

Т.М. Шевчук¹, М.А. Бордюк², В.В. Кривцов¹, В.В. Кукла³, В.А. Мащенко⁴

В'язкопружні характеристики наповнених поліуретанових ауксетиків

¹Рівненський державний гуманітарний університет, Рівне, Україна, labor.relax@gmail.com

²Рівненська медична академія, Рівне, Україна, bordiuk57@ukr.net

³Рівненський обласний інститут післядипломної педагогічної освіти, Рівне, Україна, v.kukla@roippo.org.ua

⁴Національний університет водного господарства та природокористування, Рівне, Україна, v.a.mashchenko@nuwm.edu.ua

У роботі представлені експериментальні значення швидкостей поширення поздовжніх і поперечних ультразвукових хвиль та коефіцієнтів їх поглинання, отриманих за допомогою імпульсного імерсійного методу у зразках металонаповнених полімерних ауксетиків з поліуретановою матрицею. На основі результатів вимірювань визначені коефіцієнт Пуассона, дійсні та уявні частини комплексних динамічних модулів пружності (модуля Юнга, модуля зсуву, модуля об'ємної деформації) і тангенс кута механічних втрат для поздовжніх, поперечних та об'ємних деформацій досліджуваних поліуретанових ауксетиків. Проаналізовано їх в'язкопружні властивості на основі різних теоретичних підходів. Для пояснення від'ємних значень коефіцієнта Пуассона для таких систем використана модель наповненого полімеру з критичним вмістом наповнювача та моделі деформацій ауксетиків. Визначено структурні параметри цих моделей для наповнених поліуретанових ауксетиків. Моделювання систем з масивними вузлами, що здатні поглинати та розсіювати ультразвукові хвилі, дозволило розглядати їх як матеріали з комплексною густиною. Показано, що при певних співвідношеннях параметрів хвилі і структурно-механічних властивостей середовища проявляються резонансні ефекти при коливаннях частинок наповнювача як включень в цілому.

Ключові слова: полімерний ауксетик, поздовжні та поперечні ультразвукові хвилі, коефіцієнт Пуассона, в'язкопружні модулі деформації, тангенс кута механічних втрат, комплексна густина середовища, явище резонансу.

Подано до редакції 3.03.2021; прийнято до друку 14.05.2021.

Вступ

В наш час увагу дослідників усе частіше привертають методи покращення експлуатаційних характеристик традиційних конструкційних матеріалів шляхом реалізації структур з нелінійними і аномальними деформаційними властивостями з метою отримання адаптивної (приспосувальної) механічної реакції матеріалів на зовнішній вплив [1]. До таких матеріалів з аномальними властивостями можна віднести ауксетики, оскільки вони демонструють поведінку з від'ємним коефіцієнтом Пуассона. Вивченню ауксетиків присвячена значна

кількість робіт. Зокрема, в [2] запропонований огляд матеріалів, що можна вважати природними, полімерними, композитними, текстильними ауксетиками, аналізується їх структурні особливості за геометричним підходом, розглядається їхня реакція та поведінка в силових механічних полях. Особливості структуроутворення ауксетиків та вплив на них наповнювачів і способів їх введення розглядаються в [3], а також досліджуються їх властивості, що описуються на основі запропонованих аналітичних моделей. В цій роботі моделюється поведінка структурних елементів, яка призводить до зміни коефіцієнту Пуассона в залежності від параметрів навантаження та

характеристик ауксетичного композиту. Інтерактивний інструмент моделювання ауксетичних структур пропонується до розгляду в роботі [4]. За такого підходу розглядається структура метаматеріалів та ауксетиків, геометричний та числовий опис конфігураційних елементів (одиниць), відгук структуроутворень в режимі деформацій. Аналіз літературних джерел, запропонований в [5], показав, що аномальні властивості ауксетичних матеріалів знаходять пояснення на основі мікроскопічних моделей. Ауксетичні властивості виявлені і у наноматеріалах. Експериментальними методами та моделюванням було підтверджено [6], що нанокристалічні структури, матеріали з карбовоними нанотрубками, графен, металічний нанопластик, борофен, пентаграфен в процесах їх деформації характеризуються негативним коефіцієнтом Пуассона. Ауксетичні властивості фуллерита C_{60} аналізуються в роботі [7]. Для такої ауксетичної структури визначено параметр Грюнаїзена, температури Дебая, різні види теплоємності – трансляційна, обертова, міжмолекулярна, внутрішньомолекулярна.

Дослідження властивостей ауксетичних матеріалів розкриває можливості їх використання в різних напрямках науки, техніки, життєдіяльності людини [8]. Ауксетичні матеріали можуть використовуватися як засоби поглинання енергії, інтелектуальні акустичні фільтри, засоби захисту, датчики в контролюючих системах [9], в навігації, авіації [10]. В оглядовій роботі [11] розглянуто використання ауксетичних матеріалів в спортивній галузі, а в [12] – для пошуку нових архітектурних форм.

Важливими серед матеріалів, які мають негативний коефіцієнт Пуассона, є полімерні ауксетики [13-15]. Такі ауксетичні полімерні матеріали поєднують високу жорсткість і міцність зі значною економією ваги, стійкістю до корозії, хімічною стійкістю та зменшенням витрат на виробництво. Ауксетичні полімерні матеріали є значним потенціалом для багатьох галузей техніки, природничих наук та біомедичної інженерії, де існує потреба у використанні «розумних» та високоефективних матеріалів [16], а також для різних галузей промисловості, включаючи аерокосмічну та оборонну. В останні роки значний прогрес досягнуто в моделюванні ауксетичних властивостей та структури полімерних систем з від'ємним коефіцієнтом Пуассона [17-19].

