ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ДИСИПАЦІЇ МЕХАНІЧНОЇ ЕНЕРҐІЇ В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ГНУЧКОЛАНЦЮГОВИХ ЛІНІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ

М. А. Бордюк, Т. М. Бордюк, О. М. Самсонюк, Б. С. Колупаєв
Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Остафова, 31, Рівне, 33000, Україна
(Отримано 16 травня 2001 р.; в остаточному вигляді — 4 березня 2002 р.)

Досліджено вплив мінеральних наповнювачів на процеси дисипації механічної енерґії в гетерогенних полімерних системах на основі полівінілхлориду. На основі моделі ізотропних діелектриків проведено теоретичні оцінки поглинання ультразвукових хвиль з урахуванням утрат на розсіювання.

Ключові слова: швидкість поздовжньої й поперечної ультразвукових хвиль, динамічні модулі деформації, коефіцієнти поглинання поздовжніх і поперечних ультразвукових хвиль.

PACS number(s): 61.41.+e

ВСТУП

У дослідженні фізичних властивостей і вивченні будови полімерних систем важливе значення мають акустичні методи, в тому числі в ділянці ультразвукових частот, які базуються на вимірюванні швидкости й поглинання пружних хвиль. Перевага цих методів полягає в тому, що вони дозволяють вивчати силове поле молекул, яке зумовлює швидкість звуку, та їх взаємне розміщення, кінематику й динаміку руху кінетичних одиниць, отримати інформацію про внутрішню структуру систем [1,2].

Якщо в полімерній системі збуджуються від зовнішнього джерела звукові коливання, то вони створюють у навколишньому середовищі пружні напруження, які зумовлюють поширення коливань у просторі. В ультразвукових дослідженнях при використанні хвиль малих амплітуд компоненти тензора напружень і деформації знаходяться в межах закону Гука. При таких деформаціях, знаючи швидкості поширення звукових хвиль у полімерних системах, визначають константи Ламе, а відповідно й в'язкопружні модулі полімерних композиційних матеріялів [3,4].

Поширення пружних хвиль у гетерогенних полімерних системах супроводжується поглинанням акустичної енерґії. Однією з головних причин розсіювання й поглинання звуку є внутрішнє тертя (в'язкість).

Основним результатом проведених експериментальних досліджень температурної залежности в'язкости, швидкости поширення поздовжньої й поперечної звукових хвиль, відповідних коефіцієнтів поглинання, а також танґенса механічних утрат є висновок про те, що в полімерних системах наявний дуже широкий спектр часу релаксації [5].

Визначення коефіцієнта поглинання звукових хвиль у дисперсних системах [6] дозволяє встановлювати кореляцію між термодинамічними й кінетичними параметрами таких систем і їхньою будовою.

Розвиток нелінійної акустики конденсованих середовищ [7] дав змогу зробити важливий висновок про те, що поряд із геометричною наявна і структурна нелінійність, яка зумовлена різного роду дефектами й неоднорідностями структури матеріялу.

Мета цієї роботи полягає в тому, щоб дослідити вплив високодисперсних мінеральних наповнювачів на процеси дисипації механічної енерґії в наповнених полімерних системах.

I. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

За основний об'єкт дослідження був вибраний лінійний гнучколанцюговий полімер — полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки С-65, лінійної будови, очищений переосадженням із розчину, що дозволило позбутися низькомолекулярних домішок, залишків ініціятора, емульґатора, захисних колоїдів. Молекулярна маса ПВХ складає $1.4{\cdot}10^5$, а константа Фікінтчера — 65. Наповнювачами ПВХ використовували високодисперсні порошки фосфогіпсу (ФГ), який утворюється екстракційним способом при виробництві фосфорних добрив у процесі сірчанокислотної переробки апатитів, фосфоритів. Композиції отримували методом гарячого пресування в $T-p$ режимі при прямому змішуванні вихідного полімера з наповнювачами [8].

Якість зразків контролювали за допомогою металографічного мікроскопа й ультразвукового дефектоскопа. При такому способі введення наповнювача й пресуванні зразків відбувається повна коалесценція зерен полімера, рівномірний розподіл наповнювача в полімерній матриці, і зразки для досліджень отримують у вигляді монолітних прозорих однорідних блоків.

Вивчали в'язкопружні властивості ПВХ-композицій за допомогою ультразвукової установки, що працює за принципом диференціяльного випромінювання в імпульсному режимі на частоті 0.4 МГц [9].

Швидкість поширення поздовжніх (v_l) і поперечних (v_t) ультразвукових хвиль визначали згідно з роботою [10], а коефіцієнти поглинання поздовжньої (α_l) і поперечної (α_t) хвиль — за співвідношенням

$$\alpha_{l,t} = \frac{1}{d} \ln \frac{A_0}{A_{l,t}}, \qquad (1)$$

де A_0 — амплітуда ультразвукової хвилі в імерсійній рідині, $A_{l,t}$ — амплітуда поздовжньої (поперечної) хвилі після проходження через зразок.

