

УДК 534.21:541.61

# АКУСТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ В ОБЛАСТІ ЗВУКОВИХ ЧАСТОТ

Б. Б. КОЛУПАЄВ\*, В. В. КРІВЦОВ, Є. В. МАЛИНОВСЬКИЙ

*Рівненський державний гуманітарний університет*

*вул. Остафова, 31, 33000, Рівне, Україна*

*\*E-mail: boris\_kolupaev@gmail.com*

*Отримано 09.04.2014*

Досліджено полімерні системи, отримані на основі ПВХ, який методом електричного вибуху провідників наповнили нанодисперсними частками металів і пластифікували дибутилфталатом. Методом вимушених резонансних коливань на звукових частотах у широкому діапазоні температур і вмісту інгредієнтів вивчені акустичні та в'язкопружні властивості таких композитів. Указані перспективи їх використання як вібропоглиначів і звукоізоляторів.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** *полівінілхлорид, резонансні коливання, структурний елемент*

Исследованы полимерные системы, полученные на основе ПВХ, который методом электрического взрыва проводников наполнили нанодисперсными частицами металлов и пластифицировали дибутилфталатом. Методом вынужденных резонансных колебаний на звуковых частотах в широком диапазоне температур и содержанию ингредиентов изучены акустические и вязкоупругие свойства подобных композитов. Указаны перспективы их использования как вибропоглотителей и звукоизоляторов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** *поливинилхлорид, резонансные колебания, структурный элемент*

The paper deals with investigation of the polymer systems obtained from a PVC filled with nanodispersed metal particles produced by the electric conductor explosion method and plasticized with a dibutylphthalate. The acoustic and viscoelastic properties of such composites in wide ranges of temperature and proportion of ingredients are studied by a forced resonance oscillation method. Prospects of their use as the vibration and acoustic insulators are outlined.

**KEY WORDS:** *polyvinylchloride, resonant vibrations, structural element*

## ВСТУП

У результаті вимірювання в'язкопружних властивостей полімерних систем можна отримати інформацію про природу і швидкість перерозподілу конформацій, а також розміщення і взаємодію макромолекул в областях ближнього і дальнього порядків. З науково-прикладної точки зору, саме цей напрямок досліджень становить виключний інтерес. Аналіз літературних джерел показує, що провідне місце у фізиці полімерів посідає вивчення їхніх акустичних властивостей [1]. При цьому незворотні втрати енергії під час поширення пружних хвиль пов'язані зі структуроутворенням гнучколанцюгових полімерів і обумовлені в основному внутрішнім тертям і теплопровідністю [2]. Однак завершеної теорії в'язкопружності та дисипації енергії звукового поля у полімерних матеріалів поки ще не існує. Водночас, недостатньо відповідних експериментальних даних. Особливо це стосується частотного діапазону  $(10 \dots 10^3) \text{ c}^{-1}$ , який визначає найтипівші області динамічного навантаження виробів з полімерів та гетерогенних систем (ГПС) на їхній основі.

Виходячи зі сказаного, мета даного дослідження полягає у вивченні акустичних властивостей полімерних систем, отриманих на основі класичного представника лінійних гнучколанцюгових полімерів – полівінілхлориду (ПВХ). Окрім того, будуть досліджені фактори, які формують специфіку поведінки таких матеріалів у області звукових частот і високих температур.

Безпосереднім об'єктом дослідження є полімерні системи, одержані на основі ПВХ, пластифікований дибутилфталатом (ДБФ) і наповнений наночастинками ніхрому (Ni Cr) в процесі електричного вибуху металевих провідників [3]. ПВХ-композити з різним об'ємним вмістом нанодисперсних частинок металу отримували шляхом варіювання маси дисперсного ПВХ і кількості скоєних у ньому вибухів провідників з наступним пресуванням отриманої консистенції в  $T$ - $p$  режимі.

Для визначення якісного складу й ефективного розміру нанодисперсних частинок використовувався метод рентгенофазового аналізу [4]. Математична обробка експериментальних результатів здійснювалась за допомогою програм X-Ray Scanner 1.1, X-Ray Graphic V 1.28 і ORIGIN 8.

