

PACS numbers: 43.35.Mr, 62.23.Pq, 81.07.-b, 82.35.Lr, 82.35.Np, 83.60.-a, 83.80.Ab

Дев'яційний модуль стисливості металонанодисперсних полімерних систем

Б. Б. Колупаєв¹, Б. С. Колупаєв², В. В. Левчук²,
Ю. Р. Максимцев², В. О. Сідлецький²

¹Інститут кібернетики
Рівненського міжнародного економіко-гуманітарного університету
імені академіка Степана Дем'янчука,
вул. С. Дем'янчука, 4,
33028 Рівне, Україна

²Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Пластова, 31,
33000 Рівне, Україна

В мегагерцовому діапазоні частот проведено дослідження в'язкопружних модулів зсуву, об'ємної деформації, відповідних коефіцієнтів дисипації енергії ультразвукового поля, а також внутрішнього тиску та часу життя структурних елементів ПВХ-систем в залежності від температури. Встановлено, що нанодисперсні метали наповнювачі (Cu, NiCr), одержані методом електричного вибуху провідника (ЕВП) і/або хіміко-електрофізичного диспергування, виступають ефективним модифікатором в'язкопружних властивостей ПВХ-систем. З'ясовано кількісний взаємозв'язок між об'ємною густиною енергії матеріалу та внутрішнім тиском. Показано, що у випадку об'ємної деформації композиту в області ультразвукових частот виникає дев'яційний модуль стисливості, величина якого залежить від частоти дії ультразвукового поля, часу релаксації елементів структури та динамічної в'язкості й модуля зсуву матеріалу. Показано, що найбільш істотні зміни в'язкопружних властивостей гетерогенних полімерних систем (ГПС) мають місце при введенні в полімерну матрицю понад 0,05 об.% наповнювача, активність якого залежить від методу одержання. В діапазоні $0,15 \leq \varphi \leq 0,50$ об.% наповнювач впливає не лише на флюктуаційну структуру матриці, але й визначає величину внутрішнього тиску матеріалу за рахунок енергетичної взаємодії на межі поділу фаз полімер-нанодисперсний метал. В дослідженій області вмісту наповнювача й дії температурного поля нелінійно змінюється величина дев'яційного модуля стисливості ГПС по відношенню до модуля об'ємного стиску матеріалу в залежності від типу інгредієнтів, активність яких зменшуєть-

ся в ряду NiCr, Cu (E/X), Cu (EVP). Одержані співвідношення взаємозв'язку між внутрішнім тиском і модулем пружності матеріалу показують, що при деформуванні ГПС динамічним механічним полем слід врахувати додаткову складову до величини об'ємного модуля стиску у вигляді дев'яцятьного модуля. Одержані результати вказують на можливість використання такого композиту в якості демпферів акустичних ліній затримки та звукоізоляторів в ультразвуковому діапазоні частот. Запропоновано способи направленої регулювання специфіки поведінки і використання ПВХ-систем при динамічних і теплових навантаженнях.

In the megahertz range of frequencies, investigations of viscoelastic shear modules, volume deformation, and corresponding coefficients of dissipation of the ultrasonic-field energy, internal pressure and time of life of structural elements of PVC systems depending on the temperature are carried out. As revealed, the nanodisperse metal fillers (Cu, NiCr) obtained by the EVP method and/or chemical and electric dispersing work as effective modifiers of viscoelastic properties of PVC systems. Quantitative interrelation between the volume density of energy of a material and internal pressure is established. As shown, in case of volume deformation of an aggregate, in the field of ultrasonic frequencies, there is a deviation module of compressibility, whose value depends on the frequency of action of an ultrasonic field, relaxation time of structure elements and dynamic viscosity, and rigidity modulus of a material. As shown, the most essential changes of viscoelastic properties of the heterogeneous polymer systems (GPS) take place at introduction of more than 0.05 vol.% of filler, whose activity depends on a fabrication method, to a polymeric matrix. In the range $0.15 \leq \varphi \leq 0.50$ vol.%, filler influences not only fluctuation structure of a matrix, but also determines the size of internal pressure of a material due to power interaction at the polymer–nanodisperse metal interphase boundary. In the explored areas of maintenance of a filler and action of the temperature field, the magnitude of the deviation module of the GPS compressibility in relation to the module of volume compression of a material changes nonlinearly depending on the type of ingredients, whose activity decreases in a series of NiCr, Cu (E/H), Cu (EVP). The revealed correlation ratios between the internal pressure and the elastic modulus of a material show that, when GPS is deformed by a dynamic mechanical field, it is necessary to consider an additional component to value of the bulk compression modulus in the form of the deviation module. Obtained results are specifying a possibility of use of such an aggregate as dampers of the acoustic lines of a time delay and sound insulators in the ultrasonic range of frequencies. Ways of the directed regulation of specifics of behaviour and the use of PVC systems at dynamic and thermal loadings are offered.

