

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© Н.А.Бордюк, Б.С.Колупаев, В.В.Левчук, Ю.С.Липатов

Ровенский государственный педагогический институт,
266000 Ровно, Украина

(Поступила в Редакцию 13 июня 1995 г

В окончательной редакции 22 декабря 1995 г.)

На основе уравнения Грюнайзена получены соотношения для определения гармонической и ангармонической констант упругости на базе ультразвуковых исследований. Использование потенциала Леннарда-Джонса для описания взаимодействия структурных элементов полимерных композиций позволило рассчитать их энергию взаимодействия с учетом гармонических и ангармонических эффектов в системе.

В аморфных полимерах и композициях на их основе изучение структурных образований, а также определение их структурных параметров прямыми методами затруднено [1]. Поэтому, как правило, изучение структуры и свойств таких систем проводится на основании анализа изменения энергетического спектра взаимодействия между структурными элементами композиций [2], полученного с помощью акустических методов исследования [3-5].

В данной работе на основании такого подхода определены параметры и энергия взаимодействия структурных элементов полимерных композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ).

Исследовали ПВХ с молекулярной массой $1.4 \cdot 10^5$ и константой Фикентчера 65, а также композиции на его основе, содержащие в качестве наполнителя фосфогипс (ФГ) промышленного производства [6]. Для исследования скорости распространения продольных v_l , сдвиговых v_t ультразвуковых волн использовали импульсный метод совместно с методом вращающейся пластины [7].

Представим поливинилхлоридную цепь в виде элемента модели Кирквуда-Райзмана [1,3] в предположении, что частицы макромолекулы связаны друг с другом квазиупругой силовой константой f . В области повышенных температур и/или силовых воздействий кроме гармонических эффектов необходимо также учитывать и ангармоническую составляющую потенциальной энергии взаимодействия между ними. Предположим, что ангармонизм такого структурного элемента описывается одной силовой константой q третьего порядка. Для

определения f и q используем Грюнайзена [8]

$$\gamma_L = \frac{\alpha K}{\rho C_V}, \quad (1)$$

где α — коэффициент объемного теплового расширения, ρ — плотность, C_V — удельная теплоемкость, K — динамический модуль всестороннего сжатия системы. Согласно [9], K равен

$$K = E - \frac{4}{3}\mu, \quad (2)$$

где E — динамический модуль продольной деформации, μ — динамический модуль сдвига. Учитывая, что $E = \rho v_l^2$, а $\mu = \rho v_t^2$, получим

$$K = \frac{4}{3}\rho (0.75v_l^2 - v_t^2). \quad (3)$$

Коэффициент объемного теплового расширения определим, исходя из предположения, что функция $f(x)$ (вероятность отклонения структурного элемента от положения равновесия) изменяется согласно распределению Больцмана [10]

$$f(x) \simeq A \exp(-fx^2/2kT) \left(1 + \frac{qx^3}{3kT}\right). \quad (4)$$

Тогда среднее отклонение частицы от положения равновесия составит

$$\bar{x} = \frac{qkT}{f^2}. \quad (5)$$

Значение \bar{x} позволяет определить коэффициент ливейного теплового расширения α_t системы

$$\alpha_t = \frac{\bar{x}}{aT} = \frac{qk}{af^2}, \quad (6)$$

где a — равновесное расстояние между частицами макромолекулы. С учетом того, что полимерные системы являются макроизотропными, определим коэффициент объемного расширения

$$\alpha \simeq 3\alpha_t \simeq \frac{3qk}{af^2}. \quad (7)$$

Для определения C_V разобьем функцию плотности спектрального распределения ПВХ и его системы на две составляющие [11]

$$\rho(\omega) = \rho_l(\omega) + 2\rho_t(\omega), \quad (8)$$

где

$$\rho_l(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v_l^3} \omega^2, \quad \rho_t(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v_t^3} \omega^2.$$

Тогда

$$C_V = NkD \left(\frac{Q_D^i}{T} \right) + 2NkD \left(\frac{Q_D^t}{T} \right), \quad (9)$$

где $D \left(\frac{Q_D^i}{T} \right)$, $D \left(\frac{Q_D^t}{T} \right)$ — функции Дебая, а $Q_D^i = \hbar(6\pi^2 N)^{1/3} v_l / (kV^{1/3})$, $Q_D^t = \hbar(6\pi^2 N)^{1/3} v_t / (kV^{1/3})$ определяли, исходя из температурной и концентрационной зависимостей скорости распределения продольной и сдвиговой волн в среде [12].

