

Тангенс кута механічних втрат полівінілхлориду, наповненого нанодисперсними металами та графітом

Б.Б. Колупаєв¹, Б.С. Колупаєв², В.В. Левчук^{2,*}, Ю.Р. Максимцев², В.О. Сідлецький²

¹ Інститут кібернетики Рівненського Міжнародного економіко-гуманітарного університету
ім. С. Дем'янука, вул. С. Дем'янука, 4, 33028 Рівне, Україна

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

(Одержано 15.03.2017, у відредагованій формі – 09.06.2017, опубліковано online 30.06.2017)

Наведено результати дослідження величини тангенса кута механічних втрат ($\text{tg } \delta$) нанодисперсних систем, отриманих на основі полівінілхлориду (ПВХ), на частоті 0,4 МГц при $298 \text{ K} \leq T \leq 353 \text{ K}$ та вмісті міді, ніхрому, графіту в діапазоні $0 \leq \varphi \leq 0,5$ об. %. Згідно енергетичного підходу, з використанням моделі в'язкопружного тіла, запропоновано аналітичне співвідношення для визначення величини $\text{tg } \delta$ в залежності від частоти дії зовнішнього механічного поля, часів максвеллівської релаксації, динамічних модулів зсуву та об'ємної деформації композитів. Вказані шляхи технологічного процесу створення ПВХ-композитів та їх використання в динамічних механічних і температурних полях.

Ключові слова: Механічні втрати, Ультразвук, Релаксація напруги, Фаза.

DOI: 10.21272/jnep.9(3).03014

PACS numbers: 61.82.Pv, 82.35.Np

1. ВСТУП

Встановлено [1], що полімери та гетерогенні системи на їх основі (ГПС) незворотно трансформують енергію, яка надходить до них у вигляді механічних коливань, у тепло. Кількісною мірою такого перетворення, як результат релаксаційних процесів в тілі при його періодичному деформуванні, виступає кут механічних втрат [2]. В лінійній області деформування ГПС за законом $\varepsilon = \varepsilon_0 \exp j\omega t$ [3], а $\text{tg } \delta = G''/G'$, зміна напруги σ в часі t описується співвідношенням $\sigma = \sigma_0 \exp j(\omega t + \delta)$ (де ω – циклічна частота; G' , G'' – дійсна та уявна частини комплексного модуля пружності, $j = \sqrt{-1}$). Характерно, що $\text{tg } \delta$ виступає лише корисним безрозмірним параметром, який не визначає будь-яку фізичну величину [4], а слугує лише мірою відношення розсіяної енергії ΔW до нагромадженої W при періодичних деформаціях. Так, для малих значень дисипації енергії $\text{tg } \delta = \Delta W / (2\pi W)$ [3]. Як правило, величину $\text{tg } \delta$ визначають і досліджують різними методами в залежності від частоти дії зовнішнього поля, амплітуди коливань, температури, типу та вмісту інгредієнтів в ГПС [5]. Однак, найбільш перспективним є метод акустичних коливань (затухання хвиль), в основі якого лежить вимірювання швидкості v_i ($i = l, t$) і поглинання α_i пружних хвиль [1]. Він дозволяє здійснювати безпосереднє неперервне спостереження за різними фізико-хімічними перетвореннями, які відбуваються в тілі, досліджувати будову та властивості речовини, кінетику та динаміку процесів енергообміну, вивчати релаксаційні переходи.

Результати експериментів показали, що $\text{tg } \delta$, визначаючи такі макроскопічні показники як затухання хвиль і ширину резонансної кривої, менше, на відміну від інших функцій [1], піддається теоретичному опису та інтерпретації з точки зору молекулярно-кінетичної теорії будови речовини.