В мегагерцовом диапазоне частот проведены исследования вязкоупругих модулей сдвига, объемной деформации, соответствующих коэффициентов диссипации энергии ультразвукового поля, а также внутреннего давления и времени жизни структурных элементов ПВХ-систем в зависимости от температуры. Установлено, что нанодисперсные метал-

лические наполнители (Cu, NiCr), полученные методом электрического взрыва проводника (ЭВП) и/или химико-электрического диспергирования, выступают эффективным модификатором вязкоупругих свойств ПВХ-систем. Выяснена количественная взаимосвязь между объёмной плотностью энергии материала и внутренним давлением. Показано, что в случае объёмной деформации композита в области ультразвуковых частот возникает девиационный модуль сжимаемости, величина которого зависит от частоты действия ультразвукового поля, времени релаксации элементов структуры и динамической вязкости и модуля сдвига материала. Показано, что наиболее существенные изменения вязкоупругих свойств гетерогенных полимерных систем (ГПС) имеют место при введении в полимерную матрицу более 0,05 об.% наполнителя, активность которого зависит от метода получения. В диапазоне $0,15 \leq \varphi \leq 0,50$ об.% наполнитель влияет не только на флюктуационную структуру матрицы, но и определяет величину внутреннего давления материала за счёт энергетического взаимодействия на границе раздела фаз полимер-нанодисперсный металл. В исследованной области содержания наполнителя и действия температурного поля нелинейно изменяется величина девиационного модуля сжимаемости ГПС по отношению к модулю объёмного сжатия материала в зависимости от типа ингредиентов, активность которых уменьшается в ряду NiCr, Cu (Э/Х), Cu (ЭВП). Полученные соотношения взаимосвязи между внутренним давлением и модулем упругости материала показывают, что при деформировании ГПС динамическим механическим полем необходимо учитывать дополнительную составляющую к величине объёмного модуля сжатия в виде девиационного модуля. Полученные результаты указывают на возможность использования такого композита в качестве демпферов акустических линий задержки и звукоизоляторов в ультразвуковом диапазоне частот. Предложены способы направленного регулирования специфики поведения и использования ПВХ-систем при динамических и тепловых нагрузках.

Ключові слова: металнанодисперсний наповнювач, дев'яцїйний модуль, в'язкість, ультразвук, стисливість.

Key words: metalnanodisperse filler, deviation module, viscosity, ultrasound, compressibility.

Ключевые слова: металнанодисперсный наполнитель, девиационный модуль, вязкость, ультразвук, сжимаемость.

(Отримано 26 грудня 2016 р.)

1. ВСТУП

Початок ХХІ столїття відзначений особливою увагою вчених до вивчення лінійних гнучколанцюгових полімерів, які в якості наповнювача містять нанодисперсні метали [1]. Це відносно новий

клас композитів, характерною особливістю яких є неузгодженість теорії з результатами експерименту [2]. Така специфіка їх поведінки обумовлена, в першу чергу, крайньою полярністю практично всіх фізичних властивостей компонентів. Слід лише зауважити, що зазвичай гнучколанцюгові полімери є діелектриками, а метали — провідниками. Це автоматично обумовлює протилежність комплексу властивостей, в тому числі й в'язкопружних [3]. При цьому виникає ряд теоретичних і практичних проблем, які набувають все більшого значення в фізиці та фізичній технології полімерів [4]. Зокрема, в мегагерцовому діапазоні частот залежність поглинання ультразвуку від величини в'язкості зсуву μ_1 і об'ємної в'язкості (μ_2) тіла для поперечної і поздовжньої хвилі, яка поширюється в металонанодисперсних гнучколанцюгових полімерних системах, не встановлено. Не відома також ступінь впливу тиску (в одиниці об'єму матеріалу) ультразвукової хвилі малої амплітуди при $t = T_0/4$ (де T_0 — період коливань) та інгредієнтів у вигляді металонанонаповнювачів на в'язкопружні характеристики та їх залежність від структурних змін матеріалу. Показано лише [5], що для встановлення взаємозв'язку між тиском (P), питомим об'ємом (V) і температурою (T) ізотропного тіла, тиск та питому внутрішню енергію розподіляють на дві складові. При цьому зв'язок між об'ємом і тиском, як правило, описують лінійним співвідношенням [3]. Однак, у випадку гетерогенних полімерних систем (ГПС) залишається не дослідженим вплив структурних факторів на зміну теплового тиску (P_T) як результат інтенсивності теплового руху структурних елементів. Не з'ясовано також рівняння стану композиту з урахуванням наявності сил пружної взаємодії структуроутворень та внутрішнього тиску, температури. Відповідно, мета роботи — використовуючи динамічний режим деформації при циклічній частоті $0,4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, дослідити залежність величини внутрішнього тертя і в'язкопружних модулів ПВХ-систем від структурних змін композиту під дією нанорозмірних частинок металів, як наповнювачів матеріалу, та з'ясувати їх роль у формуванні релаксаційних процесів в широкій області температур. Визначити ступінь відхилення системи від стану квазірівноваги у вигляді девіаційного модуля стисливості та його вплив на динамічні характеристики композиту.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Основою для одержання композитів в режимі температура–тиск ($T-p$) слугував полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки С-6359-М, молекулярної маси $1,4 \cdot 10^5$ (ЗАТ «Каустик», Башкортостан). Нанодисперсні наповнювачі одержували двома