За відомими швидкостями v_l і v_t і коефіцієнтами поглинання α_l і α_t визначали дійсні й уявні частини модулів поздовжньої деформації:

$$E' = \rho v_l^2 \frac{1 - \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega}\right)^2}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega}\right)^2\right]^2}, \qquad (2)$$

$$E'' = \rho v_l^2 \frac{2\frac{\alpha_l v_l}{\omega}}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega}\right)^2\right]^2}, \qquad (3)$$

зсуву:

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

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

об'ємної деформації:

$$K' = E' - \frac{4}{3}\mu'; \qquad K'' = E'' - \frac{4}{3}\mu'', \qquad (6)$$

де ρ — густина композиції.

На основі математичної обробки результатів проведених експериментів похибки вимірювання в'язкопружних властивостей композицій складають: $\varepsilon_{v_l} = 0.5\%$; $\varepsilon_{v_t} = 1.5\%$; $\varepsilon_{\alpha_l} = 8.0\%$; $\varepsilon_{\alpha_t} = 10.0\%$.

II. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати експериментальних досліджень динамічних модулів μ', E', K' показали, що в ділянці склоподібного стану для систем ПВХ+ФГ вже при вмісті наповнювача (φ) 0.1–1.0 об.% спостерігаємо зміни цих величин порівняно з відповідними значеннями для вихідного полімера (рис. 1). Так, для концентраційної залежности E' від φ в ділянці концентрацій наповнювача 0–1.0 об.% ФГ бачимо ріст динамічного модуля поздовжньої деформації. Для відповідних залежностей μ' від φ та K' від φ характер є складнішим. При введенні ФГ в кількості 0.2 об.% динамічний модуль зсуву зростає з наступним незначним зменшенням при збільшенні концентрації від 0.2–0.5 об.%. Для K' найбільший ріст є при φ = 0.5 об.%. Такий характер залежности дійсних частин динамічних модулів свідчить про структурні зміни на межі поділу фаз полімер–наповнювач [11]. Збільшення концентрації наповнювача в системі ($\varphi > 5.0$ об.%) приводить до зростання μ', E' (рис. 2). Для залежности K' від φ характерний мінімум при φ =10.0 об.% ФГ і максимум при φ =24.0 об.% ФГ.

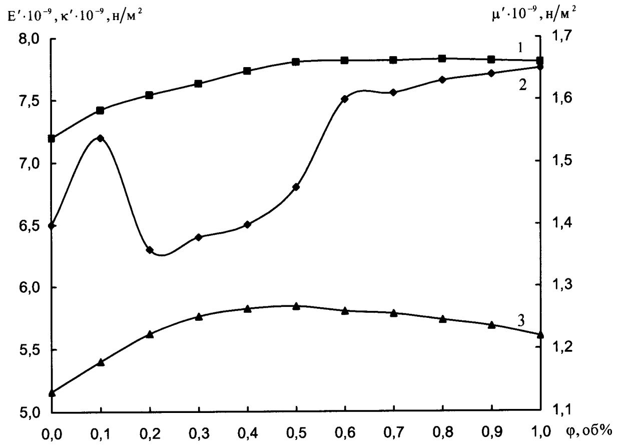

Рис. 1. Концентраційна залежність в'язкопружних властивостей систем ПВХ+ФГ при T = 293 К: 1 — E'; 2 — μ'; 3 — K'.

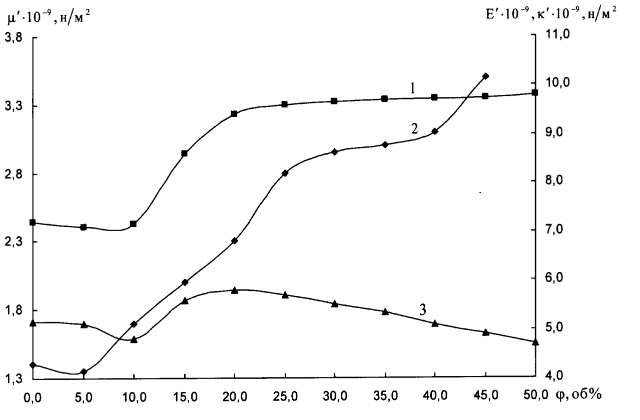

Рис. 2. Концентраційна залежність в'язкопружних властивостей систем ПВХ+ФГ в ділянці концентрацій 1.0–50.0% при T = 293 К: 1 — E'; 2 — μ'; 3 — K'.

