

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПАРАФИНА МЕТОДОМ СОСТАВНОГО ВИБРАТОРА

И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев

При помощи описанного ранее метода проведены измерения скорости продольных волн и механических потерь в полиэтилене и в техническом парафине при 4 частотах (40—100 кгц) в широком интервале температур. В обоих случаях обнаружено по 2 максимума потерь, имеющих релаксационное происхождение. Дисперсии не обнаружено. Сопоставление с диэлектрическими измерениями показывает, что форма релаксационных спектров для электрических и для механических процессов различна, хотя положение главных областей релаксации приблизительно совпадает.

## Метод и результаты измерений

В предыдущих работах [1, 2] сообщалось о применении метода составного вибратора к исследованию динамического модуля Юнга и механических потерь в полимерах. В этом методе образец из исследуемого материала, имеющий форму стержня, приклеивается к торцевой поверхности пьезокварцевого стержня, совершающего продольные колебания. По изменению резонансной частоты и эквивалентного сопротивления вибратора определяется собственная частота колебаний исследуемого образца и величина потерь в нем. Если резонансные частоты пьезокварцевого стержня и образца приблизительно совпадают, то для измерений можно использовать образцы с меньшим, чем у кварца, поперечным сечением [1]. Это позволяет значительно расширить пределы применимости резонансного метода, так как удается исследовать образцы с довольно низкой скоростью звука и высокими потерями.

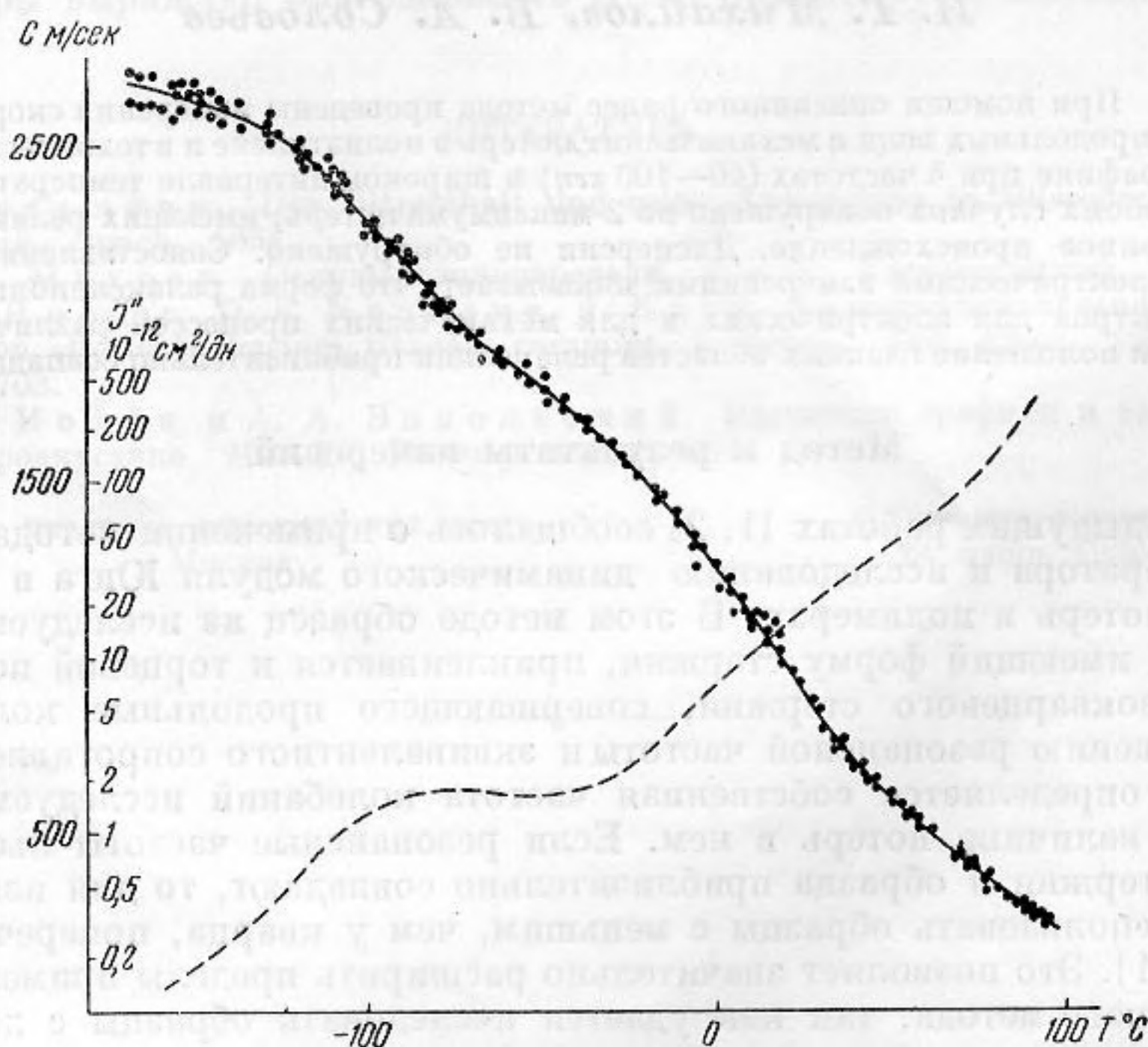
В данной работе метод составного вибратора был применен для исследования механических свойств полиэтилена в широком интервале температур — от  $-165$  до  $+90^\circ$ , где скорость звука падает до значений порядка  $250$  м/сек. Более высокие температуры исследовать затруднительно, так как это потребовало бы применения слишком маленьких образцов. Кроме того, был исследован также технический парафин\*, представляющий собой низкомолекулярный аналог полиэтилена.

