

УДК 534.6 : 534.221

СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА В ПОЛИМЕРАХ
ПРИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. И. Перепечко, В. Е. Сорокин

Импульсно-фазовым компенсационным методом на частотах 1 и 5 Мгц измерена скорость продольных и сдвиговых волн в трех полимерах в интервале температур $4,2 \div 240^\circ \text{K}$. Для каждого из изученных полимеров была обнаружена ранее неизвестная низкотемпературная область, в которой скорость звука не зависит от температуры. Высказаны предположения о возможной природе этого явления. Приводятся значения энергии активации обнаруженных релаксационных процессов и обсуждается их молекулярный механизм.

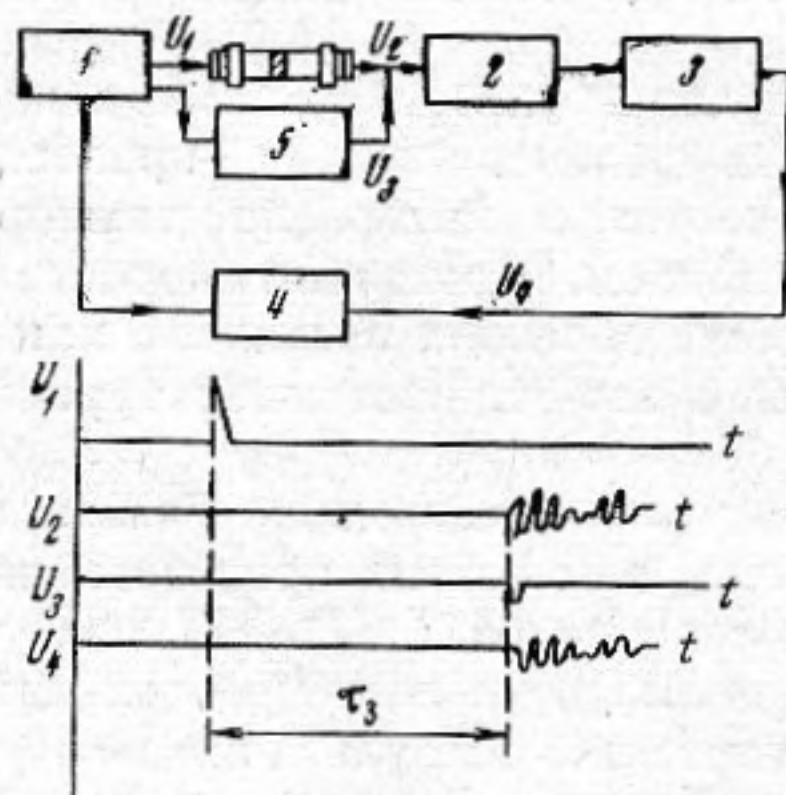
В последнее время проявляется все больший интерес к изучению физических свойств полимеров при низких температурах. В то же время вязкоупругое поведение полимеров в интервале температур $4,2 \div 77^\circ \text{K}$ изучено недостаточно. Все измерения в полимерах в этом интервале температур проводились или с помощью крутильного маятника на частоте 1 гц [1—3], или резонансным электростатическим методом (метод Бордо-ни) на частоте 10^4 гц [4, 5]. В первом случае измерялся динамический модуль сдвига G' , во втором — динамический модуль Юнга E' . В связи с этим результаты, полученные различными исследователями, трудно сопоставимы.

Целью настоящей работы является изучение ультразвуковым импульсным методом вязкоупругого поведения и релаксационных процессов в полимерах в мегагерцевом диапазоне частот в интервале температур $4,2 \div 240^\circ \text{K}$ на продольных и сдвиговых волнах. Измерение скорости продольных и сдвиговых волн на одних и тех же образцах позволило нам рассчитать все упругие константы полимеров в этой низкотемпературной области.