Перші успіхи в цьому напрямі були досягнуті при з'ясуванні внутрішнього тертя в металах, шляхом урахування в'язкого руху лінійних дефектів структури кристалів та втрат гістерезисного типу. Дослідження частотної залежності $\text{tg } \delta$ підтвердили вплив інгредієнтів та довжини структурного елемента на дефект модуля тіла. У випадку полімерів ситуація значно ускладнюється, оскільки на основі нових експериментальних результатів [3] встановлено, що лімітуючою стадією деформації є зародження локальних дрібномасштабних, а тому не полімерних структур з високим рівнем збудження. Після цього, конформаційне розгортання надмолекулярних структур (полімерна стадія деформації) відбувається значно легше. При цьому даний рух полегшується за рахунок дефектів структури. Це вказує на те, що збуджений деформаційний стан існує лише в склоподібному полімері і повністю зникає при нагріванні матеріалу до температурної області його склування (T_g). Відповідно, високотемпературна деформація ($T \geq T_g$) не приводить до суттєвого нагромадження енергії в матеріалі [4].

Сьогодні не викликає сумніву і той факт, що деформаційні процеси в аморфних полімерах починаються з зародження локальних неолімерних по структурі і масштабу носіїв непружної деформації. Такий процес стає стаціонарним по акумульованій енергії. Відповідно, це знаходить свій прояв у зміні величини модулів пружності при об'ємній K та деформації зсуву G , часів релаксації, осілого життя структурних елементів полімеру і ГПС. Однак, не існує модельного підходу для аналітичного опису залежності величини $\text{tg } \delta$ не лише від структурних особливостей полімеру, але й вмісту та типу металонанодисперсного наповнювача, температури T , частоти дії зовнішнього механічного поля в області ультразвукової частоти. В той же час розвиток нанотехнології гостро ставить питання дослідження дисипа-

*Levchuk_VV@ukr.net

ції акустичних хвиль, деформаційної поведінки ГПС в області мегагерцового діапазону частот, де можливі не лише гідродинамічні, але і ефекти резонансного поглинання енергії [3]. Це відкриває нові перспективи створення та використання таких композитів.

Виходячи з цього, мета роботи – встановити кількісний взаємозв'язок між величиною $\text{tg}\delta$ ПВХ-композиту, в'язкопружними модулями K , G , частотою дії ультразвукового поля ω , динамічною в'язкістю η , максвеллівським часом релаксації τ_i ($i = 0, 1, 2$). Визначити вплив температури, типу та вмісту нанодисперсного металу і/або напівметалу як наповнювача ПВХ на енергообмінні процеси системи, її використання в умовах одночасної дії механічного та температурного поля.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Основою для отримання композитів в режимі температура-тиск ($T-p$) слугував ПВХ суспензійної полімеризації марки С-6359-М, молекулярної маси $1,4 \cdot 10^5$ (ЗАТ «Каустик», Башкортостан). Нанодисперсні наповнювачі отримували трьома способами. Перший полягає в тому, що в масі полімера розміщували металевий провідник, електричний вибух (ЕВП) якого дає можливість отримати наночастинки металу з одночасним рівномірним їх розподілом в полімерній матриці. Так, у випадку мідного провідника довжиною 66 мм та перерізом $(0,08 \times 0,58)$ мм отримані наночастинки $\varnothing (45 \div 2)$ нм. Об'ємний вміст наповнювача регулювали ваговим методом [1]. Другий спосіб – шляхом синтезу, який проводили в два етапи. Перший: в УЗ-полі хімічним методом здійснювали відновлення металу з солі з наступним промиванням колоїдної системи. Таким чином отримали металевий осад з розмірами частинок $\varnothing \leq 100$ нм. Другий етап – 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. Нанодисперсний графіт (С) отримували за допомогою електролітичного методу. При цьому використовували графітові електроди у вигляді паралелепіпедів розмірами $200 \times 33 \times 19$ мм. Електролітом обрано розчин кухонної солі в дистильованій воді (концентрація $0,5$ г/л). Температура електроліту складала 371 К при густині струму $1,0 \cdot 10^{-2}$ А/см². Тривалість експерименту становила 8 год. Для рівномірного використання площі електродів здійснювався реверс напрямку постійного струму через $0,5$ год. Величина pH електроліту, визначена за допомогою іонометра И-130 м, впродовж експерименту становила $8,0$.