Измерения производились при 4 частотах: 40,0; 60,5; 75,0, и 100,3 кгц. Каждый образец исследовался в области температур, где его резонансная частота отличалась не более чем на  $\pm 10\%$  от частоты кварца. Резонансные частоты составных вибраторов, к которым, собственно, и следует относить приводимые ниже результаты, были несколько различными, но никогда не отличались от указанных выше значений более чем на  $\pm 1\%$ . Измерения проводились в воздушном термостате, температура в котором поддерживалась постоянной с точностью до  $0,1-0,3^\circ$ . Перед измерениями образцы выдерживались при постоянной температуре в течение 5—10 мин. Ввиду малых размеров образцов, этого времени оказывалось практически достаточно, чтобы они приняли температуру воздуха в термостате (это проверялось по совпадению результатов измерений при нагревании и при охлаждении).

\* Парафин, применяемый для заливки конденсаторов. Средний молекулярный вес (криоскопический в бензоле) — 490.

Результаты измерений приведены на графиках фиг. 1—4. Поскольку дисперсии в пределах погрешности обнаружено не было, значения скорости звука  $c$  для всех частот нанесены на общие кривые (фиг. 1 и 3). Как видно из фигур, разброс в значениях скорости довольно велик (средняя ошибка 20—40 м/сек), что связано с неточностью изготовления образцов и с трудностью измерения резонансных частот при больших затуханиях, а также, вероятно, и с неоднородностью самих материалов.\*

При вычислении скорости звука не вводились поправки на изменение длины образца с температурой, так как они всегда были значительно ниже



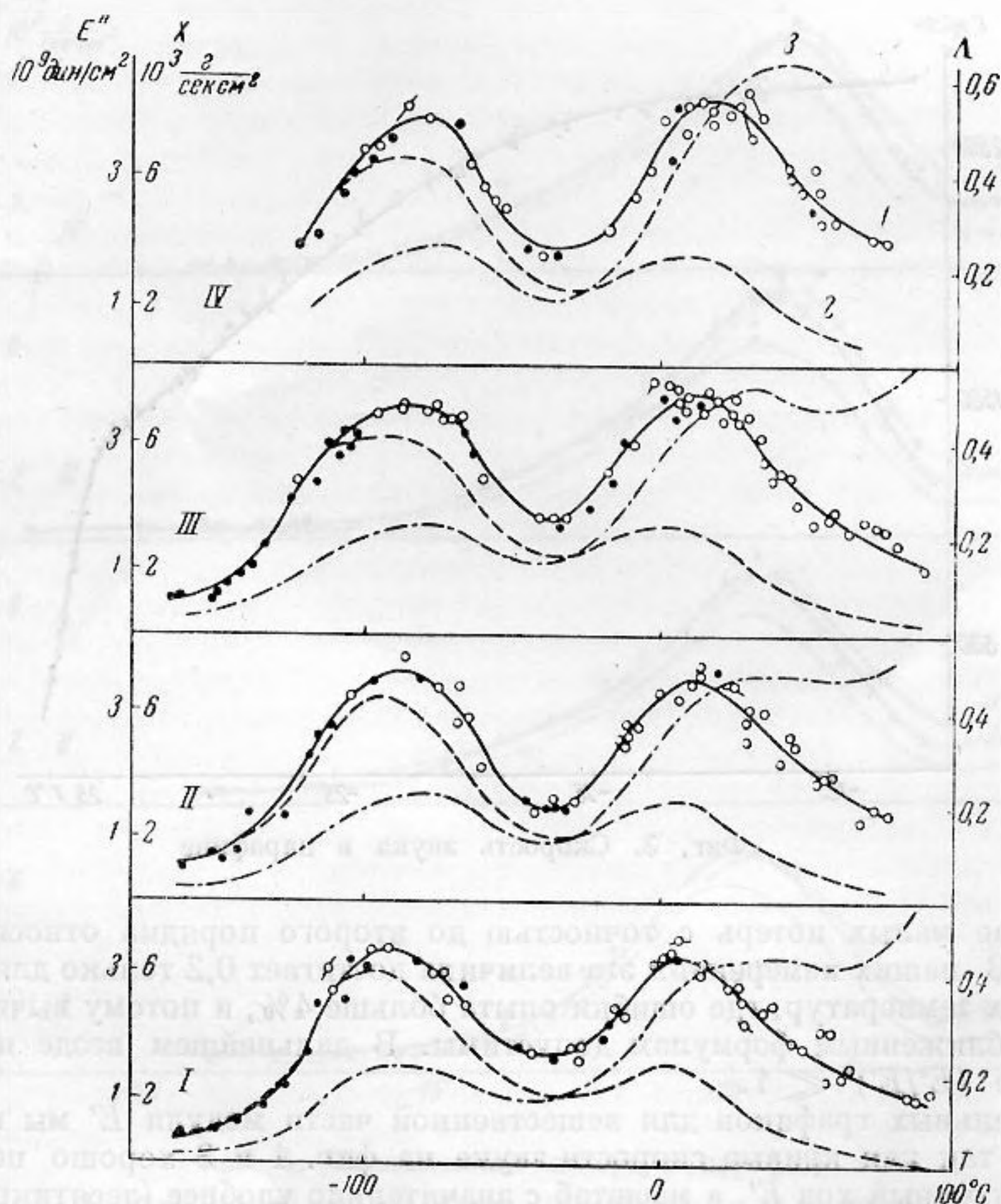
Фиг. 1. Скорость звука  $c$  и мнимая часть «податливости»  $J''$  в полиэтилене