Про наявність структурних змін, а відповідно і змін характеру внутрішньо- і міжмолекулярної взаємодії внаслідок введення мінерального наповнювача, свідчить і залежність величин уявних частин модулів поздовжньої деформації K'' і μ''. Як видно з рис. 3, мінімальні значення E'', μ'' спостерігаємо в ділянці концентрацій ФГ близько 0.5–1.5 об.%. Оскільки величини E'', μ'' визначаються, в основному, рухливістю структурних елементів макромолекул (наприклад, атомних груп CH_2, $CHCl$ чи бокових груп), а також надмолекулярних утворень, то це вказує на те, що при введенні незначної частки наповнювача змінюється жорсткість структурних елементів макромолекул. Причиною є утворення межових шарів, які виникають унаслідок взаємодії макромолекул з поверхнею наповнювача. Наслідком такої взаємодії макромолекул є зміна щільности упаковки і впорядкованости розміщення структурних елементів макромолекул у цих шарах. Збільшення частки ФГ в композиціях ПВХ+ФГ приводить до зростання μ'', E'', K'', що вказує на підсилення інтенсивности руху структурних елементів макромолекул у межових шарах і збільшення дисипативних утрат енерґії, що передається ультразвуковими хвилями.

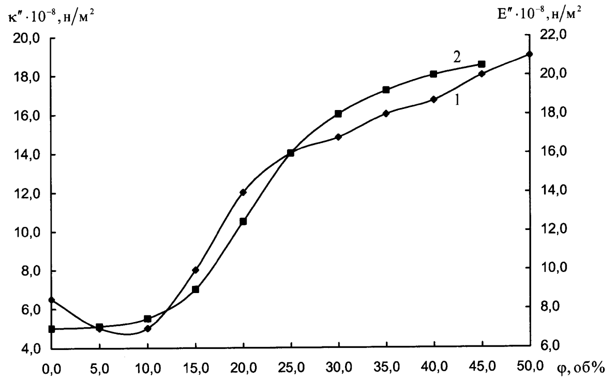

Рис. 3. Концентраційна залежність $E''(1)$; $K''(2)$; систем ПВХ+ФГ при $T = 293$ К.

Дослідження температурної залежности μ', E', K' для вихідного ПВХ та систем ПВХ+ФГ показало, що для розглянутих ділянок концентрації ФГ з підвищенням температури величина модулів μ', E', K' зменшується. Так, для систем ПВХ+3 об.% ФГ залежність E', K' характеризується суттєвим зменшенням цих величин у ділянці температур 355–363 K, тобто при переході зі склоподібного у високоеластичний стан, а для залежности μ' такі зміни спостерігаємо при температурі 323–333 K, що відповідає β-переходу для цих систем [12].

Із підвищенням температури змінюється й вид температурної залежности E'', μ'', K''. Так, для систем ПВХ+2 об.%ФГ, ПВХ+3% об.ФГ, ПВХ+5% об. ФГ мінімум величини μ'' зміщується на 8–12 K в бік менших температур за відношенням до відповідної залежности для вихідного ПВХ, а максимум величини K'' — відповідно на 15–22 K. Зсув мінімумів і максимумів на температурній залежності μ'', K'' для ПВХ-систем порівняно з відповідними залежностями для вихідного полімера пояснюється різними макроскопічними процесами деформації ПВХ і наповнених систем. Оскільки в полімері, який не перебуває в стані межового шару, структурні зміни не відбуваються [13], то зміна характеру процесів деформації в наповнених ПВХ-системах зумовлена структурними змінами в самому межовому шарі.

Якщо розглянути межовий шар як такий, що складається з двох ділянок — щільної й розпушеної, то з урахуванням того, що макромолекули ПВХ містять полярні бокові групи (атоми Cl), а на поверхні ФГ розміщуються йони Ca, P, F, Si, можливе утворення міцних координаційних зв'язків за типом донорно-акцепторної взаємодії. Є припущення, що акцепторні центри достатньо густо розміщені на поверхні фосфогіпсу, так що електрони донорного шару переходять у найближчий акцепторний центр, розміщений навпроти донорного; з умови мінімуму вільної енерґії, за відношенням до числа прореаґованих донорно-акцепторних пар, знайдемо сили адгезії на межі поділу полімер-наповнювач. Для кількости таких пар $n \sim 10^{11} - 10^{13}$ оцінка сили адгезій дає значення 10^6 Н/м^2.

