

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НЕКОТОРЫМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ В ОБЛАСТИ ПЛАВЛЕНИЯ

Н. А. Бэрделиус, В. К. Семенченко

За последние годы появилось большое число работ, посвященных исследованию распространения ультразвуковых волн в полимерах. Однако приходится констатировать, что имеющийся экспериментальный материал далеко не полностью исчерпывает все разнообразие акустических свойств полимеров. До сих пор остается не вполне ясной природа процесса перехода кристаллического полимера из твердого в вязко-текучее состояние. Этот вопрос может быть решен при наличии достаточно полных сведений о поведении его акустических и других физико-химических свойств.

Плавление кристаллических полимеров существенным образом отличается от плавления кристаллических низкомолекулярных веществ и не укладывается ни в одну из классических теорий фазовых переходов.

В настоящее время еще не существует единого взгляда на термодинамическую природу процесса плавления. Некоторые исследователи [1] процесс плавления кристаллических полимеров относят к фазовым переходам 1-го рода, другие [2] — к фазовым переходам 2-го рода. На наш взгляд, плавление кристаллических полимеров не является фазовым переходом 1-го рода и не является фазовым переходом 2-го рода. Нами проведены эксперименты, направленные на выяснение термодинамической природы и механизма плавления полимеров.

На основе теории термодинамической устойчивости, основы которой были заложены Гиббсом и дальнейшее развитие которой было дано в работах [3—5], тип фазового равновесия, а следовательно, и соответствующий ему фазовый переход определяется значениями коэффициентов устойчивости системы. Интерпретация полученных данных на основе теорий термодинамической устойчивости дает четкое объединение разносторонних экспериментальных характеристик полимеров в одно целое и приводит к фундаментальному выводу [6], согласно которому процесс плавления полимеров должен рассматриваться как мезофазный переход, для которого характерны пониженная термодинамическая устойчивость и развитые флуктуации.

Проведенные ранее исследования удельного объема, теплоемкости и статической сжимаемости [6] кристаллических полимеров в области их плавления подтверждают справедливость этой точки зрения.

Для дальнейшего исследования этого процесса необходимо было выяснить механические свойства промежуточного состояния полимера (мезофазы) по отношению к динамическим воздействиям. Такие исследования можно проводить акустическими методами. Измерения скорости ультразвука на 12 Мгц [7] в области плавления кристаллического полиэтилена, как нам представляется, проводились, во-первых, через значительные температурные интервалы и, во-вторых, в промежуточном состоянии вещества на достаточно высокой частоте возможны неравновесные значения скорости.

Для нас представляет определенный интерес вопрос о том, как будет себя вести поглощение звука полимером в зависимости от частоты и кристалличности в области плавления. Возрастание коэффициента поглощения как раз указывает на развитие флуктуаций, что характерно для мезофазных переходов, которые в природе являются весьма распространенными.

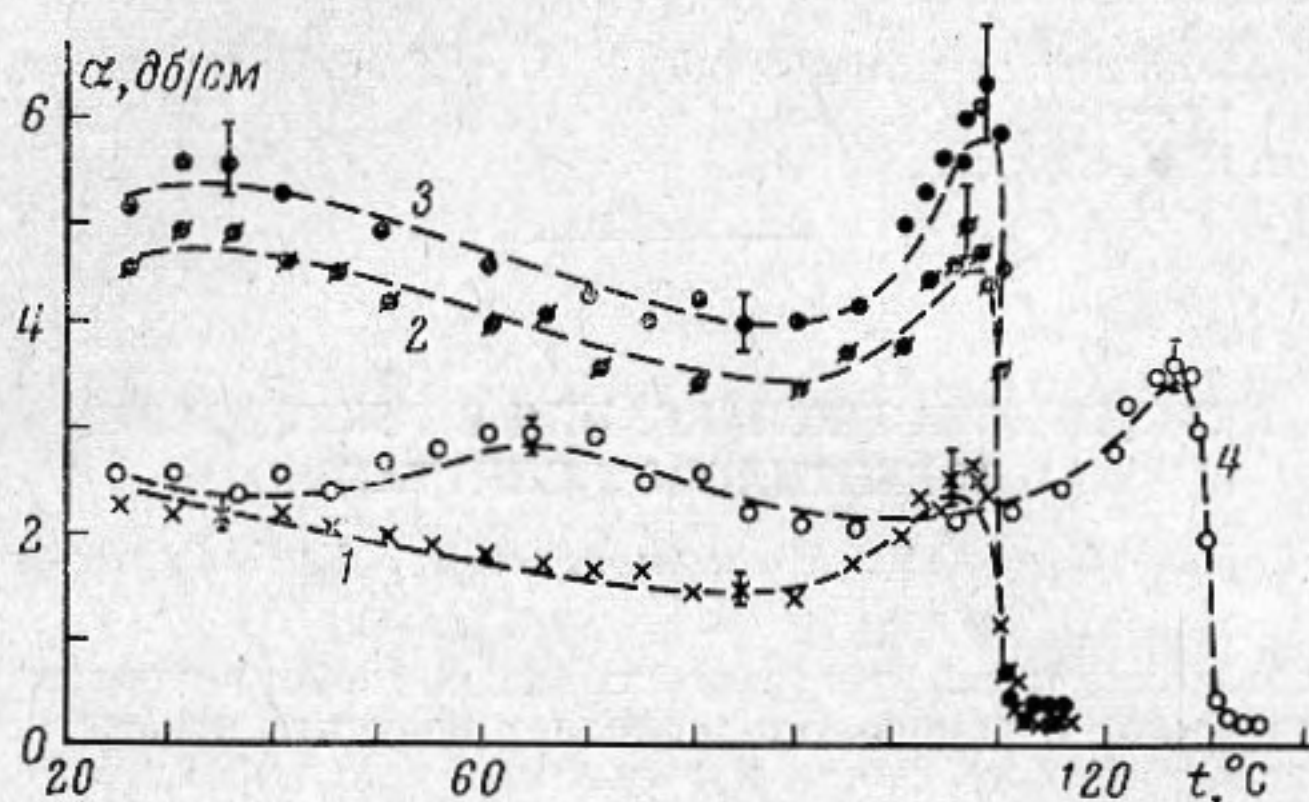
В литературе имеются экспериментальные данные по поглощению ультразвука кристаллическими полимерами в интересующей нас области [8]. В работах [7 и 8] исследования поглощения ведутся в полиэтилене различной кристалличности на одной частоте 5 и 12 Мгц соответственно. По этим работам сравнение поглощения ультразвука полиэтиленом в области плавления в зависимости от частоты вызывает затруднения вследствие неодинакового характера хода кривых поглощения в зависимости от температуры.