Серед ауксетичних полімерних систем особливе місце займають поліуретанові композити [20]. В [21] запропоновано новий метод отримання поліуретанових ауксетичних пін, що характеризуються невисокою температурою склування, проте є теплостійкими. Дослідження поліуретанових ауксетиків [22, 23] показали можливість переходу матеріалу із ауксетичного стану в звичайний і навпаки з проявами гістерезисних процесів та нелінійністю деформації. Дослідження з використанням різних експериментальних методів [24, 25] показали, що для поліуретанових ауксетиків коефіцієнт Пуассона

змінюється в межах від -0.01 до -1, а в роботі [26] отримані анізотропні поліуретанові піни з коефіцієнтом Пуассона >1 та з співвідношенням поздовжньої та поперечної жорсткості >50 .

Метою ж цієї роботи є дослідження в'язкопружних властивостей ауксетичних поліуретанових металонаповнених композитів з моделюванням процесів структуроутворення в них.

I. Матеріали та методи дослідження

Об'єктом дослідження став термопластичний поліуретан (ТПУ), синтезований на основі 4,4-дифенілметандіізоціаната, 1,4-бутандіола і поліокситетраметиленгліколя з $MM=1500$. Наповнювачами вибрані високодисперсні порошки заліза (Fe), молібдену (Mo), вольфраму (W) з розмірами частинок 0,3-1,0 мкм. Композиції отримували прямим змішуванням у Т-р режимі. Об'ємна концентрація наповнювача для ТПУ-систем відповідала критичній в системі і для Mo, Fe, W становила 48; 43 і 52 % [27, 28].

Зразки для досліджень готували у вигляді циліндрів діаметром $D \cong 35$ мм та товщиною $d_0 = 7-9$ мм. Геометричні розміри зразків визначалися мікрометром, паралельність основ циліндра контролювалася в 5 точках, значення величини d_0 усереднювалося за результатами вимірювань. Густина полімерних композиційних матеріалів визначали методом гідростатичного зважування (похибка методу не перевищує 0,3 %).

Застосування ультразвукових методів ґрунтується на зв'язку між структурою полімерів і їх пружними динамічними характеристиками – модулями пружності і внутрішнім тертям. Перевага ультразвукових методів полягає в тому, що вони дозволяють досліджувати силове поле гетерогенної структури, яке обумовлює швидкість поширення ультразвуку, його поглинання, кінетику та динаміку руху структурних одиниць, і отримувати дані про внутрішню структуру матеріалу без його руйнування.

У основу експериментальних досліджень з визначення акустичних параметрів полімерних систем покладено методіку, запропоновану в [29, 30]. Робота експериментальної установки базується на проходженні поздовжніх та поперечних ультразвукових хвиль (УЗ-хвиль) через зразок, занурений в імерсійну рідину. Умова акустичного контакту між рідиною і зразком як правило виконується автоматично. Це дає змогу вважати зразок еквівалентним відрізком визначеної довжини, навантаженим на обох його кінцях на опір, який дорівнює хвильовому опору рідини, що допустимо при використанні високочастотних імпульсів, оскільки при цьому в рідині не виникають стоячі хвилі. Середовищем поширення УЗ-хвиль в кюветі є силіконове масло марки ПФМС-4.

Експериментальна установка складається із кювети (рис. 1), електричного блоку та персонального комп'ютера для обробки та візуалізації результатів вимірювань. У кюветі (1), яка зроблена із склотекстоліту, в строго фіксованому

положенні розміщено нерухомо металеві тримачі (2, 3) в яких кріпляться два перетворювача УЗ-коливачів МА300D1-1 фірми Murata, один із яких є випромінювачем (4), а інший – приймачем (5). Під кюветою на спеціальному кріпленні (6) знаходиться крокуючий двигун (7). На валі (8) двигуна – тримач (9), де міститься досліджуваний зразок (10). При повороті осі валу, яка перпендикулярна до напрямку поширення УЗ-хвилі, в зразку збуджуються поздовжні та поперечні коливання. Коли кут падіння хвилі на зразок із паралельними поверхнями дорівнює нулю, в зразку поширюється тільки поздовжня хвиля. При збільшенні кута повороту у зразку будуть дві хвилі – поздовжня і поперечна. При досягненні критичного кута $\theta_{кр.}$ (кут Брюстера) поздовжня хвиля буде йти поверхнею, а у зразку залишиться тільки поперечна хвиля.

Установка дозволяє за один прийом визначити швидкості поширення поздовжньої v_l і поперечної хвилі v_t , а також коефіцієнти їх затухання α_l і α_t при частоті $\omega = 1,884$ МГц.