З іншого боку, оцінку сил взаємодії на межі поділу фаз полімер–наповнювач можна зробити, якщо вважати, що на поверхні наповнювача атоми, молекули мають щільну упаковку, то кількість центрів взаємодії дорівнює $N \approx 4R^2 \big/ r^2$, де R — радіус частинки наповнювача, r — лінійні розміри атома чи молекули частинки наповнювача. Вважаючи, що на поверхні наповнювача існує 1–2% активних центри, які можуть взаємодіяти зі структурними елементами макромолекул [14], можна знайти сумарну силу взаємодії:

$$F = \sum_{i=1}^{bN} F_i, \tag{7}$$

де b — визначає частку структурних елементів поверхні, які взаємодіють зі структурними елементами макромолекул; F_i — значення одиничної сили взаємодії. Для встановлення значення цієї сили використовуємо міжчастинковий (міжструктурний) потенціял Леннарда-Джонса [4]. Тоді:

$$F_i(r) = \frac{\partial \varphi(r)}{\partial (r)} = \frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{N_0}{2}\left[\sum_{r_i=0}^{r_i=\infty} 4D\left[\left(\frac{a}{r}\right)^{m_1} - \left(\frac{a}{r}\right)^{m_2}\right]\right]\right], \tag{8}$$

де $m_1 = 12$, $m_2 = 6$, N_0 — кількість структурних елементів макромолекул, розміщених на віддалі r від основного центра. Якщо при розгляді міжмолекулярної взаємодії в межовому шарі (особливо при реалізації водневих зв'язків) використати потенціял Морзе, то сила, з якою цей структурний елемент взаємодіє з поверхнею наповнювача, складає:

$$F_i(r) = \frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{N}{2}\sum_{r_{i=0}}^{r_{i=1'}} D\cdot\left(e^{-2\gamma(r-a)} - 2e^{-\gamma(r-a)}\right)\right], \quad (9)$$

де D — енерґія зв'язку, γ — постійна, пов'язана зі значенням амплітуди коливань взаємодіючих структурних елементів. При такому підході величина сил адгезії складає $10^6 \div 10^7$ Н/м^2. Порівняння сил взаємодії на межі поділу фаз полімер–наповнювач із відповідними значеннями цих сил між структурними елементами макромолекули показує, що в першому випадку вони дещо вищі. Таким чином, межовий шар можна моделювати у вигляді щільної упаковки зі значною міжмолекулярною взаємодією в першій ділянці, яка знаходиться безпосередньо біля поверхні наповнювача (на межі поділу полімер–наповнювач) і лінійні розміри якої складають 1–2 мкм [15], та другій ділянці, зі слабшою міжмолекулярною взаємодією й інтенсивнішою рухливістю структурних елементів.

Тому при прикладенні до таких композицій напружень зсуву найінтенсивніше будуть рухатися ті структуроутворення полімеру, що знаходяться в розпушеній ділянці межового шару, тобто саме в цих ділянках відбуватиметься деформація зсуву. При збільшенні концентрації наповнювача $\varphi \geq 5$ об.% частина полімеру, який знаходиться в розпушеній ділянці, переходить у ділянку щільнішого пакування, про що свідчить зростання модулів E', μ'.

Зіставляючи отримані експериментальні значення з теоретично розрахованим на основі методу самоузгодженого поля, отримуємо

$$E_T = \lambda_T + 2\mu_T = \frac{\lambda_1 + 2\mu_1}{1 - \varphi A}, \quad (10)$$

де

$$A = \frac{\lambda_2 + \frac{2}{3}\mu_2 - \lambda_1 - \frac{2}{3}\mu_1}{\lambda_2 + \frac{4}{3}\mu_1 + \frac{2}{3}\mu_2} + \frac{20\left(\mu_2 - \mu_1\right)}{2\frac{\mu_2}{\mu_1}\left(3\lambda_1 + 8\mu_1\right)\left(9\lambda_1 + 14\mu_1\right)},$$

λ_1, μ_1, λ_2, μ_2 — пружні постійні Ламе ПВХ і ФГ відповідно. Оцінімо відносну зміну модуля поздовжньої деформації.

Співвідношення (10) можна подати у вигляді:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E - E_T}{E} = \varphi A.$$

Як показують результати обчислень, теоретичні значення A і розраховані на основі експериментальних значень модулів поздовжньої деформації складають відповідно 1.18 і 1.20 для концентрацій наповнювача $\varphi < 6$ об.%. При зростанні концентрації наповнювача розходження між теоретичними значеннями й експериментальними збільшується, що зумовлено зростанням відносного об'єму, який займають частинки наповнювача. Тому використання цієї теорії не бажане.

Для оцінки дефекту модуля зсуву будемо враховувати вплив внутрішнього тертя. У праці [16] показано, що при використанні експоненціяльного закону розподілу густини сеґментів в адсорбційному шарі середня величина роботи, яку необхідно затратити, щоб зблизити центри двох структурних підсистем, залежить від типу наповнювача, стану полімерної матриці та інших факторів.