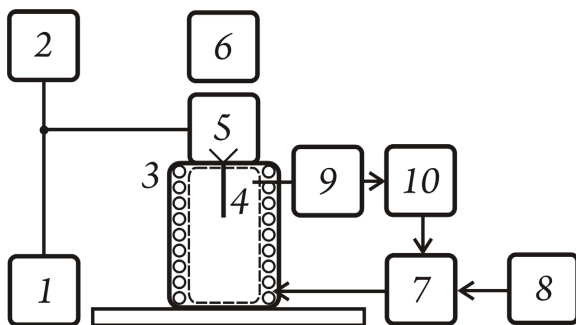


Рис. 1. Блок-схема установки для дослідження в'язкопружних властивостей полімерних матеріалів резонансним методом:

- 1 – генератор сигналів звукового діапазону частот;  
 2 – частотомір; 3 – термокамера; 4 – зразок для досліджень;  
 5 – генератор механічних коливань;  
 6 – пристрій для визначення амплітуди коливання зразка;  
 7 – твердотіле реле; 8 – автотрансформатор;  
 9 – цифровий термодатчик; 10 – мікропроцесорний регулятор температури

Зразки для досліджень виготовлялися у вигляді пластин товщиною  $(0.5 \dots 1.0) \cdot 10^{-4}$  м, шириною  $(4 \dots 6) \cdot 10^{-3}$  м і довжиною  $(10 \dots 50) \cdot 10^{-3}$  м при  $T > T_c$  ( $T_c$  – температура склування) і  $p = 10^7$  Па з наступним охолодженням під тиском до кімнатної температури зі швидкістю 3 град/хв.

## 1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА ТА МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ

Для експериментального дослідження в'язкопружних властивостей полімерних матеріалів застосовувався метод вимушених резонансних коливань консольно закріпленого стержня на звукових частотах [5]. Його суть полягає у вимірюванні амплітуди коливань вільного кінця в'язкопружного стрижня при зміні частоти вимушуючої сили, прикладеної до протилежного, закріпленого кінця. За вимірами амплітуди  $|A|$  поперечних коливань зразка будуються резонансні криві, з яких знаходяться резонансна частота  $\nu_p$  і ширина резонансної кривої  $\Delta\nu$ , взятої на рівні  $|A_{\max}|/\sqrt{2}$ . Ці параметри дозволяють визначити динамічний модуль пружності  $E'$  і фактор механічних втрат  $\text{tg } \delta = E''/E'$ .

Розв'язок хвильового рівняння, за допомогою якого описується даний процес, має такий вигляд:

$$\rho \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + E^* \chi^2 \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = 0. \quad (1)$$

Тут  $E^*$ ,  $\rho$  – комплексний модуль і густина полімерного матеріалу відповідно;  $\chi = d/\sqrt{12}$ ;  $d$  – товщина

зразка. Звідси легко знайти, що

$$E' = \frac{48\pi^2 \rho l^4}{(1.875)^4 d^2} \left[ \nu_p^2 + \frac{(\Delta\nu)^2}{8} \right], \quad (2)$$

де  $l$  – довжина зразка, та

$$\text{tg } \delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_p} \left[ 1 - \frac{11}{32} \frac{\Delta\nu}{\nu_p} \right]. \quad (3)$$

Знання величин  $E'$  і  $\text{tg } \delta$  дає можливість розрахувати швидкість поширення і коефіцієнт згасання хвиль у досліджуваному полімерному матеріалі [5].

Вимірювання необхідних величин для визначення  $E'$  і  $\text{tg } \delta$  проводились на установці, блок-схема якої наведена на рис. 1. Експериментальний стенд оснащено безконтактними сенсорами й повністю комп'ютеризовано. Розроблено власне програмне забезпечення для персональних комп'ютерів під керуванням ОС Windows, яке здійснює повне двовимірне розпізнавання рухів тіл і визначає амплітуду коливань зразків.

