

# Электрический взрыв проводника – источник модифицирования вязкоупругих свойств поливинилхлорида

Б. Б. Колупаев, В. В. Левчук, Ю. Р. Максимцев, Б. С. Колупаев

Ровенский государственный гуманитарный университет,  
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина, e-mail: [Boris.Kolupaev@ukr.net](mailto:Boris.Kolupaev@ukr.net)

Представлены результаты исследований акустических свойств поливинилхлорида (ПВХ) с наноразмерным наполнителем (Cu), полученным в результате электрического взрыва проводника. Показано, что при продольной, сдвиговой деформации на частоте 0,4 МГц в широкой области температур, содержания ингредиентов, за счет взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель, а также топологических эффектов происходит формирование вязкоупругих свойств материала. Указаны пути использования ПВХ-систем при динамических и температурных нагрузках.

*Ключевые слова:* электрический взрыв проводника, ультразвуковое поле, вязкоупругие модули, диссипация энергии, нанокompозиты.

УДК 541.61

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее надёжных способов определения вязкоупругих характеристик аморфных полимеров и гетерогенных полимерных систем (ГПС) на их основе является измерение скорости распространения и поглощения ультразвука (УЗ) [1]. Это также позволяет изучить структурные изменения в ГПС, поскольку «прямые» структурно-чувствительные методы не дают достаточной информации [2]. Однако исследований ГПС в мегагерцевом диапазоне частот явно не хватает. Особенно это касается одновременного определения действительных и мнимых частей моделей Юнга, сдвига, объёмной деформации металлонанокompозитов, полученных в результате электрического взрыва проводника (ЭВП). Поэтому цель работы – исследовать влияние нанодисперсной меди, полученной в результате ЭВП, типа, содержания ингредиентов, температуры на структурные параметры ПВХ-систем, определяющие величину вязкоупругих модулей и диссипации энергии при продольной, сдвиговой деформации на частоте 0,4 МГц, а также установить область динамической работоспособности композита в широком диапазоне температур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты исследования

Основой для получения композитов в режиме температура–давление ( $T - p$ ) служил ПВХ марки С-6359-М, молекулярной массы  $1,4 \cdot 10^5$ . Нанодисперсные частицы меди получали с помощью электрического взрыва проводника (рис. 1). Расчет технологических параметров, которые обес-

печивали его разрушение, приводили согласно условию [3]:

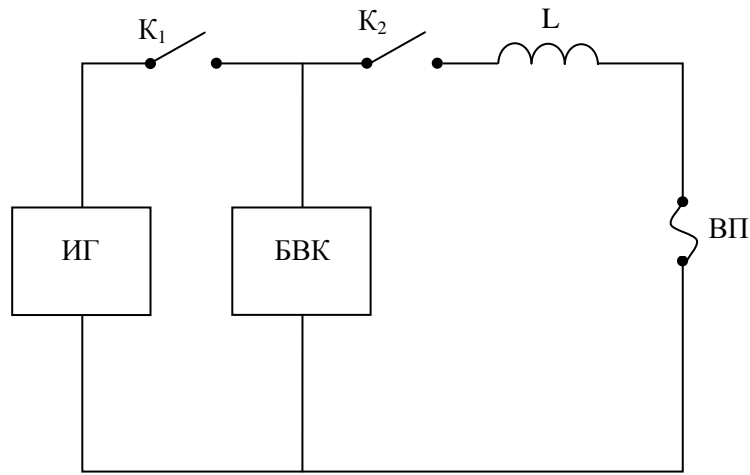
$$\frac{1}{2}CU_0^2 \geq W_r + \int_0^t I^2 R_0 dt, \quad (1)$$

где  $C$  – емкость аккумулирующего конденсатора;  $U_0$  – начальное напряжение на батарее конденсаторов;  $W_r$  – энергия испарения проводника;  $I$  – сила тока в цепи;  $R_0$  – эффективное сопротивление разрядного конденсатора. При этом время взрыва проводника определяли как

$$t \cong 10^2 \left( \frac{2E}{\pi r^4} \right)^{(-1/2)}, \quad (2)$$

где  $E$ ;  $\rho$ ;  $r$  – энергия единицы длины цилиндрического проводника, его плотность, радиус соответственно.