При цьому беремо до уваги, що макромолекула закріплена активними центрами. У цьому випадку рух такої системи описуємо як систему інтеґродиференціяльних рівнянь типу:

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2} - \frac{\rho}{\mu}\frac{\partial^2\sigma}{\partial t^2} = \frac{L\rho a}{l}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\int_0^1 \alpha\, dy,$$

$$A\frac{\partial^2\alpha}{\partial t^2} + B\frac{\partial\alpha}{\partial t} - C\frac{\partial^2\alpha}{\partial x^2} = a\sigma, \quad (11)$$

де ρ — густина системи; μ — модуль зсуву; L — загальна довжина структурних елементів; α — зміщення структурного елемента від положення рівноваги; a — ефективні розміри статистичного сеґмента Куна; $A = \pi\rho a^2$; $C = \frac{2\mu a^2}{\pi(1-\nu)}$; ν — коефіцієнт Пуассона, $B\frac{\partial\alpha}{\partial t}$ — демферуюча сила на одиницю довжини.

Якщо σ є періодичною функцією часу і не залежить від координати y, а частота дорівнює одній з непарних гармонік, то отримаємо:

$$Q(\omega) = L\beta\eta^2\frac{\omega d}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right) + \left(\omega d\right)^2}$$

$$\upsilon(\omega) = \upsilon_0\left[1 - \frac{L\beta\eta^2}{2\pi}\cdot\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\omega d\right)^2}\right], \quad (12)$$

υ_0 — швидкість звуку в полімерній матриці, $\beta = \frac{8\mu a^2}{\pi C}$; $\eta^2 = \frac{\pi C}{Al}$.

Характерно, що величина зміни швидкости $\upsilon(\omega) - \upsilon_0$ ($\upsilon(\omega)$ — швидкість у композиціях) зумовлена зміщенням структурного елемента, який перебуває у фазі з прикладеними напруженнями [17]. Компонента зміщення, яка не збігається за фазою з прикладеною напругою, зумовлює поглинання $Q(\omega)$ енерґії за період. Відповідно зміна модуля зсуву залежно від частоти дії зовнішнього механічного поля має вигляд:

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{L\beta}{\pi l}\frac{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^2 + \left(\frac{\omega d}{\omega_0}\right)^2}. \quad (13)$$

Залежність $Q(\omega)$ при $L \sim \mathrm{const}$ і малих деформаціях буде лінійною до резонансної частоти $\omega = \omega_0$, вона проходить через максимум і далі зменшується як $1/\omega^3$. Для великих деформацій залежність $Q(\omega)$ лінійна до максимуму, який спостерігаємо при $\omega < \omega_0$. У діяпазоні резонансної частоти вона змінюється обернено пропорційно до ω і далі спадає як ω^{-3}. Максимум залежности $Q(\omega)$ для композицій може бути "розмитим" з урахуванням того, що відбувається розподіл структурних елементів за їхніми розмірами залежно від концентрації активних центрів та дисперсности наповнювача.

Оцінімо дефект модуля зсуву для частоти досліджень $\omega = 2.512 \cdot 10^6$ Гц. Урахувавши значення C, виразимо відносну зміну модуля зсуву через коефіцієнт Пуассона:

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{4L(1-\nu)}{l\pi^2} \frac{1-\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}{\left[1-\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^2 + \frac{\omega^2 d^2}{\omega_0^2}}, \tag{14}$$

Якщо відомі швидкості поширення поздовжніх та поперечних ультразвукових хвиль у гетерогенних полімерних системах, значення коефіцієнта Пуассона знаходимо як:

$$\nu = \frac{2-\left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2}{2\left[1-\left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2\right]}. \tag{15}$$

Оцінки лінійних розмірів макромолекули ПВХ (ступінь полімеризації 2240), яка може перебувати в різних конформаціях, показують, що для клубка в ґауссовій моделі відстань між кінцями макромолекули дорівнює 0.02 мкм для вільноз'єднаного просторово-шарнірного ланцюга — 0.148 мкм (при довжині сеґмента Куна $a = 29.6$ Å, а для витягнутого ланцюга — 0.385 мкм. Отже, лінійні розміри макромолекул значно менші, ніж відстань між частинками наповнювача, яка для розглянутих систем при даній дисперсності ФГ складає $2.14 \div 5.27$ мкм. Резонансні частоти коливань для конформації витягнутого ланцюга складають $1.957 \cdot 10^{10}$ Гц. Відповідні значення резонансних частот для сеґмента Куна — $2.546 \cdot 10^{12}$ Гц, а для вільноз'єднаного просторово-шарнірного ланцюга — $5.092 \cdot 10^{10}$ Гц.