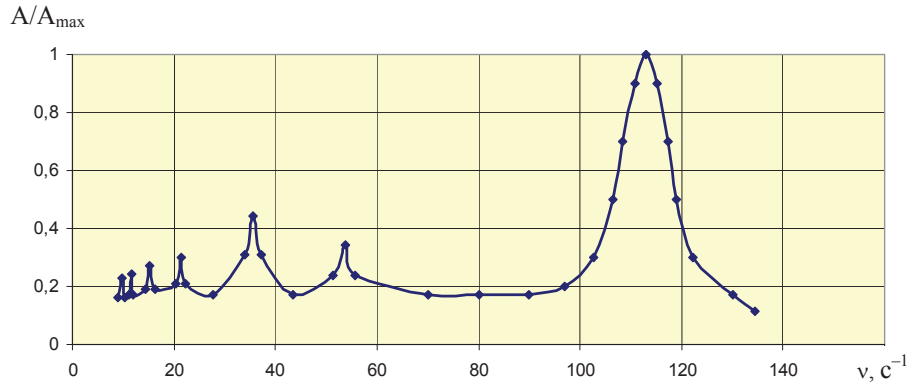
У досліді спостерігався резонанс, який відповідає максимальному зміщенню  $|A_{\max}|$  на резонансній частоті  $\nu_p$ , яка залежить від формфактора зразка. Зразок перебував у термокамері 3, яка має оглядові віконця для оптичного контролю амплітуд коливань затиснутого й вільного кінців зразка. Підвищення температури відбувалось ступінчастим чином, з термостатуванням перед кожним вимірюванням протягом  $(15 \dots 30)$  хв у залежності від товщини зразка.

Похибка вимірювань не перевищувала 1.5 % (при мінімальній амплітуді). Густина матеріалу зразків визначали методом гідростатичного зважування [5] з точністю до 0.2 %.

## 2. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ Й АНАЛІЗ ДАНИХ

Типова резонансна крива досліджуваного зразка ПВХ представлена на рис. 2. Характерно, що на релаксаційному спектрі полімеру спостерігається головний резонанс в області, яка відповідає інтервалу  $(110 \dots 120) \text{ c}^{-1}$ . З результатів, представлених на рис. 3 (крива 1), випливає, що вихідний ПВХ є аморфним термопластом, тобто він залишається доволі жорстким до температури склування, після чого його жорсткість стрімко падає [2].

За рахунок уведення пластифікатора ДБФ досягається зниження температури склування  $T_c$ . При цьому величина модуля пружності  $E$  ПВХ-систем зменшується у широкому температурному інтервалі (рис. 3, крива 2). Однак слід зазначити,

Рис. 2. Резонансна крива ПВХ при 25°C в діапазоні (10...135) с<sup>-1</sup>

що введення у полімер до 5 об. % ДБФ призводить до незначної зміни величини  $E$ . Так, для системи ПВХ+5 об. % ДБФ отримували  $E=4 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup> при 25°. Ці результати вказують на міжструктурні перетворення, які виникають при “антипластифікації” лінійних полімерів [6].

Подальше збільшення концентрації пластифікатора призводить до того, що залежність  $E=f(T)_\phi$  набуває форми, характерної для еластомерів (рис. 3, крива 3) [2].

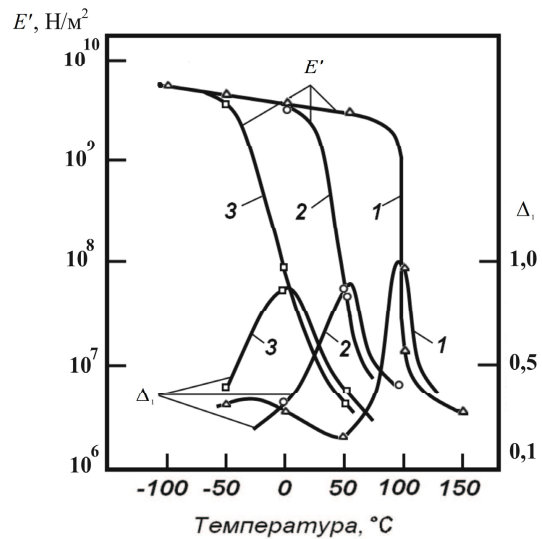
Досліджена область змін  $E'=f(T)_\phi$ ,  $0.5\pi \text{tg} \delta = \psi(T)_\phi$  при  $-50^\circ\text{C} \leq T \leq 150^\circ\text{C}$  відповідає інтервалу переходу ПВХ-систем у високоеластичний стан. Для нього характерна інтенсивна рухливість структурних елементів кола головних валентностей ПВХ. Відповідно, величина  $E'$  зменшується на три порядки, приймаючи типові для еластомерів значення (близько  $10^6$  Н/м<sup>2</sup>). Дисипація енергії в інтервалі релаксаційного переходу досить значна, що відповідає зміні величин  $0.5\pi \text{tg} \delta$  від 0.1 до 1.