Поглощение ультразвука в зависимости от температуры и частоты определялось нами импульсным методом ударного возбуждения. Метод и камера подробно описаны в работе [9]. Как показал анализ экспериментальных работ по исследованию полимеров, предыстория образцов играет большую роль при измерениях — необходимы однородные образцы, полученные в одних и тех же условиях — поэтому предварительно была освоена методика получения блочных образцов. Образцы из кристаллического полиэтилена были спрессованы под давлением в форме цилиндров от 1 до 5 см, диаметром 3 см. Камера с исследуемыми образцами погружалась в термостатирующую жидкость (масло ОКБ-122). Термостатирование производилось с помощью термостата типа «Вобзер» с точностью до 0,1°. Постоянная температура поддерживалась в течение 3—4 час. Поглощение звука определялось путем сопоставления амплитуд после прохождения сигнала через два образца различной длины из одного и того же исследуемого вещества с точностью $\pm 8\%$.

На фигуре изображена частотно-температурная зависимость поглощения в полиэтилене высокого давления $\rho_{20} = 0,918 \text{ г/см}^3$ на частотах 375 кгц (1), 910 кгц (2) и 2,35 Мгц (3) в интервале температур от 20° до 144,5°, включая температуру плавления

ния. В области плавления наблюдается максимум поглощения, который достигается за 2° до температуры, при которой наблюдается максимум сжимаемости $(\partial v / \partial P)_T$ [6].

Как показывает эксперимент, поглощение звука с частотой растет. На поглощение звука оказывает влияние кристалличность полиэтилена; это показано на фигуре кривой 4, отвечающей полиэтилену низкого давления ($\rho_{20} = 0.958 \text{ г/см}^3$) при частоте 910 кгц. На всем температурном отрезке поглощение для полиэтилена низ-



кого давления полимера с более выраженной кристаллической структурой, меньше чем поглощение для полиэтилена высокого давления; максимум поглощения в области плавления с увеличением кристалличности понижается и смещается к более высоким температурам.

Наблюдаемый дополнительный максимум (β — поглощение) объясняется сегментальным тепловым движением в аморфной фазе. Наши результаты по поглощению звука в полиэтилене в области плавления качественно согласуются с данными работы [7]. Поскольку образцы не идентичны, то количественное сравнение их акустических характеристик вызывает определенные трудности.

Падение поглощения в области плавления при $T_{пл}$ объясняется разрушением кристаллической структуры. Обоснованием этому служит экспериментально наблюдаемое в переохлажденном расплаве [7] то же значение модуля упругости и то же значение поглощения полиэтилена на длину волны, что и вблизи $T_{пл}$ расплава. Это обстоятельство указывает на то, что плавление кристаллических полимеров представляет собой процесс с замедленной кинетикой разупорядочения структуры вещества, что не противоречит взглядам Каргина.

Эти исследования области плавления кристаллического полимера — полиэтилена — показывают, что в области плавления в основном завершается разрушение кристаллической структуры, причем происходит это в некотором интервале температур. Наличие максимума поглощения и совпадение его с областью развитых флюктуаций состояния системы в процессе плавления [6] указывает на флюктуационный механизм перехода кристаллического полимера из твердого в вязко-текучее состояние.