На основании анализа соотношений (1) и (2) установлено, что наиболее эффективный режим получения наночастиц меди реализуется при  $C = 1,2$  мкФ ( $4 \times 0,3$ );  $U_0 = 50$  кВ и  $t \cong 10^{-6}$  с в случае использования проводника длиной 70 мм, диаметром ( $0,12 \div 0,31$ ) мм, чистотой 99,9%. Частицы образовывались в реакторе, где находился исходный ПВХ, при давлении  $10^5$  Па. После взрыва 60 проводников ( $r = 8 \cdot 10^{-5}$  м) прирост массы материала, измеренный с помощью аналитических весов Kern ABJ 120-4 м, составил 1420 Мг. Для экспериментальной установки получения нанодисперсного металла был использован импульсный генератор АИИ-70. Средний размер частиц Cu, определенный методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и Дебая-Шеррера-Селякова (Debye-Sherer-Seljakow) [4], составлял  $(45 \pm 2)$  нм. Наночастицы, согласно по-



**Рис. 1.** Блок-схема установки для электрического взрыва проводников: ИГ – высоковольтный генератор АИИ-70; БВК – батарея высоковольтных конденсаторов,  $C = 1,2$  мкФ;  $K_1, K_2$  – высоковольтный ключ;  $L$  – индуктивность,  $L = 10$  мкГн; ВП – взрывающаяся проволока.

рошковым стандартам JCPDS PDF-2, соответствуют кристаллитам  $\text{Cu}$ .

Объемное содержание наполнителя в ПВХ варьировало в диапазоне  $0 < \varphi \leq 1,0$  об.%. Образцы для исследований изготавливали при  $T = 403\text{K}$  и  $p = 10,0$  МПа.

## МЕТОДЫ

Исследование скорости распространения продольной ( $v_l$ ) и сдвиговой ( $v_t$ ) ультразвуковых волн, а также соответствующих им коэффициентов поглощения ( $\alpha_l, \alpha_t$ ) проводили на ультразвуковой частоте с помощью экспериментальной установки [5]. С использованием измерительной дифференциальной кюветы импульсным методом (совместно с методом вращающейся пластины) за один прием определены величины  $v_l, v_t, \alpha_l, \alpha_t$  ПВХ-систем в области  $298\text{K} \leq T \leq T_g + 10\text{K}$  (где  $T_g$  – температура стеклования). Суть метода заключается в том, что на одной и той же аппаратуре при повороте образца на соответствующие углы ( $\alpha$ ) вокруг оси, перпендикулярной направлению распространения волны, в нем возбуждаются продольные колебания сдвига, распространяющиеся со скоростью  $v_l$  и  $v_t$  при коэффициенте поглощения  $\alpha_l, \alpha_t$ . Передающей средой служило силиконовое масло марки ПФМС-4.

При этом величины  $v_l, v_t, \alpha_l, \alpha_t$  в ГПС рассчитывали согласно соотношениям

$$v_l = \frac{v_{\text{жс}} d}{d \pm \Delta\tau_l v_{\text{жс}}}, \quad (3)$$

$$v_t = \frac{v_{\text{жс}} d}{\sqrt{d^2 + (\Delta\tau_t v_{\text{жс}})^2 - 2d\Delta\tau_t v_{\text{жс}} \cos\alpha}}, \quad (4)$$

$$\alpha_{l,t} = \frac{1}{d} \ln \frac{A_0}{A_{l,t}}, \quad (5)$$

где  $d$  – толщина образца;  $v_{\text{жс}}$  – скорость УЗ в жидкости;  $\Delta\tau$  – время.

При известных значениях  $v_l, v_t, \alpha_l$  и  $\alpha_t$  действительные и мнимые части модулей упругости ГПС определяли как

$$\mu' = \frac{\rho v_t^2 \left(1 - \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2}\right)}{\left(1 + \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (6)$$

$$\mu'' = \frac{\frac{2\alpha_t v_t}{\omega} \rho v_t^2}{\left(1 + \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (7)$$

$$E' = k' + \frac{4}{3} \mu' = \rho v_l^2 \frac{1 - \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega}\right)^2}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega}\right)^2\right]^2}, \quad (8)$$

$$E'' = k'' + \frac{4}{3} \mu'' = \rho v_l^2 \frac{\frac{2\alpha_l v_l}{\omega}}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega}\right)^2\right]^2}, \quad (9)$$

где  $\mu', E', k'$  – действительные части модуля сдвига, Юнга, объемного;  $\mu'', E'', k''$  – их мнимые части.

Погрешность измерения  $v_l, v_t$  соответственно составляла (0,5; 1,0)%, а поглощения – (8,0; 10,0)%. Плотность образцов  $\rho$  определяли методом гидростатического взвешивания [5]. При точности определения массы образца до  $2 \cdot 10^{-7}$  кг ошибка опыта не превышает 0,2%.

