

УДК 541.64:534.2

## АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ СИСТЕМ: ПОЛИВИНИЛХЛОРИД-ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬ-ДИБУТИЛФТАЛАТ

© 1997 г. Н. А. Бордюк\*, С. Н. Иванищук\*, Б. С. Колупаев\*, Ю. С. Липатов\*\*

\*Ровенский педагогический институт  
266000 Ровно, ул. Остафова, 31

\*\*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной Академии наук Украины  
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 09.04.97 г.  
Принята в печать 14.04.97 г.

Приведены результаты исследования влияния пластификатора на изменения скорости распространения продольных и сдвиговых ультразвуковых волн, коэффициентов их поглощения в смеси полимеров поливинилхлорид-поливинилбутириаль-дибутилфталат. Наиболее существенные изменения скорости распространения продольных ультразвуковых волн наблюдаются при содержании дибутилфталата до 2 об. %. Для концентрационной зависимости скорости распространения сдвиговых ультразвуковых волн характерно монотонное уменьшение скорости при возрастании концентрации дибутилфталата в системе. Расчеты динамической вязкости показывают, что в области концентраций пластификатора до 5 об. % ее величина превышает значения динамической вязкости систем поливинилхлорид-поливинилбутириаль, поливинилбутириаль-дибутилфталат и соизмерима со значениями для системы поливинилхлорид-дибутилфталат. В рамках модели изотропного диэлектрика приведены теоретические оценки диссипативных потерь энергии, сдвиговой и объемной вязкости, времени релаксации и размера сегмента, принимающего участие в акте движения под действием силового поля.

**Введение** в полимер высоко- и(или) низкомолекулярных добавок является не только одним из способов модификации их свойств, но и универсальным принципом создания полимерных композиционных материалов с особым комплексом физико-химических свойств, определяемым макро- и микрогетерогенностью системы, а также взаимодействием на границе раздела фаз [1]. Однако свойства тройных систем (полимер–полимер–пластификатор) [2], которые находят широкое применение в науке и технике [3], практически не изучены.

Цель настоящей работы – исследование акустических свойств системы ПВХ–поливинилбутириаль (ПВБ)–дибутилфталат (ДБФ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиция на основе ПВХ ( $M = 1.4 \times 10^5$  и константа Фикентчера 65, синтезированного сусpenзионной полимеризацией и очищенного пересаждением из раствора) получали механическим смешением с модификатором – ПВБ марки ПШ и универсальным пластификатором – ДБФ.

Образцы ПВХ–ПВБ–ДБФ готовили методом механического смешения с последующим прессованием при 393–403 К и давлении 1.0–10.0 МПа [4]. ДБФ вводили в композиции в виде метанольного раствора с последующим удалением спирта

в вакууме. Количество введенного ДБФ определяли весовым методом. Концентрационную зависимость плотности  $\rho$ , удельной теплоемкости  $C_p$  и теплопроводности  $\lambda$  определяли согласно работе [5]. Для исследования скорости распространения продольных  $v_l$  и сдвиговых  $v_t$  волн, а также соответствующих им коэффициентов поглощения  $\alpha_l$ ,  $\alpha_t$  использовали ультразвуковую установку, работающую на частоте 0.4 МГц импульсным методом с проходящим сигналом совместно с методом вращающейся пластины при продольной и сдвиговой деформации. Относительная погрешность измерения  $\rho$ ,  $C_p$ ,  $\lambda$ ,  $v_l$ ,  $v_t$ ,  $\alpha_l$ ,  $\alpha_t$  соответственно составляет 0.03; 1.0; 5.0; 0.5; 1.0; 2.0 и 6.0%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов исследования  $v_l$  и  $v_t$  показывает, что их значения зависят от содержания пластификатора  $\phi$  в системе (рис. 1). Так, для систем ПВХ–ПВБ, содержащих 10 об. % ПВБ, наиболее существенные изменения скорости распространения продольных ультразвуковых волн наблюдаются при содержании ДБФ до 2 об. %. В области 3–15 об. % значения  $v_l$  изменяются несущественно. Несколько иной характер зависимости  $v_l$  от  $\phi$  наблюдается для систем, содержащих более 10 об. % ПВБ. Для них наиболее значительные изменения величины  $v_l$  имеют место в

