

PACS numbers: 62.23.Pq, 62.25.-g, 62.40.+i, 81.05.Lg, 81.07.Pr, 82.35.Lr, 82.35.Np

Механическая релаксация наноуполненного ПВХ в звуковом диапазоне частот

Б. Б. Колупаев, В. В. Клепко, Е. В. Лебедев, Ю. А. Куницкий*

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48,
02160 Киев, Украина
*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
физический факультет,
ул. Владимирская, 64,
01601 Киев, Украина*

Изложены результаты исследования поведения в динамических механических полях поливинилхлорида (ПВХ), наполненного наночастицами меди. Показано, что при изменении содержания высокодисперсного металла в диапазоне 0–0,10 об.% в ПВХ-композите при $293\text{ K} \leq T \leq 373\text{ K}$ и частотах $60\text{--}200\text{ с}^{-1}$ имеет место нелинейное изменение величины квазиупругого модуля сдвига, логарифмического декремента, эффективного времени релаксации, энергии активации процесса интра- и интермолекулярного взаимодействия, определённой на основании взаимосвязи частоты деформации с температурой максимума внутреннего трения материала.

Викладено результати дослідження поведінки у динамічних механічних полях полівінілхлориду (ПВХ), наповненого наночастинками міді. Показано, що при зміні вмісту високодисперсного металу в діпазоні 0–0,10 об.% в ПВХ-композиті при $293\text{ K} \leq T \leq 373\text{ K}$ і частотах $60\text{--}200\text{ с}^{-1}$ спостерігається нелінійна зміна величини квазіпружного модуля зсуву, логаритмічного декремента, ефективного часу релаксації, енергії активації процесу інтра- й інтермолекулярної взаємодії, визначеної на основі взаємозв'язку частоти деформації з температурою максимуму внутрішнього тертя матеріалу.

Results of investigation of behaviour of the polyvinylchloride (PVC) filled with nanoparticles of copper in dynamic mechanical fields are presented. As shown, at change of content of highly dispersed metal in a range of 0–0.10 vol.% in PVC-composite at $293\text{ K} \leq T \leq 373\text{ K}$ and frequencies of $60\text{--}200\text{ s}^{-1}$, such phenomena take place as nonlinear changes of quasi-elastic shift modulus, logarithmic decrement, effective time of a relaxation, energy of activa-

tion of intra - and intermolecular interaction, which is determined on the basis of interrelation between the frequency of deformation and the temperature of maximum of internal friction of material.

Ключевые слова: релаксация, структурный элемент, подвижность, модификатор.

(Получено 18 ноября 2011 г.)

1. 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 ПВХ, как одного из наиболее многотоннажных и перспективных линейных полимеров [3], установлено, что в изотермических условиях он способен проявлять свойства стеклообразных, высокоэластических и вязко-текучих материалов в зависимости от скорости изменения внешних силовых и/или энергетических полей [4]. Указанные закономерности подтверждают и исследования 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 ещё 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 её взаимосвязи с величиной модуля упругости G среды. Также нуждается в исследовании релаксационный процесс, связанный с α -переходом. Характерные его особенности заключаются в следующем: при тепловом равновесии рассматриваемая физическая система совершает переход через потенциальный барьер седлообразной формы из данного положения с минимальной энергией в одно из других положений с некоторой средней частотой ω , зависящей от температуры T . При этом требует исследования условие, обуславливающее преимущество энергетической выгоды такого перехода, а также достижения при этом максимума диссипации энергии.

Соответственно, цель данной работы состоит в исследовании механической релаксации ПВХ-систем, содержащих в качестве

наполнителя нанодисперсные порошки Si, способности ингредиентов выступать модификатором вязкоупругих свойств материала в области звуковых частот.

2. МОДЕЛЬ

Установлено [6], что ПВХ, как типичный представитель линейных гибкоцепных полимеров, не имеет больших боковых групп, которые могли бы давать вклад в деформацию, способен к образованию флуктуационных структур в виде микроблоков или суперсеток. Это позволяет представить макромолекулу ПВХ в виде одномерного кристаллообразного «жемчужного ожерелья» [7], где скелетные атомы углерода поливинилового цепи изобразим в виде «бисерин», а взаимодействуют они 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 $293 \text{ K} \leq T \leq 343 \text{ K}$ 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 (область локального порядка), погружённых в рыхло упакованную матрицу. Согласно [8], следует, что нанодисперсные порошки Si 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 счёт внешних воздействий деформационных дефектов типа сдвиговых трансформаций, структурно-возбуждённых 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 измеряемого квазиупругого модуля и вызвать диссипацию механической энергии. Следуя [9], будем считать, что поглощение энергии в образце описывается логарифмическим декрементом Δ в виде соотношения:

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

где G_0 — истинный модуль сдвига [2]; δ — параметр, зависящий от длины подвижного элемента структуры и величины его энергии [7];

τ — эффективное время релаксации.