## МОДЕЛЬ

В ПВХ С-6359-М как типичном представителе аморфных полимеров могут существовать

только флуктуационные структурные элементы (микроблоки [6]) с конечными временами жизни  $\tau_{2,i}$ . При длительном усреднении по времени макромолекулы ПВХ имеют конформацию невозмущенных клубков и при  $\tau_{2,i} \gg t_0$  (где  $t_0$  – период УЗ-колебаний), а также  $298 \leq T \leq T_g + 10\text{K}$  проявляют различные формы подвижности. На этом основании ПВХ-системам приписываем релаксационный спектр точно так же, как для отдельной макромолекулы [7]. Общее время жизни структурного элемента ( $\tau_i = \tau_{1,i} + \tau_{2,i}$ ) по суммарным временам жизни в исследуемом диапазоне температур, согласно принципу температурно-временной эквивалентности (ТВЭ) [5], позволяет фиксировать как упругий, так и неупругий отклик системы на действия УЗ-колебаний. Соответственно установлено [2], что при  $0\text{K} \leq T \leq T_g$

$$\tau_i(T) = \tau_0 \exp(-\delta S/k) \exp(U/kT), \quad (10)$$

а в области  $T \geq T_g$  описывается уравнением Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ) [1]:

$$\tau_i(T) = \tau_0 \exp AB / [1 - (T_g - B)/T] T, \quad (11)$$

где  $\tau_0$ ,  $A$ ,  $B$  – постоянные;  $U$  – энергия активации.

Из формул (10) и (11) следует, что с изменением  $T$  при  $\omega = 0,4$  МГц релаксационный спектр системы смещается и деформируется, позволяя выделить температурные диапазоны релаксационных переходов. При этом, кроме  $T$  и  $\omega$ , область релаксационных переходов системы можно изменять и с помощью ингредиентов, влияя на величину  $\tau_i$ , то есть смещать релаксационный спектр по шкале  $\ln \tau_i - T^{-1}$  [5]. Однако, несмотря на достигнутые успехи, в настоящее время нет достаточного количества исследований, позволяющих оценить все многообразие вклада внешних факторов в механизм взаимодействия полимера с нанодисперсным наполнителем, полученным в результате ЭВП, и их роль в формировании вязкоупругих свойств композита [8]. В первую очередь это касается топологии дисперсной фазы и взаимодействия компонентов на границе раздела полимер–нанодисперсный наполнитель. Оценим, исходя из микромеханической теории [9], влияние содержания ингредиента, обеспечивающего жесткость системы, на величину модуля Юнга  $E$  при  $\omega = 0,4$  МГц:

$$1/E = \frac{1-\beta}{E_1} + \frac{\beta}{(1-\gamma)E_1 + \gamma E_2}, \quad (12)$$

где  $\gamma\beta = \phi$  – объемное содержание наполнителя;  $E_1, E_2$  – модули Юнга ингредиентов.

Кроме отмеченного структурного эффекта (соотношение (12)), определим гидродинамический эффект наночастиц наполнителя при статистическом его распределении в композите [10]:

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1+C\phi}{1-C\phi}, \quad (13)$$

где  $C = \frac{E_2/E_1 - 1}{E_2/E_1 + 1}$ . При этом [11] необходимо

учитывать тип структурного распределения наночастиц металла в полимере. Так, в случае его гексагональной

$$\begin{aligned} E &= 10,25\mu_0\psi(\phi); \\ \mu &= 4,8\mu_0\psi(\phi); \\ k &= 4\mu_0\psi(\phi), \end{aligned} \quad (14)$$

а также кубической упаковки:

$$\begin{aligned} E &= 14,4\mu_0\psi(\phi); \\ \mu &= 6,75\mu_0\psi(\phi); \\ k &= 5,625\mu_0\psi(\phi), \end{aligned} \quad (15)$$

где  $\psi(\phi) = \frac{\pi}{16\sqrt{2}} \frac{\phi^{2/3}}{0,981(0,981 - \phi^{1/3})}$ , композит имеет

разное значение величины динамических модулей. Если в кубической упаковке частиц нанодисперсного металла в ПВХ учесть наличие межфазного слоя (МФС), тогда эффективные значения модулей равны [12]:

$$\begin{aligned} E &= 18,5\mu_0\psi(\phi); \\ \mu &= 8,64\mu_0\psi(\phi); \\ k &= 7,2\mu_0\psi(\phi), \end{aligned} \quad (16)$$

где  $\psi(\phi) = \frac{\pi}{16\sqrt{2}} \cdot \frac{\phi^{2/3}}{1 - \phi^{1/3}}$ .