ошибок опыта. Поправка на инерцию поперечного движения также не учитывалась, так как коэффициент Пуассона  $\sigma$  для этих материалов неизвестен. Впрочем, даже если принять максимально возможное значение  $\sigma = 0,5$ , то эта поправка только для самых коротких образцов, при высоких температурах достигла бы 4%, и во всех случаях оказалась ниже погрешности измерений.

Наибольшие трудности представляет измерение механических потерь. Для этих измерений условие близости резонансных частот кварца и образца должно выполняться значительно точнее, чем для измерения скорости звука. Если расстройка оказывается слишком большой, то эквивалентное сопротивление вибратора сильно возрастает главным образом, по-видимому, из-за смещения узловой точки колебаний. Это смещение ведет к резкому увеличению потерь на излучение в точках закрепления вибратора. В связи с этим, для вычисления потерь в образце использовались, как правило, только 1—2 измерения для каждого образца — те,

\* При измерениях резонансным методом возможны также ошибки, вызываемые колебаниями других форм. Наши измерения всегда проводились на нескольких образцах с неодинаковыми поперечными размерами, так что «паразитные» колебания не могли внести систематической ошибки в результаты. По-видимому, такие колебания вообще отсутствовали, т. к. разброс данных был сравнительно невелик.

при которых резонансная частота образца отклонялась от собственной частоты кварца не более чем на 1—2%. На графиках фиг. 2 и 4 соответствующие значения реактивного акустического сопротивления  $X$  нанесены в виде кружков. При проведении кривых температурной зависимости  $X$  (сплошные кривые на фиг. 2 и 4) учитывалось не только положение этих точек, но и направление изменения сопротивления вибратора при прохождении через температуру, для которой расстройка равна нулю. Для этого приходилось учитывать также и точки, полученные при несколько большей расстройке. Чтобы не усложнять графиков, отрезки таких непосредственно полученных экспериментальных кривых



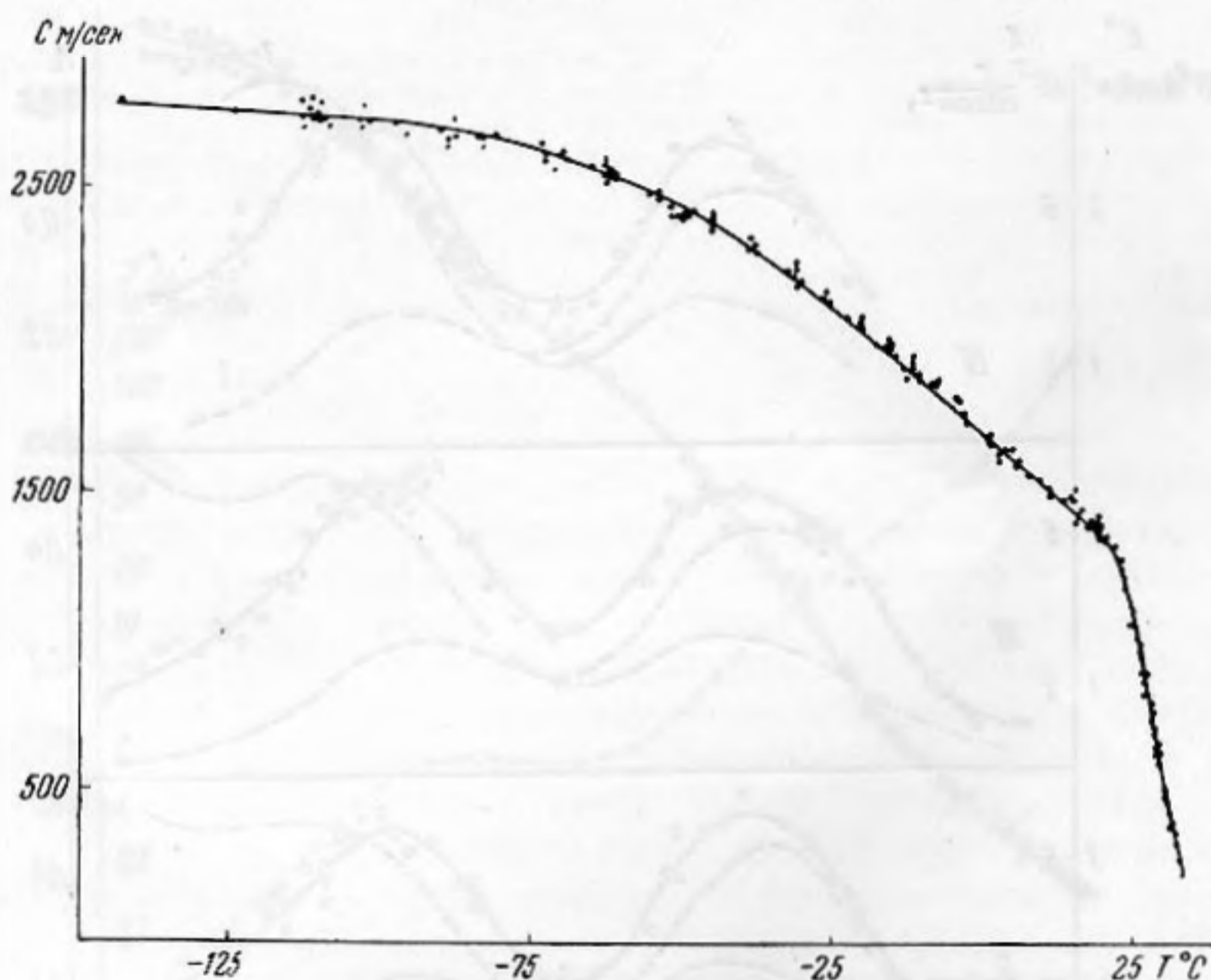
Фиг. 2. Механические потери в полиэтилене:

I—40 кг, II—60 кг, III—75 кг, IV—100 кг; 1— $X$ , 2— $E''$ , 3— $\lambda$

приведены только для точек, сравнительно далеко отклоняющихся от усредненной кривой. Наклон этих отрезков воспроизводится для разных образцов в общем лучше, чем абсолютные значения сопротивления, что позволяет определить положение максимумов потерь с достаточной уверенностью. Вдали от максимумов, при сравнительно малых потерях, влияние расстройки оказывается меньшим, и в таких областях учитывались также данные, полученные при расстройках до 5%, а иногда и выше. Такие значения нанесены на графиках в виде точек; для них возможно некоторое завышение по сравнению с истинной величиной  $X$ .

## Обсуждение результатов

Динамические механические свойства твердых тел при деформации рассматриваемого типа (растяжение тонких стержней) характеризуются комплексным динамическим модулем Юнга  $E = E' + iE''$ , причем вещественная часть  $E$  определяет упругость, а мнимая — потери энергии. Величину  $E''$  часто выражают через динамическую вязкость  $\eta$ :  $E'' = \omega\eta$ , где  $\omega$  — частота колебаний. Непосредственно из опыта в наших измерениях вычислялись скорость продольных волн  $c = 1/\text{Re}\sqrt{\rho/E} \approx \sqrt{E'/\rho}$  и реактивная часть удельного акустического импеданса  $X = \text{Im}\sqrt{\rho E} \approx \approx 1/2 \rho c E''/E'$ , где  $\rho$  — плотность. Введенные здесь приближения верны



Фиг. 3. Скорость звука в парафине

в случае малых потерь с точностью до второго порядка относительно  $E''/E'$ . В наших измерениях эта величина достигает 0,2 только для самых высоких температур, где ошибки опыта больше 4%, и потому вычисления по приближенным формулам допустимы. В дальнейшем везде принято условие  $(E''/E')^2 \ll 1$ .

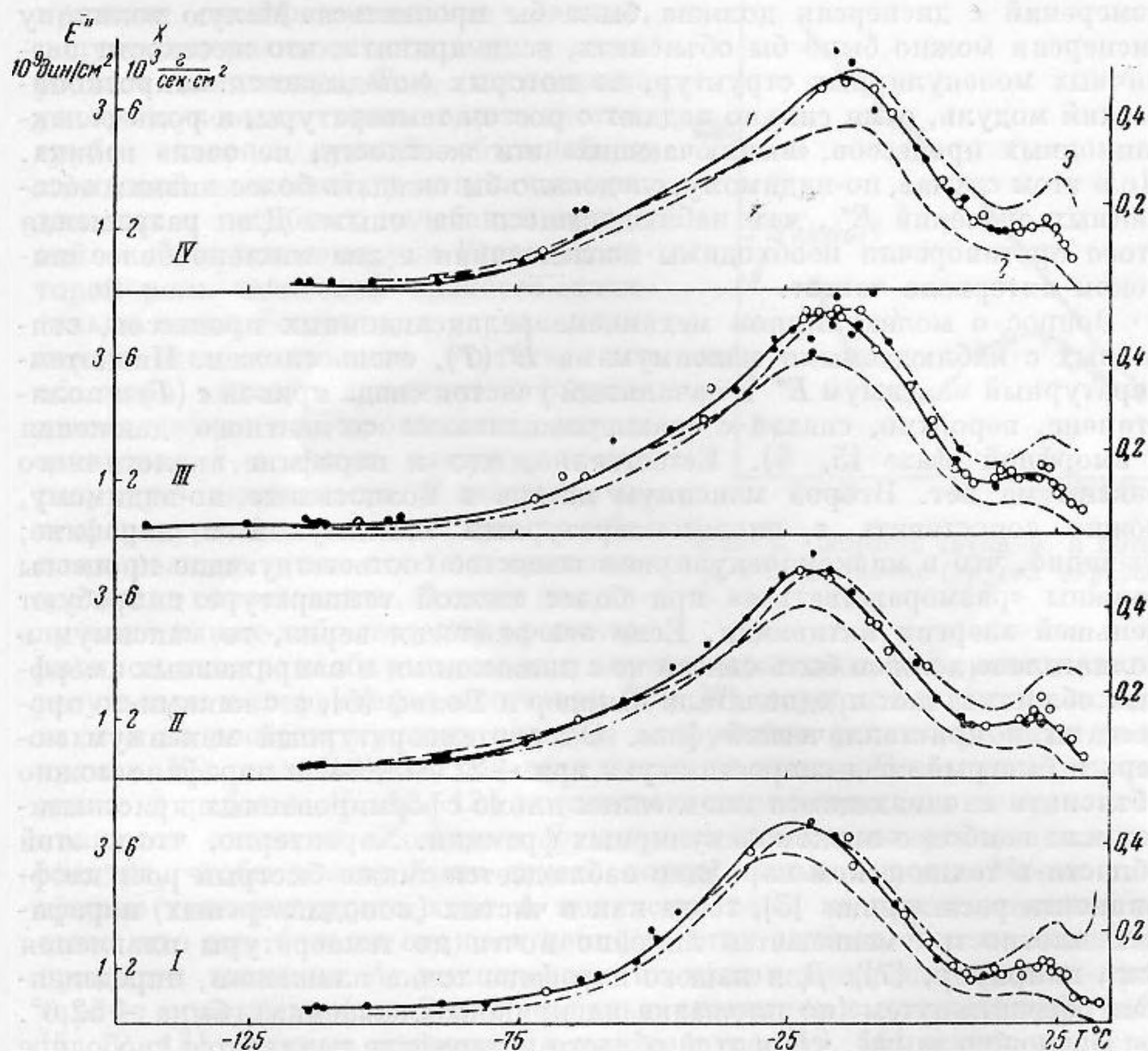
Отдельных графиков для вещественной части модуля  $E'$  мы не приводим, так как кривые скорости звука на фиг. 1 и 3 хорошо передают температурный ход  $E'$ , а масштаб  $c$  значительно удобнее (десятикратному изменению  $c$  в исследованном интервале температур соответствует стократное изменение  $E'$ ). Для вычисления абсолютных значений  $E'$  необходимы еще данные по плотности. При 20° для полиэтилена  $\rho = 0,925$ ; для парафина  $\rho = 0,900$ . Изменения  $\rho$  с температурой можно не учитывать, так как оно нигде не превышает ошибки в измерениях (см., например, кривые объемного расширения в работах [3, 4].) Кроме того, поправки на удлинение образца при вычислении  $c$  и на изменение плотности при вычислении  $E'$  почти полностью компенсируются.