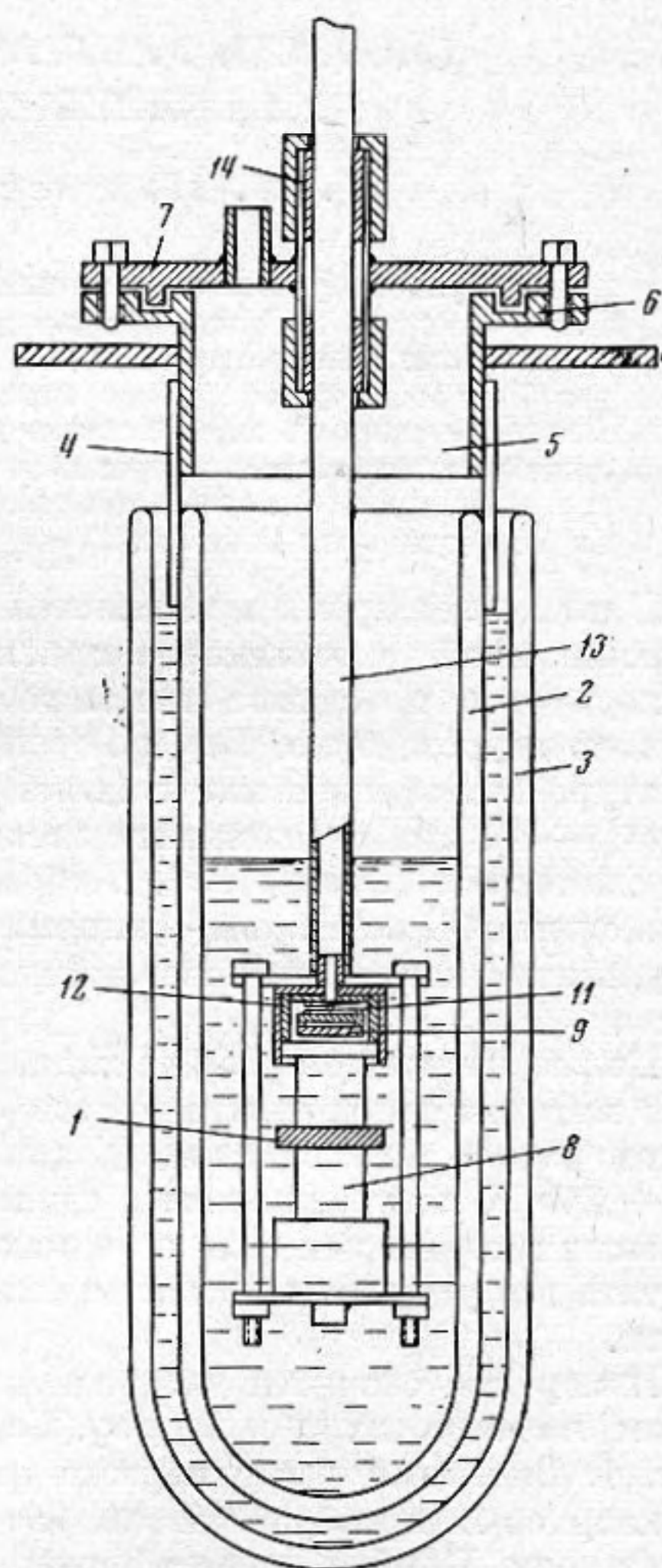
Измерение скорости ультразвука проводилось импульсно-фазовым методом на частотах 1 и 5 Мгц. Блок-схема измерений представлена на фиг. 1. Видеоимпульс с первого канала генератора 1 (Г5-27) поступает на кварцевый преобразователь, который посылает в исследуемый образец пакет волн. Пройдя через образец, акустический импульс преобразуется с помощью второго преобразователя в электрический, затем поступает на аттенюатор 2, широкополосный усилитель 3 и далее на осциллограф С1-15. Одновременно на вход аттенюатора через пассивный контур 5 подается видеоимпульс со второго канала генератора, задержанный относительно возбуждающего на время, равное времени пробега акустического импульса в образце. Пассивный контур LC , зашунтированный сопротивлением R , позволяет сформировать из видеоимпульса колоколообразный импульс, равный по амплитуде и длительности первой полуволне прошедшего акустического импульса, но противоположный по фазе. Таким образом, на разрез импульса, получается нулевая линия. Время пробега импульса от экране осциллографа [4] вместо первой полуволны, прошедшего через об- считывается на шкале Г5-27, имеющего калиброванную временную задержку. Относительная погрешность измерения скорости ультразвука, оцениваемая по экспериментальному разбросу, составляла 0,5%.