Выводы

1. Поглощение ультразвука в кристаллическом полимере (полиэтилене высокого и низкого давления) при переходе из твердого в вязко-текучее состояние проходит через максимум, величина которого увеличивается с частотой.
2. С увеличением кристалличности полимера поглощение звука уменьшается и максимум поглощения в области плавления понижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Флори. Плавление и стеклование в полимерах. Пробл. соврем. физ., 1956, 12, 88—96.
2. L. Mandelkern. The crystallization of flexible polymer molecules. Chem. rev., 1956, 56, 903—958.
3. В. К. Семенченко. Фазовые переходы II рода и критические явления. Ж. физ. хим., 1947, 21, 1461—1469.
4. В. К. Семенченко. К термодинамике полимеров, ч. I. Коллоид. ж., 1962, 24, 3, 323—331.
5. В. К. Семенченко. Термодинамика мезофаз и свойства полимеров и жидких кристаллов. Сб. «Применен. ультраакуст. к исслед. вещества». МОПИ, 1962, 16, 101—110.
6. М. М. Мартынюк, В. К. Семенченко. К термодинамике полимеров, ч. III. Коллоид. ж., 1963, 25, 2, 190—196.

7. R. K. Eby. Determination in melting of the propagation constants for ultrasonic waves in melting and molten polyethylene. J. Acoust. Soc. America, 1964, 36, 8, 1485—1490.
8. H. A. Waterman. Determination of the complex moduli of viscoelastic materials with the ultrasonic pulse method (p. I). Kolloid-Zs., 1963, 192, 1, 1—16.
9. Н. И. Кошкин, М. А. Горбунов, Н. А. Дмитриева. Исследование акустических свойств полимеров импульсным методом. Сб. «Примен. ультраакуст. к исслед. веществ». МОПИ, 1964, 20, 47—53.

Московский областной педагогический институт
им. Н. К. Крупской

Поступило в редакцию
22 мая 1968 г.

УДК 534.28

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ГЕКСИЛОВОМ И ГЕПТИЛОВОМ СПИРТАХ

У. Гадайбаев, Т. Маманов, П. К. Хабибуллаев

Известно, что исследование ультраакустических свойств жидких систем в широком интервале частот и температур позволяет получить некоторую информацию о природе релаксационных процессов, протекающих в жидких системах [1, 2]. С этой целью было выполнено измерение поглощения и скорости распространения звука в гексоловом и гептиловом спиртах в диапазоне частот $\sim 10^7 - 10^9$ гц и температур от -40° до 20° . Спирты марки х.ч. подвергались дополнительной химической очистке и многократной перегонке. Степень чистоты контролировалась по показателю преломления n_D^{20} , плотности ρ_4^{20} и температуре кипения $t_{кип}^\circ$ при атмосферном давлении (табл. 1).

Скорость звука измерялась фазовым методом на частоте 23,6 Мгц с точностью $\sim 0,5\%$. Результаты измерений скорости для различных температур представлены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что с понижением температуры скорость звука с возрастает линейно. Температурные коэффициенты изменения скорости $\Delta c / \Delta T$ в изученном нами интервале температур соответственно равны: $-3,5$ м/сек·град и $-3,4$ м/сек·град.

Амплитудный коэффициент поглощения звука α измерялся импульсным методом в интервале частот $\sim 20 \div 1000$ Мгц* с точностью $\sim 2 \div 3\%$ при низких частотах $\sim 3-5\%$ на высоких частотах. Методика измерений скорости и коэффициента поглощения звука изложена в работах [3, 4].

Таблица 1

| Жидкость | n_D | ρ_4^{20} , г/см ³ | $t_{кип}$, °С |
|------------------|--------|-----------------------------------|----------------|
| Гексоловый спирт | 1,4182 | 0,8198 | 157,0 |
| Гептиловый спирт | 1,4239 | 0,8221 | 176,1 |

Данные об амплитудном коэффициенте поглощения звука α для различных частот и температур представлены на фиг. 1 (гексоловый спирт) и 2 (гептиловый спирт). На фиг. 1 и 2 кривые 1—5 соответствуют температурам: $-40, -33, -24, -10, +20$ и $-30, -23, -16, -10, +20^\circ$. Эти результаты в исследованном нами интервале частот и температур, с точностью $\sim 10\%$ могут быть описаны с помощью уравнения, учитывающего одно время акустической релаксации τ :

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + \omega^2 \tau^2} + B, \quad (1)$$

где A — релаксирующая часть поглощения звука, B — высокочастотный предел обнаруженной нами области релаксации, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота звука. Опытные значения A, B, τ и значения величины $\alpha_{кл} / f^2$ ($\alpha_{кл}$ — поглощение звука обусловленное сдвиговой вязкостью η_s), рассчитанное по формуле Стокса приведены в таблице 2.

Сопоставление значения $\alpha_{кл} / f^2$ со значением B , при низких температурах, показывает, что $\alpha_{кл} / f^2$ заметно больше, чем B . Это обстоятельство указывает, что в изученном нами интервале частот при низких температурах релаксирует не только объемная вязкость η_v , но и сдвиговая вязкость η_s . Так как обе вязкости релаксируют одновременно и частотная зависимость поглощения звука в области ре-

* Поглощение звука в гексоловом спирте при 20° измерялось до ~ 2 Ггц.