Коли під дією зовнішньої періодичної сили коливатимуться атомні групи макромолекул, розміри яких складають 1.54 Å, а частота коливань — $2.155 \div 2.386 \cdot 10^{13}$ Гц [14], то відносна зміна динамічного модуля зсуву буде близько $0.07 \cdot 10^{-4}$ (таблиця), тобто дуже малою величиною. Якщо діє періодична сила значно вищих амплітуд, коли в процес втягуються сеґменти Куна, величина $\Delta\mu/\mu$ зростає. Максимальні зміни модуля зсуву спостерігаються в конформації витягнутого ланцюга. У цьому разі $\Delta\mu/\mu$ складає близько $15 \div 17$ %.

Дефект модуля зсуву спостерігається завжди, незалежно від того, чи закріплений структурний елемент активним центром, чи ні. Це знаходить своє підтвердження при дослідженні ПКМ у випадку низького рівня напруг, коли відбуваються гістерезисні процеси, що зумовлюють дисипативні втрати, які лінійно зростають із ростом σ.

φ, об.%	ν	Дефект модуля зсуву $\Delta\mu/\mu$ при різних ступенях рухливости				
		атомні групи	сеґмент Куна	конформація Ґауссовий клубок	вільно-з'єднаного ланцюга	витягнутого ланцюга
0.1	0.37	$0.066 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$8.51 \cdot 10^{-4}$	$63.0 \cdot 10^{-4}$	$163.8 \cdot 10^{-4}$
0.5	0.37	$0.066 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$8.51 \cdot 10^{-4}$	$63.0 \cdot 10^{-4}$	$163.8 \cdot 10^{-4}$
1.0	0.36	$0.067 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$8.65 \cdot 10^{-4}$	$64.0 \cdot 10^{-4}$	$166.4 \cdot 10^{-4}$
2.0	0.36	$0.067 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$8.65 \cdot 10^{-4}$	$64.0 \cdot 10^{-4}$	$166.4 \cdot 10^{-4}$
3.0	0.35	$0.068 \cdot 10^{-4}$	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$8.79 \cdot 10^{-4}$	$65.0 \cdot 10^{-4}$	$169.0 \cdot 10^{-4}$
5.0	0.35	$0.068 \cdot 10^{-4}$	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$8.79 \cdot 10^{-4}$	$65.0 \cdot 10^{-4}$	$169.0 \cdot 10^{-4}$
10.0	0.33	$0.070 \cdot 10^{-4}$	$1.34 \cdot 10^{-4}$	$9.06 \cdot 10^{-4}$	$67.0 \cdot 10^{-4}$	$174.2 \cdot 10^{-4}$
20.0	0.33	$0.070 \cdot 10^{-4}$	$1.34 \cdot 10^{-4}$	$9.06 \cdot 10^{-4}$	$67.0 \cdot 10^{-4}$	$174.2 \cdot 10^{-4}$

Таблиця. Концентраційна залежність коефіцієнта Пуассона і дефекту модуля зсуву для систем ПВХ+ФГ.

Зроблені висновки знаходять своє підтвердження при дослідженні і розгляді концентраційної й температурної залежности α_l і α_t (рис. 4 а, б) ПВХ-композицій. Слід відзначити, що в усьому діяпазоні концентрацій ФГ величини α_l і α_t систем ПВХ + ФГ менші, ніж для вихідного ПВХ.

Ураховуючи, що експериментальні значення α_1 складаються з утрат на розсіювання від межі частинок фосфогіпсу і власних дисипативних утрат у самій матриці та межовому шарі, проведімо теоретичні розрахунки втрат на розсіювання для ПВХ-композицій у релеївському наближенні:

$$\alpha_1^* = \frac{\pi^4}{3} q_1 \frac{f^4}{v_1^4} \bar{D}\varphi, \tag{16}$$

де $q_1 = 18.4$; $\bar{D}$ — діяметр частинки наповнювача, f — частота.

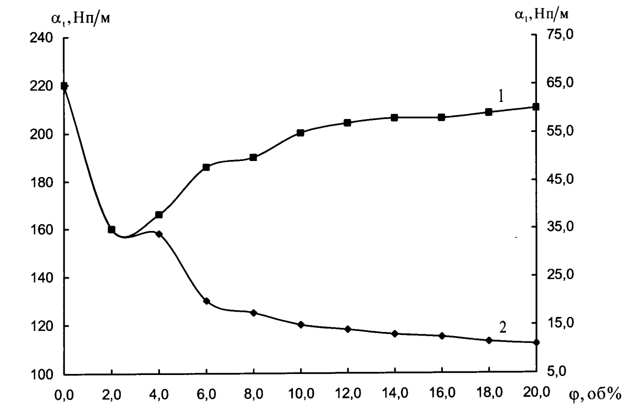

Рис. 4а. Концентраційна залежність $\alpha_l(1)$, $\alpha_t(2)$ для систем ПВХ+ФГ при $T = 293$ К.

