебаний в зависимости от давления P в T - P -режиме: 1 – ПВХ + 60% W; 2 – ПВХ + 40% W; 3 – ПВХ + 10% W; 4 – ПВХ + 5% W (vol.%)

В случае $\varphi \geq \varphi_{cr}$ необходимо учитывать кооператизированное движение элементов структуры ГПС. С учетом соотношения (26) и данных эксперимента на рис. 3 представлены результаты относительного изменения скорости распространения ультразвуковых колебаний в ПВХ-системах, из которых следует, что по мере увеличения содержания высокодисперсного металла и давления роль дисперсной фазы в формировании свойств ГПС возрастает.

Согласно соотношению (23) определим граничную частоту механических колебаний для систем ПВХ + W. Оказалось, что в области рассмотренных давлений и содержаний высокодисперсного наполнителя она лежит в диапазоне $7 \cdot 10^7 - 3 \cdot 10^8$ Hz. В то же время анализ динамики ГПС, выполненный с помощью вариационных принципов [6], показал, что, если частицы наполнителя несжимаемы, они характеризуются собственной частотой [9]:

$$\omega^2 = \frac{631(3\mu_1 + 8\mu_2)}{46r^2(23\rho_1 + 7\rho_2)},$$

где μ_1 , μ_2 – коэффициенты Ламе соответственно наполнителя и полимера. Проведенные расчеты показали, что величина ω для ПВХ + 5% W составляет порядка $2 \cdot 10^8$ Hz. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными по ω_{cr} (23). С учетом (согласно (14) и (23)) определенного релаксационного спектра ПВХ-систем и собственного колебательного движения частиц наполнителя возможны не только синхронизация механических колебаний их структурных элементов внешним динамическим силовым полем, но и разработка соответствующих фильтров, генераторов и/или трансформаторов.

Выводы

На основании результатов экспериментальных исследований и теоретических расчетов зависимости величины скорости распространения ультразвуковых колебаний в металлонаполненном ПВБ и ПВХ при изменении технологического давления в T - P -режиме и содержания наполнителя при $0 \leq \varphi \leq \varphi_{cr}$ и $\varphi \geq \varphi_{cr}$ установлена роль структурообразований полимерной матрицы и частиц высокодисперсного металла в формировании свойств композита. Указан путь получения и использования ГПС в качестве фильтров и/или ге-

нераторов, а также трансформаторов механических колебаний в области частот, недостижимых для низкомолекулярных кристаллов.

1. Ю.С. Липатов, Физико-химические основы наполнения полимеров, Химия, Москва (1991).
2. А.А. Берлин, В.Е. Басин, Основы адгезии полимеров, Химия, Москва (1969).
3. С.Я. Френкель, И.М. Цигельный, Б.С. Колупаев, Молекулярная кибернетика, Свит, Львов (1990).
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Механика, Физматгиз, Москва (1978).
5. И.А. Ерухимович, А.Р. Хохлов, Высокомолек. соед. **A35**, 1808 (1993).
6. Э. Лэмб, Динамическая теория звука, Физматгиз, Москва (1960).
7. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
8. Г.С. Писаренко, В.А. Агарев, А.Л. Квитка, В.Г. Попков, Э.С. Уманский, Сопротивление материалов, Вища школа, Киев (1986).
9. А.Д. Пирс, Акуст. журн. **51**, № 1, 9 (2005).

В.В. Колупаев

INFLUENCE OF PRESSURE IN T - P MODE ON VELOCITY OF PROPAGATION OF ULTRASONIC FLUCTUATIONS IN METAL-FILLED POLYMERIC COMPOSITIONS

Influence of external field of forces P in the range 0–300 MPa on propagation velocity of ultrasonic fluctuations v ($\omega = 2.5$ MHz) in poly (vinyl butyral) (PVB) and polyvinylchloride (PVC) generated in a T - P mode is investigated. It is established that v value nonlinearly depends on content φ of high-dispersive W, Mo, Cu, Fe powders in polymer and on technological pressure. With the help of Hamilton principle and the assumption that the structure of linear flexible polymer changes under the action of a specific metal filler, its content in the system and P value, the analysis of the obtained results has been carried out. In view of the structure formed by filler particles, ways of the directed regulation of v value in PVC and PVB systems are specified.

Fig. 1. Dependence of density ρ of PVB- and PVC-systems at $T = 313$ K on pressure value p in T - P mode: 1 – PVB; 2 – PVB + 5% W; 3 – PVC + 3% Cu; 4 – PVB + 30% W; 5 – PVC + 30% Cu (mass%)

Fig. 2. Dependence of velocity v_l and v_t of ultrasonic oscillation propagation ($\omega = 2.5$ MHz) in PVC- and PVB-systems on pressure value P in T - P mode: 1 – PVC + 20% Cu; 2 – PVC + 10% W; 3 – PVB + 30% Fe; 4 – PVB + 5% Mo; 5 – PVB + 15% Cu (mass%)

Fig. 3. Relative change in value of speed of ultrasonic oscillations depending on pressure P in T - P mode: 1 – PVC + 60% W; 2 – PVC + 40% W; 3 – PVC + 10% W; 4 – PVC + + 5% W (vol.%)