Характерно, что движение структурных элементов производит деформацию, добавляемую к упругой деформации, кажущийся квазиупругий модуль сдвига G 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 напряжения сдвига, кинетические элементы испытывают максимальное внешнее воздействие. Поскольку при изменении квазиупругого модуля μ и связанного с ним декремента Δ_μ не все структурные элементы одинаково реагируют на внешнее механическое динамическое воздействие в изотермических условиях, введём коэффициент приведения напряжения сдвига k , определяемый соотношением:

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

где $\Delta\mu = \mu - \mu_i$, μ — модуль отожжённого при $T = 393$ К в течение 24 час. образца; μ_i — модуль материала в состоянии $i(T, \varphi)$; φ — содержание наполнителя.

Температурная зависимость величин μ и Δ с учётом значений 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 $\omega\tau = 1$, тогда уравнение (1) описывает τ как функцию температуры, а величину δ можно представить в виде:

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

Зная характер зависимости $\tau(T)$ и δ , используя выражение (2), находим, что:

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

Данный метод исследования динамических свойств системы позволяет определить зависимость частоты её деформации от температуры, отвечающей максимуму поглощения энергии. В первую очередь, это касается α -перехода, отвечающего более высокому температурному пику $\Delta(\text{tg}\delta)$. При этом связь угловой частоты с температурой максимума диссипации энергии представим как [6]:

$$\omega = \omega_0 \exp(-H/(RT)). \quad (6)$$

Соответственно, результаты экспериментальной зависимости логарифма частоты от T^{-1} позволяют определить энергию активации H и частотный коэффициент ω_0 процесса механической релаксации систем.

3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбран линейный гибкоцепной ПВХ-полимер суспензионной полимеризации марки С-6359 М, производства ЗАО «Каустик» (Башкортостан), очищенный переосаждением из раствора в циклогексаноне [4]. Молекулярная масса переосаждённого ПВХ составляла $1,4 \cdot 10^5$.

Нанодисперсные частицы Си получали непосредственно в массе дисперсного ПВХ с помощью взрыва медного проводника за счёт импульса электрического тока значительной плотности, который проходил через него при закорачивании на источник энергии электрического поля [10]. Содержание нанодисперсных частиц меди в ПВХ-системах регулировали в диапазоне (0–0.10) об.%. Средний размер d частиц, определённый рентгенографическим методом, согласно методике [11], составлял 45 ± 2 нм. Образцы ПВХ-металлокомпозитов с различным содержанием наночастиц Си готовили в виде параллелепипедов толщиной h $(0,5-1,0) \cdot 10^{-4}$ м, шириной b $(4,0-6,0) \cdot 10^{-3}$ м, длиной l $(10,0-50,0) \cdot 10^{-3}$ м методом горячего прессования в T - p -режиме при температуре $T = 393 \pm 403$ К и давлении $p = 8$ МПа с последующим охлаждением со скоростью 3 град/мин.

Вязкоупругие свойства ПВХ-систем определяли методом вынужденных резонансных колебаний на звуковых частотах [2]. Расчёт параметров (G и $\text{tg}\delta$) выполняли 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 $\aleph^2 = h^2 / 12$.

Соответственно

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

$$\text{tg}\delta = \frac{\Delta\omega}{\omega_p} \left(1 - \frac{11 \Delta\omega}{32 \omega_p} \right), \quad (9)$$

где $\Delta\omega$, ω_p — ширина резонансной кривой на высоте $\omega_p(2)^{-1/2}$ и резо-