Визначення швидкості поширення поздовжньої УЗ-хвилі базується на порівнянні результатів прямих вимірювань часу поширення зондувального імпульсу через імерсійну рідину при відсутності зразка (τ) та при наявності зразка (τ_l) між випромінювачем і приймачем сигналу. При відомій різниці між часовими інтервалами $\Delta\tau_l$ ($\Delta\tau_l = \tau - \tau_l$) значення v_l визначають за співвідношенням:

$$v_l = \frac{v_{ip} d_0}{d_0 - \Delta\tau_l v_{ip}}, \quad (1)$$

де v_{ip} – швидкість поширення УЗ-хвилі в імерсійній рідині; d_0 – товщина зразка матеріалу з паралельними поверхнями. Величину v_t розраховують за

співвідношенням:

$$v_t = \frac{v_{ip}}{\sqrt{\sin^2(\theta_{кр.}) + \left(\cos(\theta_{кр.}) - \frac{v_{ip} \Delta\tau_l}{d_0}\right)^2}}, \quad (2)$$

де $\Delta\tau_l$ – різниця між часом проходження зондувального імпульсу при відсутності зразка та при наявності зразка (τ_l), розміщеного під кутом $\theta_{кр.}$ до напрямку падіння УЗ-хвилі.

При відомих значеннях v_l , v_t коефіцієнт Пуассона полімерного ауксетика обчислюється так [27]:

$$\nu = \frac{2 - \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2}{2 \left(1 - \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2\right)}. \quad (3)$$

Величини α_l і α_t визначають наступним чином:

$$\alpha_l = \frac{1}{d_0} \ln \frac{A_0}{A_l}, \quad (4)$$

$$\alpha_t = \frac{\sqrt{v_t^2 - v_{ip}^2} \sin^2(\theta_{кр.})}{v_t d_0} \ln \frac{A_0}{A_t}, \quad (5)$$

де A_0 – амплітуда зондувального імпульсу УЗ-хвилі на приймачі сигналу без зразка; A_{lt} – амплітуда зондувального імпульсу поздовжньої (поперечної) УЗ-хвилі на приймачі сигналу після проходження через зразок. Похибка вимірювань для v_l і v_t не перевищує 5 м/с, а для α_l і α_t – 0,5 Нп/м.

Результати вимірювань густини, швидкостей поширення УЗ-хвиль, коефіцієнта Пуассона та

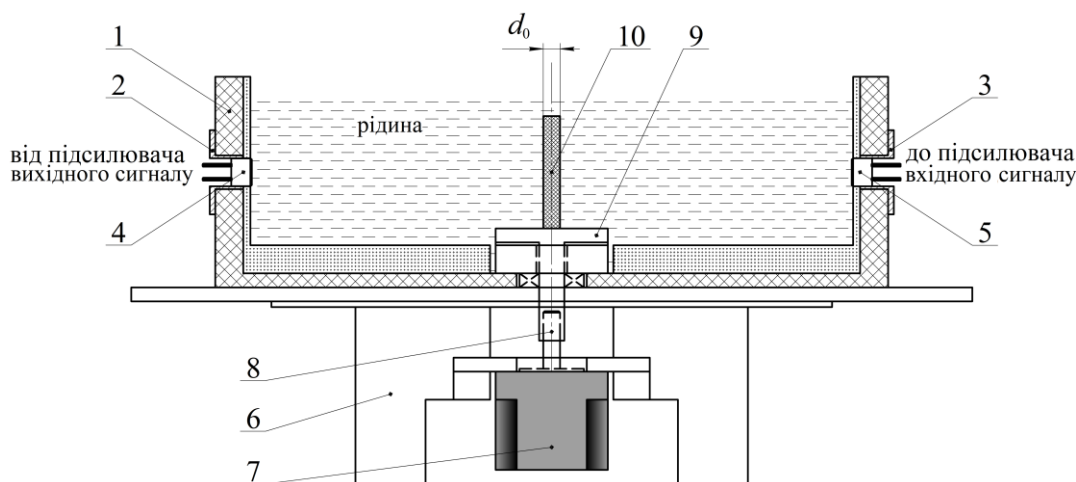


Рис. 1. Схема кювети

Таблиця 1

Питома густина, швидкості поширення УЗ-хвиль, коефіцієнти Пуассона та поглинання в ТПУ-системах

Матеріал	ρ , кг/м ³	v_l , м/с	v_t , м/с	α_l , Нп/м	α_t , Нп/м	ν
ТПУ	1107	1635	1415	36	197	-1
ТПУ + W	9888	1775	1370	28	155	-0.24
ТПУ + Fe	3642	1750	1395	31	174	-0.37
ТПУ + Mo	4603	1755	1405	32	187	-0.39

коефіцієнтів їх поглинання у досліджуваних ТПУ-системах подані в таблиці 1.

II. Результати та їх обговорення

Оскільки коефіцієнти затухання поздовжніх та поперечних УЗ-хвиль відмінні від нуля, то для поліуретанових ауксетиків визначали комплексні модулі пружності E та μ . Дійсні (E' , μ') та уявні частини (E'' , μ'') комплексних модулів розраховували за наступними співвідношеннями:

$$E' = \rho v_i^2 \frac{1 - \frac{\alpha_i^2 v_i^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{\alpha_i^2 v_i^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (6)$$

$$E'' = \rho v_i^2 \frac{\frac{2\alpha_i v_i}{\omega}}{\left(1 + \frac{\alpha_i^2 v_i^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (7)$$

$$\mu' = \rho v_i^2 \frac{1 - \frac{\alpha_i^2 v_i^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{\alpha_i^2 v_i^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (8)$$

$$\mu'' = \rho v_i^2 \frac{\frac{2\alpha_i v_i}{\omega}}{\left(1 + \frac{\alpha_i^2 v_i^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (9)$$

де ρ – густина полімерного матеріалу; ω – циклічна частота УЗ-хвилі; α_i і α_t – коефіцієнти поглинання поздовжньої і поперечної хвилі.