Исследуемый образец 1 (фиг. 2) помещается в криостат. Основными элементами последнего является дьюар 2, содержащий жидкий гелий и погруженный во второй, азотный дьюар 3. Дьюар 2 с помощью воротника 4 из вакуумной резины герметически присоединен к металлическому цилиндру 5, снабженному фланцем 6 и крышкой 7 с соответственным уплотнением. Крышка имеет отверстие для заливки гелия.

Образец 1 зажат между двумя цилиндрическими волноводами 8 из нержавеющей стали; кварц 9 помещен в корпус 10 и снабжен демпфером 11 и нажимной пружиной 12. Все акустическое устройство, погруженное в жидкий гелий, смонтировано на тонкостенной трубке 13 из нержавеющей стали. Внутри этой трубки проложены подводящие электрические кабели и размещены регулирующая и измерительная термопары. Уплотняющее устройство 14 позволяет перемещать устройство по вертикали, и позволяет, вследствие наличия вертикального градиента температуры в жидком гелии, изменять температуру образца. Термостатирование образца осуществляется автоматически с помощью терморегулятора [6] с точностью $0,1^\circ \text{К}$. Градиент по длине образца, который оценивался с помощью двух термопар, укрепленных у его торцов, составлял не более $0,5^\circ \text{К}$. Чтобы исключить неоп-