способами. Перший полягає в тому, що в масі полімеру розміщували металевий провідник, електричний вибух якого дає можливість отримати наночастинки металу з одночасним рівномірним їх розподілом в полімерній матриці. Так, у випадку мідного провідника довжиною у 66 мм та перерізом 0,08×0,58 мм одержано наночастинки $\varnothing 45 \pm 2$ нм. Об'ємний вміст наповнювача регулювали ваговим методом [6]. Другий спосіб — шляхом синтезу, який проводили в два етапи [7]. За першим в УЗ-полі хімічним методом здійснювали відновлення металу з солі з наступним промиванням колоїдної системи. Таким чином одержали металевий осад з розмірами частинок $\varnothing \leq 100$ нм. На другому етапі дану суспензію поміщали в реактор і пропускали змінний електричний струм. Вибрана напруга певної частоти забезпечувала виникнення між електродами періодичних електричних розрядів, які викликали електроерозійне подрібнення і електрогідравлічне руйнування агломератів дисперсного металу. Подальше перемішування суспензії проводили УЗ-полем, що забезпечувало однорідність системи і утворення наночастинок металу до 35 ± 1 нм. Об'ємний вміст наповнювача в ПВХ варіювали в діапазоні $0 < \varphi \leq 0,50$ об.%. T - p -режим здійснювали при $T = 403$ К і $p = 10,0$ МПа.

Дослідження швидкості поширення поздовжньої (v_l) і поперечної (v_t) УЗ-хвилі, а також відповідних їм коефіцієнтів затухання (α_l , α_t), проводили на частоті $\omega = 0,4$ МГц за допомогою експериментальної ультразвукової установки [3]. З використанням диференціальної кювети, імпульсним методом за одне вимірювання визначали величини v_l , v_t , α_l , α_t в області $298 \text{ К} \leq T \leq T_g + 10 \text{ К}$ (де T_g — температура склування ГПС). Контактним середовищем слугувало силіконове масло марки ПФМС-4. При цьому величини v_l , v_t , α_l , α_t в ГПС розраховували згідно співвідношень

$$v_l = \frac{v_p d}{d \pm \Delta\tau_l v_p},$$

$$v_t = \frac{v_p d}{\sqrt{d^2 + (\Delta\tau_t v_p)^2 - 2d\Delta\tau_t v_p \cos \alpha}},$$

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

де d — товщина зразка; v_p — швидкість поширення ультразвукової хвилі в імерсійній рідині при температурі дослідження; $\Delta\tau_{l,t}$ — час проходження ультразвукового сигналу через досліджува-

ний зразок, виміряний вимірником часових інтервалів; α — кут повороту зразка; A_0 — амплітуда ультразвукової хвилі в імерсійній рідині; $A_{l,t}$ — амплітуда поздовжньої (поперечної) УЗ-хвилі після проходження через зразок. За відомими значеннями $v_l, v_t, \alpha_l, \alpha_t$ дійсні і уявні частини модулів Юнга (E', E''), зсуву (G', G'') та об'ємної деформації (K', K'') ГПС визначали як

$$E' = K' + \frac{4}{3}G' = \rho v_l^2 \cdot \left(1 - \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega} \right)^2 \right) / \left[1 + \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega} \right)^2 \right]^2,$$

$$E'' = K'' + \frac{4}{3}G'' = \rho v_l^2 \frac{2 \frac{\alpha_l v_l}{\omega}}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega} \right)^2 \right]^2},$$

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

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

$$K(G) = \left[K'^2 (G')^2 + K''^2 (G'')^2 \right]^{1/2}.$$

Похибка вимірювання швидкостей відповідно складала 0,5–1,0%, а коефіцієнтів поглинання — 8,0%. Густина зразків (ρ) визначали методом гідростатичного зважування [3] з точністю у 0,2%.

3. МОДЕЛЬ

Представимо структуру ПВХ С-6359-М, як полімерну матрицю для створення ГПС, у вигляді мікроблоків (або суперсіток) [6], що являють собою флюктуаційні структурні елементи зі скінченним часом життя τ_i . В середньому (при тривалому усередненні по часу) макромолекули ПВХ мають конфігурацію незбурених клубків [3]. Крім цього, в різних температурних діяпазонах, самі макромолекули можуть проявляти різні форми рухливості, що

дає можливість макроскопічному аморфному полімеру поставити у відповідність релаксаційний спектр точно так, як це зроблено для окремої макромолекули [7]. При цьому загальний час життя структурного елемента $\tau_i = \tau_1 + \tau_2$, (де τ_1 — час осілого життя морфози в коливному режимі, а τ_2 — кінцевий час життя), дозволяє, в досліджуваному діапазоні температур та частот, згідно принципу температурно-часової еквівалентності (ТЧЕ) [8], фіксувати як пружний, так і непружний відгук системи на дію зовнішнього ультразвукового поля [9].