Значения мнимой части комплексного динамического модуля  $E'' = \omega\eta$  приведены на фиг. 2 и 4 (штриховые кривые). Там же даны кривые логарифмического декремента затухания

$$\Lambda = 2\pi \frac{\text{Im}\sqrt{\rho/E}}{\text{Re}\sqrt{\rho/E}} \approx \pi \frac{E''}{E'}$$

(штрих-пунктирные кривые), которые мы приводим с целью сопоставления с результатами авторов, измерявших только величину  $\Delta$ .

Характерной особенностью кривых температурной зависимости скорости звука как для полиэтилена, так и для парафина, является очень быстрое падение с с ростом температуры в очень широком интервале (для полиэтилена от  $-140 \div -120^\circ$  до самых высоких достигнутых температур, для парафина — от  $-80^\circ$ ). В полиэтилене наблюдается некоторое ускорение спада кривых с приблизительно в тех же температурных областях, где на кривых  $E''$  имеются максимумы, но в целом кривая идет



Фиг. 4. Механические потери в парафине:

I—40 кгц, II—60 кгц, III—75 кгц, IV—100 кгц; 1—X, 2— $E''$ , 3— $\Delta$

почти монотонно, без резких изломов. В парафине, начиная с  $+22^\circ$ , происходит очень быстрое уменьшение скорости звука: в интервале  $+22 \div +34^\circ$  с падает от 1300 до 200 м/сек, что соответствует более чем 40-кратному уменьшению  $E'$ .

На кривых  $E''$  в обоих веществах наблюдается по 2 широких максимума. Хотя точность в определении их положения невысока, а интервал частот довольно узок, но все же можно с достаточной уверенностью утверждать, что эти максимумы с повышением частоты смещаются в сторону высоких температур. Это означает, что механические потери связаны с релаксационными процессами. Надежное определение энергии активации этих процессов из наших данных, к сожалению, невозможно. Грубая оценка порядка величины дает для низкотемпературного максимума в полиэтилене  $\approx 5$  ккал/моль, для высокотемпературного —

$\approx 25$  ккал/мол, для низкотемпературного максимума в парафине —  $\approx 10$  ккал/мол. Высокотемпературный максимум в парафине, связанный с началом быстрого падения  $\epsilon$ , по-видимому, не смещается.

Следует отметить, что с точки зрения релаксационной теории трудно объяснить отсутствие дисперсии. Если считать, как это обычно делают, что «размягчение» полимера при повышении температуры происходит в основном за счет «размораживания» все новых и новых релаксационных механизмов, а жесткости, связанные с этими механизмами, меняются сравнительно мало, то кривые  $E'(T)$  с изменением частоты должны смещаться так же, как и кривые  $E''(T)$ . В этом случае при нашей точности измерений  $\epsilon$  дисперсия должна была бы проявиться. Малую величину дисперсии можно было бы объяснить, если принять, что жесткости различных молекулярных структур, из которых складывается макроскопический модуль, сами сильно падают с ростом температуры, а роль релаксационных процессов, «выключающих» эти жесткости, не очень велика. Но в этом случае, по-видимому, следовало бы ожидать более низких абсолютных значений  $E''$ , чем наблюдавшиеся на опыте. Для разрешения этого противоречия необходимы исследования в значительно более широком интервале частот.