Фиг. 1



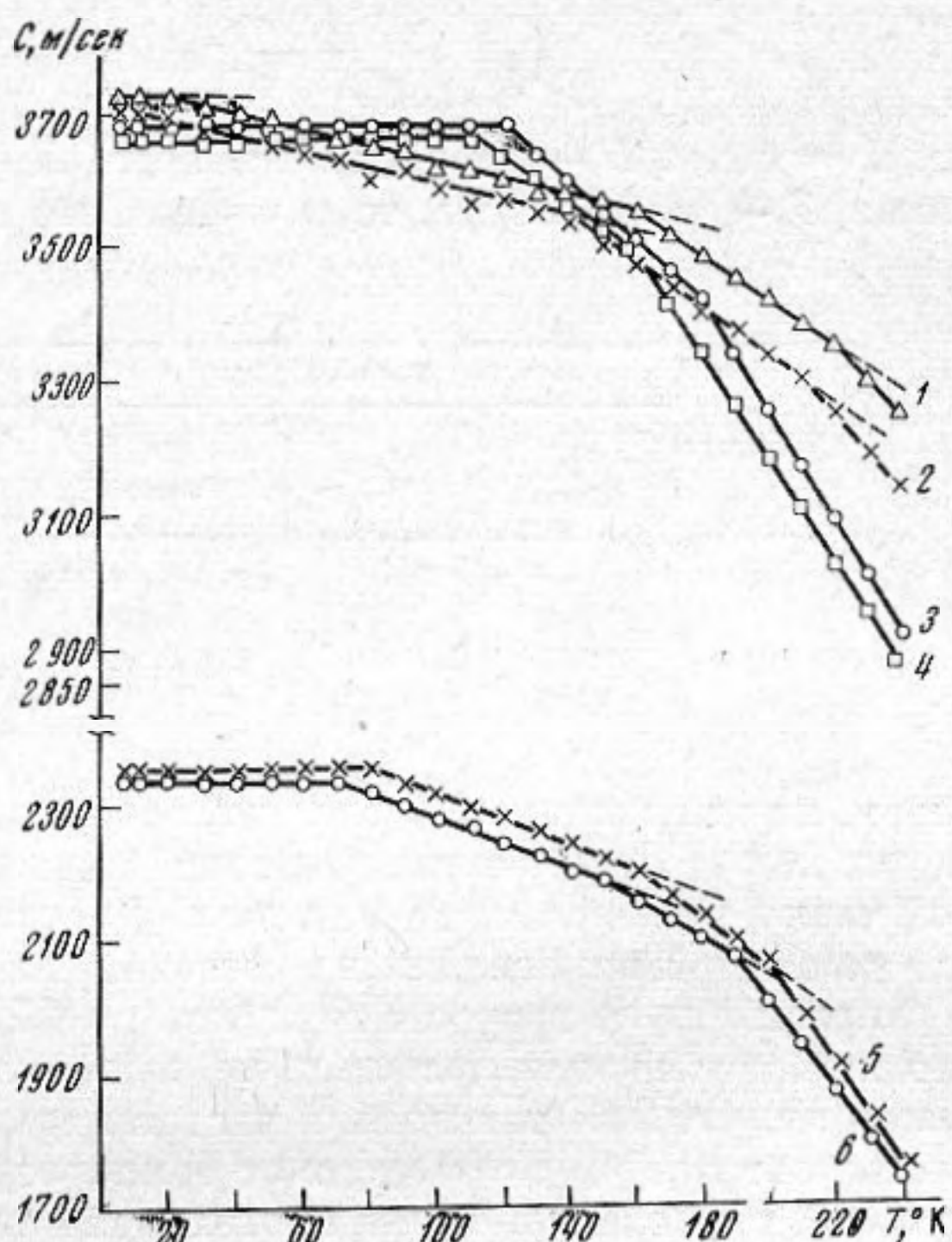
Фиг. 2

ределенность, связанную с нагревом (охлаждением) звукопроводов, предварительно было измерено время прохождения звукового импульса в самих звукопроводах без образца во всем интервале температур. Таким образом, скорость ультразвука в образце определялась по формуле: $c = l / (\tau - \tau_1)$, где l — длина образца, τ — общее время прохождения импульса в системе образец плюс звукопроводы, τ_1 — время прохождения импульса в звукопроводах.

Для акустического контакта применялся неотожженный мелкодисперсный тальк, причем в качестве связующего использовалось кремнийорганическое масло ГКЖ-94 в весовом соотношении 2:1 соответственно. Температура образца измерялась термопарой медь — константан с точностью $0,1^\circ \text{К}$ вплоть до $4,2^\circ \text{К}$.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие полимеры: полиэтилен низкого давления с плотностью $\rho = 0,964 \text{ г/см}^3$ и кристалличностью $\kappa = 74\%$, политетрафторэтилен с $\rho = 2,18 \text{ г/см}^3$ и $\kappa = 50\%$, полиформальдегид с $\rho = 1,43 \text{ г/см}^3$ и $\kappa = 74\%$. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 22 и высотой 6 мм с плоскопараллельными торцами.

На фиг. 3 представлены результаты измерения скорости продольных волн на частотах 5 и 1 Мгц в полиформальдегиде (кривые 1 и 2), полиэтилене низкого давления (кривые 3, 4), политетрафторэтилене (кривые 5, 6). На частоте 5 Мгц во всех исследованных нами полимерах вблизи гелиевых температур была обнаружена область, в которой скорость ультразвука не зависит от температуры. Температура T_h , ниже которой скорость звука не зависит от температуры, по-видимому, определяется химическим строением полимера. Для полиэтилена низкого давления эта температура составляет 120° , для политетрафторэтилена — 80° , для полиформальдегида — 20° К .



Фиг. 3

Если исходить из предположения об определяющем влиянии химического строения на величину T_h , то можно заключить, что замена СН_2 -групп в основной цепи СF_2 -группами (как это имеет место при переходе от полиэтилена к политетрафторэтилену) приводит к смещению T_h в сторону более низких температур на 40° К . К еще большему снижению T_h (до 20° К) приводит чередование атомов кислорода и СН_2 -групп в основной цепи. Известно [5], что наличие атомов кислорода в основной цепи снижает высоту потенциального барьера, препятствующего движению малых элементов основной цепи. Действительно, в то время как в полиэтилене и политетрафторэтилене низкотемпературное плато скорости ультразвука наблюдалось нами при измерениях не только на 5 Мгц, но и на 1 Мгц, в полиформальдегиде скорость ультразвука на частоте 1 Мгц монотонно возрастала до $4,2^\circ \text{ К}$. Лишь при измерениях на частоте 5 Мгц ниже 20° К скорость звука в полиформальдегиде не зависит от температуры.

Наличие плато на температурной зависимости скорости звука при таких низких температурах наводит на мысль о том, что в этой области полимеры находятся в весьма специфичном состоянии, при котором «выморожены» все релаксационные процессы, вносящие существенный вклад в вязкоупругое поведение образца.