Для расчета относительного изменения величины модуля упругости, композита ( $\Delta E/E$ ), вызванного структурными эффектами частиц нанодисперсного наполнителя, широко используют метод самосогласованного поля [13], согласно которому

$$\frac{|\Delta E|}{E} = \frac{|E - E_1|}{E} = \phi D, \quad (17)$$

где

$$E = \lambda + 2\beta = \frac{\lambda_1 + 2\beta_1}{1 - \phi D};$$

$$D = \frac{\lambda_2 + \frac{2}{3}\beta_2 - \lambda_1 - \frac{2}{3}\beta_1}{\frac{4}{3}\beta_1 + \lambda_2 + \frac{2}{3}\beta_2} + \frac{20(\beta_2 - \beta_1)}{2\frac{\beta_2}{\beta_1}(3\lambda_1 + 8\beta_1) + (9\lambda_1 + 14\beta_1)},$$

$\lambda_1, \beta_1, \lambda_2, \beta_2$  – коэффициенты Ламе ПВХ и Си, а амплитудный коэффициент рассеяния УЗ-волны

$$\alpha_{i,r} = \frac{N\chi}{2} = \frac{3\chi\phi}{8\pi r^3}, \quad (18)$$

где  $\chi$  – сечение рассеяния.

Созданные новые ГПС представляют интерес с целью возможного использования их в качестве

демпферов и согласующих слоёв в пьезоэлектрических излучателях генераторов и/или приёмников УЗ-колебаний. Их акустическое сопротивление рассчитываем согласно соотношению [6]:

$$\rho v = \rho_1 v_1 \left[ \frac{1 + \varphi(\rho_2/\rho_1 - 1)}{1 - \varphi D} \right]^{1/2}, \quad (19)$$

где  $\rho_1, \rho_2$  – плотность ПВХ и наполнителя;  $D$  – согласно (17).

По характеру и величине отклонения расчетных значений вязкоупругих характеристик ГПС (12–19) от их экспериментальных данных будем судить о структурных изменениях материала.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены температурные зависимости действительной части модуля Юнга, сдвига и объемной деформации ПВХ-систем, содержащих нанодисперсные порошки меди, полученной в результате ЭВП. Характерно, что для всех композитов в диапазоне  $298\text{K} \leq T \leq 353\text{K}$  наблюдается немонокотное изменение величины вязкоупругих модулей. При этом для исходного ПВХ на зависимости  $E' = f(T)$  в диапазоне  $308\text{K} \leq T \leq 328\text{K}$  явно выражен релаксационный  $\beta$ -переход, в области которого, по мере роста содержания нанодисперсной меди в диапазоне  $0 < \varphi \leq 1,0$  об.%, величина действительной части модулей нелинейно изменяется.

На рис. 2 также частично представлены результаты температурной зависимости мнимой части модулей Юнга, сдвига и объемной деформации ПВХ-систем, которые подтверждают наличие  $\beta$ -релаксации в композите. При этом видно, что температурная область  $\beta$ -перехода при  $\varphi \geq 0,15$  об.% Cu плавно (при  $T \geq 348\text{K}$ ) переходит в область  $\alpha$ -релаксации композита. Так, в области  $0 \leq \varphi < 0,3$  об.% Cu происходит уменьшение величины  $E'$ , которая имеет минимум при  $\varphi = 0,3$  об.%. Однако в диапазоне  $0,3 \leq \varphi < 0,5$  об.% Cu наблюдается возрастание действительной части модулей упругости. Сравнение экспериментальных результатов величины  $E$  (где  $E = (E'^2 + E''^2)^{1/2}$ ) с расчетными значениями, выполненными согласно соотношениям (12), (13) и (15), показало, что в этой области объемных содержаний ингредиента они удовлетворительно согласуются между собой. В то же время для композита ПВХ+медь при  $0 \leq \varphi < 0,3$  об.% Cu экспериментальная зависимость  $E = f(\varphi)|_T$  имеет ниспадающий характер, исключая, таким образом, использование указанных соотношений для расчета величины модулей Юнга, сдвига, объемной деформации.