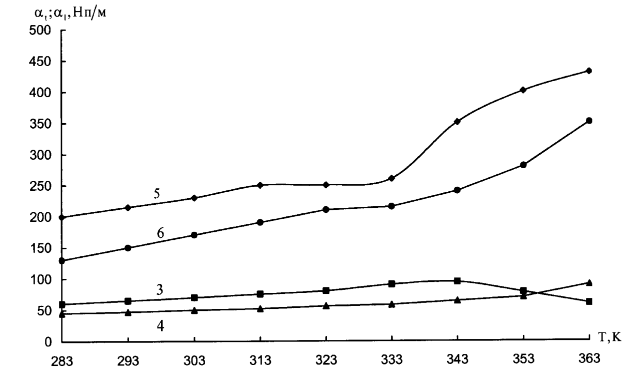

Рис. 4б. Температурна залежність $\alpha_l(3,4)$ і $\alpha_t(5,6)$ для композицій ПВХ (3, 5); ПВХ+ФГ (4, 6).

Обчислення показують, що значення α_1^* складають 10^{-2}–10^{-3} %, і основну роль у процесі дисипації енерґії відіграє полімерне в'яжуче.

Аналіз температурної залежности α_l і α_t ПВХ-композицій свідчить, що максимум дисипативних утрат енерґії елементами структури композицій спостерігаємо в ділянці температурного α-переходу.

Згідно з термодинамічним підходом можна оцінити величину поглинання механічної енерґії поздовжньої хвилі за рахунок в'язкости й теплопровідности:

$$\alpha_{1\text{теор.}} = \frac{\omega^2}{2\rho\upsilon_l^3}\left[\left(\frac{4}{3}\eta + \eta'\right) + \lambda\frac{c_p - c_V}{c_p c_V}\right], \qquad (17)$$

де другий доданок визначає внесок теплопровідности в поглинання енерґії. Як показують результати розрахунків для розглянутих систем, теплопровідність не дає суттєвого внеску в величину α_l. Оскільки в процесі поширення звукових хвиль у полімерних системах відбувається релаксація об'ємної в'язкости, визначмо внесок у α_l релаксуючої об'ємної в'язкости $\alpha_{\text{р.в.}}$:

$$\alpha_{\text{р.в.}} = \frac{\omega^2}{2\rho\upsilon_l^3}\frac{\eta'}{1+\omega^2\tau^2}. \qquad (18)$$

Оцінка $\alpha_{\text{р.в.}}$ показує, що при дії ультразвукової хвилі на структурні елементи типу атомних груп чи теплові фонони ($\omega\tau \ll 1$) $\alpha_{\text{р.в.}} \approx \text{const}$. Якщо діє ультразвукова хвиля на структурні елементи з часом релаксації $\sim 10^{-6}$ с, величина $\alpha_{\text{р.в.}}$ є змінною. Для розглянутих систем релаксуюча об'ємна в'язкість дає внесок у дисипативні втрати поздовжньої ультразвукової хвилі $\sim$ 4–12 % від величини загального коефіцієнта поглинання.

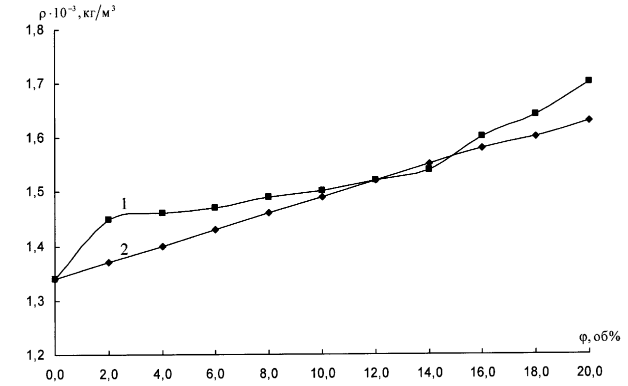

Рис. 5а. Концентраційна залежність ρ (1,2) для композицій ПВХ+ФГ: 1 — експеримент; 2 — теорія.

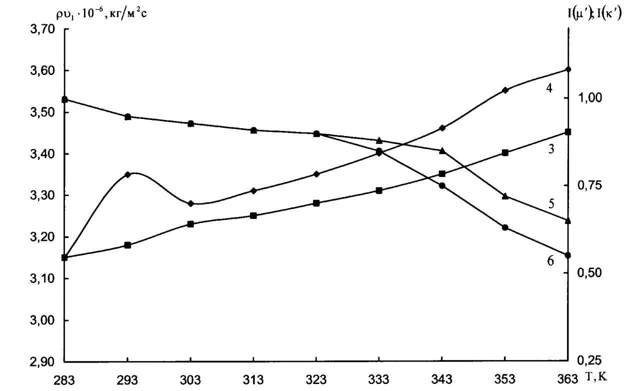

Рис. 5б. Температурна залежність $\rho\upsilon_l$ (3, 4); $I(\mu')$ (5); $I(K')$ (6) для композицій ПВХ+ФГ. Крива 4 — теоретичні розрахунки.