При відомих значеннях величин E' , E'' , μ' та μ'' визначимо дійсну (k') та уявну (k'') частини комплексного модуля об'ємної деформації (k):

$$k' = E' - \frac{4}{3}\mu', \quad (10)$$

$$k'' = E'' - \frac{4}{3}\mu'' \quad (11)$$

Аналіз комплексних модулів (E , μ), дійсних (E' , μ') та уявних частин (E'' , μ''), представлених в таблиці 2, вказує на те, що їхні значення визначаються критичним вмістом металевого наповнювача в ауксетичній полімерній матриці. Максимальні значення в'язкопружних модулів характерні для поліуретанової системи, наповненої W. Це зумовлено впливом наповнювача на в'язкопружні властивості полімерних ауксетиків. Ауксетичні властивості поліуретанових систем знаходять прояви в модулях об'ємної деформації. Потрібно відмітити від'ємні значення уявних частин комплексного модуля k для всіх досліджуваних ТПУ-систем.

В рамках класичної теорії еластичності модуль деформації зсуву μ , об'ємної деформації k та

коефіцієнт Ламе λ визначали через E згідно з співвідношеннями:

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}; \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}; k = \frac{E}{3(1-2\nu)}. \quad (12)$$

Проведені розрахунки для ненаповненого полімеру згідно класичної теорії деформації вказують на те, що значення μ та λ є нескінченно великими. Для металонаповненого ТПУ коефіцієнт Ламе від'ємний (таблиця 3), а значення μ та k дещо менші за відповідні значення, отримані з результатів експерименту. За іншого підходу визначали відповідні модулі і коефіцієнт Ламе для ауксетичних ізотропних матеріалів, що характеризуються значеннями $\mu > 0$, $\nu < 0$. У цьому випадку, вибравши за основну характеристику модуль μ , для ТПУ-систем матимемо:

$$\lambda = \frac{2\nu\mu}{(1-2\nu)}; E = 2(1+\nu)\mu; k = \frac{2(1+\nu)\mu}{3(1-2\nu)}. \quad (13)$$

Для ненаповненого ТПУ розраховані значення модулів E та k (таблиця 3) дорівнюють нулю, і це значно відрізняється від значень, отриманих під час експерименту. Для наповнених ТПУ-систем різниця між теоретичними та експериментальними значеннями E складає 15 – 30 %, для k – 23 -44 %. Значення коефіцієнтів Ламе, визначених за співвідношенням (13), є від'ємними. Така розбіжність між теоретичними та експериментальними значеннями в'язкопружних модулів ауксетичних систем знаходить пояснення в рамках нелінійних теорій деформації [31].

Значення $E'(E'')$, $\mu'(\mu'')$ та $k'(k'')$ дають можливість розрахувати тангенс кута механічних втрат для поздовжніх, поперечних та об'ємних деформацій (таблиця 2):

$$tg \delta_E = \frac{E''}{E'}, \quad (14)$$

$$tg \delta_\mu = \frac{\mu''}{\mu'}, \quad (15)$$

$$tg \delta_k = \frac{k''}{k'} \quad (16)$$

Аналіз отриманих результатів показує, що наявність металевого наповнювача в ауксетик-матриці зменшує дисипацію енергії при проходженні УЗ-хвиль для поздовжніх та поперечних деформацій. При цьому її величина залежить від матеріалу наповнювача. Значення $tg \delta_k$ є від'ємними. Для наповнених ТПУ-систем механічні втрати енергії при об'ємних деформаціях зростають у порівнянні із полімером без наповнювача (за абсолютними значеннями).

Модельно такі ТПУ-системи, в яких вміст металевого наповнювача є критичним, подамо згідно з роботою [32]. За цією моделлю металонаповнена ТПУ-система – це кубічна макрогратка, у вузлах якої знаходяться масивні кульові частинки наповнювача.

Таблиця 2

Динамічні модулі пружності ТПУ-систем

Параметр	Матеріал			
	ТПУ	ТПУ + W	ТПУ + Fe	ТПУ + Мо
$E' \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	2,95	31,07	11,12	14,14
$E'' \cdot 10^{-8}, \text{Н/М}^2$	1,85	16,41	6,41	8,43
$tg\delta_E$	0,063	0,052	0,058	0,060
$\mu' \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	2,08	17,86	6,74	8,58
$\mu'' \cdot 10^{-8}, \text{Н/М}^2$	6,28	40,78	17,66	24,42
$tg\delta_\mu$	0,302	0,228	0,262	0,288
$k' \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	1,82	7,26	2,13	2,69
$k'' \cdot 10^{-8}, \text{Н/М}^2$	-6,53	-37,96	-17,14	-24,13
$tg\delta_k$	-0,359	-0,523	-0,804	-0,897
$E \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	2,96	31,11	11,14	14,17
$\mu \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	2,17	18,32	6,97	8,92
$k \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	1,93	8,19	2,73	3,61