Теорію поведінки високотемпературних ділянок кривих  $E'=f(T)_\phi$  і  $0.5\pi \text{tg} \delta = \psi(T)_\phi$ , які відповідають низьким резонансним частотам, розроблено в [7]. Водночас, для низькотемпературних ділянок залежностей модельні уявлення наразі відсутні. Зауважимо, що для них характерні такі величини:  $E'=(10^9 \dots 10^{10})$  Н/м<sup>2</sup>,  $0.5\pi \text{tg} \delta \leq 0.01$ . У свою чергу, наявність на резонансній кривій ПВХ (див. рис. 2) незначних по величині максимумів  $|A|$  дозволяє представити значення  $E'$  у вигляді

$$E' = E'(\nu) + i\nu\eta(\nu), \quad (4)$$

де  $i=\sqrt{-1}$ ;  $\eta$  – динамічна в'язкість системи.

З точки зору молекулярно-кінетичної теорії така поведінка відповідає рухливості інших структурних елементів, зокрема, окремих груп у макромолекулі ПВХ. Враховуючи релаксаційний

Рис. 3. Залежність величини динамічного модуля пружності  $E'$  і декременту поглинання  $\Delta_1 = 0.5\pi \text{tg} \delta$  від температури для ПВХ з різним вмістом пластифікатора:

- 1 – ПВХ без пластифікатора;
- 2 – ПВХ з 20 об. % вмістом пластифікатора;
- 3 – ПВХ з 40 об. % вмістом пластифікатора

характер кривої  $0.5\pi \text{tg} \delta = \psi(T)_\phi$  (див. рис. 2, 3), проаналізуємо температурну залежність часів релаксації  $\tau_p$ , яка відповідає тепловому руху елементів структури ПВХ-систем у діапазоні  $-50^\circ\text{C} \leq T \leq 150^\circ\text{C}$ . Згідно з рівнянням Вільямса – Ландела – Феррі [5], яке справедливе в околі  $T_c$ , і температурною залежністю енергії активації  $\varepsilon(T)$ , маємо:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left\{ -\frac{A(T - T_c)}{(T - T_c + B)} \right\}, \quad (5)$$

де  $\tau_0$ ,  $A$ ,  $B$  – константи;

$$\varepsilon(T) = \frac{kAB}{1 - \frac{T_c - B}{T}}. \quad (6)$$

У нашому випадку для систем ПВХ+ДБФ слід вважати, що  $A=17^\circ\text{C}$ ,  $B=51^\circ\text{C}$ , а  $T_c=f(\phi)$ .

Побудувавши експериментально знайдені значення  $\tau_i=\eta(1/T)$ , бачимо, що в області  $T_c$  величина  $\varepsilon(T)$  нелінійно зменшується при зростанні вмісту ДБФ у композиті, наближаючись до  $4 \cdot 10^{-20}$  Дж/моль. У випадку вихідного (чистого) ПВХ вона досягає значень  $6 \cdot 10^{-19}$  Дж/моль, вказуючи на домінування внутрішньо-молекулярної взаємодії. Таким чином, при збільшенні вмісту ДБФ у діапазоні  $\phi=(0 \dots 40)$  об. %, насамперед, зростає рухливість бокових груп. Співвідношення (5) і (6) можна використовувати для аналізу розподілу часів релаксації, коли незалежною змінною є частота.

Значний науково-прикладний інтерес становлять дослідження залежності модулів пружності і внутрішнього тертя ( $\Delta$ ) від вмісту нанодисперсного наповнювача й температури. Нагадаємо, що між резонансною частотою  $\nu_p$  і модулем  $E'$  існує очевидний взаємозв'язок [5]:

$$\nu = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E'}{\rho}}, \quad (7)$$