С учетом соотношений (3), (7) и (9) согласно [1] получим

$$\gamma_L = \frac{4qk(0.75v_l^2 - v_t^2)}{af^2 C_V}. \quad (10)$$

Поскольку, с другой стороны, параметр Грюнайзена может быть определен как $\gamma_L = qa/f$, то из соотношения (10) силовая константа гармоничности равна

$$f = \frac{4k(0.75v_l^2 - v_t^2)}{a^2 C_V}. \quad (11)$$

Анализ соотношения (11) показывает, что величина f определяется значениями v_l и v_t для полимерных систем и равновесным расстоянием между частицами макромолекулы по цепи главных валентностей. Поскольку для ПВХ-систем величина a равна межатомному расстоянию для скелетных атомов С-С (1.54 Å), определим значения f . Наиболее существенные изменения величины f (табл. 1) для ПВХ наблюдаются в области температур 313 и 353 К, для систем ПВХ +3 vol.% ФГ — в области температур 323 и 353 К. Это указывает на то, что в области данных температур для исследуемых систем наблюдаются релаксационные β - и α -переходы, связанные с интенсивностью колебательного движения боковых групп ПВХ и участием в этом процессе фрагментов основной цепи. Концентрационная зависимость f (табл. 2) показывает, что в области концентрации наполнителя 0.3–2 vol.% ФГ силовая

Таблица 1

Температурная зависимость структурных параметров и энергии взаимодействия

T, К	ПВХ						ПВХ + 3 vol.% ФГ					
	f	f^*	γ_L	$q \cdot 10^{-11}$	ϵ_B	$U \cdot 10^{22}$	f	f^*	γ_L	$q \cdot 10^{-11}$	ϵ_B	$U \cdot 10^{-22}$
	N/m	N/m		N/m ²		J	N/m	N/m		N/m ²		J
293	7.55	4.01	5.5	2.70	0.09	6.40	7.67	4.04	5.0	2.49	0.10	11.56
303	6.73	3.82	5.8	2.52	0.09	3.44	6.47	3.61	5.1	2.14	0.10	8.96
313	5.59	3.41	6.2	2.25	0.08	0.28	5.34	3.39	5.3	1.84	0.09	5.92
323	4.68	2.89	6.5	1.98	0.08	-2.20	4.18	2.74	5.6	1.52	0.08	3.04
333	4.04	2.48	7.0	1.89	0.07	-5.50	3.52	2.44	5.9	1.35	0.08	1.16
343	3.90	2.10	7.2	1.77	0.07	-4.20	2.70	2.12	6.2	1.09	0.08	-0.20
353	3.06	1.95	7.5	1.49	0.07	-5.32	2.07	1.85	6.5	0.87	0.08	-0.84

Концентрационная зависимость структурных параметров и энергии взаимодействия системы ПВХ + ФГ при $T = 293$ К

φ , vol. %	f , N/m	f^* , N/m	γ_L	$q \cdot 10^{-11}$, N/m ²	ϵ_B	$U \cdot 10^{22}$, J
0.1	7.84	4.20	5.0	2.55	0.10	11.72
0.3	8.76	4.35	5.5	3.13	0.09	7.48
0.5	8.93	4.38	5.5	3.19	0.09	7.64
1	8.49	4.39	4.5	2.48	0.11	18.32
2	8.34	4.34	4.0	2.16	0.13	23.52
3	7.67	4.04	5.0	2.49	0.10	11.56
5	7.65	4.14	5.0	2.48	0.10	11.60
10	6.91	4.18	4.5	2.02	0.11	14.88
20	8.24	5.14	5.0	2.68	0.10	12.32

константа гармоничности имеет максимум при $\varphi = 0.5$ vol. % ФГ, а в области 3–10 vol. % она уменьшается.