Таблиця 3

Розраховані в'язкопружні параметри ТПУ-систем

Параметр	Матеріал			
	ТПУ	ТПУ + W	ТПУ + Fe	ТПУ + Мо
(12) $\mu \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	∞	20,46	8,84	11,61
(12) $k \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	0,33	7,01	2,13	2,65
(12) $\lambda \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	∞	-6,64	-3,76	-5,08
(13) $E \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	0	27,92	8,78	10,88
(13) $k \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	0	6,29	1,68	2,04
(13) $\lambda \cdot 10^{-9}, \text{Н/М}^2$	-1,45	-5,96	-2,96	-3,91

Критичний вміст наповнювача в полімерній матриці призводить до структурних змін у системі, а саме до переходу полімерної матриці в міжфазний стан (властивості відрізняються від властивостей ненаповненого полімеру). Наповнений полімер за таких умов розглядається як двокомпонентний: міжфазний шар – наповнювач. У цьому випадку система частинок наповнювача впорядковується, і рух її вузлів, занурених у міжфазний шар, є залежним від стану сусідів. Таку структурно впорядковану систему розглядають як макрогратку з періодом:

$$l_{\text{макс.}} = D_n \cdot \left(\frac{\rho_n / \rho_n + \varphi_{\text{кр.}}}{1,91 \varphi_{\text{кр.}}} \right)^{1/3}, \quad (17)$$

а розміри подвійного міжфазного шару з геометрії цієї моделі становлять:

$$l_{\text{МФШ}} = D_n \cdot \left(\left(\frac{\rho_n / \rho_n + \varphi_{\text{кр.}}}{1,91 \varphi_{\text{кр.}}} \right)^{1/3} - 1 \right), \quad (18)$$

де ρ_n , ρ_n – густини наповнювача і полімеру; D_n – діаметр частинки наповнювача.

Оскільки значення $l_{\text{макс.}}$, $l_{\text{МФШ}}$ (рис. 2) залежать від розмірів частинок наповнювача, то це вказує на фрактальність структуроутворень наповнених полімерних систем. Міжфазний шар полімеру за структурною організацією є неоднорідним, що зумовлено силовою дією на структурні елементи макромолекул активних центрів поверхні наповнювача. На основі цієї моделі проаналізуємо деформаційні процеси макрогратки в процесі поширення УЗ-хвиль. За «універсальною» моделлю

деформації ауксетиків [33] ТПУ-системи розглядаємо як набір підсистем прямокутників, що обертаються.

Співставлення динамічних коефіцієнтів Пуассона ТПУ-композицій з модельними значеннями дає можливість визначити параметри макрогратки.

Так, для системи ТПУ+W для $a = 2$, $b = 1$ відповідні параметри складають $c = 2$, $d = 1$ при незначних кутах обертання ($0^\circ \leq \theta \leq 3^\circ$) внаслідок деформаційних процесів. Для систем ТПУ + Fe, ТПУ + Мо відповідно: $a = 2$, $b = 1$ і $c = 1$ ($0^\circ \leq \theta \leq 5^\circ$), $d = 2$; $a = 2$, $b = 1$ і $c = 3$, $d = 4$ ($0^\circ \leq \theta \leq 7^\circ$). Це вказує на те, що макрогратка є жорсткою конструкцією, яку в процесі поширення УЗ-хвиль можна моделювати з малими кутами кручення.

Механізм деформації макрогратки металевого наповнювача в поліуретановій матриці моделюємо згідно [34], замінюючи прямокутники квадратами, переходячи від 3D до 2D-моделі. За такого підходу розглядаємо квадратний масив $x_0 = y_0 = l_{\text{макс.}}$, що зазнає деформаційного впливу при поширенні УЗ-хвиль. Для системи ТПУ+W зміщення вузла макрогратки складає $\theta = 14^\circ$, а для систем ТПУ + Fe, ТПУ+Мо – 17° та 18° .

Такі пружні характеристики ауксетик-середовища з достатньо масивними включеннями можуть обумовлювати можливість виникнення резонансних ефектів на рівні структурної організації. Ці системи можна розглядати як середовища з комплексною густиною [35], в яких роль поглинаючих елементів відіграють тверді масивні включення різних форм і розмірів, а матрицею є полімер.

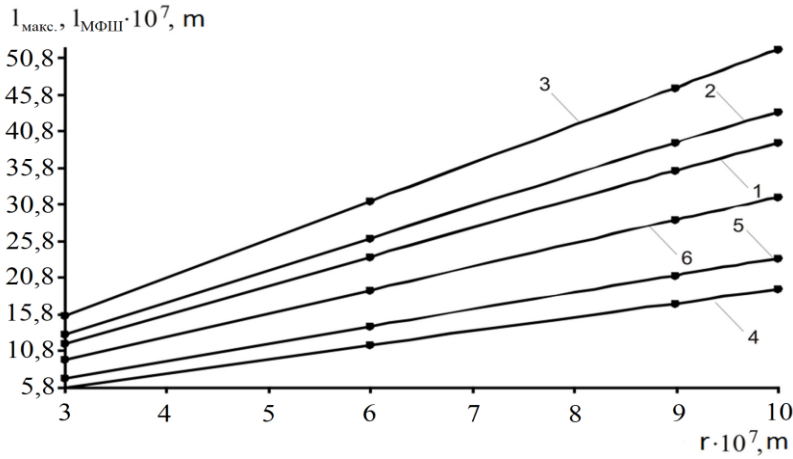


Рис. 2. Залежність l_{\max} (1-3) та $l_{\text{МФШ}}$ (4-6) від радіусу включень r для ТПУ-систем: 1,4 – ТПУ+52 об.% Fe; 2,5 – ТПУ+43 об.% Мо; 3, 6 – ТПУ+48 об.% W.