а співвідношення між відносною шириною резонансної кривої  $\Delta$  на рівні  $|A_{\max}|/\sqrt{2}$  і  $\text{tg } \delta$  має вигляд

$$\Delta = \text{tg } \delta. \quad (8)$$

У фізиці полімерів досі ще не з'ясовано роль енергетичного і ентропійного факторів у формуванні динамічних властивостей ГПС у залежності від кількості елементів структури матеріалу та їхніх лінійних розмірів. Частотна залежність  $|A/A_{\max}|_T$  (див. рис. 2) і наявність релаксаційних піків  $0.5\pi \text{tg } \delta$  (див. рис. 3) вказує на вплив ДБФ і нанодисперсного металевого наповнювача на величини в'язкопружних параметрів. З аналізу співвідношень (7) і (8) випливає, що зміна величини динамічного модуля ( $\Delta E/E$ ) у смугі  $\Delta\nu$  навколо  $\nu_p$  описується співвідношенням

$$\frac{\Delta E'}{E'} = \frac{\Delta\nu}{\nu_p} = \Delta. \quad (9)$$

Одержані результати добре узгоджуються з теоретичними очікуваннями, якщо не брати до уваги залежність  $E'$  в області  $A/A_{\max}$  від температури (рис. 4), а враховувати лише наявність релаксаційних процесів, які передують основному релаксаційному переходу. Інша специфічна особливістю полягає у зростанні ширини релаксаційних

максимумів (див. рис. 2, 3) при зміні  $\nu_p$  і  $T$ . Це вказує на те, що у результаті взаємодії між ПВХ і добавками (ДБФ, Ni Cr) відбувається не лише концентраційна (див. рис. 5), але й температурна при  $T \geq T_c$  (див. рис. 4) зміна величини  $E'$ .

Рівняння для кривої внутрішнього тертя (див. рис. 3), обумовленого релаксацією пружного модуля, має вид:

$$\Delta = \frac{\Delta_0}{\nu\tau + \frac{1}{\nu\tau}}, \quad (10)$$

де  $\Delta_0$  – ступінь релаксації;  $\tau$  – час релаксації (співвідношення (5)). Згідно з формулою (10), кожен із релаксаційних процесів слід описувати двома такими рівняннями при умові, що  $\Delta_0 = \text{const}$ , а для центру піка  $\tau_0 = \text{const}$ . Запропонований підхід дозволяє розглядати  $E' = f(\phi)_T$ ,  $E' = \psi(T)_\phi$  (див. рис. 5 і 4 відповідно) як залежності, обумовлені рухом різних елементів структури ПВХ у температурному діапазоні  $-50^\circ\text{C} \leq T \leq 150^\circ\text{C}$ .

На жаль, співвідношення (10) не дозволяє з'ясувати молекулярно-кінетичний механізм процесу. Однак, використовуючи дані експерименту та модельні теорії [8], можна оцінити молекулярну масу структурних елементів, які приймають участь у формуванні в'язкопружних властивостей композиту:

$$M_c = \frac{\rho RT}{E'}. \quad (11)$$

Тут  $R$  – газова стала;  $M_c$  – молекулярна маса елементів між точками флуктуаційних структур (мікроблоків).

Для композиту ПВХ+ДБФ припустимо, що між ланцюгами ПВХ існують сили в'язкості, які породжують в'язкість зсуву. Як і у випадку нанонаповненого ПВХ, ці сили пропорційні довжині будь-якого елемента макромолекули ПВХ, який приймає участь у русі. Розрахунки, проведені за формулою (11), показують, що величина  $M_c$  у досліджуваному діапазоні  $T_c$  і концентрацій ДБФ змінюється у межах  $(0.1 \dots 0.3)$  кг/моль. Це відповідає зростанню довжини сегменту в 1.5 рази в порівнянні з відповідними величинами вихідного ПВХ. У випадку систем ПВХ+Ni Cr (рис. 4)  $M_c = (1 \dots 1.8) \cdot 10^{-3}$  кг/моль при  $\varphi = (0 \dots 0.12)$  об. % наповнювача, що вказує на участь у рухливості структурних елементів незначної молекулярної маси. При цьому слід зауважити, що неможливо дати точний опис збудженої конфігурації ГПС. Втім, гіпотетично ця конфігурація являтиме собою відповідну кількість статистично незалежних елементів довжини ( $l_i$ ) макро-

молекул ПВХ та їхніх надмолекулярних структуроутворень ( $l$ ).

Згідно зі співвідношенням Больцмана [5], ймовірність того, що певний відрізок  $l_i$  набув конфігурації з більш високою енергією, має вигляд

$$P = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)}. \quad (12)$$

Звідси випливає, що значення динамічного модуля пружності зразків ПВХ з нанодисперсними частинками металу в області  $\varphi = (0.3 \dots 0.15)$  об. % Ni Cr знижуються зі збільшенням концентрації наповнювача (див. також рис. 5).

