

УДК 534.21
PACS number(s) 82.35.Cd

ДИСИПАЦІЯ ЕНЕРГІЇ ХВИЛЬ НАПРУГИ В ГНУЧКОЛАНЦЮГОВИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМАХ

Б. Колупасєв

*Національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет,
кафедра теоретичної фізики,
Пр. Глушкова, 6, 03127 Київ, Україна
e-mail: Boris_Kolupaev@ukr.net*

Досліджено дисипацію енергії хвиль напруги в гетерогенних ПВХ та ПВБ системах. З допомогою принципу Гамільтона і уявлень про флуктуаційну структуру лінійних гнучколанцюгових полімерів показано, що рухові елементів макромолекули під дією ультразвукового поля прогидіє відповідний демпфуючий механізм. Зроблено порівняльний аналіз експериментальних і теоретичних значень коефіцієнта поглинання ультразвукової хвилі в ПВХ і ПВБ за наявності температурного поля та інгредієнтів.

Ключові слова: дисипація, демпфуючий механізм, інгредієнт, ультразвук, макромолекула.

Важливу інформацію щодо макромолекулярної структури аморфних полімерів і гетерогенних систем (ГС) на їх основі одержують за допомогою ультразвукових методів дослідження [1].

Це зумовлено тим, що [2]: збурення системи може бути незначним; довжина ультразвукової хвилі (УЗ) досить велика порівняно з інтра- та інтермолекулярними відстанями, мікроблоками. Виконання цих умов і дало підстави вибрати УЗ-метод для вивчення дисипації енергії хвиль напруги в ГС на основі лінійних гнучколанцюгових полімерів, оскільки “прямі” методи досліджень не досить інформаційні [2].

Відповідно мета роботи – за допомогою УЗ методу дослідити роль структурних чинників у дисипації енергії механічних коливань у разі їх поширення в ГС, отриманих на основі лінійних гнучколанцюгових полімерів.

Модель. Визначено [3], що властивості, які виявляє полімер (та ГС на його основі) як в розчині, так і в конденсованому стані, заковані в макромолекулі. Топологія таких систем ґрунтується на основних властивостях макромолекул [2]. Тому за модель макромолекули виберемо вільноз’єднаний ланцюг [4], зробивши попередні припущення:

1. вважаємо, що макромолекула закріплена, якщо закріплений хоча б один із її сегментів;
2. в аморфних полімерах можуть існувати лише флуктуаційні (що не унеможливує дискретності їх форми) структурні елементи (мікроблоки) з кінцевим часом життя;

3. усі ланцюги макромолекули мікроблоку (або суперсітки) деформуються так само;
4. деформація ланцюгів макромолекули під дією УЗ коливань незначна та не існує їх відриву від закріплювальних вузлів.

Відповідно якщо прикладена до ГС зовнішня змінна механічна напруга (σ), тоді, поряд з пружною (гуківською) деформацією, рухові сегментів макромолекули протидіє певний демпфуючий механізм [2]. Можливе також обмеження руху структурних елементів макромолекули за рахунок енергетичних та стеричних взаємодій з інгредієнтами [5].

Визначимо функціональну залежність зміщення структуроутворення ГС від координат його точки рівноваги x, y, z , часу t . Для спрощення розглянемо процес поширення хвилі напруги у напрямі ОХ, оскільки коливання елементів структури під час дії зовнішньої періодичної напруги не є локалізованими. Тоді, згідно з рівнянням Ньютона [6], маємо:

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

де ρ – густина ГС; ε – деформація.

Враховуючи в'язкопружний характер деформації системи, подамо ε як суму двох складових – пружної деформації ε_1 і деформації ε_2 , зумовленої нерівноважним станом композиту під дією прикладеної напруги:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad (2)$$

де $\varepsilon_1 = \frac{\sigma}{\mu}$ (3); μ – стала Ламе [1]. Для опису ε_2 , як нерівноважного релаксаційного

процесу, використаємо підхід, який ґрунтується на розгляді деформації сегмента макромолекули довжиною l в елементарному кубі одиничних розмірів [7]. Елементарний об'єм вважаємо досить малим для можливості інтегрування, однак настільки великим, що містить макроскопічну кількість структурних підсистем. Середнє зміщення сегмента під дією УЗ-поля, відшукаємо як:

$$\alpha = \frac{1}{e} \int_0^e \alpha(y) dy, \quad (4)$$

де y – координата вздовж сегмента.

