

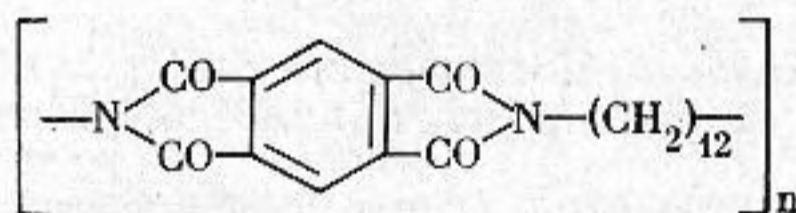
УДК 541.64:539.199

СКОРОСТЬ И ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ПОЛИАЛКАНИМИДЕ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКОГО ГЕЛИЯ

Е. Б. Волошинов, И. И. Шершнеcko

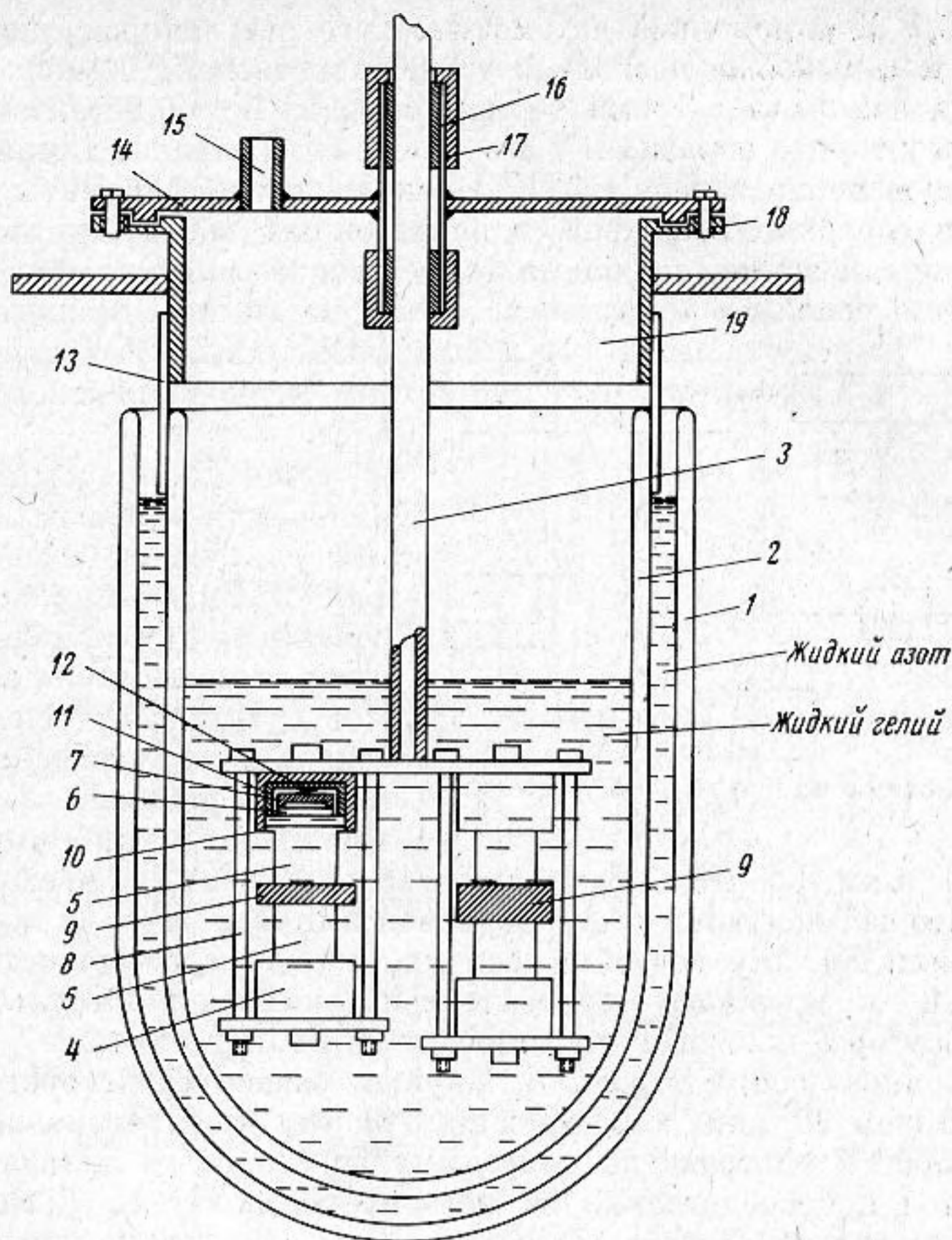
Проведены измерения скорости и поглощения ультразвука в полиалканимиде вблизи 0° К. Полученные результаты позволяют сделать вывод о «вымораживании» релаксационного процесса, обусловленного процессами переброса. Установлена область температур вблизи 0° К, в которой наблюдается возрастание поглощения при понижении температуры. Предполагается, что в этой области имеет место наложение пика, обусловленного релаксацией теплопроводности, на поглощение, механизм которого предложен Ахиезером.