Действительно, выражение для скорости ультразвука в линейных полимерах можно представить в виде [7, 8]

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_q^2} + \rho \int_0^\infty \frac{L(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

где c_q — предельное значение скорости ультразвука, на высоких частотах при низких температурах (при $\omega\tau \rightarrow \infty$), ρ — плотность полимера, ω — частота ультразвука, τ — время релаксации, $L_{(\tau)}$ — плотность спектра времени запаздывания. Согласно феноменологической релаксационной теории [7, 8], при измерениях на постоянной частоте ($\omega = \text{const}$) скорость звука должна изменяться в зависимости от температуры в результате изменения величины τ . Так как зависимость τ от температуры в первом приближении дается выражением типа Аррениуса

$$\tau = Ae^{U/RT}, \quad (2)$$

где $A = \text{const}$, U — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, то очевидно, что при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$, $\tau \rightarrow \infty$. Таким об-

Полимер	$T = 4,2^\circ \text{K}$			$T = 293^\circ \text{K}$		
	c_l , м/сек	c_s , м/сек	E' , дин/см ²	c_l , м/сек	c_s , м/сек	E' , дин/см ²
ПЭ	3686	2015	$10,8 \cdot 10^{10}$	2360	1100	$3,4 \cdot 10^{10}$
ПТФЭ	2330	1180	$7,8 \cdot 10^{10}$	1410	730	$3,0 \cdot 10^{10}$
ПФА	3730	1950	$14,3 \cdot 10^{10}$	2630	1330	$7,1 \cdot 10^{10}$

разом, из выражения (1) следует, что при гелиевых температурах в полимерах может быть реализован такой случай, когда $\omega\tau \rightarrow \infty$. При этом второй член в правой части уравнения (1) стремится к нулю и $c \approx c_q$. Заметим, что ранее при измерениях на частотах 1 и 10^4 гц [1, 4] модуль упругости и скорость звука возрастали вплоть до $4,2^\circ \text{K}$. Видимо, это связано с тем, что на более низких частотах не выполняется соотношение $\omega\tau \gg 1$. Мы заметили, что при повышении частоты температуры T_h , ниже которой скорость ультразвука не зависит от температуры, смещается в сторону более высоких температур. Так, в полиэтилене при измерениях на частоте 1 Мгц T_h составляет 110° , а на частоте 5 Мгц — 120°K , для политетрафторэтилена на частоте 1 Мгц — 70° , на 5 Мгц — 80°K .

Величина c_q существенно превышает скорость ультразвука при комнатной температуре. Соответствующие значения для скоростей продольных (c_l) и сдвиговых (c_s) волн приведены в таблице.

Приведенные значения позволяют оценить вклад релаксационных процессов в вязкоупругое поведение исследованных полимеров. В таблице приведены также значения динамического модуля Юнга E' , рассчитанные по результатам измерения скорости продольных и сдвиговых волн. Интересно, что значения E' , соответствующие температуре $4,2^\circ \text{K}$, в $10 \div 20$ раз ниже модулей упругости кристаллитов, измеренных рентгеновским методом вдоль оси полимерной цепи [9]. В то же время рассчитанные значения при $4,2^\circ \text{K}$ в $1,5-2$ раза превышают модуль упругости кристаллитов, измеренный перпендикулярно оси основной цепи. Высокие значения динамических модулей упругости при $4,2^\circ \text{K}$ свидетельствуют о том, что при этой температуре, по-видимому, имеет место весьма эффективное межмолекулярное взаимодействие элементов цепи, составляющих аморфную прослойку.

Известно, что о молекулярной подвижности и об изменении ее характера можно судить по температурной зависимости скорости звука [10—12]. Было показано, что скорость звука линейно зависит от температуры, а при изменении вида молекулярной подвижности температурный коэффициент скорости звука изменяется [10, 11]. Таким образом, по излому на температурной зависимости скорости звука можно судить о «размораживании» того или иного типа молекулярной подвижности и о появлении релаксационного процесса, обусловленного этой подвижностью.