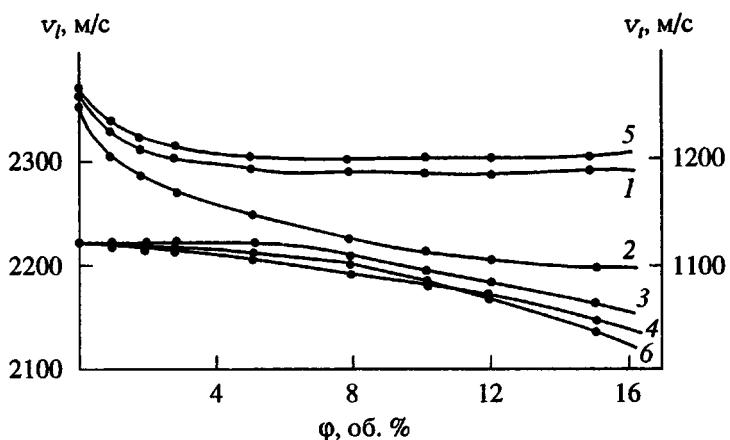


Рис. 1. Концентрационная зависимость  $v_l$  (1, 2, 5) и  $v_t$  (3, 4, 6) полимерных композиций ПВХ-6 об. % ПВБ-ДБФ (1, 3); ПВХ-23 об. % ПВБ-ДБФ (2, 4) и ПВХ-ДБФ (5, 6) при 293 К.

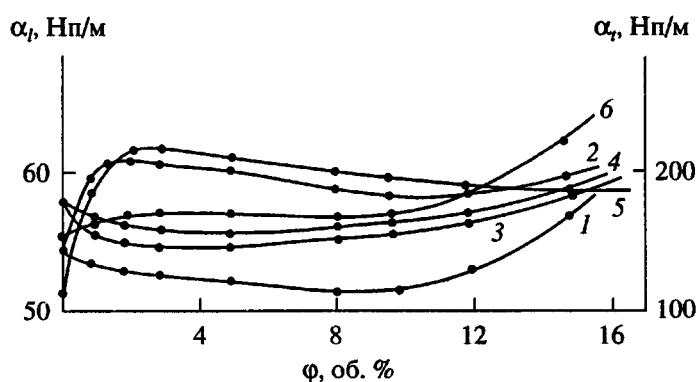


Рис. 2. Концентрационная зависимость  $\alpha_l$  (1, 2, 5) и  $\alpha_t$  (3, 4, 6) полимерных композиций ПВХ-6 об. % ПВБ-ДБФ (1, 3); ПВХ-23 об. % ПВБ-ДБФ (2, 4) и ПВХ-ДБФ (5, 6) при 293 К.

диапазоне концентраций пластификатора до 10 об. %. При дальнейшем увеличении доли пластификатора в системе ПВХ-ПВБ скорость продольных волн немного изменяется. Для концентрационной зависимости  $v_l$  характерно монотонное уменьшение ее величины. Наиболее интенсивно такие изменения происходят в системах содержащих 23–32 об. % ПВБ. Следует отметить, что зависимость  $v_l$  и  $v_t$  от  $\phi$  для тройных систем аналогична зависимости соответствующих величин для систем ПВХ-ДБФ и ПВБ-ДБФ. Однако сопоставление их с соответствующими зависимостями для систем ПВХ-ПВБ [6] показывает, что в случае композиций ПВХ-ПВБ они носят более сложный характер. При этом величины  $v_l$  и  $v_t$  коррелируют с концентрационными зависимостями модулей продольной деформации  $E'$  и сдвига  $\mu'$  [7]. Это объясняется тем, что  $v_l$ ,  $v_t$ , как и  $E'$ ,  $\mu'$  зависят от величины внутри- и межмолекулярного взаимодействия, плотности упаковки, порядка размещения макромолекул. Увеличение  $\phi$  приводит к возрастанию подвижности структурных элементов