Обмежимося розглядом структури ПВХ-систем, що реалізується лише в зміні ступеня близького порядку в розміщенні структурних елементів у бік більш компактного їх пакування та взаємної орієнтації при стиску і менш компактному при розтягу в зазначеному діапазоні температур. В якості такого фактора оберемо рухливість структурних елементів η як безпосередній структурно-кінетичний параметр [3]. Властивість структуроутворень макромолекул змінювати свою форму та розміри в результаті рухливості за рахунок гнучкості, поряд із збереженням інформації, є однією із головних ознак полімерів [10]. При цьому гнучкість (або жорсткість) ланки залежить від потенціальної енергії взаємодії, флюктуаційного вільного об'єму, температури та інших факторів [9]. Вона має релаксаційну природу [8], оскільки реалізація кінетичної гнучкості структуроутворення вимагає певної величини енергії активації (U_i) і здійснюється з відповідною швидкістю. Характерно, що $\tau_1 \leq \tau_2$ при $T = \text{const}$ [3]. Не розглядаючи детально зміни величини τ_i ($i = 1, 2$) в температурному діапазоні $298 \text{ K} \leq T \leq T_g + 10 \text{ K}$, зазначимо, що вона визначається співвідношеннями Больцманна–Арреніуса [8] при $T \leq T_g$ та Вільямса–Ланделла–Феррі [11] при $T \geq T_g$, обмежимося лише зміною її швидкості за рахунок відносного приросту об'єму $S = \Delta V/V_0$ системи під дією ультразвукової хвилі при $0 \leq t \leq T_0/2$. Вважаємо, що коливний рух структурних елементів відбувається за рахунок джерела ультразвуку малої інтенсивності, а взаємозв'язок між об'ємом V та тиском p ГПС описується лінійним співвідношенням [11]

$$P = -KS, \quad (1)$$

де K — модуль об'ємного стиску при $T = \text{const}$. Представимо миттєве значення S у вигляді лінійної функції η як

$$\eta(S) = \eta_0 - aS, \quad (2)$$

де a — позитивний коефіцієнт, оскільки ступінь близького порядку при розширенні системи зменшується. Якщо припустити,

що при $t = 0$ значення η відхиляється від квазірівноважного η_0 , тоді при $S = \text{const}$ ($t = T_0/4$) різниця $\eta - \eta_0 = \xi$ прагне досягнути нуля з швидкістю $v = -d\xi/dt$. Це дозволяє описати даний процес у вигляді співвідношення [12]

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{\xi}{\tau_2} \quad (3)$$

або $\xi = \text{const} \cdot e^{-t/\tau_2}$. Якщо аналізувати процес поширення ультразвукових коливань в ПВХ-системі, тобто $S \neq \text{const}$, співвідношення (3), з врахуванням рівняння (2), матиме вигляд

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau_2} \xi + a \frac{dS}{dt}. \quad (4)$$

Його розв'язок дає можливість з'ясувати, яким чином зміна η впливає на тиск p в системі при відносній зміні об'єму S . З цією метою розглянемо умову балансу ГПС, згідно з якою зовнішній тиск p_0 , спільно з внутрішнім p_i , зрівноважує тепловий тиск p_T тіла [13], тобто

$$p_0 + p_i = p_T. \quad (5)$$

Для визначення складових тиску (співвідношення (5)) використаємо термодинамічний підхід для розподілу Гельмгольцової енергії (F) у вигляді

$$F = E - TS = U + F_D,$$

де U — потенціальна, а F_D — Дебайова енергія, для якої зберігається співвідношення $F_D = E_D - TS$. Таким чином, співвідношення (5) має вигляд

$$p_0 + \frac{dU}{dV} = -\left(\frac{\partial F_D}{\partial V}\right)_T.$$

При нормальних умовах величина $p_0 \cong 1,01 \cdot 10^5$ Па, а $p_i = \partial U / \partial V = KS$ — квазірівноважна складова внутрішнього тиску, як пружня реакція тіла на об'ємний стиск (розтяг), визначена згідно співвідношення (1). Визначимо, як параметр η впливає на тиск p при заданому значенні S . Для цього розглянемо F (на одиницю маси) як функцію питомого об'єму (V), параметра (η) і температури (T ; $T = \text{const}$). Термодинамічно рівноважне значення $\eta = \eta_0$ визначається з умови мінімуму F , тобто $(\partial F / \partial \eta)_V = 0$. Основою розрахунку термодинамічних функцій (p , E , T , S , U) є вираз для F [12]

$$F = -kT \ln Z, \quad (6)$$

де Z — статистичний інтеграл, розрахунок якого для ГПС ще не проведений [8]. Тому, розглядаючи $(\eta = \eta_0)$ як функцію об'єму (співвідношення (4)), для визначення тиску p_p в умовах термодинамічної квазірівноваги використаємо рівняння [12]

$$p_p = -\frac{dF[V, \eta(V)]}{dV} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\eta=\eta_0} - \left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\eta=\eta_0} \frac{d\eta}{dV}, \quad (7)$$

яке, за умови мінімуму F відносно η , набуває вигляду

$$p_p = -\frac{\partial F(V, \eta)}{\partial V}. \quad (8)$$

У випадку $\eta \neq \eta_0$ співвідношення

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\eta} \quad (9)$$

визначає нерівноважне значення тиску, яке відповідає фіксованому значенню η . Оскільки $\eta = \eta_0 + \xi$, маємо

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\eta} = \left[\frac{\partial}{\partial V} F(V, \eta_0 + \xi)\right]_{\eta_0, \xi} = \left[\frac{\partial}{\partial V} F(V, \eta)\right]_{\eta_0} + \xi \left[\frac{\partial^2}{\partial \eta \partial V} F(V, \eta)\right]_{\eta=\eta_0}. \quad (10)$$

Врахувавши тотожність

$$\frac{d}{dV} \left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\eta=\eta_0} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial \eta}\right)_{\eta=\eta_0} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\eta_0} \frac{d\eta}{dV} = 0, \quad (11)$$