Так как мы проводили измерения на двух частотах, то это позволило нам по смещению температурных переходов определить значения энергии активации соответствующих релаксационных процессов по формуле:

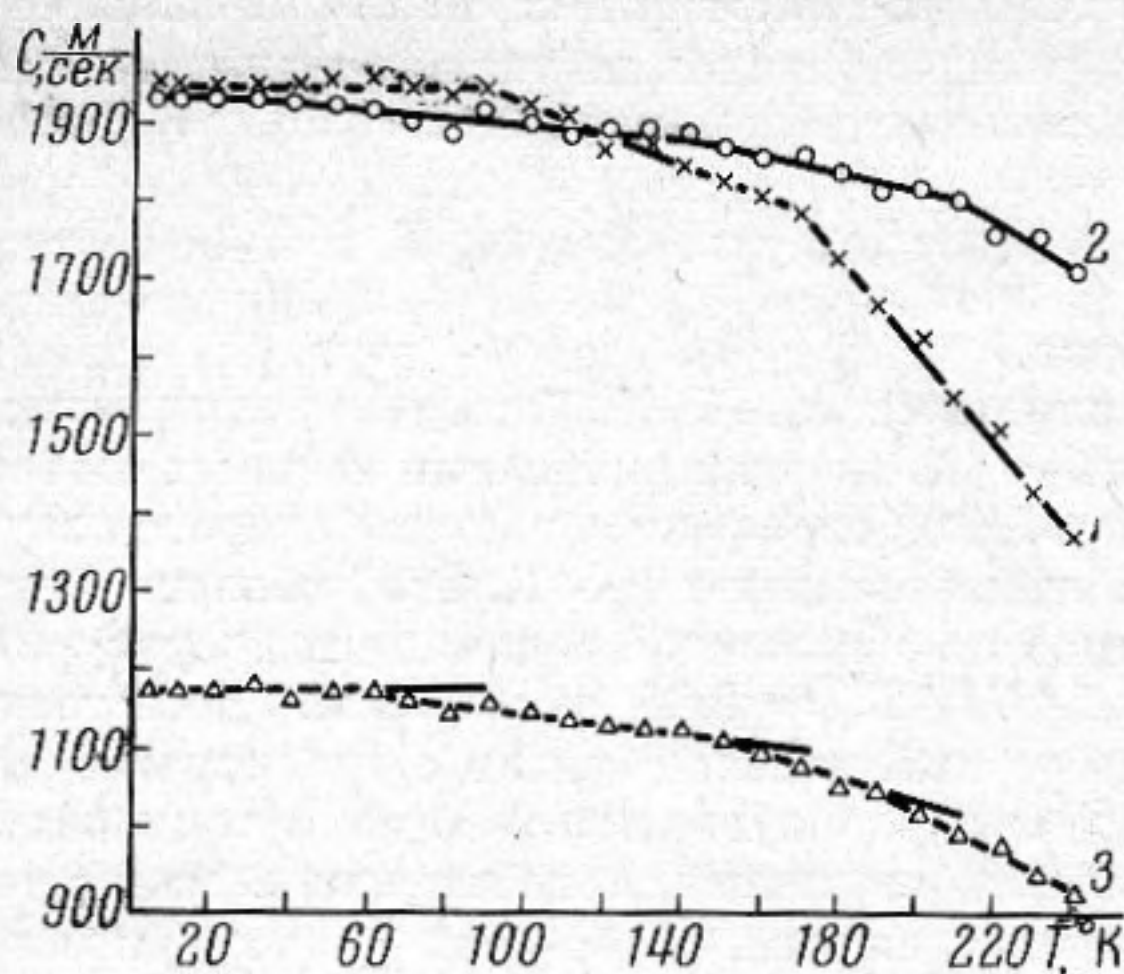
$$U = \frac{RT_1 \cdot T_2 \ln \omega_1 / \omega_2}{T_1 - T_2}, \quad \omega_1 \text{ и } \omega_2 - \text{частоты ультразвука, } T_1 \text{ и } T_2 - \text{соответ-$$

ственные температуры переходов.