Отже, якщо загальна довжина макромолекули, яка може взяти участь в рухові L , то

$$\varepsilon_2 = \frac{L \cdot b}{e} \int_0^e \alpha(y) dy, \quad (5)$$

де b – лінійний розмір куба.

Підставивши вирази (3) та (5) у співвідношення (1) і відповідних перетворень, маємо:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} - \frac{\rho}{\mu} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = \frac{L \rho b}{l} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \int_0^e \alpha(y) dy \quad (6)$$

Одночас математичну форму керування рухом макромолекули, яка є в локальному оточенні і зазнає взаємодії з боку інших макромолекул, подамо у вигляді гамільтонової моделі з дисипацією [8]:

$$m \frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} + B \frac{\partial \alpha}{\partial t} - C \frac{\partial^2 \alpha}{\partial y^2} = a\sigma, \quad (7)$$

де m – маса сегмента на одиницю довжини; $\alpha = \alpha(x, y, t)$, граничні умови мають вигляд: $\alpha(x, 0, t) = \alpha(x, l, t) = 0$; $B \frac{\partial \alpha}{\partial t}$ – демпфуюча сила на одиницю довжини;

$C \frac{\partial^2 \alpha}{\partial y^2}$ – сила, яка діє на одиницю довжини і зумовлена натягом макромолекули;

$a\sigma$ – сила, яка діє на одиницю довжини сегмента з боку зовнішнього УЗ поля.

Отож, співвідношення (6) та (7) описують рух сегментів макромолекули під дією зовнішньої напруги УЗ-частоти. При цьому (6) є збуреним хвильовим рівнянням. Серед всіх можливих розв'язків $\sigma = \sigma(x, y, t)$ рівнянь (6) та (7) розглянемо лише ті, для яких σ є періодичною функцією часу від y . Оскільки огинаюча сегмента нормальна до напрямку поширення УЗ хвилі, то запропонований підхід справедливий для всіх частот дії УЗ поля [1].

Відповідно розв'язок системи рівнянь (6) і (7) шукаємо у вигляді затухаючих УЗ коливань:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-\beta x] \exp\left[i\omega\left(t - \frac{x}{v_i}\right)\right], \quad (8)$$

де β – коефіцієнт затухання, тому одержуємо вираз:

$$\alpha = \frac{4\sigma b}{\pi m} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \sin \frac{(2n+1)\pi y}{e} \frac{\exp[i(\omega t - \delta)]}{\left[(\omega_n^2 - \omega^2) + (\omega d)^2\right]^{1/2}}, \quad (9)$$

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

В подальших розрахунках величини β_i ($i=l, t$; де l, t – відповідно, поздовжня і поперечна хвиля) використаємо лише перший член ряду, керуючись тим, що в ГС вона може бути значною [5].

Після відповідних перетворень (6), (7) по (8) і (9), маємо:

$$\beta_i(\omega) = \frac{\omega}{v_i(\omega)} \frac{4E(\mu)L}{\pi^3 \rho} \frac{\omega d}{\left[(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2\right]}, \quad (10)$$

де E, μ – відповідно модуль Юнга та зсуву; ω_0, ω – власна та вимушена частота; $v_i(\omega)$ – швидкість УЗ коливань в ГС.