Поскольку величины  $E', \mu', k'$  определяются также гидродинамическим эффектом, связанным с распределением наночастиц наполнителя в вязкоупругой среде [8], а также энергетическим и энтропийным взаимодействием на границе раздела фаз полимер-наполнитель, с помощью соотношений (16)–(18) оценим величину  $\Delta(\mu, k) = f(\varphi)_r$ . Оказалось, что в диапазоне  $0 \leq \varphi < 0,3$  об.% меди наиболее удовлетворительно описывает характер зависимости их величин соотношение (16), отвечающее кубической упаковке частиц, являющихся источником межфазного слоя. Однако следует отметить, что по мере возрастания содержания наполнителя в ПВХ, а также из-за наличия  $\beta$ -перехода при  $0,3 \leq \varphi \leq 1,0$  об.% Cu различие в результатах определения величины  $E(\mu, k)$  возрастает. Это связано с тем, что при увеличении содержания нанодисперсной меди все большее количество полимера, нелинейно возрастая, переходит из объема композита в состояние МФС, роль которого в формировании вязкоупругих свойств системы доминирует (соотношение (16)). В предположении, что активные центры поверхности нанодисперсной меди взаимодействуют с атомами Cl ПВХ по донорно-акцепторному механизму с энергией вида [13]:

$$U = \frac{A}{r_0}, \quad (20)$$

определим максимальную силу связи между структурообразованиями композита как

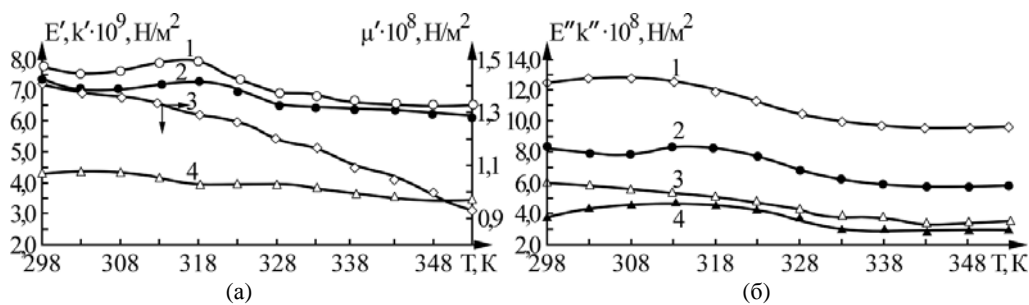
$$|\vec{F}| = \frac{B}{r_0^2}, \quad (21)$$

где  $A, B$  – постоянные;  $r_0$  – расстояние между элементами структуры.

Если предположить, что концентрация донорных и акцепторных центров в системе ПВХ+Cu [11] порядка  $(10^{17} \div 10^{18}) \text{ м}^{-2}$ , а число прореагировавших пар на площади в  $1 \text{ м}^2$  составляет  $4 \cdot 10^{17}$ , тогда они обеспечивают взаимодействие между компонентами МФС величиной  $0,2 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-2}$ . Предположив, что концентрация активных центров на поверхности частицы нанодисперсного металла не изменяется за время эксперимента, определим энергию связи между структурными элементами на границе раздела фаз ПВХ-Cu. С учетом доминирования кубической упаковки частиц наполнителя при наличии МФС (соотношение (16)), согласно [13], расстояние между активным центром поверхности и атомом Cl ( $r_a + r_{Cl}$ ) равно:

$$L = (r_a + r_{Cl})\sqrt{2}. \quad (22)$$

Это соответствует пределу существования топологии фазы наполнителя  $r_{Cl}/r_a \geq 0,414$  и энергии



**Рис. 2.** Температурные зависимости динамических модулей ПВХ-систем, содержащих нанодисперсные порошки меди: (а)  $E'$  (1, 2),  $\mu'$  (3) и  $k'$  (4): 1 – ПВХ; 2 – ПВХ+0,5 об.% Cu; 3 – ПВХ+0,05 об.% Cu; 4 – ПВХ+0,3 об.% Cu; (б)  $E''$  (1, 2) и  $k''$  (5, 6): 1 – ПВХ; 2 – ПВХ+0,15 об.% Cu; 3 – ПВХ+1,0 об.% Cu; 4 – ПВХ+0,2 об.% Cu.

связи (20), равной  $8,0 \cdot 10^{-19}$  Дж. Определим максимальную температуру, выше которой активные центры поверхности не могут эффективно закреплять атомы Si ПВХ, ограничивая подвижность повторяющегося звена, а также атомных групп полимера при реализации  $\beta$ -перехода. Это происходит тогда, когда время, необходимое для отрыва атома Si от активного центра поверхности нанодисперсной меди за счет тепловых флуктуаций, становится меньше периода действия внешнего переменного напряжения, а именно:

$$f \leq \nu_0 \exp(-U/kT), \quad (23)$$

где  $\nu_0 = 1,0 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$  [12]. Критическая температура, соответствующая знаку равенства в выражении (23), является аномальной ( $T_0$ ), начиная с которой уменьшается эффект влияния наполнителя на величину вязкоупругих характеристик материала. Проведенные расчеты показали, что  $T_0$  лежит в области 400К. Следовательно, в области  $298\text{K} \leq T \leq 348\text{K}$  ГПС в УЗ-поле термостабильны.