Рентгеноструктурні дослідження зразків проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 з використанням $\text{Cu } K_\alpha$ випромінювання за кімнатної температури. Анодна напруга і сила струму складала відповідно 41 кВ і 21 мА. Крок сканування дифрактограми $0,05$ °С, а час експозиції 5 с. Реєструва-

лися дифрактограми нанокристалів та еталонного порошку графіту за однакових умов. Визначення середніх розмірів D нанокристалів графіту як і нанодисперсних міді та ніхрому проводили методом Дебая-Шеррера:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – півширина рефлексу; θ – кут дифракції. Обробку результатів експерименту проводили з допомогою програм X-Ray Scanner, X-Ray Graphic 1.28 та Origin 6.0. Розрахунки показали, що величина D не залежить від об'ємного вмісту інгредієнта і складає (40 ± 2) нм.

Об'ємний вміст наповнювачів в ПВХ варіювали в діапазоні $0 \leq \varphi \leq 0,5$ 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-хвиль, а також відповідних їм коефіцієнтів затухання (α_l , α_t), проводили на частоті $\omega = 0,4$ МГц за допомогою експериментальної ультразвукової установки [1]. З використанням диференціальної кювети, імпульсним методом за одне вимірювання визначали величини v_l , v_t , α_l , α_t в області 298 К $\leq T \leq (T_g + 10)$ К (де T_g – температура склування ГПС). Контактним середовищем слугувало силіконове масло марки ПФМС-4.

3. МОДЕЛЬ

Огляд результатів дослідження в'язкопружних властивостей ГПС, які містять нанодисперсні наповнювачі, [14] показує, що не існує, в широкому діапазоні частот дії зовнішніх силових полів, узгодженості результатів експерименту з класичною теорією конденсованої речовини. Це обумовлено тим, що ми маємо справу з неперервним релаксаційним спектром, дослідження якого будують на основі моделей [7], які розглядають макромолекулу як макросистему, занурену в суцільне середовище. Такий підхід дозволяє задачу про релаксацію в системі макромолекул розв'язувати як чисто механічну проблему. З метою розрахунку термодинамічних (релаксаційних модулів, $\text{tg}\delta$) та кінетичних (часів релаксації) параметрів системи використаємо модель Алфрея [1], де демпфери, як результат інтра- та інтермолекулярної взаємодії між елементами структури, враховують в'язкість, а гуківську деформацію – пружини. За допомогою експериментальної установки вперше, на одному зразку, згідно даного підходу, проведено дослідження дійсної та уявної частин модулів у випадку об'ємної та деформації зсуву ГПС. При цьому аналітичний опис моделі здійснено за допомогою методу електричної аналогії, запропонованої Максвеллом. Це дозволяє час релаксації Максвелла τ_2 ототожити з часом осілого життя τ структурного елемента [1] та описати механічні властивості в'язкопружних тіл шляхом введення коефіцієнтів в'язкості R_2 і в'язкопружних модулів K , G . На еквівалентній схемі заміщення Максвелла взаємозв'язок між зміною тиску Δp та об'ємною деформацією $\varepsilon = \Delta V/V$ під дією ультразвукового поля (УЗ) малої

інтенсивності в режимі $\gamma(t) = \gamma_0 \exp(j\omega t)$ описується через різницю потенціалів U_i ($i = 1, 2$) та заряд q системи у вигляді [1]

$$U_i = U_1 + U_2 = q \left(K + \frac{G}{1 + (j\omega\tau_2)^{-1}} \right), \quad (1)$$

де $\tau = R_2 C_2$; $\eta = R_2$ – динамічна в'язкість. Наявність динамічної в'язкості, як результат дії на систему $U/3$ полем, викликає трансформацію різних форм руху елементів структури в теплоту дисипації, яка завжди реалізується в одному напрямі – перетворенні в термічну форму [3]. З точки зору термодинаміки такий процес незворотній і характеризується критерієм незворотності величиною

$$\dot{\alpha} = \frac{U_2}{U_1} = \frac{j\omega R_2 C_1}{j\omega R_2 (C_1 + C_2) + 1}, \quad (2)$$

де $C_1 = K^{-1}$; $C_2 = G^{-1}$.