В полиэтилене мы обнаружили на частоте 5 *Мгц* два температурных перехода при температурах 120 и 180° К, энергии активации которых соответственно равны 4,0 и 9,0 *ккал/моль*. Наиболее резкое падение скорости звука с повышением температуры наблюдается выше 180° К. Этой области температур соответствует и наибольший по абсолютной величине температурный коэффициент скорости звука $|\Delta C / \Delta T| = 8,65 \text{ м/сек} \cdot \text{град}$. Естественно предположить, что этот температурный переход связан с «размораживанием» молекулярной подвижности «микроброуновского» типа, а температура $T_c = 180^\circ \text{ К}$ является температурой стеклования полиэтилена на частоте 5 *Мгц*. Интересно, что при измерении на низких частотах [13] в полиэтилене в низкотемпературной области наблюдали лишь один температурный переход (γ -релаксация) при 163° К с энергией активации 10 ÷ 15 *ккал/моль*, который обычно связывают с движением 2-х или более CH_2 -групп. Не исключено, что обнаруженный нами переход при $T_c = 180^\circ \text{ К}$, судя по его положению и величине энергии активации, обусловлен процессом γ -релаксации. Молекулярный механизм перехода при $T_n = 120^\circ \text{ К}$ нам неясен, однако можно предполагать, что ниже T_n все релаксационные процессы, вносящие сколько-нибудь существенный вклад в релаксационный спектр, оказываются «выморожены». В связи с этим скорость звука ниже T_n не зависит от температуры.

В политетрафторэтилене на частоте 5 *Мгц* наблюдаются три температурных перехода, которые расположены при 80, 160 и 200° К. Энергии активации этих переходов соответственно равны 2,0; 8,0 и 12 *ккал/моль*. Наибольший по абсолютной величине температурный коэффициент скорости звука $|\Delta C / \Delta T| = 8,4 \text{ м/сек} \cdot \text{град}$ наблюдался при температуре выше 200° К. Этому переходу соответствует и наибольшая величина энергии активации. По всей видимости, температура 200° К соответствует температуре стеклования T_c политетрафторэтилена на частоте 5 *Мгц*. Мак Крум [1], который наиболее детально исследовал политетрафторэтилен в интервале температур 4,2 ÷ 600° К обнаружил в низкотемпературной области на частоте 1 *гц* лишь один температурный переход (γ -релаксация), связанный с движением нескольких групп CF_2 . Не исключено, что переход при 160° К, обнаруженный нами в политетрафторэтилене, связан с γ -релаксацией этого полимера. По предположению Мак Крума, аморфная прослойка политетрафторэтилена может находиться в трех состояниях. Из состояния, близкого к состоянию жидкости, которое наблюдается в интервале температур от 600 до 400° К, аморфная прослойка политетрафторэтилена ниже 400° К переходит, по мнению Мак Крума, в аморфное твердое тело. Ниже температуры γ -релаксации (176° К) аморфные области переходят в третье состояние, которое стабилизируется к 4,2° К. Можно предполагать, что это третье стабильное состояние аморфных областей при быстрых ультразвуковых воздействиях проявляется при более высоких температурах, нежели те, о которых упоминает Мак Крум [1]. Возможно, что $T_n = 80^\circ \text{ К}$ для политетрафторэтилена на частоте 5 *Мгц* и соответствует переходу в это состояние.

В полиформальдегиде на частоте 5 *Мгц* было обнаружено три температурных перехода при 20°, 160° ($U_{\text{акт}} = 4,0 \text{ ккал/моль}$) и 220° К ($U_{\text{акт}} = 15,0 \text{ ккал/моль}$). Выше 220° К наблюдается наибольший по абсолютной величине температурный коэффициент скорости звука $|\Delta C / \Delta T| = 5,55 \text{ м/сек} \cdot \text{град}$. В связи с этим естественно предполагать, что эта температура соответствует температуре стеклования полиформальдегида. Интересно, что в низкочастотных экспериментах [14] T_c наблюдалась пример-



Фиг. 4

температурной области у полиформальдегида наблюдался ранее еще один переход при 175°K [14]. Этот переход проявлялся в виде максимума механических потерь $\text{tg } \delta$ на частоте ~ 200 гц. Так как температуры одного и того же перехода, определяемые по температурным зависимостям различных вязкоупругих параметров, не совпадают [17], а температуры переходов, обнаруживаемые на температурной зависимости скорости звука, обычно оказываются ниже найденных из зависимости $\text{tg } \delta = f(T)$, то возможно, что обнаруженный нами при 160°K переход соответствует переходу, описанному в работе [14]. И, наконец, ниже $T_n = 20^\circ\text{K}$ скорость ультразвука, измеренная на частоте 5 Мгц, в полиформальдегиде не зависит от температуры.