Вопрос о молекулярном механизме релаксационных процессов, связанных с наблюдаемыми максимумами  $E''(T)$ , очень сложен. Низкотемпературный максимум  $E''$  и начальный участок спада кривой  $\epsilon(T)$  в полиэтилене, вероятно, связан с «размораживанием» сегментного движения в аморфной фазе [5, 6]. Естественно, что в парафине аналогичного максимума нет. Второй максимум потерь в полиэтилене, по-видимому, можно сопоставить с низкотемпературным максимумом в парафине; очевидно, что в низкомолекулярном веществе соответствующие процессы должны «размораживаться» при более низкой температуре и требуют меньшей энергии активации. Если эта аналогия верна, то максимум в полиэтилене должен быть связан не с движениями в напряженных аморфных областях, как предполагали Шмидер и Вольф [5], а с какими-то процессами в кристаллической фазе. Высокотемпературный максимум потерь и быстрый спад скорости звука при  $+22 \div +34^\circ$  в парафине можно объяснить начинающимся плавлением плохо сформированных кристаллитов или наиболее низкомолекулярных фракций. Характерно, что в этой области в техническом парафине наблюдается также быстрый рост коэффициента расширения [3], тогда как в чистых (монодисперсных) парафинах плотность уменьшается линейно почти до температуры плавления (см., например, [7]). Для нашего парафина точка плавления, определенная обычным путем (по площадке на кривой охлаждения), была  $+52,6^\circ$ .

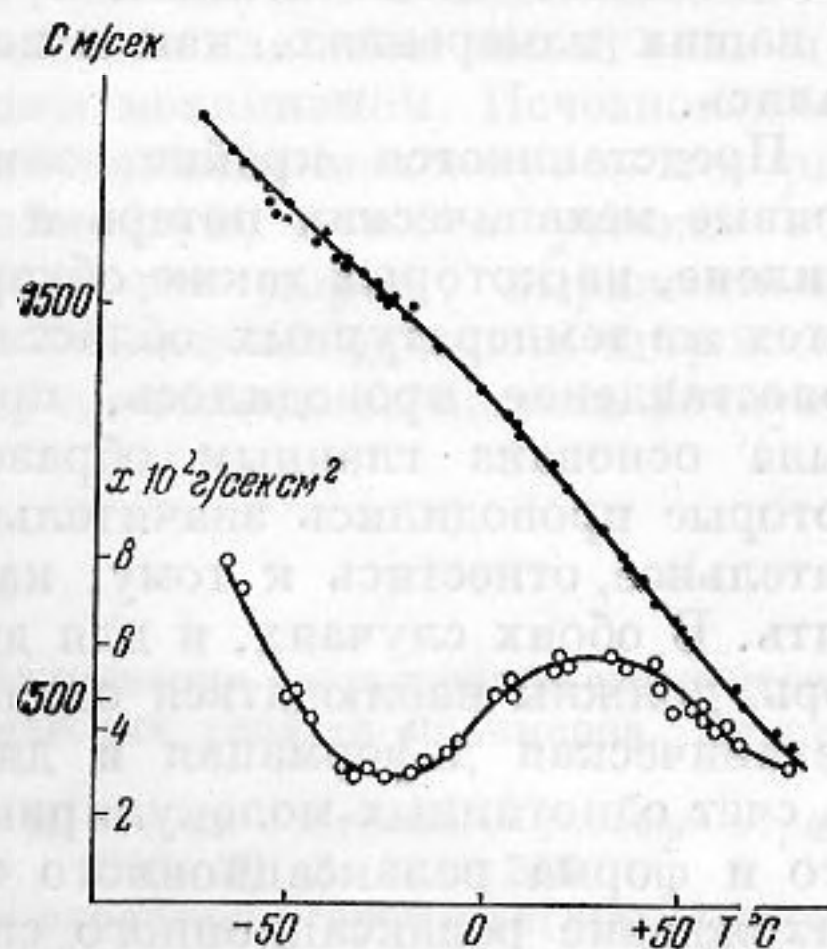
Возможно также, что в этой области в парафине начинается свободное вращение молекул в кристаллической ячейке [8]. Кроме того, здесь возможны переходы из одной кристаллической модификации в другую [7].

В полиэтилене нам не удалось обнаружить ни убыстрения спада кривой скорости, ни максимума потерь, подобного высокотемпературному максимуму в парафине, хотя кристаллическая фаза начинает частично плавиться, по-видимому, уже при комнатной температуре и, во всяком случае, при  $+60 \div +70^\circ$  [4, 9]. Вероятно, соответствующая область релаксационного спектра слишком «размазана», чтобы проявиться в виде максимума на кривой  $E''(T)$ .