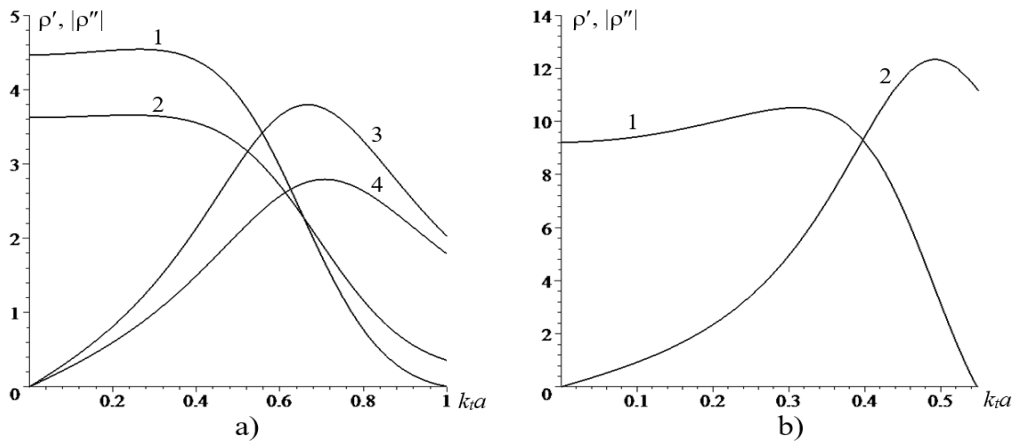


Рис. 3. Частотні характеристики дійсної (ρ') а) (1, 2); б) (1) та модулі уявної ($|\rho''|$) а) (3, 4); б) (2) частин комплексної густини для композицій ТПУ + Мо а) (1, 3); ТПУ + Fe а) (2, 4); ТПУ + W б) (1, 2).

Розглянемо ауксетик-середовище з масивними сферичними включеннями, з $\nu < 0$ та з наступними припущеннями: радіуси включень $r=a$ і відстані між ними $l_m=s$ малі у порівнянні з довжиною поздовжньої хвилі (λ_l) ($k_t a \ll 1, k_t s \ll 1$) та співмірні з довжиною поперечної хвилі (λ_t) ($k_t a \leq 1, k_t s \leq 1$), де k_t, k_t – хвильові числа поздовжньої і поперечної хвиль. У такому випадку середовище можна вважати макрооднорідним відповідно до поздовжньої хвилі з врахуванням резонансних ефектів при коливаннях включень в цілому як окремої структурної підсистеми.

Ефективна комплексна густина середовища з сферичними включеннями визначається за наступним співвідношенням [34]:

$$\frac{\bar{\rho}}{\rho_1} = \rho' + i\rho'' = 1 + \frac{\varphi \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} - 1 \right)}{1 - \frac{(k_t a)^2}{(k_t a)_p^2} + i \left(\frac{k_t a}{(k_t a)_p} \right)^2 \eta' + k_t a} \quad (19)$$

де ρ_1 – густина ауксетика, ρ_2 – густина включень, φ – об'ємна концентрація включень, $(k_t a)_p = \Psi(k_t a)_0$,

$\eta' = \Psi \text{tg} \delta_\mu$, $\text{tg} \delta_\mu = \frac{\mu''}{\mu'}$ – зсувні втрати, μ' , μ'' –

дійсна і уявна частина модуля зсуву,

$\Psi = 1 + \frac{\text{tg} \delta_\mu}{2} (k_t a)_0$, $(k_t a)_0 = \sqrt{\frac{9\rho_1}{2\rho_2 + \rho_1}}$ – безрозмірна

резонансна частота без врахування зсувних втрат.

Аналіз розрахунків показав (рис. 3), що для досліджуваних систем на основі ауксетик-середовища при малих величинах $k_t a$ значення дійсної частини комплексної густини ρ' прямує до її статичного значення, яке визначається величиною $1 + \varphi(\rho_2/\rho_1 - 1)$, де відношення ρ_2/ρ_1 в ТПУ-системах для Мо, Fe, W становить 8,2; 7,1; 16,8. При подальшому збільшенні величини $k_t a$ спостерігається незначне збільшення величини ρ' з наступним різким зменшенням до значень менше одиниці, що пов'язано із переходом від інерціальної реакції до пружної.

Теоретичні розрахунки уявної частини величини комплексної густини показали, що значення ρ'' є

від'ємними для всіх композиційних матеріалів в усьому діапазоні значень $k_1 a$ на відміну від матеріалів з гумоподібною матрицею, де величина ρ'' є додатною.