Температурные зависимости скорости ультразвуковых сдвиговых волн на частоте 5 Мгц в рассмотренных выше полимерах приведены на фиг. 4. Интересно, что температуры переходов, обнаруженные по изменению температурного коэффициента скорости сдвиговых волн, расположены при более низких температурах, чем в случае продольных волн. Для полиэтилена эти переходы расположены при 170° и 90°K (кривая 1), для полиформальдегида — при 210° , 140° и 20°K (кривая 2), для политетрафторэтилена — при 190° , 150° и 60°K (кривая 3). Энергии активации этих переходов не оценивались, поскольку в случае сдвиговых волн измерения проводились только на одной частоте, равной 5 Мгц.

Таким образом, в исследованных нами полимерах распространение ультразвука при гелиевых температурах может быть объяснено в рамках феноменологической релаксационной теории. Для выяснения молекулярного механизма описанных выше процессов требуются дополнительные исследования.

Авторы выражают признательность А. И. Шальникову за ценные советы и постоянный интерес к работе и благодарят Я. Г. Пономарева за помощь в изготовлении и налаживании криостата и системы регулирования температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Mc Crum. An internal friction study of PTFE. J. Polymer Sci., 1959, 34, 127, 355—369.
2. K. M. Sinnott. Shear modulus and internal friction of Polymethyl methacrylate and polyethyl methacrylate between 4, 2 and 100°K . J. Polymer Sci., 1959, 35, 128, 273—275.
3. J. M. Crisman, J. A. Sauer, A. E. Woodward. Dynamic mechanical behavior of some high polymers at temperatures from 6°K . J. Polymer Sci., 1964, A2, 12, 5075—5091.

4. J. M. Crissman, A. E. Woodward, J. A. Sauer. Dynamic mechanical behavior of polystyrene and related polymers at temperatures from 4,2° K. *J. Polymer Sci.*, 1965, A3, 7, 2693—2697.
5. J. A. Sauer, R. G. Saba. Relaxation behavior of polymers at low temperatures. *J. Macromol. Sci.—Chem.*, 1969, A3 (7) 1217—1255.
6. Я. Г. Пономарев. Автоматический регулятор температуры для измерений в интервале 10 ÷ 150° К. *Приборы и техн. эксп.*, 1966, 6, 218—220.
7. И. И. Перепечко. О распространении ультразвука в кристаллических полимерах. *Акуст. ж.*, 1967, 13, 1, 143—144.
8. И. И. Перепечко. О распространении звука в ориентированных полимерах. *Мех. полим.*, 1969, 3, 437—441.
9. И. Сакурада. Модули упругости кристаллических решеток полимеров. *Химия и технолог. полимер.*, 1964, 10, 19—35.
10. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова. О молекулярной подвижности в политетрафторэтилене. *Высокомолек. соед.*, 1967, 9Б, 2, 116—118.
11. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова. Определение температурных переходов в полимерных материалах акустическим методом. *Пласт. массы*, 1967, 7, 56—58.
12. E. A. Friedman, A. J. Ritger, R. D. Andrews. Brillouin scattering near the glass transition of polymethyl methacrylate. *J. Appl. Phys.*, 1969, 40, 1, 4243—4247.
13. H. Thurn. Eine Methode zur Messung der dynamisch — mechanischen Eigenschaften von dünnen Filmen, Pulvern und Fasern aus hochpolymeren Stoffen. *Kolloid — Zs.*, 1960, 173, 1, 72—73.
14. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Л. О. Бунина. Низкотемпературная релаксация в полиформальдегиде. *Высокомолек. соед.*, 1968, 10Б, 10, 733—735.
15. B. Read, G. Williams. The dielectric and dynamic mechanical properties of polyoxymethylene (Delrin). *Polymer*, 1961, 2, 239—255.
16. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Г. Коновалов. Ядерный магнитный резонанс в полиформальдегиде. *Высокомолек. соед.*, 1964, 6, 9, 1651—1655.
17. Дж. Ферри. Вязкоупругие свойства полимеров. М., ИЛ, 1963.

Н.-и. институт пластических масс
Москва

Поступила в редакцию
14 декабря 1970 г.