макромолекул ПВХ и ПВБ, а также к изменению доли свободного объема систем. Это находит подтверждение при анализе концентрационной зависимости величин коэффициентов поглощения  $\alpha_l$  и  $\alpha_t$  ультразвуковой волны, особенно в области концентраций пластификатора более 10 об. % (рис. 2).

Исследование макроизотропности ПВХ-ПВБ-ДБФ композиций, согласно теории Фойгта и Рейсса [8] показывает, что параметры  $E$ ,  $\mu$  и  $\nu$  связаны соотношением

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (1)$$

( $\mu$ ,  $E$ ,  $\nu$  – соответственно модули сдвига, Юнга и коэффициент Пуассона). Следовательно, в диапазоне концентраций ДБФ 0–20 об. %, полимерные композиции являются макроизотропными.

Это дает возможность изучать поле напряженности в системе и определить характер (адиабатический или изотермический) ультразвуковой волны, которая распространяется в композиции.

Концентрационная зависимость акустических свойств систем ПВХ-ПВБ-ДБФ при  $T = 293$  К

$\phi$ , об. %	$\omega_{rp} \times 10^{-13}$ , Гц	$\eta''$ , Па с	$\tau \times 10^6$ , с	$\eta$	$\eta'$	$\alpha_{l\text{теор}}$	$\alpha_{r\text{теор}}$
				Па с		Нп/м	
ПВХ-6 об. % ПВБ							
1.0	1.43	299	1.87	176	175	56	237
3.0	1.44	300	1.87	176	174	58	237
5.0	1.39	289	1.86	177	175	54	241
10.0	1.37	273	1.87	169	168	56	246
15.0	1.29	258	1.86	160	159	52	254
ПВХ-12 об. % ПВБ							
1.0	1.43	297	1.87	174	173	55	236
3.0	1.42	290	1.87	174	173	55	238
5.0	1.37	289	1.86	170	169	51	241
10.0	1.39	275	1.86	169	168	57	244
15.0	1.31	255	1.86	162	160	53	252
ПВХ-16 об. % ПВБ							
1.0	1.40	290	1.87	172	170	51	239
3.0	1.38	293	1.86	169	169	53	239
5.0	1.37	280	1.86	171	171	53	243
10.0	1.34	270	1.86	164	163	53	247
15.0	1.28	244	1.86	157	157	52	256
ПВХ-23 об. % ПВБ							
1.0	1.43	288	1.87	169	168	56	238
3.0	1.41	285	1.87	170	168	58	239
5.0	1.41	284	1.87	167	166	56	239
10.0	1.35	251	1.87	167	165	56	249
15.0	1.27	234	1.87	147	146	59	259
ПВХ-32 об. % ПВБ							
1.0	1.40	283	1.87	165	164	50	240
3.0	1.37	279	1.87	165	164	54	240
5.0	1.37	276	1.87	163	162	52	242
10.0	1.34	255	1.86	161	160	56	249
15.0	1.24	231	1.86	150	149	52	261

Используя концентрационную зависимость  $\rho, C_p, \lambda$  и зная, что

$$C_v = C_p - \frac{\beta^2 TV}{\chi},$$

определенную граничную частоту перехода от адиабатической к изотермической волне [9]