Функціональні залежності величини $|\rho''|$ від $k_1 a$ мають типовий резонансний вид з максимумом при значенні $k_1 a$, яке змінюється для композицій ТПУ+W, ТПУ+Мо, ТПУ+Fe як 0,51; 0,67; 0,71. Точкою резонансу є умова $\rho' = 1$ і значення величини ефективних втрат $\theta = \rho' / |\rho''|$ для композицій ТПУ+W, ТПУ+Fe, ТПУ+Мо становить 0,09; 0,39; 0,29. При цьому $k_1 a$ приймає значення 0,55; 0,83; 0,77. При критичному наповненні полімерних систем виникає просторове впорядкування і рух частинки наповнювача залежить від переміщення сусідів. Оцінка величини λ_r (на основі теоретичних значень $k_1 a$ при резонансі) та експериментальних значень швидкостей поширення поперечних хвиль для металонаповнених ТПУ-систем з ауксетик-матрицею показує, що величини s і λ_r відрізняються на порядки. Очевидно, що у такому випадку слід переходити від області значень $k_1 s \leq 1$ до $k_1 s \ll 1$. Це потребує спеціального теоретичного розгляду.

Висновки

Вимірювання швидкостей УЗ-хвиль в полімерних матеріалах з врахуванням коефіцієнтів їх затухання дозволяють проводити розрахунки дійсних та уявних частин комплексних модулів пружності, тангенса кута механічних втрат при поздовжніх, поперечних та об'ємних деформаціях. Аналіз результатів експериментальних досліджень в'язкопружних характеристик наповнених поліуретанових ауксетиків вказує на їхні відмінності від

властивостей традиційних гетерогенних полімерних систем. Зокрема, для досліджуваних ТПУ-систем характерні від'ємні значення уявних частин комплексних модулів об'ємної деформації та тангенса кута механічних втрат. Значення в'язкопружних модулів, які проаналізовані на основі різних теоретичних підходів, вказують на можливість їх трактування в рамках нелінійності деформації структуроутворень полімерних ауксетиків при поширенні в них УЗ-хвиль. На основі моделі наповнювача визначено період макрогратки, показана його залежність від розмірів частинок металевго наповнювача. Такі структуроутворення можна розглядати як перколяційні кластери, які характеризуються фрактальними властивостями. За цією моделлю та деформаційними моделями ауксетиків визначено структурні та пружні параметри металонаповнених ТПУ-систем. Показано, що їх можна вважати структурами з ефективною комплексною густиною. При поширенні УЗ-хвиль у них виникають резонансні ефекти для різних підсистем структуроутворень. Перспективним напрямком застосування таких ауксетичних ТПУ-систем є використання їх як звукопоглинаючі матеріали та акустичні фільтри.

Шевчук Т.М. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики, астрономії та методики викладання;

Бордюк М.А. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фундаментальних дисциплін;

Кривцов В.В. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики, астрономії та методики викладання;

Кукла В.В. – старший викладач кафедри суспільно-гуманітарної освіти;

Машенко В.А. – к.ф.-м.н., доцент кафедри автоматизації, електротехнічних та комп'ютерно-інтегрованих технологій.

- [1] N. Novak, M. Borovinec, M. Vesnjak, C. Körner, S. Tanaka, K. Hokamoto, Z. Ren, Phys. Status Solidi B 256(1), 1800040 (2019); <https://doi.org/10.1002/pssb.201800040>.
- [2] Z. Wang, H. Hu, Textile Research Journal 84(15), 1600 (2014); <https://doi.org/10.1177%2F0040517512449051>.
- [3] R. Magalhaes, P. Subramani, T. Lisner, S. Rana, B. Ghiassi, R. Figueiro, D.V. Oliveira, P.B. Lourenco, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 87, 86 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.04.020>.
- [4] J. Ou, Z. Ma, J. Peters, S. Dai, N. Vlavianos, H. Ishii, Computers & Graphics 75, 72 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.cag.2018.06.003>.
- [5] K.W. Wojciechowski, F. Scarpa, J.N. Grima, A. Alderson, Phys. Status Solidi B 256, 1800736 (2019); <https://doi.org/10.1002/pssb.201800736>.
- [6] J.-W. Jiang, S.Y. Kim, H.S. Park, Applied Physics Reviews 3(4), 041101 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4964479>.
- [7] M.D. Raranskyi, V.N. Balazyuk, M.M. Gynyko, F.Ya. Struk, Easten-European Journal of Enterprise Technologies 5(5), 18 (2015); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.51345>.
- [8] X. Ren, X. Zhang, Y. Xie, Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics 51(3), 656 (2019); <https://doi.org/10.6052/0459-1879-18-381>.
- [9] Y.K. Yi, R. Sharston, D. Barakat. Auxetic, J. of Facade Design and Engineering 7(1), 063 (2019); <https://doi.org/10.7480/jfde.2019.1.2620>.
- [10] C. Thill, J. Etches, I. Bond, K. Potter, P. Weaver, The Aeronautical Journal 112(1129), 117 (2008); <https://doi.org/10.1017/S000192400002062>.
- [11] O. Duncan, T. Shepherd, Ch. Moroney, L. Foster, P.D. Venkatraman, K. Winwoo, T. Allen, A. Alderson, Applied Sciences 8(6), 941 (2018); <https://doi.org/10.3390/app8060941>.