Изучение температурной зависимости комплексного модуля упругости  $E$  позволяет обнаружить только существование четко выраженных релаксационных областей, но для получения полной картины релаксационного спектра необходимо иметь данные для широкого интервала частот. Получение таких результатов представляет собой очень трудную задачу, так как ни один из существующих методов не пригоден для измерений при всех представляющих интерес частотах. Исследования полиэтилена производились до настоящего времени только при частотах в не-

сколько мегагерц (по распространению ультразвуковых волн) [10, 11] и при низких звуковых частотах (резонанс изгибных колебаний) [5, 12, 13]. Парафин, по-видимому, вообще не исследовался, если не считать измерений скорости звука при температурах  $+6 \div +35^\circ$  [14]. К сожалению, количественное сопоставление наших результатов с данными других авторов невозможно. Это связано прежде всего с тем, что разные образцы полиэтилена очень сильно различаются по механическим свойствам (см. фиг. 5\*, где приведены результаты измерений для полиэтилена другого происхождения). Кроме того, в большинстве случаев невозможно привести экспериментальные данные, полученные разными методами, к однородным величинам. Так, поглощение ультразвуковых волн определяется, грубо говоря, суммой объемной и сдвиговой вязкостей, а затухание продольных и изгибных колебаний стержней — «вязкостью модуля Юнга», в которой роль сдвиговой вязкости значительно выше. Впрочем, в случае полимеров есть основания считать, что объемная вязкость невелика и определяется теми же процессами, что и сдвиговая, т. е. имеет сходную температурную зависимость. В таком случае температурный ход потерь при колебаниях разных типов все-таки можно качественно сопоставлять. Однако для получения каких-либо сведений о релаксационном спектре необходимо во всех случаях приводить экспериментальные результаты к «первичным» величинам  $E'$  и  $E''$ , которые аддитивно складываются из соответствующих величин для разных релаксационных механизмов. К сожалению, это делается далеко не всегда. В частности, приводимые в работах [5, 12, 13] величины логарифмического декремента  $\Delta$  являются слишком сложными функциями от формы релаксационного спектра, чтобы можно было делать определенные выводы. Кроме того, кривые температурного хода  $\Delta$  получены даже не при постоянной частоте, что еще больше снижает ценность этих данных. Тем не менее, мы приводим значения  $\Delta$ , вычисленные из наших измерений (штрих-пунктирные кривые на фиг. 2 и 4), с целью сравнения с результатами работ [5, 12, 13]. Кривые поглощения ультразвука [10, 11] можно непосредственно сравнивать с нашими кривыми  $E''$ , так как, ввиду слабой температурной зависимости модуля объемного сжатия, температурный ход коэффициента поглощения ультразвука соответствует температурному ходу  $E''$  (с учетом сделанной оговорки относительно объемной вязкости).

В наиболее существенных чертах полученные нами кривые потерь в полиэтилене качественно совпадают с результатами других авторов. Однако нами не были обнаружены максимумы на кривой  $E''$  в области  $+70$  и  $+100^\circ$ , которые наблюдались на ультразвуковых частотах [11]. Подобный же максимум в работах [5, 12, 13] проявляется на кривых  $\Delta$  при температурах около  $+60^\circ$ . Авторы приписывают его релаксационным процессам в кристаллических областях; выше мы применили эту интерпретацию к высокотемпературному максимуму в парафине. На наших кривых для полиэтилена при высоких температурах наблюдается только возрастание  $\Delta$ . Возможно, что его можно сопоставить с возрастающей ветвью максимума, обнаруженного в работах [5, 12, 13], так как можно



Фиг. 5. Скорость звука  $c$  и потери  $X$  в полиэтилене (другой образец)

\* На фиг. 5 следует читать  $X \cdot 10^3 \text{ г/сек см}^2$ .

ожидать, что с переходом в область высокоэластичности  $\Lambda$  вновь начнет уменьшаться (если только это уменьшение не будет замаскировано течучестью). Более вероятно, однако, что этот максимум для наших образцов оказался замаскированным общим быстрым уменьшением  $E''$ . Максимум плотности релаксационного спектра может проявиться в виде максимума на кривой  $E''$ , только если он достаточно велик и достаточно далеко отстоит от соседней релаксационной области.

В работе [12], кроме трех главных максимумов  $\Lambda$ , было обнаружено еще большое число мелких, происхождение которых трудно объяснить. В наших измерениях, как и во всех других, эти максимумы не наблюдались.

Представляется крайне заманчивым непосредственно сопоставить кривые механических потерь и кривые диэлектрических потерь в полиэтилене, на которых также обнаруживается 3 максимума приблизительно в тех же температурных областях [6, 12, 15, 16]. В работах [6, 12] такое сопоставление проводилось, причем изложенная выше интерпретация была основана главным образом на диэлектрических исследованиях, которые проводились значительно шире. Однако здесь необходимо внимательнее отнестись к тому, какие именно величины следует сопоставлять. В обоих случаях, и для диэлектрических, и для механических потерь, должны наблюдаться одни и те же области релаксации, поскольку механическая деформация и диэлектрическая поляризация происходят за счет односторонних молекулярных движений. Естественно предположить, что и форма релаксационного спектра должна быть подобной. Однако нахождение релаксационного спектра без исследования в широком интервале частот невозможно, и поэтому приходится сравнивать температурный ход непосредственно измеряемых величин. В случае диэлектрических потерь такой величиной является тангенс угла потерь  $\operatorname{tg} \delta$  — величина, аналогичная декременту затухания. Полиэтилен является почти бездипольным полимером, поэтому ориентационная поляризуемость в нем мала, и диэлектрическая проницаемость сравнительно слабо зависит от температуры. Таким образом, температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  определяется практически только мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ . Эта величина является аналогом не  $E''$ , а мнимой части комплексной «податливости»  $J = J' - iJ'' = 1/E$ . Поэтому для сравнения наших результатов с измерениями диэлектрических потерь мы вычислили величины  $J'' \approx E''/E'^2$ . Такая кривая для 40 кгц приведена в виде пунктирной линии на фиг. 1 (в логарифмическом масштабе). Вопреки ожиданиям, на этой кривой высокотемпературный максимум совершенно отсутствует, а в области низкотемпературной релаксации наблюдается только небольшой перегиб.