одержимо, що

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial \eta}\right)_{\eta=\eta_0} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\eta_0} \frac{d\eta}{dV}. \quad (12)$$

Відповідно, підставивши значення (12) в формулу (9), одержимо

$$p = p_p + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\eta_0} \frac{d\eta}{dV} \xi \quad (13)$$

При $\eta = \eta_0$ значення $\left(\frac{\partial^2 F_D}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\eta_0} > 0$, а $\frac{d\eta}{dV} = -\frac{1}{V} a$ (згідно з (2))

та $V = V_0(1 + S)$ і $\left(\frac{\partial^2 F_D}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\eta_0} = V_0 b$. Це уможливило визначити по-

правку до квазірівноважного модуля ГПС як результат відхилення структурного елемента від термодинамічно рівноважного стану:

$$\Delta p_2 = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\eta_0} \frac{d\eta}{dV} \xi = -ab\xi \quad (14)$$

Таким чином, при дії на ГПС динамічним механічним полем у випадку ультразвукових коливань $\gamma = \gamma_0 e^{j\omega t}$ (де γ_0 — амплітуда коливань частотою ω ; $j = \sqrt{-1}$), величина $S = S_0 e^{j\omega t} e^{j\varphi_0}$ (де φ_0 — зсув фаз) і співвідношення (4) набуває вигляду

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\Delta p_2}{dt} + \frac{1}{\mu_2} \Delta p_2, \quad (15)$$

оскільки $\tau_2 = \mu_2/G$, а $\Delta p_2 = -ab\xi$, $G = a^2 b$ — модуль зсуву. Враховуючи, що p/S характеризує величину модуля об'ємного стиску $|-K|$ (співвідношення (1)), а $p_0/S \cong K/G$, поправка статичного значення p/S у вигляді $\Delta p_2/S$, яка викликана відхиленням структурного елемента від стану квазірівноваги, являє собою дев'яцятий модуль стисливості [8]. Якщо врахувати числове значення $G \cong 10^9$ Па для ПВХ, тоді очевидно, що для всіх швидкостей в області змін об'ємної густини внутрішньої енергії, які не перевищують межу міцності матеріалу, перший член правої частини співвідношення (15) буде вносити незначну величину до зміни тиску Δp_2 . Відповідно, цим членом у першому наближенні, можна знехтувати і розв'язок видозміненого рівняння (15), яке не містить швидкості, має вигляд

$$\Delta \dot{p}_2 = G\omega\tau_2 S j.$$

Тоді, з врахуванням змін тиску, обумовленого дією зовнішнього ультразвукового поля, співвідношення (1) можна представляти як

$$\dot{p} = -KS - G\omega\tau_2 S j \quad (16)$$

або результуюче значення модуля (M) ГПС як в'язкопружного тіла дорівнює

$$\dot{M} = \frac{\dot{p}}{S} = -K - jG\omega\tau_2. \quad (17)$$

Отже, співвідношення (17) свідчить про існування в'язкопружності, а комплексний модуль M містить пружну складову об'ємного стиску K , що визначає нагромаджену композитом енергію та модуль втрат як показник її дисипації [14]; таким чином, $M = M' + jM''$, де $M' = |-K|$, $M'' = |-G\omega\tau_2|$, або $|M| = (M'^2 + M''^2)^{1/2}$. Співвідношення (17) також засвідчує, що загальний напружений стан композиту, у випадку динамічного навантаження, являє собою суперпозицію об'ємного стиску (розтягу) та зсуву і має релаксаційну природу.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Температурні та концентраційні залежності експериментальних значень величин K і G ПВХ-систем показують (рис. 1), що вони змінюються нелінійно. Це засвідчує релаксаційну природу процесів деформації матеріалу під дією ультразвукового та температурного поля. Відповідно, Максвелл [14] запропонував використати феноменологічний підхід до встановлення взаємозв'язку між динамічною в'язкістю тіла μ_2 та модулем зсуву G для визначення часу релаксації процесу τ_2 як

$$\tau_2 = \frac{\mu_2}{G}. \quad (18)$$

З точки зору молекулярно-кінетичної теорії [8] ототожнюватимемо τ_2 з часом осілого життя структурного елементу, який приймає участь в релаксаційному процесі. Величину μ_2 визначали з умови, що [14]