В последнее время все большее распространение во многих областях науки и техники получает новый класс термостойких полимеров — полиимиды. Одним из перспективных представителей этого класса полимеров является полиалканимид (ПАИ), имеющий следующее химическое строение:



Наличие в повторяющемся звене полиалканимида громоздкой малоподвижной группы пиромеллитимида позволяет предполагать, что у этого полимера при очень низких температурах должен сохраняться достаточно большой свободный объем. В связи с этим можно ожидать, что ПАИ будет обладать высокими эксплуатационными свойствами не только при высоких, но и при низких температурах. Между тем вязкоупругие свойства этого полимера при низких температурах практически не изучены. Единственным исключением здесь является работа [1], в которой приведены результаты измерений динамического модуля сдвига и тангенса угла механических потерь в ПАИ в интервале температур 77–673° К на частоте 1 гц. Нами была предпринята попытка изучить вязкоупругие свойства ПАИ при более низких температурах, вплоть до температуры жидкого гелия. Для этой цели мы провели измерения скорости и поглощения продольных и поперечных ультразвуковых волн в интервале температур 4,2–240° К. На основании таких измерений, как известно [2], можно рассчитать основные параметры, характеризующие вязкоупругое поведение полимеров: динамический модуль Юнга E' , динамический модуль сдвига G' , динамический модуль всестороннего сжатия K_s' , коэффициент Пуассона и соответствующие коэффициенты потерь.

Скорость и поглощение ультразвука измерялись импульсным методом на частоте 1 и 5 Мгц. Для акустических измерений использовались образцы ПАИ с плотностью $\rho=1,225 \text{ г/см}^3$ в виде цилиндров диаметром 22 мм и



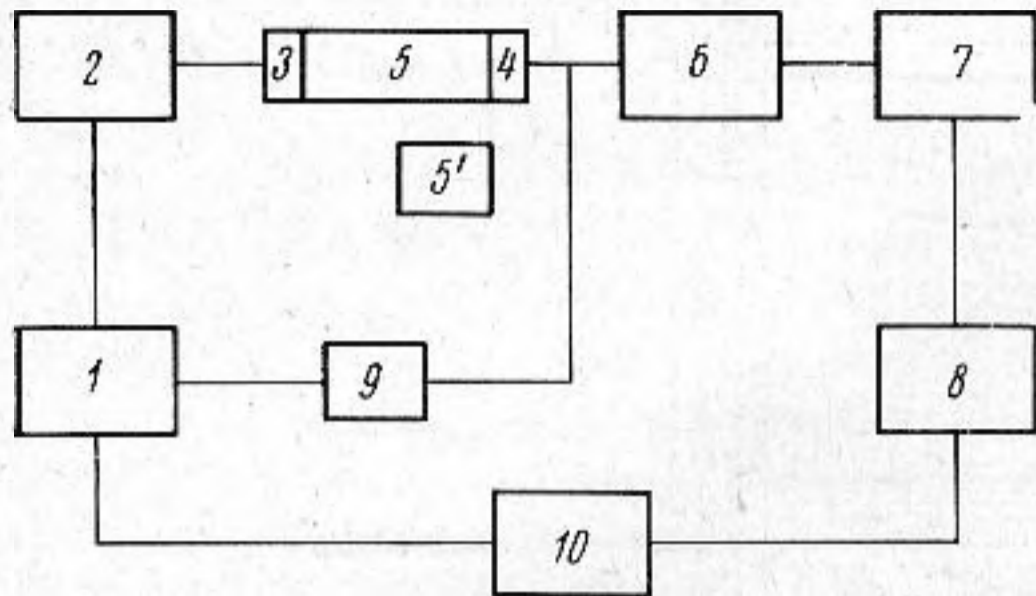
Фиг. 1. Криостат: 1 — азотный дьюар, 2 — гелиевый дьюар, 3 — тонкая трубка из нержавеющей стали, 4 — кварцедержатель с преобразователем и демпфером, 5 — буферные стержни, 6 — кварцевый преобразователь, 7 — демпфер, 8 — шпилька, 9 — образец, 10 — корпус кварцедержателя, 11 — изолирующая втулка, 12 — пружина, 13 — вакуумная резина, 14 — крышка, 15 — отверстие, 16 — уплотняющий сальник, 17 — накидная гайка, 18 — фланец, 19 — капка