Для сопоставления полученных согласно (11) значений рассмотрим с учетом структурных особенностей ПВХ сложную решетку, образованную линейной цепью типа АВАВ..., в которой поочередно расположены два различных элемента с массами M_A и M_B [11]. При этом будем считать, что простая линейная решетка типа А образуется из групп CH_2 ($M_A = 23.285 \cdot 10^{-27}$ kg), а типа В — из групп CHCl ($M_B = 80.464 \cdot 10^{-27}$ kg). Если предположить, что эти решетки связаны друг с другом квазиупругими силами с константой упругости f^* , а длина элементарной ячейки равна $d = a$, то решение секулярного уравнения типа

$$\left| \frac{M}{(M_A M_B)^{1/2}} \Phi_{A,B} - M \omega^2 \delta_{A,B} \right| = 0, \quad (12)$$

где $\Phi_{A,B}$ — потенциал взаимодействия между А- и В-элементами, имеет вид для продольных колебаний

$$\omega(k) = \left[\frac{f^*}{M_A M_B} \left\{ M_A + M_B \pm (M_A^2 + M_B^2 + 2M_A M_B \cos(dk))^{1/2} \right\} \right]. \quad (13)$$

Полагая, что $\omega_{\max} = (k) = \omega_D^l$ (решетки А и В целиком колеблются относительно друг друга), получим

$$f^* = \frac{(\omega_D^l)^2 M_A M_B}{2(M_A + M_B)}, \quad (14)$$

где

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

Ранее в [13] на основании соотношения (14) нами была получена концентрационная зависимость f^* для ПВХ-систем. Анализ температурной и концентрационной зависимостей (табл. 1, 2) показывает, что f и f^* являются величинами одного порядка.

Для определения ангармонической силовой константы ($q = \gamma_i f/a$) значение γ_L рассчитывали, исходя из значений средней скорости распространения фононов \bar{v} и плотности. Согласно [14], имеем

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3v_l^3 v_t^3}{v_t^3 + 2v_l^3}}. \quad (15)$$

Согласно [15,16], квазирешеточный параметр Грюнайзена определяется как

$$\gamma_L = \frac{d \ln \bar{v}}{d \ln \left(\frac{1}{\rho}\right)} + 0.5. \quad (16)$$

Расчеты параметра Грюнайзена (табл. 1, 2) показывают, что при изменении температуры значения γ_L возрастают незначительно. Для концентрационной зависимости характерно наличие минимума величины γ_L при $\varphi = 2$ vol.% ФГ. Исходя из значений параметров Грюнайзена, определяли относительную деформацию ε_B , соответствующую пределу вынужденной эластичности системы [17],

$$\varepsilon_B = \frac{1}{2\gamma_L}. \quad (17)$$

Как следует из данных, представленных в табл. 1, 2, значения ε_B находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [18,19].

Если предположить, что закон силового взаимодействия между двумя частицами макромолекулы ПВХ имеет вид

$$F = -fx + qx^2, \quad (18)$$

тогда потенциальная энергия взаимодействия для С-С связи составит

$$U_n = \frac{fx^2}{2} - \frac{qx^3}{3}. \quad (19)$$

Для определения максимальной величины отклонения частицы от положения равновесия x_{\max} представим в первом приближении потенциал взаимодействия $\varphi(r)$ между ними в виде функции Леннарда-Джонса [20]

$$\varphi(r) = A \left[\left(\frac{a}{r}\right)^{m_1} - \left(\frac{a}{r}\right)^{m_2} \right], \quad (20)$$

где A , a , m_1 , m_2 — постоянные, причем $m_1 > m_2$ и a есть значение r , при котором $\varphi(r) = 0$. Тогда сила, с которой частица макромолекулы действует на удаленную от нее на расстояние r частицу, составит

$$F(r) = -\frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{N}{2} \sum_{r_i=0}^{\infty} 4D \left[\left(\frac{a}{r}\right)^{m_1} - \left(\frac{a}{r}\right)^{m_2} \right] \right], \quad (21)$$

где $m_1 = 12$; $m_2 = 6$; $D = A$ — энергия межатомной связи, N — число атомов, расположенных на расстоянии r от данного атома.