Проанализируем подвижность структурных элементов ПВХ-систем в области  $\beta$ -релаксационного перехода (рис. 2), используя соотношение (10), с учетом, что при  $298\text{K} \leq T \leq 328\text{K}$  величина изменения энтропии  $\delta S$  незначительна [10]. Тогда величина  $\tau$  имеет температурную зависимость аррениусовского вида [7]:

$$\tau_i = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (24)$$

и для центра пика  $\beta$ -перехода, соответствующего температуре  $T_m$ , справедливо соотношение

$$\omega\tau_i = \omega\tau_0 \exp(U_m/kT_m) = 1. \quad (25)$$

Проведенные с помощью соотношений (24) и (25) расчеты зависимости  $\tau_i(T)$  и величины средней энергии активации процесса  $\beta$ -релаксационного перехода показали, что в случае ПВХ+0,3 об.% Cu время релаксации структурообразований в области  $300\text{K} < T \leq 331\text{K}$  изменяется в диапазоне  $(2 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-9}) \text{ с}$ . При  $T = 313\text{K}$  величина  $E_m$  равна  $5,3 \cdot 10^{-20}$  Дж, что соответствует  $\tau_i = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ . В

случае исходного ПВХ при этой же температуре величина  $\tau_i = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ . Таким образом, энергетическое взаимодействие на границе раздела фаз полимер-нанодисперсный металл уменьшает подвижность структурных элементов ПВХ-систем, увеличивая их время жизни как самостоятельной, то есть наблюдаемой ультразвуковым методом на частоте 0,4 МГц, морфозы.

Подвижность структурных элементов ПВХ-систем, как их непосредственный кинетический параметр, реализуется благодаря наличию свободного объема [8], о состоянии которого можно судить по характеру изменения плотности и температурного коэффициента объемного расширения в зависимости от типа, содержания нанонаполнителя и температуры. Как следует из данных, представленных в таблице, по мере увеличения содержания нанодисперсной меди в ПВХ наблюдается нелинейное изменение величины плотности композита  $\rho_{\text{экс}}$ , а следовательно, и  $\Delta\rho$ :

$$|\Delta\rho| = \rho_{\text{экс}} - \rho_n(1-\phi) - \rho_n\phi, \quad (26)$$

где  $\rho_n$ ,  $\rho_n$  – плотность ПВХ и наполнителя соответственно;  $|\Delta\rho|$  – показатель «разрыхления-уплотнения» ГПС.

Характерно, что, начиная с области  $\phi > 0,1$  об.% Cu, происходит разрыхление композита. Нелинейная зависимость  $\Delta\rho = f(\phi)|_T$  связана с состоянием МФС, в котором упаковка макромолекул изменена [8], а также с характером распределения нанодисперсного металла (формулы (14)–(16)). Полученные выводы следуют также из зависимости  $\xi = f(T)|_\phi$  (см. таблицу),

где наблюдаются характерные изменения, отмеченные ранее по характеру зависимости  $\Delta\rho = f(\phi)$ . Кривая изменения температурного коэффициента объемного расширения для всех систем идентична, однако количественные величины  $\xi$  зависят от содержания нанодисперсной меди. Как следует из результатов, представленных на рис. 2 и в таблице, плотность систем (соответственно и  $\Delta\rho$  как ее характеристика) существенным образом влияет на величину акустических свойств композита в области  $298\text{K} \leq T \leq 353\text{K}$ .

Температурные и концентрационные зависимости коэффициента объемного расширения и показателя разрыхленности нанонаполненных ПВХ-систем

Показатель разрыхленности ( $\Delta\rho$ при $T = 293\text{K}$ )		Температурная зависимость коэффициента объемного расширения $\xi \cdot 10^4, \text{K}^{-1}$ ( $\xi = f(T, \varphi)$ )				
Система	$\Delta\rho, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$T, \text{K}$	$\varphi = 0 \text{ об.}\%$	$\varphi = 0,3 \text{ об.}\%$	$\varphi = 0,5 \text{ об.}\%$	$\varphi = 1,0 \text{ об.}\%$
ПВХ	0	303	6,2	6,2	6,2	6,2
		308	8,0	7,3	8,5	6,6
ПВХ+0,1% Cu	0	313	9,1	7,8	9,7	7,7
		318	9,5	9,5	10,6	8,0
ПВХ+0,2% Cu	-0,8	323	11,1	10,2	11,7	9,4
		328	11,7	11,4	13,1	10,2
ПВХ+0,3% Cu	-1,9	333	12,5	12,1	13,6	10,6
		338	13,5	13,2	14,4	11,8
ПВХ+0,4% Cu	-0,8	343	14,7	14,4	15,6	13,5
		348	15,8	15,7	15,9	13,9