высотой 5 и 10 мм, обладавшие одинаковой термической предысторией. При измерениях скорости и поглощения ультразвука исследуемые образцы помещались между парами совершенно одинаковых буферных стержней, выполненных из нержавеющей стали [2]. Измерялась разность времен пробега Δt ультразвуковых импульсов в таких составных стержневых образцах, и по формуле $C = \Delta x / \Delta t$, где Δx — разность высот двух исследуемых образцов, определялась скорость ультразвука C . Коэффициент поглощения ультразвуковых волн (в *непер/см*) определялся по формуле

$$\alpha = (1/\Delta x) \ln P_2/P_1,$$

где P_1 и P_2 — амплитуды ультразвуковых импульсов, прошедших через два одинаковых образца различной высоты. Акустический блок, основной частью которого являлись две пары буферных стержней с заключенными между ними исследуемыми образцами, помещался в криостат (фиг. 1). Над уровнем жидкого гелия в криостате устанавливается градиент температуры по высоте. Уплотняющее устройство позволяло перемещать измерительный блок по вертикали, благодаря чему можно было изменять температуру образцов в необходимом температурном интервале. Регулирование температуры и термостатирование образцов проводилось с точ-

ностью до $0,1^\circ \text{K}$ с помощью автоматического регулятора, описанного в работе [3], который был несколько усовершенствован. Температура каждого образца измерялась тремя термопарами медь — константан, которые укреплялись у торцов образца и у его середины. Градиент температуры по длине образцов не превышал $0,5^\circ \text{K}$. Поскольку коэффициенты линейного расширения буферных стержней и помещенных между ними образцов были различны, возникла проблема акустического контакта, которая была решена путем использования смеси одной части кремнийорганического



Фиг. 2. Блок-схема измерительной установки

масла ГЖЖ-94 с двумя частями мелкодисперсного нитрида бора.

Блок-схема установки для измерения скорости и поглощения ультразвука изображена на фиг. 2. Видеоимпульс, сформированный двухканальным генератором прямоугольных импульсов 1, запускает генератор высокочастотных колебаний ударного возбуждения 2, в котором возникают радиоимпульсы с