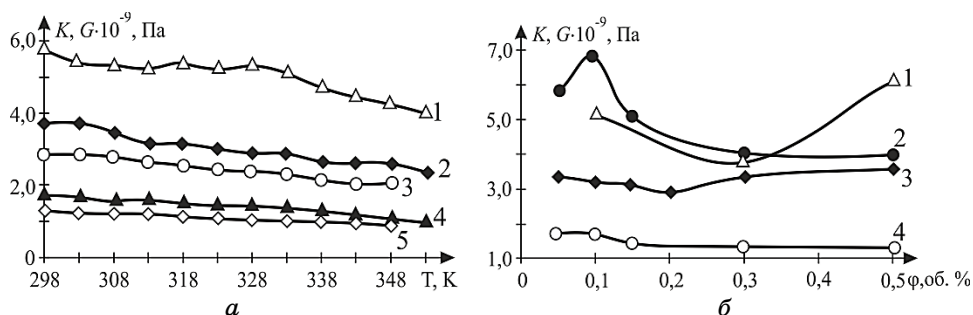


Рис. 1. Температурні (а) та концентраційні (б) залежності модулів пружності (K , G) ПВХ-систем: а) (K) 1 — ПВХ + 0,05 об.% NiCr; 2 — ПВХ + 0,3 об.% Cu (ЕВП); 3 — ПВХ + 0,3 об.% Cu (ф/х), (G); 4 — ПВХ + 0,1 об.% NiCr; 5 — ПВХ + 0,2 об.% Cu (ЕВП); б) (K) 1 — ПВХ + NiCr; 2 — ПВХ + Cu (ЕВП); 3 — ПВХ + Cu (ф/х), (G); 4 — ПВХ + NiCr.¹

$$\alpha_l = \frac{\omega^2}{2\rho v_l^3} \left(\frac{4}{3} \mu_1 + \mu_2 \right) \quad (19)$$

та

$$\alpha_t = \frac{\omega^2}{2\rho v_t^3} \mu_1. \quad (20)$$

На рисунку 2 представлено результати внеску нанодисперсних металів у величину коефіцієнтів поглинання (α_l, α_t) ГПС при $T = \text{const}$. Характерно, що для композитів не спостерігається монотонного зростання величин α_l, α_t при зміні величин T та ϕ . На температурній залежності мають місце явно виражені α - та β -релаксаційні переходи систем. При цьому зміна $\alpha_{l,t} = f(T)_\phi$ від вмісту та типу наповнювача не в однаковій мірі впливає на в'язкопружні властивості матеріалу в температурному діапазоні $298 \text{ K} \leq T$ ($T_g = 10 \text{ K}$). Найбільша активність наповнювача прояв-

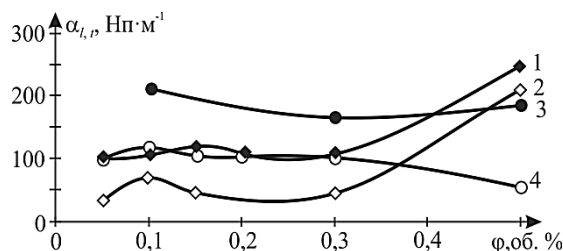


Рис. 2. Концентраційні залежності величини коефіцієнтів поглинання поздовжніх (α_l) та поперечних (α_t) ультразвукових коливань в ПВХ-системах при $T = 298 \text{ K}$: (α_l) 1 — ПВХ + NiCr; 2 — ПВХ + Cu (ф/х); (α_t) 3 — ПВХ + NiCr; 4 — ПВХ + Cu (ЕВП).²

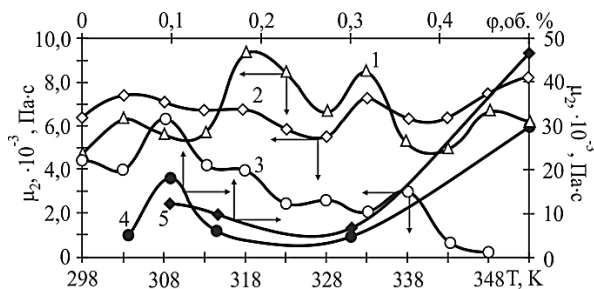


Рис. 3. Температурні (1, 2, 3) та концентраційні при $T = 298 \text{ K}$ (4, 5) залежності об'ємної в'язкості μ_2 ПВХ-систем: 1 — ПВХ + 0,05 об.% NiCr; 2 — ПВХ + 0,3 об.% Cu (ЕВП); 3 — ПВХ + 0,5 об.% Cu (ф/х); 4 — ПВХ + NiCr; 5 — ПВХ + Cu (ЕВП).³

ляється в діапазоні $0,05 \leq \varphi \leq 0,15$ об.% і залежить від способу його одержання (методом ЕВП чи електрохімічним).

На рисунку 3 представлено температурні і концентраційні залежності величини об'ємної в'язкості ПВХ-систем, розраховані згідно співвідношень (19), (20). Немонотонна зміна величини μ_2 вказує на існування конкуруючих ефектів в ГПС, які обумовлені енергетичною та ентропійними складовими взаємодії на межі поділу фаз нанодисперсний метал-полімер [6]. При цьому, в порівнянні із змінами величини модулів в'язкопружності, в'язкість систем більш повно характеризує деформаційні процеси в композиті (включаючи зміну густини та швидкостей (v_l, v_t)), обумовлені поширенням ультразвукових коливань в тілі. Потенціальною енергією взаємодії між структурними елементами композиту представимо у вигляді потенціалу Леннард-Джонса [9]

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (21)$$

який містить два параметри r_0 і ε . При $r = r_0$ функція $\Phi(r)$ перетворюється в нуль. Параметр ε визначає глибину мінімуму функції $\Phi(r)$. Згідно із співвідношенням (21), визначимо максимальне значення величини сили взаємодії між структурними елементами $f = -\partial\Phi(r)/\partial r$, а умова її екстремуму дасть можливість розрахувати відповідну відстань між ними. Оскільки

$$\frac{\partial f(r)}{\partial r} = -\frac{\partial^2\Phi(r)}{\partial r^2} = 24\varepsilon \left[-26 \frac{r_0^{12}}{r^{14}} + 7 \frac{r_0^6}{r^8} \right], \quad (22)$$