- [12] R. Naboni, L. Mirante, XIX Congresso da Sociedade Ibero-americana de Gráfica Digital (2015) p.129; <https://doi.org/10.5151/despro-sigradi2015-30268>.
- [13] B. Brandel, R.S. Lakes, J. Materials Science 36(24), 5885 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1012928726952>.
- [14] Y. Liu, H. Hu, Scientific Research and Essays 5(10), 1052 (2010); <https://doi.org/10.5897/SRE.9000104>.
- [15] B. Moore, T. Jaglinski, D.S. Stone, R.S. Lakes, Cellular Polymers 26(1), 1 (2007); <https://doi.org/10.1177%2F026248930702600101>.
- [16] S.K. Bhullar, e-Polymers 15(4), 205 (2015); <https://doi.org/10.1515/epoly-2014-0193>.
- [17] Y.T. Yao, K.L. Alderson, A. Alderson, Cellulose 23(6), 3429 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1069-9>.
- [18] E.P. Degabriele, D. Attard, J.N. Grima-Cornish, R. Caruana-Gauci, R. Gatt, K.E. Evans, J.N. Grima, Phys. Status Solidi B 256(1), 1800572 (2019); <https://doi.org/10.1002/pssb.201800572>.
- [19] J.N. Grima, D. Attard, B. Ellul, R. Gatt, Cellular Polymers 30(6), 287 (2011); <https://doi.org/10.1177%2F026248931103000602>.
- [20] Y.-C. Wang, R.S. Lakes, A. Butenhoff, Cellular Polymers 20(4), 373 (2001); <https://doi.org/10.1177%2F026248930102000601>.
- [21] A. Cornillea, S. Dworakowskab, D. Bogdalb, B. Boutevina, S. Caillol, European Polymer Journal 66, 129 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.01.034>.
- [22] T. Lee, R.S. Lakes, Journal of Materials Science 32, 2397 (1997) <https://doi.org/10.1023/A:1018557107786>.
- [23] E.O. Martz, R.S. Lakes, J.B. Park, Cell. Polym. 15, 349 (1996).
- [24] F. Scarpa, J. Giacomini, Y. Zhang, P. Pastorino, Cellular Polymers 24(5), 253 (2005); <https://doi.org/10.1177%2F026248930502400501>.
- [25] F. Scarpa, J.R. Yates, L.G. Ciffo, S. Patsias, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science 216(12), 1153 (2002) <https://doi.org/10.1243%2F095440602321029382>.
- [26] T. Lee, R.S. Lakes, Journal of Materials Science 32, 2397 (1997); <https://doi.org/10.1023/A:1018557107786>.
- [27] T. M. Shevchuk, M. A. Bordyuk, V. V. Krivtsov, and V. A. Mashchenko, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 42(9), 1293 (2020); <https://doi.org/10.15407/mfint.42.09.1293>.
- [28] B.S. Kolupaev, Yu.S. Lypatov, V.Y. Nykytchuk, N.A. Bordyuk, O.M. Voloshyn, Inzh.-Fiz. Zhurnal 69(5), 726 (1996).
- [29] N.A. Bordyuk, S.M. Gusakovskii, S.N. Ivashchuk, B.S. Kolupaev, Acoustical Physics 44(1), 15 (1998).
- [30] N.A. Bordyuk, S.N. Ivanishchuk, B.S. Kolupaev, Yu.S. Lipatov, Polymer Science, Series A 39(12), 1295 (1997).
- [31] J.J. Rushchitsky, Mathematical Modeling and Computing 1(1), 97 (2014); http://nbuv.gov.ua/UJRN/mmc_2014_1_1_10.
- [32] B.S. Kolupayev, N.A. Bordyuk, Polymer Science U.S.S.R. 23(7), 1652 (1981) [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(81\)90401-9](https://doi.org/10.1016/0032-3950(81)90401-9).
- [33] T.-Ch. Lim, Materials 12(3), 429 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12030429>.
- [34] R.V. Viktorov, V.V. Tyutekin, Acoustic Journal 44 (3), 3331 (1998).

T.M. Shevchuk¹, M.A. Bordyuk², V.V. Krivtsov¹, V.V. Kukla³, V.A. Mashchenko⁴

Viscoelastic Properties of Filled Polyurethane Auxetics

¹Rivne State University of Humanities, Rivne, Ukraine, labor.relax@gmail.com

²Rivne Medical Academy, Rivne, Ukraine, bordiuk57@ukr.net

³Rivne Regional Institute of Postgraduate Education, Rivne, Ukraine, v.kukla@roippo.org.ua

⁴National University of Water and Environmental Engineering, Rivne, Ukraine, v.a.mashchenko@nuwm.edu.ua

The paper presents experimental values of longitudinal and transverse transmission ultrasonic waves speed and their absorbance coefficient obtained with the help of discrete immersed method in metal filled polymer auxetic samples with polyurethane matrix. Poisson's ratio, real and imaginary parts of complex dynamic elastic modulus (Young's modulus, shear modulus, bulk modulus) and mechanical losses tangent of angle for longitudinal, transverse and bulk deformation have been calculated regarding paper's results. Viscoelastic properties of polyurethane auxetic have been examined regarding different theoretical approaches. To support negative values of Poisson's ratio, a filled polymer model with critical filler amount and auxetic deformation models have been used. Models structural characteristics for filled polyurethane auxetics have been defined. Systems modeling with solid bulky inclusions, that are able to absorb and to disseminate ultrasonic waves, enables to consider suchlike systems as complex density materials. It is shown that in certain ratio of wave parameters and environment structural and mechanical properties, resonance effects take place, regarding filler's particles vibration as inclusions in general.

Keywords: polymer auxetic, longitudinal and transverse ultrasonic waves, Poisson's ratio, viscoelastic Young's modulus, mechanical loss tangent of angle, complex density structure, resonance effect.