Після відповідних математичних перетворень

$$\dot{\alpha} = \frac{\omega^2 \tau \tau_1}{1 + \omega^2 \tau^2} + j \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (3)$$

де $\text{Re}(\dot{\alpha}) = \omega^2 \tau \tau_1 / (1 + \omega^2 \tau^2)$; $\tau = \eta (K^{-1} + G^{-1})$; $\tau_1 = \eta K^{-1}$; $\tau_2 = \eta G^{-1}$.

Оскільки релаксаційні процеси в ГПС, які визначають їх в'язкопружні властивості, можуть бути різноманітними [2], найбільш ефективним є енергетичний підхід до опису та аналізу механічних втрат [5]. Згідно нього, величина максимальної зміни енергії ΔW_1 , яка нагромаджена за період T_0 дії ультразвукового поля (в одиниці об'єму тіла), у випадку деформації зсуву, дорівнює [16]

$$\Delta W_1 = \int_0^{\gamma_0} G' \gamma d\gamma = \frac{G' \gamma_0^2}{2}. \quad (4)$$

Характерно, що поряд з цим максимального значення за $t = T_0/4$ досягає акумульована величина енергії ΔW_2 , яка розсіюється за цей період часу, тобто

$$\Delta W_2 = \int_0^{\gamma_0} \frac{G'' \dot{\gamma}}{\omega} d\gamma = \frac{\pi G'' \gamma_0^2}{4}. \quad (5)$$

Відповідно, відносна частка енергії дисипації процесу деформації тіла ультразвуковою хвилею до загальної її величини, становить

$$\beta = \frac{\Delta W_2}{\Delta W_1 + \Delta W_2} = \frac{\pi G''}{2G' + \pi G''}. \quad (6)$$

З умови, що $\beta = \text{Re}(\alpha)$, як наслідок енергетичного підходу до опису та аналізу механічних втрат в системі, маємо

$$\text{tg} \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{2\omega^2 \tau \tau_1}{\pi(1 + \omega^2 \tau \tau_2)}. \quad (7)$$

Отримане співвідношення вказує на те, що при гармонічному деформуванні лінійного гнучколан-

цюгового полімеру та гетерогенних систем на його основі, величина $\text{tg} \delta$, як кількісна міра відношення дисипації енергії до акумульованої за T_0 , залежить від в'язкопружних характеристик тіла, які мають релаксаційну природу. Проведемо кількісний аналіз співвідношення (7) на основі даних експерименту.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлені результати температурних залежностей змін величини модулів зсуву і об'ємної деформації ПВХ-систем. Характерно, що для всіх композитів спостерігається їх нелінійна зміна. При цьому механізм деформаційного процесу при зсуві, розтягу-стиску системи різний, що обумовлено відмінностями в величині енергії між- і внутрішньо-молекулярної взаємодії між елементами структури ПВХ [1]. Як слід з даних, наведених на рис. 1, введення нанодисперсних ніхрому та графіту найбільш істотно впливає на величину в'язкопружних модулів зсуву і об'ємної деформації ПВХ-систем.