$$\omega_{rp} = \frac{\rho \bar{v}^2 C_v}{\lambda}, \quad (2)$$

где  $\bar{v}$  – среднее значение скорости ультразвука, которое равно

$$v = \sqrt[3]{\frac{3 v_i^3 v'_i}{v_i^3 + 2 v'_i^3}} \quad (3)$$

Результаты расчетов  $\omega_{rp}$  (таблица) показывают, что для систем ПВХ–ПВБ–ДБФ частота перехода от адиабатического распространения ультразвука к изотермическому лежит в области гиперзвуков. Сравнения значений  $\omega_{rp}$  для систем ПВХ–ПВБ–ДБФ с соответствующими значениями для исходных ПВХ ( $\omega_{rp} = 1.28 \times 10^{13}$  Гц), ПВБ ( $0.81 \times 10^{13}$  Гц), систем ПВХ–ДБФ, ПВБ–ДБФ, ПВХ–ПВБ показывают, что они близки между собой.

Таким образом, в рассматриваемых системах ПВХ–ПВБ–ДБФ  $\omega_{исслед} \ll \omega_{rp}$  и звуковая волна распространяется адиабатически. Это дает возможность определить динамическую вязкость композиции

$$\eta'' = \frac{2\rho\alpha_l v_i^3 \omega^2}{(\omega^2 + \alpha_l^2 v_i^2)^2} \quad (4)$$

( $\omega$  – частота исследованного ультразвукового сигнала).

Результаты расчетов величины  $\eta''$  представлены в таблице. По мере увеличения концентрации пластификатора в системе ( $\phi > 5$  об. % ДБФ) наблюдается уменьшение величины динамической вязкости композиции. В области концентраций пластификатора до 5 об. % динамическая вязкость систем ПВХ–ПВБ–ДБФ превышает значение динамической вязкости полимер–полимерных систем (194–240 Па с), систем ПВБ–ДБФ (159–239 Па с) и соизмерима со значением  $\eta''$  систем ПВХ–ДБФ (281–300 Па с). При увеличении доли ПВБ в системах уменьшается величина динамической вязкости тройных систем. Наблюданное изменение  $\eta''$  композиции при содержании ДБФ до 5 об. % связано с уплотнением трехкомпонентной системы, которое выше, чем смеси ПВХ с ПВБ [10]. Введение рассмотренной доли пластификатора в полимер–полимерные системы приводит к образованию более упорядоченной

структурь за счет возрастания энергии межмолекулярного взаимодействия ПВХ и ПВБ.

С учетом характера распределения структурных элементов в системе, определим сдвиговую вязкость  $\eta$  как [10]

$$\eta = \frac{\rho v_t^2 \tau}{6}, \quad (5)$$

а объемную вязкость согласно

$$\eta' = \frac{1}{3} \rho \tau (\bar{v}_\infty^2 - \bar{v}_0^2), \quad (6)$$

где  $\bar{v}_\infty$  – среднее значение скорости звука при  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $\bar{v}_0$  – среднее значение скорости звука при частоте исследования,  $\tau$  – время релаксации, величину которого определяем по соотношению

$$\tau = \frac{\omega^2 - \alpha_l^2 v_t^2}{2 v_t \alpha_l \omega^2} \quad (7)$$

На основании проведенных расчетов (таблица) следует, что значения  $\tau$  практически не зависят от содержания пластификатора в системах ПВХ–ПВБ и близко по величине к времени релаксации систем ПВХ–ПВБ ( $\tau \approx (1.84–1.87) \times 10^{-6}$  с), ПВХ–ДБФ ( $\tau \approx (1.85–1.87) \times 10^{-6}$  с), ПВБ–ДБФ ( $\tau \approx (1.84–1.86) \times 10^{-6}$  с). Это указывает на то, что при сдвиговых деформациях в процессах релаксации принимают участие структурные элементы, характерные для всех рассматриваемых систем. В то же время величины  $\eta$  и  $\eta'$  зависят от концентрации пластификатора и ПВБ в системах. С увеличением концентрации ПВБ или пластификатора в системе величины  $\eta$  и  $\eta'$  (таблица) имеют тенденцию к уменьшению. Наиболее интенсивные изменения объемной и сдвиговой вязкости наблюдаются при  $\phi > 10$  об. % ДБФ или при концентрации ПВБ в системе более 16 об. %. Сопоставление значений  $\eta$  и  $\eta'$  показывает, что в рассматриваемой области концентраций они соизмеримы. Следовательно, в системах ПВХ–ПВБ–ДБФ механизм объемной и деформации сдвига близок за счет широкого распределения времен релаксации. Действительно, в рассматриваемых системах, кроме структурных элементов, характеризующихся временем релаксации  $\tau \approx 2.00 \times 10^{-6}$  с, существуют структурные элементы (атомные группы типа  $\text{CH}_2, \text{CHCl}$  и др.), имеющие время релаксации  $\tau^* \sim 1/\omega_d$  ( $\tau^* \approx 10^{-13}$  с).