Швидкість поширення пружних хвиль у нанонаповнених ПВХ зразках також змінюється, так само як і здатність ГПС переносити енергію звукових коливань. Це відкриває перспективи використання таких матеріалів як вібропоглиначів та звукоізоляторів.

Насамкінець, слід зазначити, що ГПС мають температуростійкі показники в'язкопружних характеристик. Так, трикратне циклічне нагрівання – охолодження зразка ПВХ + 0.15 об. % Ni Cr до 80° практично не вплинуло на величину пружного модуля. Водночас значення  $\text{tg } \delta$  зменшилося з 0.084 до 0.066.

## ВИСНОВКИ

- Проведені експерименти з вивчення температурних залежностей в'язкопружних властивостей ГПС на основі ПВХ – типового представника аморфних термопластів.
- Уведення ДБФ як пластифікатора зміщує точку склування в область більш низьких температур, одночасно зменшуючи величину модуля пружності  $E'$  матеріалу.
- Для зразків ПВХ, які містять  $\varphi = (0 \dots 0.15)$  об. % нанодисперсних частинок Ni Cr, отриманих методом електричного вибуху провідника, спостерігається зниження величини  $E'$  при збільшенні концентрації наповнювача.
- Отримані металонаноккомпозити мають температуростійкі динамічні показники, що дозволяє використовувати ГПС як вібропоглиначі та звукоізолятори.

1. Хохлов А. Р. Структура и свойства твердых полимеров // Высокомолек. соед., Сер. А.– 2009.– 51, № 1.– С. 37–65.

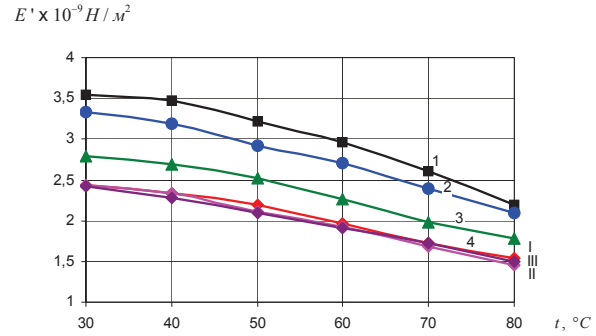


Рис. 4. Залежність динамічного модуля пружності  $E'$  від температури для ПВХ-композицій:

1 – ПВХ без наповнювача; 2 – ПВХ + 0.06 об. % Ni Cr; 3 – ПВХ + 0.12 об. % Ni Cr; 4 – ПВХ + 0.15 об. % Ni Cr з трикратним циклічним нагрівом-охолодженням зразка в діапазоні (30...80)°С

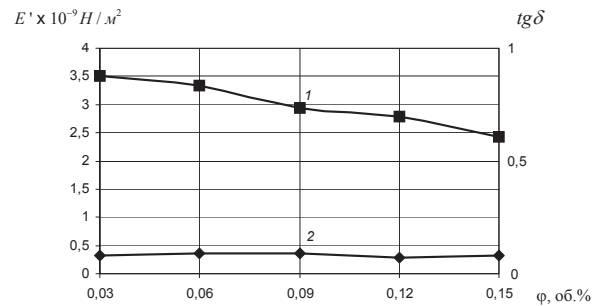


Рис. 5. Залежність в'язкопружних властивостей від концентрації наповнювача (наноніхром) в ПВХ при 25°С:

1 – динамічний модуль пружності  $E'$ ;  
2 – коефіцієнт механічних втрат  $\text{tg } \delta$

2. Гросберг А. Ю. Неупорядочные полимеры // Усп. физ. наук.– 1997.– 167, № 2.– С. 129–166.
3. 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, С08К 3/22.– Опубл. 10.06.2013, Бюл. № 11.
4. Адриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы.– М.: Академия, 2005.– 286 с.
5. Колупаев Б. С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимеров / Под ред. С. Я. Френкеля.– Львов: Вища школа, 1980.– 204 с.
6. Френкель С. Я. Макромолекула / Энциклопедия полимеров: том 2.– М.: Сов. энцикл., 1974.– С. 489–497.
7. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул.– Л.: Химия, 1986.– 272 с.
8. Мэзон У. Физическая акустика. Том 2, часть Б. Свойства полимеров и нелинейная акустика.– М.: Мир, 1969.– 420 с.