

УДК 678.743.22.046.01

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

© 1998 г. Н. А. Бордюк, С. М. Гусаковский, С. Н. Иванищук, Б. С. Колупаев

Ровенский государственный педагогический институт

266000 Ровно, ул. Остафова, 31

Поступила в редакцию 13.11.96 г.

Для смесей поливинилхлорид (ПВХ)–поливинилбутираль (ПВБ) определены коэффициенты Пуассона, параметр Грюнайзена, теплофизические характеристики, гармонические и ангармонические константы, энергетические параметры. Показано, что кинетические свойства ПВХ систем можно направлено регулировать введением добавок ПВБ.

Вопросы получения смесей полимеров и модифицирования их свойств весьма актуальны для получения новых материалов с улучшенными свойствами без вовлечения в этот процесс синтеза других веществ [1]. Однако исследование процессов формирования полимерных смесей прямыми методами затруднено [2]. Поэтому для изучения структурно-кинетических свойств таких систем широко используют акустические методы [3].

Объектом исследования служили композиции на основе ПВХ с константой Фикентчера 65, полученного суспензионной полимеризацией и очищенного переосаждением из раствора. В качестве наполнителя ПВХ использовалось ПВБ марки ПШ. Образцы готовились в  $T$ - $p$  режиме при давлении  $10^7$  Па [4]. Акустические свойства композиций (скорость распространения продольной  $v_l$  и сдвиговой  $v_t$  волн, а также соответствующие им коэффициенты поглощения  $\alpha_l$ ;  $\alpha_t$  как функции концентрации ПВБ) исследовались на частоте 0.4 МГц импульсным методом с проходящим сигналом совместно с методом вращающейся пластины [4]. Концентрационную зависимость плотности ( $\rho$ ), удельной теплоемкости ( $C_p$ ) и теплопроводности определяли согласно работе [5]. Относительная погрешность наших измерений величин  $\rho$ ,  $C_p$ ,  $\lambda$ ,  $v_l$ ,  $v_t$ ,  $\alpha_l$ ,  $\alpha_t$  составляет соответственно 0.03, 1, 5, 0.5, 1, 2, 6%.

Целью работы является исследование характера изменения упругих свойств системы ПВХ–ПВБ при изменении концентрации ПВБ на основании полученных нами экспериментальных данных. Вначале определим для систем ПВХ–ПВБ величину параметра Грюнайзена, который является характеристикой отклонения от линейности межатомных сил, действующих между структурными элементами системы [6]. Этот параметр определяется соотношением

$$\gamma_L = \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu}, \quad (1)$$

где  $\nu = \frac{2 - (v_l/v_t)^2}{2[1 - (v_l/v_t)^2]}$  – коэффициент Пуассона.

Подставляя измеренные нами значения  $v_l$  и  $v_t$ , найдем  $\gamma_L$  как функции концентрации ПВБ. С другой стороны, параметр Грюнайзена можно найти из соотношения [7]

$$\gamma_L = -\frac{d \ln \bar{v}}{d \ln \left( \frac{l}{\rho} \right)} + 0.5, \quad (2)$$

где  $\bar{v}$  – средняя скорость фононов в системе, которая равна

$$\bar{v} = \sqrt[3]{\frac{3v_l^3 v_t^3}{v_l^3 + 2v_t^3}}. \quad (3)$$

Результаты расчета коэффициента Пуассона и параметра Грюнайзена первым и вторым методом представлены в табл. 1. Как следует из табл. 1, в исследованной области концентраций коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзена нелинейно зависят от концентрации ПВБ.

Используя рассчитанные значения параметра Грюнайзена, оценим теперь потенциальную энергию взаимодействия молекул ПВХ и ПВБ. Для этого используем модель Кирквуда–Райзмана, в предположении, что структурные элементы ПВХ и ПВБ (атомные группы типа  $\text{CH}_2$ – $\text{CHCl}$  и т.д.) взаимодействуют между собой с квазиупругой константой  $f$ . При этом будем учитывать и ангармоническую составляющую потенциальной энергии взаимодействия между ними в виде силовой константы ( $q$ ) третьего порядка. С этой целью оценим отношение среднего квадрата смещения

Таблица 1. Концентрационная зависимость структурно-кинетических параметров систем ПВХ-ПВБ

φ об. %	v	γ <sub>L</sub> соот. 1	γ <sub>L</sub> соот. 2	f, Н/м	q × 10 <sup>-11</sup> , Н/м <sup>2</sup>	U × 10 <sup>22</sup> , Дж
0	0.36	4.9	5.5	7.55	2.70	6.40
6	0.38	5.8	6.5	7.36	3.12	0.50
12	0.38	5.8	5.9	8.50	3.26	2.80
23	0.36	4.9	6.1	5.49	2.17	0.52
32	0.40	7.0	6.0	7.21	2.81	1.48
100	0.37	5.3	5.2	5.07	1.71	6.36