Важным параметром, который дает информацию об энергетическом состоянии гетерогенной среды, являются коэффициенты диссипации энергии  $\alpha_{l,\text{теор}}$  ( $\alpha_{l,\text{теор}}$ ). Согласно термодинамического подхода, оценим величину поглощения энергии

продольной волны, за счет вязкости и теплопроводности [10]

$$\alpha_{l \text{ теор}} = \frac{\omega^2}{2\rho v_l^3} \left[ \left( \frac{4}{3} \eta + \eta' \right) + \lambda \frac{C_p - C_v}{C_p C_v} \right], \quad (8)$$

где величина  $\alpha_l = \frac{\omega^2 \lambda (C_p - C_v)}{2\rho v_l^3 C_p C_v}$  определяет вклад теплопроводности в процесс поглощения ультразвуковых волн. Результаты расчетов величины  $\alpha_l$  показывают, что она является функцией концентрации пластификатора и температуры. Следует, однако, отметить, что теплопроводность не вносит существенного вклада в величину коэффициента поглощения звуковой продольной волны в системах ПВХ-ПВБ-ДБФ.

Поскольку в процессе распространения звуковых волн в полимерных системах имеет место релаксация объемной вязкости, определим вклад в  $\alpha_{l \text{ теор}}$  релаксирующей объемной вязкости  $\alpha_{p.v}$

$$\alpha_{p.v} = \frac{\omega^2}{2\rho v_l^3} \frac{\eta'}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (9)$$

Оценка  $\alpha_{p.v}$  показывает, что в случае действия ультразвуковой волны на структурные элементы типа атомных групп или тепловых фононов величина  $(\omega t) \ll 1$ , коэффициент  $\alpha_{p.v} \approx \text{const}$ . В случае же действия ультразвуковой волны на структурные элементы с временем релаксации порядка  $10^{-6}$  с ( $\omega t = 1$ ), величина  $\alpha_{p.v}$  изменяется. Например, для системы ПВХ + 6 об. % ПВБ при концентрации пластификатора  $\Phi_{об} = 1$  об. %  $\alpha_{p.v}$  составляет 6 Нп/м, а при  $\Phi_{об} = 15$  об. % соответственно 5 Нп/м. Для рассматриваемых структурных элементов, время релаксации которых определяется соотношением (7), релаксирующая объемная вязкость дает вклад в диссипативные потери продольной ультразвуковой волны порядка 5–10 % от величины общего коэффициента поглощения.

Таким образом, в данном случае величину коэффициента поглощения продольной звуковой волны следует определить как

$$\alpha_{l \text{ теор}} = \frac{\omega^2}{2\rho v_l^2} \left[ \frac{4}{3} \eta + \lambda \frac{C_p - C_v}{C_p C_v} \right] + \frac{\omega^2}{2\rho v_l^3} \frac{\eta'}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (10)$$

Результаты приведенных расчетов, согласно соотношению (10), показывают, что теоретически рассчитанные значения  $\alpha_l$  близки к экспериментальным (таблица). При взаимодействии звуковой волны со структурными элементами, с учетом релаксационного спектра их временем релаксации основной вклад в поглощение ее энергии вносит деформация изотропного сдвига.