нансная частота образца. Точность измерения составляла $\pm 2,0\%$. Резонансная частота колебательной системы на порядок превышала ω_p , а отношение $l/h \geq 10$. Величину плотности ρ ПВХ-систем определяли согласно методике [4].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены экспериментальные результаты зависимости частоты от температуры, отвечающие максимуму $\text{tg}\delta$ для исходного ПВХ и композиций на его основе. Приведённые данные относятся к α -релаксационному процессу, температура которого по мере увеличения содержания высокодисперсных частиц Cu нелинейно смещается в область более высоких температур. Это указывает на изменение локальной (при $T < T_g$) и сегментальной (при $T > T_g$) подвижности структурных элементов системы. Расчёты величины H и ω_0 , выполненные согласно соотношению (6) и с помощью графической экстраполяции данных, представленных на рис. 1, показали, что в области $293 \text{ K} < T < T_g$ в случае исходного ПВХ величина H равна $3,5 \cdot 10^{-20}$ Дж, что согласуется со значениями энергии межмолекулярного взаимодействия ($4,0 \cdot 10^{-20}$ Дж) [4]. Однако по мере повышения температуры в диапазоне $T > T_g$ величина H возрастает до значений $12,6 \cdot 10^{-20}$ Дж, указывая на увеличение подвижности структурных элементов, обуславливающих внутримолекулярное взаимодействие ($40,0 \cdot 10^{-20}$ Дж) [4]. При этом частотный коэффициент $\omega_0 = 5,1 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, а в области $T < T_g$ его величина равна $1,2 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$. Характерно, что по мере повышения содержания наполнителя в диапазоне $0 < \phi \leq 0,10 \text{ об. \%}$ при $293 \text{ K} < T < T_g$ величина частотного

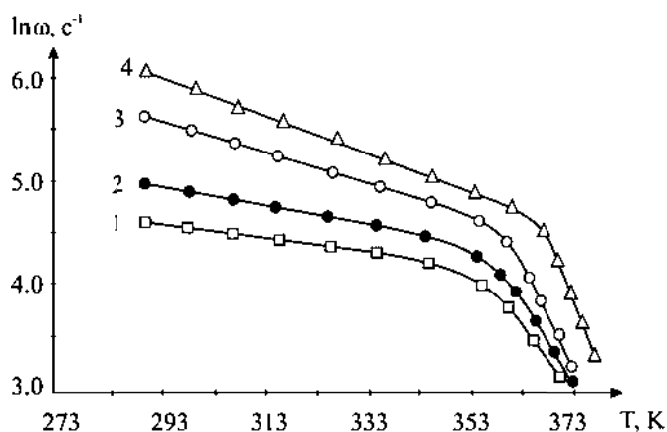


Рис. 1. Зависимость логарифма частоты от температуры ПВХ-систем: 1 — ПВХ, 2 — ПВХ + 0,03% Cu, 3 — ПВХ + 0,07% Cu, 4 — ПВХ + 0,10% Cu.

коэффициента Ω_0 , равно как и энергии активации H процесса реализации подвижности структурных элементов, возрастает, достигая соответственно значений $8,1 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ и $6,3 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$.

На рисунке 2 представлены результаты температурной зависимости максимума $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ ПВХ-систем, из которых следует, что его величина сложным образом изменяется в температурном диапазоне 293–373 К.

Первоначально, при $T \leq 313 \text{ К}$ величина $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ для ПВХ и композиций на его основе несколько возрастает при повышении температуры. Это связано с тем, что по мере повышения температуры изменяется общая длина кинетических элементов структуры на единицу объёма [6], а также эффективная длина сегмента за счёт возрастания его энергии [1]. Поскольку значения $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ для исходного ПВХ при $293 \leq T \leq 313 \text{ К}$ несколько выше, чем для композита, имеет место ограничение подвижности элементов структуры ПВХ поверхностью частиц нанодисперсного наполнителя. По мере дальнейшего повышения температуры до $T = 333 \text{ К}$ величина $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ уменьшается для систем с $0 \leq \varphi \leq 0,03 \text{ об.} \% \text{ Cu}$, а при $T > 333 \text{ К}$ его значения возрастают, что, видимо, связано с изменением τ (соотношение (1)) от T .

В то же время в области $343 < T \leq 373 \text{ К}$ и $\varphi \geq 0,03 \text{ об.} \% \text{ Cu}$ за счёт уменьшения величины межмолекулярного взаимодействия возможно дополнительное возрастание эффективной длины кинетических элементов структуры. Используя соотношения (1) и (2), с учётом результатов рис. 2, 3, представим температурную зависимость $\omega\tau$ в виде:

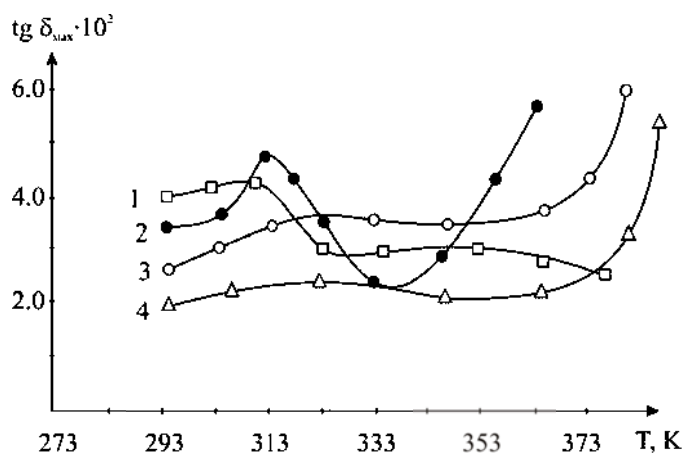


Рис. 2. Температурная зависимость максимума механических потерь ПВХ-систем: 1 — ПВХ, 2 — ПВХ + 0,03% Cu, 3 — ПВХ + 0,06% Cu, 4 — ПВХ + 0,10% Cu.

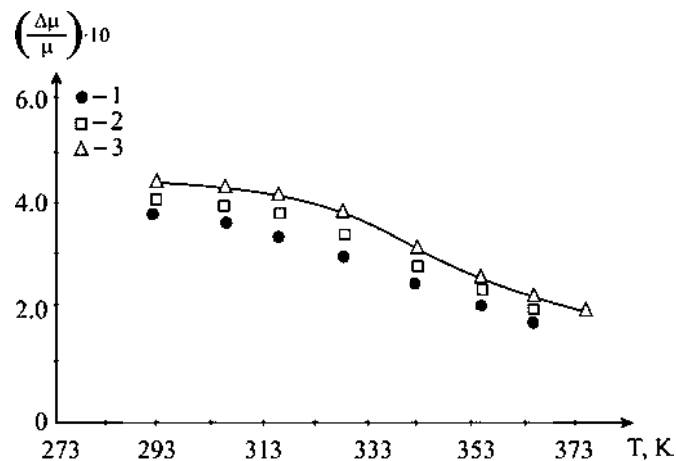


Рис. 3. Температурная зависимость вклада нанодисперсной меди в величину относительного модуля сдвига $(\Delta\mu/\mu)$ ПВХ-систем: 1 — ПВХ + 0,03% Cu; 2 — ПВХ + 0,06% Cu; 3 — ПВХ + 0,10% Cu.

$$\omega\tau = \frac{\Delta_{\max}}{\left(\frac{\Delta G}{G}\right)_{\max}}, \quad (10)$$

из которой следует, что при $\Delta_{\max} = (\Delta G/G)_{\max}$ (рис. 2) реализуется условие $\omega\tau = 1$, отвечающее температурной области стеклования ПВХ-композиата. На рисунке 3 представлена температурная зависимость изменения относительной величины модуля сдвига систем в зависимости от температуры. С учётом соотношений (4) и (5) следует, что кривая зависимости $(\Delta\mu/\mu)$ (рис. 3) удовлетворительно описывает результаты измерений, а её характер согласуется с данными $(\Delta G/G)_{\max}$ при величине $k = 0,87-0,92$.

5. ВЫВОДЫ

Результаты данного исследования показывают, что с помощью нанодисперсного металлического наполнителя в диапазоне (0ч0.10) 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 на структурочувствительный параметр. Полученные ПВХ-системы можно использовать как поглотители механической энергии в области звуковых частот.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, И. М. Цыгельный, Б. С. Колупаев, *Молекулярная кибернетика* (Львов: Свит: 1990).
2. У. Мэзон, *Физическая акустика* (Москва: Мир: 1969), т. 2, часть Б.
3. Б. А. Веркуленко, *Український фізичний журнал*, **51**, № 3: 241 (2006).
4. V. V. Klerko, B. B. Kolupaev, and E. V. Lebedev, *J. Polymer Sci. S.*, **B49**, No. 1–2: 18 (2007).
5. Б. М. Смирнов, *Успехи физических наук*, **171**, № 12: 1292 (2001).
6. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, *Структурная самоорганизация аморфных полимеров* (Москва: Физматлит: 2005).
7. С. Я. Френкель, *Энциклопедия полимеров* (Москва: Сов. энцикл.: 1974), т. 2.
8. Т. Г. Ляшук, *Пластические массы*, № 4: 8 (2011).
9. А. Я. Малкин, Г. Б. Васильев, А. В. Андрианов, *Высокомолекулярные соединения*, **52**, № 11: 1938 (2010).
10. М. О. Волошин, *Фізика конденсованих систем*, № 14: 42 (2010).
11. Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля, *Наноструктурные материалы* (Москва: Академкнига: 2005).