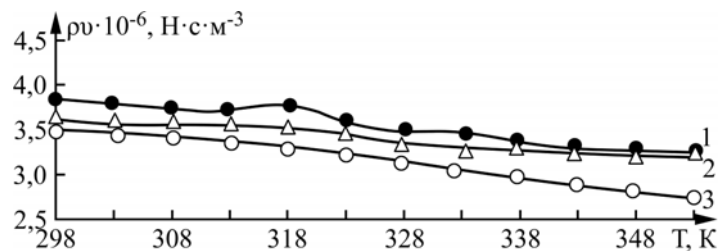


Рис. 3. Температурная зависимость акустического сопротивления ПВХ-систем, содержащих нанодисперсные порошки меди: 1 – ПВХ; 2 – ПВХ+0,5 об.% Cu; 3 – ПВХ+0,1 об.% Cu.

Заметное различие между значениями динамического модуля сдвига ( $\mu'$ ,  $\mu''$ ) ПВХ и ГПС на его основе, находящихся при  $T \leq 328\text{K}$ , указывает на то, что в стеклообразном состоянии в них должны реализоваться конформации, соответствующие вытянутым цепям [1]. Исходя из этого следует, что, поскольку в диапазоне  $0,15 \leq \varphi \leq 0,45 \text{ об.}\%$  Cu величина  $\Delta\rho < 0$  (см. таблицу), в стеклообразном состоянии более жесткие и густые сетки зацеплений ПВХ препятствуют плотной упаковке полимерных цепей. Соответственно динамический модуль ( $E'$ ,  $\mu'$ ,  $k'$ ) таких систем будет меньше, чем исходного полимера. Подобный эффект влияния малых добавок наполнителя на величину динамического модуля упругости ПММА наблюдали и другие исследователи [14]. Следует также отметить, что введение нанодисперсной меди в ПВХ увеличивает время оседлой жизни ( $\tau_i$ ) структурного элемента, принимающего участие в передаче энергии и импульса УЗ-поля (соотношение (24)), уменьшая при этом скорость  $v_i$  энергообмена. В конечном итоге эти два фактора: разрыхление ПВХ-систем в области  $0,15 \leq \varphi \leq 0,45 \text{ об.}\%$  Cu и уменьшение величины  $v_i$  за счет возрастания  $\zeta = f(T)|_{\varphi}$  (см. таблицу) – приводят, согласно соотношению  $E(\mu) = \rho v_i^2$  (где  $i = l, t$ ), к характерному изменению модулей (рис. 2).

Учитывая, что наполнитель представляет собой частицы малого волнового радиуса ( $kr \ll 1$ )

(где  $k$  – волновое число), решение задачи для падающей и рассеянной волны, выполненное согласно уравнению Гельмгольца [10], позволило установить значение  $\chi$  в соотношении (18) в виде

$$\chi = \frac{7}{9} \pi r^2 (kr)^4. \quad (27)$$

Если считать частицы наполнителя совместно с МФС отдельными независимыми рассеивателями, тогда относительное изменение энергии УЗ-поля, распространяющейся в ГПС, составит величину

$$\eta = \frac{dW_p}{dW} = \frac{N\chi}{4\alpha_i}. \quad (28)$$

Оказалось, что при росте содержания нанодисперсной меди величина  $\eta \rightarrow 1$ , указывая на доминирующее ее участие в рассеянии энергии механических колебаний. При этом УЗ-волна возбуждает в ГПС колебания, которые более равномерно распределяются по поверхности частицы, содержащей МФС, и преобразование плоской волны в рассеянную происходит с доминирующим участием  $\chi$ . Таким образом, по мере увеличения содержания дисперсной фазы характер зависимости  $(kr) = f(\varphi)$  указывает на нарушение равномерного возбуждения плоской волны сферической поверхностью системы наполнитель–межфазный слой. Согласно [10] рассеянная волна разделяется на отраженную и теньевую, для каждой из которых  $\chi$  равно поперечному сечению новообразованной сферы в ви-