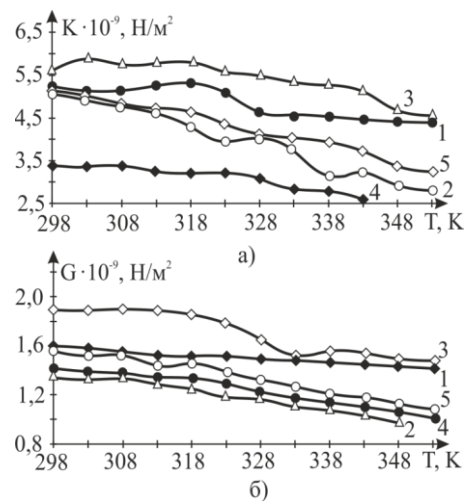


Рис. 1 – Температурні залежності величин об'ємного модуля (а) та модуля зсуву (б) ПВХ-систем: а) 1 – ПВХ; 2 – ПВХ+0,15 об.% NiCr; 3 – ПВХ+0,05 об.% С; 4 – ПВХ+0,3 об.% Cu (ф/х); 5 – ПВХ+0,1 об.% Cu (ЕВП); б) 1 – ПВХ; 2 – ПВХ+0,15 об.% Cu (ф/х); 3 – ПВХ+0,1 об.% С; 4 – ПВХ+0,5 об.% Cu (ЕВП); 5 – ПВХ+0,05 об.% NiCr

На рис. 2 представлені результати ізотермічних досліджень концентраційної залежності модуля зсуву нанодисперсних композитів, яка носить найбільш виражений нелінійний характер в області концентрацій наповнювачів $0 \leq \varphi \leq 0,5$ об. %.

Для ПВХ-систем, наповнених нанодисперсною міддю, отриманою різними фізико-хімічними методами, та ніхромом спостерігається зменшення величини модуля зсуву при збільшенні концентрації наповнювачів до 0,2 об. %. Характерно, що наступне зростання величини G відбувається при подальшому збільшенні вмісту нанодисперсного металу. При цьому, концентраційна залежність величини модуля зсуву ПВХ-систем, наповнених графітом, носить антибатний характер.

На рис. 3, 4 представлені температурні та концентраційні залежності тангенса кута втрат для модуля зсуву ПВХ-систем. Як слід з рис. 3, на температурних залежностях тангенса кута втрат модуля

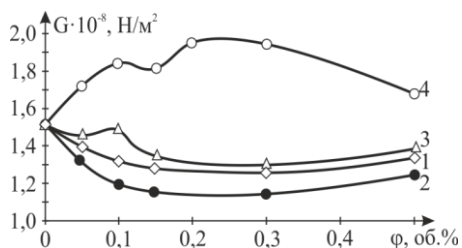


Рис. 2 – Концентраційні залежності величини модулів зсуву ПВХ-систем при $T = 318$ К: 1 – ПВХ + Cu (ЕВП); 2 – ПВХ + Cu (φ/x); 3 – ПВХ + NiCr; 4 – ПВХ + C

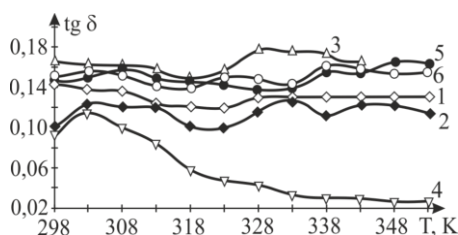


Рис. 3 – Температурна залежність величини тангенса втрат модуля зсуву ПВХ-систем: 1 – ПВХ; 2 – ПВХ+0,1 об. % NiCr; 3 – ПВХ + 0,05 об. % Cu (φ/x); 4 – ПВХ+0,1 об. % C; 5 – ПВХ+ 0,5 об. % Cu (ЕВП); 6 – ПВХ + 0,5 об. % Cu (ЕВП) теорія

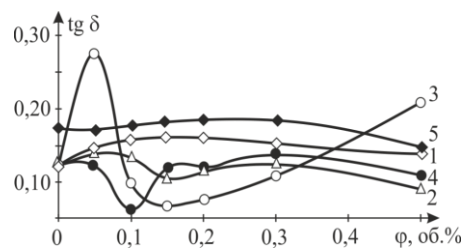


Рис. 4 – Концентраційні залежності величини тангенса втрат модуля зсуву ПВХ-систем при $T = 318$ К: 1 – ПВХ+Cu (ЕВП); 2 – ПВХ + Cu (φ/x); 3 – ПВХ + NiCr; 4 – ПВХ + C; 5 – ПВХ+Cu (ЕВП) теорія

зсуву в діапазоні температур $308 \text{ K} \leq T \leq 318 \text{ K}$ наявні області α , β -релаксації.