при $r = r_{\max}$ з (22) слідує, що

$$26 \frac{r_0^{12}}{r_{\max}^{14}} = 7 \frac{r_0^6}{r_{\max}^8}, \quad r_{\max} = r_0 (26/7)^{1/6} = 1,24r_0.$$

При цьому рівноважна відстань r_p як характеристика гармонічних коливань структурних елементів, визначена з умови

$$\frac{12A_n}{r_p^{12}} = \frac{6A_m}{r_p^6} \quad (23)$$

($A_n = \varepsilon r_0^{12}$; $A_m = \varepsilon r_0^6$), становить $1,12r_0$. Значенню r_p відповідає потенціальна енергія системи $\Phi(r_p) = -\frac{A_m}{2r_p^6}$. Вважаємо, що глибина потенціальної ями $\Phi(r_{\min}) \geq kT$, і ГПС знаходиться в квазірівноважному стані.

ТАБЛИЦЯ. В'язкопружні характеристики нанокompозитів ПВХ.⁴

$K, 10^9 \text{ Н/м}^2$	$G, 10^9 \text{ Н/м}^2$	$\mu_2, 10^4 \text{ Па}\cdot\text{с}$	$\tau_2, 10^{-6} \text{ с}$	$M', 10^9 \text{ Н/м}^2$	$M'', 10^9 \text{ Н/м}^2$	$\dot{M}, 10^9 \text{ Н/м}^2$
ПВХ + 0,1 об.% Cu (ЕВП)						
5,19	1,48	1,23	8,31	5,19	4,92	7,15
ПВХ + 0,3 об.% Cu (Е/Х)						
6,09	1,67	1,31	7,86	6,09	5,25	7,91
ПВХ + 0,5 об.% NiCr (ЕВП)						
4,39	1,33	3,01	22,64	4,39	12,05	12,82

Оскільки в процесі міжмолекулярної взаємодії діють сили притягання на відстані порядку $(3,0 \leq r \leq 5,0) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [1] при $\varepsilon = 4,2 \text{ кДж/моль}$, оцінимо величину S як $|S| = |(r_{\text{max}} - r_p)/r_p|$ за умови, що гідродинамічний переріз структурного елемента, згідно моделі Кірквуда-Райзмана, є величиною сталою [3]. Відповідно, для вихідного ПВХ при $T = 298 \text{ К}$, вона становить 0,11, що, згідно (1), відповідає величині $p_1 = 2,0 \cdot 10^8 \text{ Па}$. Розв'язавши рівняння (3) відносно ξ , маємо $\xi = \xi_0 e^{-t/\tau_2}$, де $\xi_0 = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [8]. Проведені розрахунки показали, що $\xi \cong 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $a = \xi/S = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, а $b = G/a^2$ (як величина, що відповідає мінімуму F одиниці об'єму тіла) дорівнює $1,1 \cdot 10^{26} \text{ Па}\cdot\text{м}^{-2}$. Одержані результати уможливають визначити величину тиску Δp_2 для вихідного ПВХ, який становить $(\xi ab) = 1,0 \cdot 10^8 \text{ Па}$ при $T = 298 \text{ К}$. Тиску $p_1 = 2,0 \cdot 10^8 \text{ Па}$ при величині S відповідає модуль $2,0 \cdot 10^9 \text{ Па}$. Величина дев'яційного модуля, який характеризує доповнення до статичного значення p_1 у вигляді Δp_2 , для вихідного ПВХ становить $1,0 \cdot 10^9 \text{ Па}$. Таким чином, результуюче значення модуля ПВХ при $T = 298 \text{ К}$ за наявності дії ультразвукового поля, відповідно до (17), дорівнює $2,2 \cdot 10^9 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-2}$. Результати розрахунку відповідних величин для ПВХ-систем представлено в табл.

5. ВИСНОВКИ

На основі одержаних результатів, представлених в даній роботі, можна зробити наступні висновки: по-перше, нанодисперсні металеві наповнювачі (Cu, NiCr), одержані методом ЕВП і/або хіміко-електрофізичного диспергування, виступають ефективним модифікатором в'язкопружних властивостей ПВХ-систем; по-друге,