З умови, що між β_i та декрементом Δ_i існує кількісний взаємозв'язок [1], і $\omega_0^2 \gg \omega^2$, визначимо дисипацію енергії хвилі напруги УЗ поля в досліджуваних ГС, як:

$$\Delta_i = \beta_i(\omega) \frac{\pi v_i}{\omega} = \frac{4E(\mu)L}{\pi^2 \rho} \frac{\omega d}{\omega_0^4}. \quad (11)$$

Результати та їх обговорення. Як об'єкт дослідження вибрані типові “представники” лінійних гнучколанцюгових полімерів: ПВХ і ПVB. ПВХ суспензійної полімеризації марки С-65, ПVB марки ПШ [7]. Як наповнювачі використані високодисперсні порошки бентоніту (Б) (ТУ-2133-010), середній

розмір частинок якого $3 \cdot 10^{-7}$ м. Пластифікатор – дибутилфталат (ДБФ). Зразки готували в Т-р режимі при $T=403$ К при $p=10,0$ МПа. Наповнювач вводили у досліджуваний полімер прямим змішуванням, пластифікатор – у вигляді метанольного розчину з подальшим вивітрюванням спирту через випаровування.

В'язкопружні властивості ГС досліджували на частоті $\omega=0,4$ МГц імпульсним методом спільно з методом обертаючої пластини при l і t [2]. Густина композиції визначали згідно з [3].

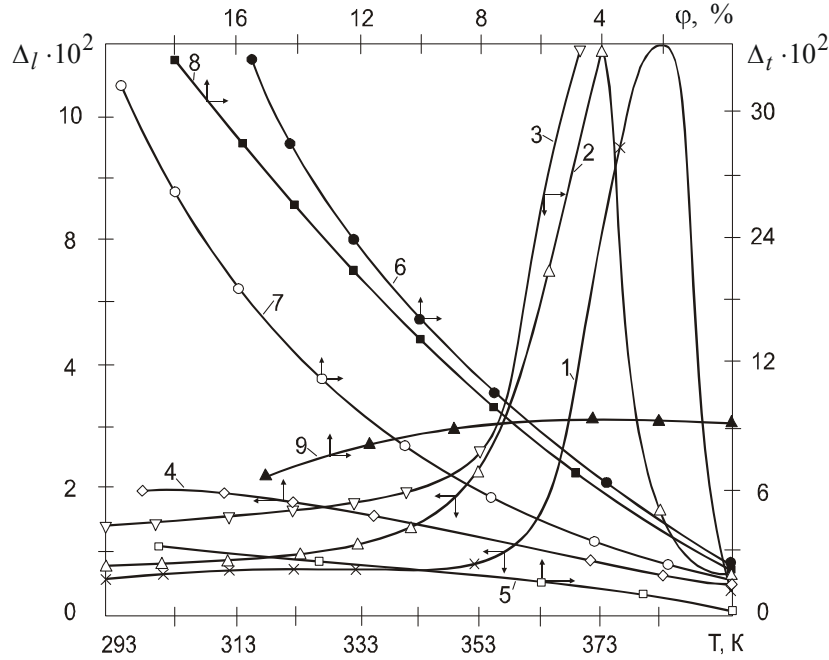


Рис. 1. Концентраційна (ϕ), за $T = 303$ К та температурна (T) і залежність Δ_i ГШ: 1 – ПВХ (T, Δ_i); 2 – Б+6ДБФ (T, Δ_i); 3 – ПВХ+8Б (T, Δ_i); 4 – ПВХ+Б (T, Δ_i); 5 – ПВБ+15Б+ДБФ (T, Δ_i); 6 – ПВБ+Б ($T, \Delta_i, T = 353$ К); 7 – ПВБ+8Б+6ДБФ ($T, \Delta_i, T = 313$ К); 8 – ПВБ+Б ($T, \Delta_i, T = 353$ К, теорія (11)); 9 – ПВБ+ДБФ ($T, \Delta_i, T = 323$ К)

На рис. 1 запропоновано результати розрахунку концентраційної (ϕ) та температурної (T) залежності величини Δ_i ПВХ і ПВБ-систем, виконані відповідно співвідношення (11). Вони засвідчують, що по мірі зростання вмісту ДБФ в системі, величина дисипації енергії (при $T < T_g$; T_g – температура склування) нелінійно зменшується. Концентраційні зміни величини Δ_i ($T \leq T_g$) залежить від вмісту бетоніту в певній полімерній матриці (рис. 1). Зокрема, у випадку систем ПВБ+8% Б величина Δ_i менша, ніж у випадку наповнених і пластифікованих композицій. Характерно, що для ПВБ-систем величина Δ_i при $T=(T_g-20)$ К, порівняно з такими ж ПВХ-композитами, менша. Однак, для розглянутих ГС лінійної залежності між зміною Δ_i при $T=\text{const} \leq T_g$ в розглянутому діапазоні вмісту ($\phi \leq 20,0$ об%) інгредієнтів не простежено.