структурного элемента к квадрату среднего межмолекулярного расстояния [8]:

$$\frac{\bar{x}^2}{a^2} = \frac{3kT\omega_D^l}{2\pi^2\rho v_l^3 a^2}, \quad (4)$$

где  $T$  – температура,  $\omega_D^l$  – частота Дебая, которую определим согласно соотношению.

$$\omega_D^l = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} v_l.$$

Проведенные нами расчеты по формуле (4) показали, что для рассмотренных концентраций ПВБ

величина  $\frac{\bar{x}^2}{a^2}$  изменяется в диапазоне 0.021–0.039,

что позволяет ограничиться кубическим членом при определении потенциальной энергии взаимодействия между структурными элементами системы.

Для определения величины  $f$  и  $q$  мы использовали уравнение Грюнайзена

$$\gamma_L = \frac{\alpha K}{\rho C_v}, \quad (5)$$

где  $\alpha$  – коэффициент объемного теплового расширения;  $K$  – динамический модуль объемного сжатия. В силу изотропности ПВХ–ПВБ систем коэффициент объемного теплового расширения можно определить как

$$\alpha = \frac{3qk}{af^2}, \quad (6)$$

а динамический модуль объемного сжатия определить соотношением

$$K = \rho \left( v_l^2 - \frac{4}{3} v_t^2 \right). \quad (7)$$

С учетом того, что  $\gamma_L$ ,  $q$ ,  $f$  связаны соотношением

$$\gamma_L = \frac{qa}{f} \text{ получим:}$$

$$f = \frac{4k(0.75v_l^2 - v_t^2)}{a^2 C_v}. \quad (8)$$

Таким образом, значение потенциальной энергии взаимодействия макромолекул ПВХ и ПВБ оказывается равным

$$U_n = \frac{fx^2}{2} - \frac{qx^3}{3}, \quad (9)$$

где  $f$  и  $q$  определяются из соотношений (6) и (8) на основании полученных нами экспериментальных данных.

При оценке величины  $U_n$  мы полагали, что  $x = x_{\max}$ . В случае реализации С–С связи  $x_{\max} = 0.245a$  [9]. Результаты расчета  $U_n$  как функции концентрации ПВБ представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, максимальное значение величины  $U_n$  соответствует 12 об. % ПВБ в системе.

Характер изменения взаимодействия между компонентами ПВХ-системы под действием различного содержания ПВБ в композиции должен найти свое проявление в перераспределении энергии между продольными и сдвиговыми колебаниями среды. Используя обобщенную модель Максвелла–Кельвина для случая произвольного числа максвелловских механизмов, определим с помощью полученных нами экспериментальных данных динамическую вязкость систем [10]

$$\eta'' = \frac{2\rho v_l^3 \alpha_l \omega^2}{(\omega^2 + \alpha_l^2 v_l^2)^2}, \quad (10)$$

где  $\omega$  – частота ультразвука.

Результаты расчетов  $\eta''$  приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, в области 12 об. % концентраций ПВБ наблюдается максимум величины  $\eta''$ . При этом следует отметить, что во всей области концентраций ПВБ, значения  $\eta''$  смеси меньше  $\eta''$  исходного ПВХ. Рассматривая систему ПВХ–ПВБ как изотропный материал, оценим отдельно ве-

Таблица 2. Акустические свойства ПВХ + ПВБ при 293 К

φ, об. %	$\eta''_{\text{теор}}$ , Па с	$\eta''$ , Па с	$\tau \times 10^6$ , с	$\alpha_l^1$ , Нп м <sup>-1</sup>	$\alpha_t$ , Нп м <sup>-1</sup>
0	298	289	1.86	51	237
6	227	216	1.85	46	270
12	240	233	1.85	40	261
23	214	209	1.87	41	284
32	194	188	1.84	41	284
100	218	211	1.86	48	251

личину сдвиговой  $\eta$  и объемной  $\eta'$  динамической вязкости. С учетом статистического характера распределения структурных элементов системы находим:

$$\eta = \frac{\rho v_l^2 \tau}{6}, \quad (11)$$

$$\eta' = \frac{1}{3} \rho \tau (\bar{v}_\infty^2 - \bar{v}^2), \quad (12)$$

где  $\bar{v}_\infty$  – значение скорости звука при  $\omega \rightarrow \infty$ , которое согласно кинетической теории равно  $1.18 \bar{v}$  [11];  $\tau$  – время релаксации, величину которого определим согласно соотношению:

$$\tau = \frac{\omega^2 - \alpha_l^2 v_l^2}{2 v_l \alpha_l \omega^2}. \quad (13)$$

Результаты расчета  $\tau$  на основании полученных нами экспериментальных данных приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, величина  $\tau$  практически не зависит от концентрации ПВБ в системе. Заметим, что в тоже время величины  $\eta$ ,  $\eta'$  соизмеримы и зависят от концентрации ПВБ в композиции. Из этого следует, что в системах ПВХ–ПВБ механизмы объемной и сдвиговой деформаций близки между собой.