де МФС, а амплитуда рассеянной волны имеет резонансный характер. Это характеризуется тем, что при  $T \geq 343\text{K}$  и  $\varphi \geq 0,1$  об.% Cu в ПВХ-системе происходит интенсивное возрастание величины диссипации энергии УЗ-поля. Отмеченные ранее изменения структуры и свойств ПВХ-систем проявляются также в их акустическом сопротивлении, величина которого удовлетворительно описывается формулой (19) (рис. 3). Поскольку  $\rho_2 \gg \rho_1$  и  $|\rho_1(1 - A)/\rho_2| \ll 1$  во всем исследованном диапазоне  $T$  и  $\varphi$ , композит ПВХ+Cu можно использовать в качестве демпферов и линий задержки для импульсных УЗ-приборов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В гетерогенных полимерных системах, созданных на основе поливинилхлорида и содержащих в качестве наполнителя нанодисперсные порошки меди, которые получены в результате электрического взрыва проводника, наблюдается направленное изменение вязкоупругих свойств материала за счет энергетического (донорно-акцепторного) взаимодействия между компонентами на границе раздела фаз полимер-наполнитель, а также топологических эффектов. При этом существенная роль в формировании динамических свойств систем принадлежит межфазному слою, наличие которого необходимо учитывать при прогнозировании поведения ПВХ-систем в динамических и температурных полях. В изотермических условиях особенно существенна его роль в области ( $0,1 \leq \varphi \leq 0,3$  об.%) содержаний нанодисперсной меди.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Mason W.P. *Properties of Polymers and Nonlinear Acoustics*. N. York and London: Academic press, 1964. 422 p.
2. Chang C.S. and Gao Y. Wave Propagation in Granular Rod using High – Gradient Theory. *J Eng Mech-ASCE*. 1997, **123**(1), 52–55.
3. Колупаев Б.С., Колупаев Б.Б., Волошин О.М., Левчук В.В. *Способ одержання гетерогенних полімерних систем на основі нанодисперсних металевих наповнювачів*. Патент № 80988 UA, C08K 3/22, Оубл. 10.06.2013, Бюл. No. 11.
4. Guyer R.A. and Johnson P.A. Nonlinear Mesoscopic Elasticity Evidence for a New Class Materials. *Phys Today*. 1999, (4), 30–36.

5. Колупаев Б.С. *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем*. Под ред. С.Я. Френкеля. Львов: Вища школа, 1980. 204 с.
6. Френкель С.Я. *Макромолекула*. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974. Вып. 2. Т. 2. 1052 с.
7. Nilsen L.E. Dynamic Mechanical Properties of Polymers Filled with Agglomerated Particles. *J Polym Sci Pol Phys*. 1987, **17**(1), 1897–1901.
8. Nakada O. Theory of Viscoelasticity of Amorphous Polymers. *J Phys Soc Jpn*. 1955, **10**(9), 804–813.
9. Mamunya Ya.P. Percolation Phenomena in Polymers Filled with Dispersed Metal. *Funct Mater*. 2000, **7**(4), 671–675.
10. Shen M. Gruneisen Function of Semicrystalline Polymers. *Polymer Eng Sci*. 1979, **19**(14), 995–999.
11. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурные аспекты неупругой деформации стеклообразных полимеров. *Высокомолекулярные соединения. А*. 2005, **47**(7), 1332–1367.
12. Perez J. Исследование полимерных материалов методом механической спектроскопии. *Высокомолекулярные соединения. Б*. 1998, **40**(1), 102–135.
13. Motta O., Mano A., Recca A. Rheological and Calorimetric Characterization of an Epoxy System Cured in Presence of a Reactive Polyethersulphone. *J Polym Eng*. 2005, **20**, 159–173.
14. Перепечко И.И. *Введение в физику полимеров*. М.: Химия, 1978. 312 с.

Поступила 21.03.14

После доработки 16.05.14

### Summary

The paper presents the results of investigations of acoustic properties of polyvinyl chloride (PVC) composites with the nanodimensional filler Cu formed as a result of an electric explosion of the conductor. It is shown that at the longitudinal, shift, and volume deformations at the frequency of 0.4 MHz in a wide range of temperatures, and the content of ingredients, the formation of viscoelastic properties of a material takes place due to the interaction on interface of the phases of the polymer filler as well as to certain topological effects. Direction of usage of PVC systems at dynamic and temperature loadings are specified.

*Keywords: electric explosion of the conductor, ultrasonic field, viscoelastic modules, energy dissipation, nanocomposites.*