Формальная причина исчезновения максимумов заключается в том, что величина  $E'$  очень быстро падает с температурой и поэтому общий рост  $J'' \approx E''/E'^2$  маскирует все детали кривой. Однако физически ясно, что поскольку в разложении  $E$  в спектр времен релаксации имеется два ясно выраженных максимума, соответствующих каким-то молекулярным процессам, то аналогичные максимумы должны наблюдаться и в спектре времен запаздывания, в который раскладывается величина  $J$ . Таким образом, соответствие между механическими и диэлектрическими свойствами действительно наблюдается, хотя дело обстоит далеко не так просто, как кажется с первого взгляда. Поскольку на кривой  $J''(T)$  отсутствуют максимумы, наблюдающиеся на кривой  $\epsilon''(T)$ , очевидно, что форма диэлектрического и механического спектра времен запаздывания существенно различна. Диэлектрический спектр не должен давать такого резкого роста ориентационной поляризуемости с температурой, который наблюдается для величины  $J'$  ( $\approx 1/E'$ ) и который маскирует максимумы  $J''$ . Это означает, что в диэлектрическом спектре с большими временами релаксации (запаздывания) не связаны слишком большие поляри-



зуюмости, в то время как в механическом спектре «медленные» молекулярные механизмы имеют очень большие податливости. К сожалению, это важное заключение, по-видимому, трудно непосредственно проверить на опыте (по температурной зависимости вещественной части  $\epsilon$ ), так как ориентационная часть поляризуемости в полиэтилене очень мала.

Исходя из предположения об аналогии в положении (но не в величине!) главных релаксационных областей для диэлектрических и механических явлений, можно сделать заключение, что третий (высокотемпературный) максимум  $E''$  должен, вероятно, находиться в исследованной нами области, но что он замаскирован вследствие слишком малой величины жесткости, связанной с соответствующим механизмом. Исчезновение максимумов на кривой  $J''$  показывает, что наличие максимумов потерь вообще является в известной мере случайностью, и их отсутствие не доказывает, что в релаксационном спектре нет хорошо выраженных «главных» механизмов. Это еще раз подчеркивает необходимость широких частотных исследований, которые могли бы позволить вычислить точную форму релаксационного спектра.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев. Применение составного пьезоэлектрического вибратора для исследования механических свойств полимеров. Акуст. журн., 1955, 1, 4, 343—347.
2. В. А. Соловьев, И. Г. Михайлов. К теории составного пьезоэлектрического вибратора. Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, 20, 2, 261—267.
3. R. F. Clash, L. M. Runkewicz. Thermal expansion properties of plastic materials. Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 3, 279—282.
4. E. Hunter, W. G. Oakes. The effect of temperature on the density of polythene. Trans. Faraday Sci., 1945, 41, 2, 49—56.
5. K. Schmiëder, K. Wolf, Mechanische Relaxationserscheinungen an Hochpolymeren. Kolloid. Z., 1953, 134, 2/3, 149—185.
6. Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, Б. И. Сажин. Исследование диэлектрических потерь полиэтилена. ЖТФ, 1955, 25, 4, 590—594.
7. W. F. Seyer, R. F. Patterson, J. L. Keays. The density and transition points of the n—paraffin hydrocarbons. J. Am. Chem. Sci., 1944, 66, 2, 179—182.
8. А. И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.—Л., Гостехиздат, 1952.
9. H. C. Raine, R. B. Richards, H. Ryder. The heat capacity, heat of solution and crystallinity of polythene. Trans. Faraday Soc., 1945, 41, 2, 56—64.
10. Е. И. Чуйкин. К вопросу о связи между электрической и механической релаксациями в полимерах. ЖТФ, 1955, 25, 4, 595—600.
11. H. Thurn. Dielektrizitätskonstante und mechanische Verluste bei Hochpolymeren. Z. angew. Phys., 1955, 7, 1, 44—47.
12. W. G. Oakes, D. W. Robinson. Dynamic electrical and mechanical properties of polythene over a wide temperature range. J. Polymer Sci., 1954, 14, 77, 505—507.
13. J. A. Sauer, D. E. Kline. Dynamic mechanical properties of polystyrene polyethylene and polyfluorethylene at low temperatures. J. Polymer Sci., 1955, 18, 90, 491—496.
14. M. Smoluchowski. Akustische Untersuchungen über die Elastizität weicher Körper. Sitzber. Akad. Wiss., Wien, 1894, 103, IIa, 7, 739—772.
15. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова. Определение концентрации карбонильных групп в полиэтилене методом диэлектрических потерь. ЖТФ, 1953, 23, 12, 2159—2165.
16. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Б. И. Сажин. Исследование диэлектрических потерь низкочастотной релаксации в полиэтилене. ЖТФ, 1954, 24, 9, 1553—1556.

Ленинградский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
10 мая 1956 г.