Зная величину  $\eta$ , определяли теоретические значения величины  $\alpha_{l \text{ теор}}$ . По соотношению

$$\alpha_{l \text{ теор}} = \frac{\eta \omega^2}{2\rho v_l^3} \quad (11)$$

Сопоставление расчетных значений  $\alpha_{l \text{ теор}}$  с результатами эксперимента показывают, что величина  $\alpha_{l \text{ теор}} \geq \alpha_l$  адекватно отражает и экспериментальную зависимость  $\alpha_l = f(\phi)$  (таблица).

Изучение распространения ультразвуковых волн, определение вязкоупругих характеристик систем полимер–полимер–пластификатор дают возможность определить их микроструктурные параметры. Исходя из значений времени релаксации  $\tau$  и динамической вязкости  $\eta''$ , определим длину сегмента  $l$ , принимающего участие в деформациях сдвига и объемной деформации

$$l = \sqrt[3]{\frac{4kT\tau}{\pi\eta''}}, \quad (12)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Результаты расчетов показывают, что эффективное значение  $l$  составляет порядка 3–6 Å. Это равно длине 2–4 углерод–углеродных связей по цепи макромолекул ПВХ и ПВБ, причем как и для исходных ПВХ и ПВБ, так и для систем ПВХ–ДБФ, ПВБ–ДБФ, ПВХ–ПВБ и тройных систем значения эффективной длины сегмента близки между собой. Следовательно, при распространении ультразвуковой волны в таких системах в деформации принимают участие одни и те же структурные элементы, однако их подвижность и величина взаимодействия между собой могут быть различными.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С. Молекулярная кибернетика. Львов: Сvit, 1990.
2. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.
3. Иванищук С.Н., Бордюк Н.А., Волков В.А., Волошин О.М., Липатов Ю.С., Колупаев Б.С. // Пласт. массы. 1990. № 9. С. 59.
4. Демьянюк Б.П., Колупаев Б.С. // Пласт. массы. 1987. № 7. С. 56.
5. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. Львов: Вища школа, 1980.
6. Иванищук С.Н., Бордюк Н.А., Липатов Ю.С., Колупаев Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1224.

7. Иванющук С.Н., Волошин О.М., Бестюк Ю.Н., Липатов Ю.С., Колупаев Б.С. // Пласт. массы. 1988. № 12. С. 21.
8. Termonia Y. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 1291.
9. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964.
10. Ландау Л.Д., Лишиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1988.

## Acoustic Properties of Ternary Systems Poly(vinyl chloride)–Poly(vinyl butyral)–Dibutyl Phthalate

N. A. Bordyuk\*, S. N. Ivanishchuk\*, B. S. Kolupaev\*, and Yu. S. Lipatov\*\*

\* Rovno Pedagogical Institute,  
ul. Ostafova 31, Rovno, 266000 Ukraine.

\*\* Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of the Ukraine,  
Kharkovskoe shosse 48, Kiev, 253160 Ukraine.

**Abstract**—The effects of plasticizer on the propagation velocities of longitudinal and shear ultrasonic waves, their attenuation coefficients in the poly(vinyl chloride)–poly(vinyl butyral)–dibutyl phthalate (PVC–PVB–DVP) blend were studied. The most significant variations in the propagation velocity of longitudinal ultrasonic waves are observed for a dibutyl phthalate contents below 2 vol %. The concentration dependence of the propagation velocity of shear ultrasonic waves is characterized by a monotonic decrease in the velocity with increasing the dibutyl phthalate concentration in the system. The results of calculations indicate, that in the plasticizers concentration range below 5 vol % the value dynamic viscosity exceeds those in the PVC–PVB and PVB–DBP systems and is comparable with the values for the PVC–DBP system. Within the framework of the model of isotropic dielectric, theoretical estimations are obtained for dissipative energy losses, shear and bulk viscosity, relaxation time, and dimensions of the segment involved in the motion under the action of a force field.