Розрахунки розподілу часу релаксації для зсувного й об'ємного релаксаційних процесів, згідно зі співвідношеннями,

$$I(\mu') = \frac{\mu'}{\mu'_\infty} = \int_0^\infty \frac{(\omega\tau)^2 q(\tau)}{1+(\omega\tau)^2}d\tau$$

$$I\left(K'\right)=\frac{K'-K'_0}{K'_\infty-K'_0}=\int\limits_0^\infty\frac{\left(\omega\tau\right)^2K\left(\tau\right)}{1+\left(\omega\tau\right)^2}d\tau, \qquad (19)$$

де $q(\tau)$ і $K(\tau)$ — функції розподілу часу релаксації при зсувних та об'ємних деформаціях, показали (рис. 5 а, б), що механізм об'ємної деформації близький до механізму зсувної в ділянці незначного вмісту ФГ, що зумовлено широким розподілом часу релаксації структурних елементів.

Отже, при поширенні ультразвукових хвиль у системах, що містять незначну кількість ФГ в деформації зсуву й об'ємній деформації, беруть участь одні й ті ж структурні елементи, однак їхня рухливість і взаємодії між собою можуть бути різними. У ділянці вмісту ФГ $\varphi \geq 2$ об. %, тобто при взаємодії звукової хвилі зі структурними елементами макромолекул з урахуванням релаксаційного спектра їхніх часів релаксації, основний внесок у поглинання енерґії робить деформація зсуву.

[1] И. И. Перепечко, В. П. Кузьмин, А. А. Донцов, Т. В. Литвинова, Высокомолекулярные соединения А **29**, 1719 (1987).

[2] Н. А. Бордюк, С. М. Гусаковський, С. Н. Иванщук, Б. С. Колупаев, Акустический журнал **44**, 21 (1998).

[3] И. И. Перепечко, В. А. Данилов, В. В. Нижегородов, Высокомолекулярные соединения Б **38**, 1438 (1996)

[4] М. Бордюк, С. Іваніщук, Б. Колупаєв, Журн. фіз. досл. **1**, 217 (1997).

[5] И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников, *Основы молекулярной акустики* (Наука, Москва, 1964).

[6] В. С. Сперкач, А. Л. Стрибулевич, А. П. Руденко, Т. П. Танцюра, Укр. фіз. журн. **38**, 1793 (1993).

[7] В. А. Красильников, Акустический журнал **45**, 423 (1999).

[8] Б. С. Колупаев, Н. А. Бордюк, Ю. С. Липатов, Композиционные полимерные материалы **19**, 3 (1983).

[9] Б. С. Колупаев, *Физико-химия полимеров* (Вища школа, Львов, 1978).

[10] Б. С. Колупаев, *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем* (Вища школа, Львов, 1978).

[11] Ю. С. Липатов, *Физико-химические основы наполнения полимеров* (Химия, Москва, 1990).

[12] В. А. Берштейн, В. М. Егоров, *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров* (Химия, Москва, 1990).

[13] Ю. С. Липатов, *Коллоидная химия полимеров* (Наукова думка, Киев, 1984).

[14] Н. А. Бордюк, Б. С. Колупаев, В. В. Левчук, В. Г. Касаткин, Высокомолекулярные соединения А **38**, 1006 (1996).

[15] М. А. Бордюк, Б. С. Колупаєв, О. М. Волошин, В. В. Левчук, Укр. фіз. журн. **41**, 111 (1996).

[16] М. А. Бордюк, О. М. Волошин, Б. С. Колупаєв, Б. П. Дем'янюк, С. М. Іваніщук, В. І. Ларіна, Фізика конденсованих високомолекулярних систем **1**, 25 (1993).

[17] Б. С. Колупаєв, Фізика конденсованих високомолекулярних систем **3**, 3 (1997).

STUDY OF DISPERSION OF MECHANICAL ENERGY IN POLYSYSTEMS ON FLEXIBLE CHAIN LINEAR POLYMERS BASE

N. A. Bordjuk, T. N. Bordjuk, O. M. Samsonjuk, B. S. Kolupaev

Rivne University,

31 Ostafova Str., Rivne, UA–33000, Ukraine

The influence of mineral fillings on dispersion processes of mechanical energy in polymeric systems on the polyvinylchloride base was studied. Theoretical tests of absoption of ultrasonics waves with taking into consideration losses on dispersion were developed on base of the model of isotropic dielectrics.