Для расчета x_{\max} определим максимальное значение величины силы, используя условие экстремума

$$\frac{\partial F(r)}{\partial r} = 12ND \left[-26 \frac{a^{12}}{r^{14}} + 7 \frac{a^6}{r^8} \right] = 0. \quad (22)$$

Обозначив расстояние между частицами при $F(r) = F_{\max}$ через $r = r_{\max}$, находим, что $r_{\max} = 1.245a$, соответственно $x_{\max} = 0.245a$.

Анализ рассчитанных значений величины потенциальной энергии взаимодействия показывает, что она является функцией температуры и концентрации наполнителя. Так, для исходного ПВХ в области температур 293–323 К величина потенциальной энергии взаимодействия уменьшается и основной вклад в значение U_n вносит гармоническая составляющая, а в области температур 333–353 К — ангармоническая ее составляющая. Для температурной зависимости U_n системы ПВХ + 3 vol.% ФГ характерно то, что в области температур 293–333 К основной вклад вносит гармоническая составляющая потенциальной энергии взаимодействия. Ангармонические эффекты для данной системы сказываются в области температур 343–353 К. Примем как для ПВХ, так и для ПВХ + 3 vol.% ФГ в области данных температур изменяется характер зависимости U_n от температуры. Концентрационная зависимость U_n характеризуется наличием максимума при $\varphi = 2$ vol.% ФГ. В области концентрации наполнителя 2–10 vol.% величина U_n мало изменяется с ростом содержания ингредиента. Следует отметить, что характер концентрационной и температурной зависимостей величины U_n коррелирует с соответствующими зависимостями теплофизических свойств (α_t , C_V) композиций [12,13]. Это указывает на то, что под действием наполнителя происходят структурные изменения на границе раздела полимер–наполнитель и в качестве структурного параметра системы уже выступает граничный слой [21].

Список литературы

- [1] Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л. (1990). 432 с.
- [2] Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М. (1991). 260 с.
- [3] Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М. (1973). 290 с.
- [4] Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М. (1964). 510 с.
- [5] Лебедев А.Б. ФТТ 35, 9, 2305 (1993).
- [6] Липатов Ю.С., Бордюк Н.А., Волошин О.М., Колупаев Б.С. Пласт. массы, 8, 30 (1988).
- [7] Колупаев Б.С. Физикохимия полимеров. Львов (1978). 160 с.
- [8] Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М. (1982). 280 с.
- [9] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М. (1987). 247 с.
- [10] Бордюк Н.А., Никитчук В.И., Волошин О.М., Липатов Ю.С., Колупаев Б.С. ИФЖ 68, 1, 44 (1995).
- [11] Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М. (1972). 238 с.
- [12] Бордюк Н.А., Волошин О.М., Демьянюк Б.П., Липатов Ю.С., Колупаев Б.С. Высокомолекуляр. соединения А32, 6, 1232 (1990).
- [13] Бордюк Н.А., Бестюк Ю.Н., Никитчук В.И., Колупаев Б.С. ИФЖ 60, 6, 987 (1990).

- [14] Гуревич В.Л. Кинетика фононных систем. М. (1980). 400 с.
- [15] Wada Y., Itani A., Nishi T., Nagai S. J. Polym. Sci. 7, 1, 201 (1969).
- [16] Broadhurst M.G., Mopsik F.I. J. Appl. Phys. 52, 7, 3634 (1970).
- [17] Сандитов Д.С., Мантатов В.В. Высокомолекуляр. соединения Б32, 11, 869 (1990).
- [18] Акадский А.А. Деформация полимеров. М. (1973). 448 с.
- [19] Ратнер С.Б., Ярцев В.П. Физическая механика пластмасс. М. (1992). 320 с.
- [20] Колупаев Б.С., Липатов Ю.С., Никитчук В.И., Бордюк Н.А., Волошин О.М. Докл. АН Украины, 12, 130 (1993).
- [21] Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев (1984). 344 с.