Температурну залежність зміни величини Δ_i ГС (рис. 1) (при $0 \leq \varphi \leq 20,0$ об%) виконували в діапазоні $293 \text{ K} < T \leq (T_g + 20) \text{ K}$. Криві залежності Δ_i від T (при $\varphi = \text{const}$) можна поділити на три області.

1. В області $293 \text{ K} < T < T_g$ Δ_i лінійно (з позитивним температурним коефіцієнтом $2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \leq \frac{d\Delta_i}{dT} \leq 9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) зростає з підвищенням T .
2. В області $T = T_g$ Δ_i досягає максимального значення (рис. 1). Характерно, що як положення на температурній шкалі, так і висота та ширина максимального значення Δ_i залежить від вмісту інгредієнтів у певну полімерну матрицю.
3. У високотемпературній області (рис. 1) ($T > T_g$) Δ_i має тенденцію до незначного зменшення. Характер залежності величини Δ_i від φ та T зберігається для всіх ГС. При цьому результати експерименту добре узгоджуються з розрахунками, виконаними згідно зі співвідношенням (11) (рис. 1).

Отже, на основі динамічної моделі макромолекули лінійного гнучко-ланцюгового полімера проаналізовано залежність дисипації енергії УЗ поля від структурно-чутливих характеристик ГС, які можна регулювати.

Дослідження виконане при підтримці фонду фундаментальних досліджень МОН України (код проекту 0103U00156).

-
1. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 517 с.
 2. *Мэзон У.* Свойства полимеров и нелинейная акустика. М., 1969. 420 с.
 3. *Frenkel S.* Structure and properties of highly oriented polymer fibres // J.PolymerSci. 1974. N 58. P. 117–149.
 4. *Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* О нерешённых проблемах статистической физики макромолекул. М.: Наука, 1985. 346 с.
 5. *Липатов Ю. С.* Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. 387 с.
 6. *Пирс А. Д.* Колебания сферических включений в упругих твёрдых телах // Акустический журнал. 2005. т. 51. № 1. С. 9–23.
 7. *Колупаев Б. Б.* Влияние давления в Т-р режиме на скорость распространения ультразвуковых колебаний в металлонаполненных полимерных композициях // Физика и техника высоких давлений. 2005. Т. 15. № 4. С. 85–95.
 8. *Неелов И. М., Даринский А. А., Кларк Д.* Математическое моделирование конформаций и динамики деформированных полимерных цепей // Высокомолекулярные соединения. 1996. Т. 38 (А). № 8. С. 1373–1383.

**DISSIPATION OF ENERGY OF WAVES OF A EFFORT IN FLEXIBLE
POLYMERIC SYSTEMS****B. Kolupaev**

*National university it. Taras Shevchenko, physical faculty,
faculty of theoretical physics,
Glushkov pr., 6, UA-03127 Kiev, Ukraine
e-mail: Boris_Kolupaev@ukr.net*

It is investigated dissipation of energy of waves of a effort in heterogeneous PVC and PVB systems. With the help of a principle of Hamilton and representations about fluctuation structure of linear flexible polymers it is shown, that movement of elements of macromolecules under action of a ultrasonic field is counteracted with the corresponding damped mechanism. It is lead the comparative analysis of experimental and theoretical values of factor of absorption of a ultrasonic wave to PVC and PVB at presence of a temperature field and components.

Key words: dissipation, damping, ingredient, ultrasonics, macromolecule.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006
Прийнята до друку 09.06.2008