Исходя из значений  $\eta$  и  $\eta'$ , оценим значения динамической вязкости  $\eta''_{\text{теор}}$  как

$$\eta''_{\text{теор}} = \frac{4}{3} \eta + \eta'. \quad (14)$$

Сопоставление расчетных значений  $\eta''_{\text{теор}}$  с результатами согласно соотношению (10) показывает, что во всей области концентраций ПВБ эти величины близки между собой (табл. 2). Следовательно, доминирующая роль в формировании свойств ПВХ–ПВБ систем принадлежит структурной релаксации.

Важным параметром, который дает информацию о процессах, происходящих в гетерогенной среде, являются коэффициенты диссипации энергии  $\alpha_l$  ( $\alpha_t$ ). Оценим величины коэффициентов по-

глощения, обусловленную вязкостью, теплопроводностью и собственными диссипативными потерями в системе. Согласно термодинамическому подходу [11] получаем, что

$$\alpha_l = \frac{\omega^2}{2 \rho v_l^3} \left[ \left( \frac{4}{3} \eta + \eta' \right) + \lambda \frac{C_p - C_v}{C_p C_v} \right], \quad (15)$$

где величина  $\alpha_{\tau, \lambda} = \frac{\omega^2 \lambda (C_p - C_v)}{2 \rho v_l^3 C_p C_v}$  – определяет

вклад теплопроводности в процесс поглощения ультразвуковых волн. Результаты расчетов  $\alpha_{\tau, \lambda}$  показывают, что эта величина является функцией концентрации наполнителя и максимальному значению  $\alpha_{\tau, \lambda}$  соответствует 32 об. % ПВБ. Следует, однако, отметить, что теплопроводность не вносит существенного вклада в величину поглощения звуковой продольной волны в системах ПВХ–ПВБ.

Зная значения  $\eta$ , используя полученными нами значения скорости поперечных волн, определим  $\alpha_t$  согласно соотношению

$$\alpha_t = \frac{\eta \omega^2}{2 \rho v_t^2}. \quad (16)$$

Рассчитываемые нами значения  $\alpha_l$ ,  $\alpha_t$  представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2,  $\alpha_l$  и  $\alpha_t$  существенно зависят от концентрации ПВБ.

Изучение процессов распространения ультразвуковых волн, расчет вязкоупругих характеристик полимер–полимерных систем дает возможность определить их микроструктурные параметры. Исходя из значений времен релаксации  $\tau$  и динамической вязкости для рассмотренных областей концентраций наполнителя, рассчитаем длину сегмента  $L$  ПВХ–ПВБ систем:

$$L = \sqrt[3]{\frac{4kT\tau}{\pi\eta''}}, \quad (17)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Полученные результаты показывают, что значения  $L$  имеют порядок 3–6 Å, что соответствует 2–4 –С–С– связей по цепи главных

валентностей макромолекул ПВХ и ПВБ. Следует отметить, что полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными длинноволновой инфракрасной спектроскопии [12].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С. Молекулярная кибернетика. Львов: Свит, 1990. С. 168.
2. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. С. 344.
3. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. С. 290
4. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. Львов: Вища школа, 1980. С. 204
5. Липатов Ю.С., Колупаев Б.С., Демьянюк Б.П., Муха Б.И. Исследование теплофизических свойств модифицированного поливинилхлорида // Высокомолек. соед. 1986. т.(А)28. № 10. С. 2038–2042.
6. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. С. 453.
7. Broadhurst M.G., Mopsik F.I. Bulk modulus and Grüneisen parameters for linear polymers // J. Appl. Phys. 1970. V. 52. № 6. P. 3634–3641.
8. Гуревич Л.В. Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980. С. 400.
9. Колупаев Б.С., Липатов Ю.С., Никитчук В.И., Бордюк Н.А., Волошин О.М. Исследование композитных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона // Инженерно-физических журнал. 1996. Т. 69. № 5. С. 725–733.
10. Физическая акустика. Т. II. Часть Б. Свойства полимеров и линейная акустика // Под ред. У. Мезона. М.: Мир, 1969. С. 420.
11. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964.
12. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 256.

## Acoustic Properties of Polymeric Mixtures

N. A. Bordyuk, S. M. Gusakovskii<sup>†</sup>, S. N. Ivashchuk, and B. S. Kolupaev

The Poisson ratios, Grüneisen parameter, thermophysical characteristics, harmonic and anharmonic constants, and energy parameters are determined for polyvinylchloride–polyvinylbutyral mixtures. It is shown that the kinetic properties of polyvinylchloride can be controlled by additional polyvinylbutyral.