Характерно, що залежності $\text{tg} \delta = f(t)|_{\varphi}$ та $\text{tg} \delta = f(\varphi)|_t$ носять нелінійний характер в досліджених областях температур та концентрацій інгредієнтів. Порівняльний аналіз експериментальних та розрахованих згідно співвідношення (7) значень величини $\text{tg} \delta$ (рис. 3, 4) показав їх узгодженість та можливість аналітичного підходу до прогнозування, отримання і експлуатації композитів в динамічних, а також температурних полях.

Тангенс угла механических потерь поливинилхлорида, наполненного нанодисперсными металлами и графитом

Б.Б. Колупаев¹, Б.С. Колупаев², В.В. Левчук², Ю.Р. Максимцев², В.А. Сидлецкий²

¹ *Институт кибернетики Ровенского Международного экономико-гуманитарного университета им. С. Демьянчука, ул. С. Демьянчука, 4, 33028 Ровно, Украина*

² *Ровенский государственный гуманитарный университет, ул. Пластовая, 31, 33000 Ровно, Украина*

Приведены результаты исследования величины угла механических потерь ($\text{tg} \delta$) нанодисперсных систем, полученных на основе поливинилхлорида (ПВХ), на частоте 0,4 МГц при $298 \text{ K} \leq T \leq 353 \text{ K}$ и содержании меди, никрома, графита в диапазоне $0 \leq \varphi \leq 0,5$ об. %. Согласно энергетического подхода, с использованием модели вязкоупругого тела, предложено аналитическое соотношение для определения величины $\text{tg} \delta$ в зависимости от частоты действия внешнего механического поля, времен максвелловской релаксации, динамических модулей сдвига и объемной деформации композитов. Указаны пути технологического процесса создания ПВХ-композитов и их использования в динамических механических и температурных полях.

Ключевые слова: Механические потери, Ультразвук, Релаксация напряжения, Фаза.

Tangens of Angle of Mechanical Losses of the Polyvinylchloride Filled with Nano Disperse Metals and Graphite

B.B. Kolupayev¹, B.S. Kolupayev², V.V. Levchuk², Yu.R. Maksimtsev², V.A. Sidletskiy²

¹ *Institute of Cybernetics of the Rivne International Economical Humanities University of S. Demianchuk, 4, S. Demianchuka St., 33028 Rivne, Ukraine*

² *The Rivne State Humanities University, 31, Plastovaya St., 33000 Rivne, Ukraine*

Results of a research of size of a corner of mechanical losses ($\text{tg} \delta$) of the nano disperse systems received on the basis of polyvinylchloride (PVC) are given in frequency of 0,4 MHz at $298 \text{ K} \leq T \leq 353 \text{ K}$ and the content of copper, nichrome, graphite in the range $0 \leq \varphi \leq 0,5$ vol. %. According to power approach, with use of model of a visco elastic body, the analytical relations for determination of size $\text{tg} \delta$ depending on the frequency of action of the external mechanical field, times of a maxvell relaxation, complex module of shift and volume strain of composite sare offered. Paths of technological process of creation of PVC composite sand the irusein dynamic mechanical and temperatu reprofile sare specified.

Keywords: Mechanical losses, Ultrasound, Stress relaxation, Phase.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev, V.V. Levchuk, J.R. Maksimchev, B.S. Kolupaev, *Polym. Sci. Ser. A* **57**, 139 (2015).
2. *Polymer Nanocomposites* (Edit. by Yiu-Wing Mai et al.) (CRC Press: 2006).
3. D. Roges, H. Brandt, H. Finkelmann, P. Martinoty, *Makromol. Chem. Phys.* **207**, 735 (2006).
4. V.F. Kuropatenko, *Doklady Physics* **50** No8, 423 (2005).
5. M.I. Ojovan, K.P. Travis, R.J. Hand *J. Phys. Condens. Matter.* **19**, 415107 (2007)