згідно із законом збереження енергії, з використанням структурного підходу до полімерного композиту як набору структурних підсистем, що володіють певним часом життя τ_i ($i = 1, 2$), встановлено кількісний взаємозв'язок між об'ємною густиною енергії матеріялу та внутрішнім тиском. Показано, що у випадку об'ємної деформації композиту в області ультразвукових частот ($\omega = 0,4 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$) виникає дев'яцїйний модуль стисливості, величина якого залежить від частоти дії ультразвукового поля, часу релаксації елементів структури та динамічної в'язкості і модуля зсуву матеріялу. Показано, що найбільш істотні зміни в'язкопружних властивостей ГПС мають місце при введенні в полімерну матрицю понад 0,05 об.% наповнювача, активність якого залежить від методу одержання. В діапазоні $0,15 \leq \varphi \leq 0,50$ об.% наповнювач впливає не лише на флюктуаційну структуру матриці, але і визначає величину внутрішнього тиску матеріялу за рахунок енергетичної взаємодії на межі поділу фаз полімер-нанодисперсний метал. В дослідженій області вмісту ($0 \leq \varphi \leq 0,50$ об.%) наповнювача та $298 \text{ K} \leq T$ ($T_g = 10 \text{ K}$) нелінійно змінюється величина дев'яцїйного модуля стисливості ГПС по відношенню до модуля об'ємного стиску матеріялу в залежності від типу інгредієнтів, активність яких зменшується в ряду NiCr, Cu (E/X), Cu (ЕВП). Отримані співвідношення взаємозв'язку між внутрішнім тиском та модулем пружності матеріялу показують, що при деформуванні ГПС динамічним механічним полем слід врахувати додаткову складову до величини об'ємного модуля стиску у вигляді дев'яцїйного модуля. Характерно, для систем ПВХ + NiCr його величина досягає максимального значення, а значний модуль втрат (M''), динамічна в'язкість (μ_2) та час релаксації (τ_2) вказують на можливість використання такого композиту в якості демпферів, акустичних ліній затримки та звукоізоляторів в ультразвуковому діапазоні частот при $298 \text{ K} \leq T \leq 353 \text{ K}$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Ya. P. Mamunya, *Funct. Mater.*, **7**, No. 4: 671 (2000).
2. V. V Turov, P. P. Gorbik, and V. M. Ogenko, *Appl. Surfac. Sci.*, **166**, Nos. 1–4: 492 (2000).
3. B. S. Kolupaev, *Relaksatsionnyye i Termicheskie Svoistva Napolnennykh Polimerov* [Relaxation and Thermal Properties of Filled Polymers] (L'viv: Vyshcha Shkola: 1980) (in Russian).
4. A. D. Pomogailo, A. S. Rozenberg, and I. E. Uflyand, *Nanochastitsy Metallov v Polimerakh* [Metal Nanoparticles in Polymers] (Moscow: Khimiya: 2000) (in Russian).
5. B. S. Kolupaev, M. A. Bordyuk, and Yu. S. Lipatov, *Dop. NAN Ukrainy*, No. 8: 112 (1995) (in Ukrainian).
6. B. B. Kolupaev, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **85**, No. 3: 684 (2012).

7. T. G. Lyashuk and B. B. Kolupaev, *Surf. Eng. Appl. Elect.*, **48**, No. 5: 487 (2012).
8. S. Ya. Frenkel', I. M. Tsygel'nyi, and B. S. Kolupaev, *Molekulyarnaya Kibernetika* [Molecular Cybernetics] (L'viv: Svit: 1990) (in Russian).
9. B. B. Kolupaev, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **80**, No. 1: 188 (2007).
10. R. A. Guyer and P. A. Johnson, *Phys. Today.*, **52**, No. 4: 30 (1999).
11. G. M. Bartenev and S. Ya. Frenkel', *Fizika Polimerov* [Physics of Polymers] (Leningrad: Khimiya: 1990) (in Russian).
12. Ya. I. Frenkel', *Kineticheskaya Teoriya Zhidkostey* [Kinetic Theory of Liquids] (Leningrad: Nauka: 1975) (in Russian).
13. L. Yu. Grosberg and A. R. Khokhlov, *O Nereshyonnykh Problemakh Statisticheskoi Fiziki Polimerov* [About the Unsolved Problems of Statistical Physics of Polymers] (Moscow: Nauka: 1989) (in Russian).
14. I. I. Perepechko, *Akusticheskie Metody Issledovaniya Polimerov* [Acoustic Methods of Investigation of Polymers] (Moscow: Khimiya: 1973) (in Russian).

¹*Institute of Cybernetics of the Rivne International University of Economics and Humanities Named After Academician Stepan Demianchuk, S. Dem'yanchuk Str., 4, 33028 Rivne, Ukraine*

²*Rivne State University of Humanities, Plastov Str., 31, 33000 Rivne, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Temperature (a) and concentration (b) dependences of the elastic modules (K , G) for PVC-systems: a) (K) 1—PVC + 0.05 vol.% NiCr; 2—PVC + 0.3 vol.% Cu (EVP); 3—PVC + 0.3 vol.% Cu (ph/c); (G) 4—PVC + 0.1 vol.% NiCr; 5—PVC + 0.2 vol.% Cu (EVP); b) (K) 1—PVC + NiCr; 2—PVC + Cu (EVP); 3—PVC + Cu (ph/c); (G) 4—PVC + NiCr.

² **Fig. 2.** Concentration dependence of size of absorption coefficients of longitudinal (α_l) and transversal (α_t) ultrasonic vibrations in PVC-systems at $T = 298$ K: (α_l) 1—PVC + NiCr; 2—PVC + Cu (ph/c); (α_t) 3—PVC + NiCr; 4—PVC + Cu (EVP).

³ **Fig. 3.** Temperature (1, 2, 3) and concentration (at $T = 298$ K) (4, 5) dependences of volume viscosity μ_2 in PVC-systems: 1—PVC + 0.05 vol.% NiCr; 2—PVC + 0.3 vol.% Cu (EVP); 3—PVC + 0.5 vol.% Cu (ph/c); 4—PVC + NiCr; 5—PVC + Cu (EVP).

⁴ **TABLE.** Viscoelastic characteristics of the PVC nanocomposites.