крутым передним фронтом. Радиоимпульс поступает на пьезопреобразователь 3, который излучает ультразвуковой импульс. Пройдя исследуемый образец 5 (или 5'), акустический импульс попадает на приемный преобразователь 4, где преобразуется в электрический радиоимпульс, который через аттенюатор 6 поступает на широкополосный усилитель 7 и затем на вход электронного осциллографа 8, ждущая развертка которого запускается генератором 10, синхронизирующим работу всей установки. При измерении скорости ультразвука видеоимпульс с первого канала генератора 1 подается непосредственно на пьезопреобразователь 3, минуя генератор радиоимпульсов 2. (Последний используется только при измерении поглощения). Одновременно со второго канала генератора 1 на аттенюатор подается импульс колоколообразной формы, полученный из видеоимпульса с помощью пассивного *RLC*-контура 9, причем амплитуда и длительность такого импульса сравнения подбираются равными амплитуде и длительности первой полуволны прошедшего через образец и преобразованного акустического импульса. Импульс сравнения задерживается относительно зондирующего на промежуток времени, необходимый акустическому импульсу для прохождения образца, и подается в противофазе. При сложении импульса сравнения и первой полуволны прошедшего импульса на экране осциллографа нулевая линия отчетливо фиксируется. Время задержки импульса сравнения отсчитывается по шкале двухканального генератора прямоугольных импульсов, имеющего калиброванную задержку, с точностью до $0,01 \text{ мксек}$. Аттенюатор широкополосного усилителя, прокалиброванный в децибелах, позволяет, сравнивая амплитуды импульсов, прошедших через два образца разной толщины, определить коэффициент поглощения. Относительная погрешность измерения скорости звука с помощью описанной установки составляла 1% , а поглощения — $5-10\%$. Для возбуждения и приема ультразвуковых колебаний использовались пьезопреобразователи, изготовленные из монокристаллов пьезокварца: для продольных волн — пластины X-среза (45°), для поперечных волн — пластины АС-среза.

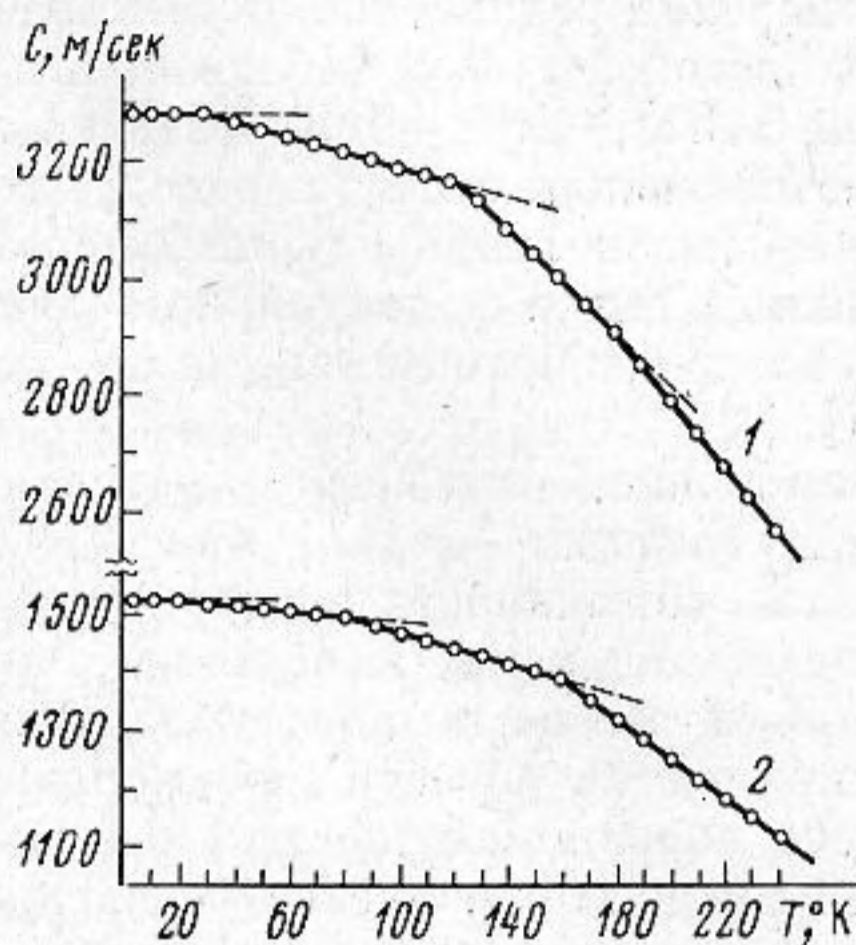
Результаты измерений скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн приведены на фиг. 3. Известно, что в полимерах скорость ультразвука C линейно зависит от температуры T и лишь в тех точках, где изменяется характер молекулярного движения, скачком изменяется температурный коэффициент скорости звука $|\Delta C/\Delta T|$ [2, 4]. Таким образом, по изломам на температурной зависимости скорости ультразвука можно

судить о «размораживании» тех или иных видов молекулярного движения, которые обуславливают соответствующие релаксационные процессы в полимерах.

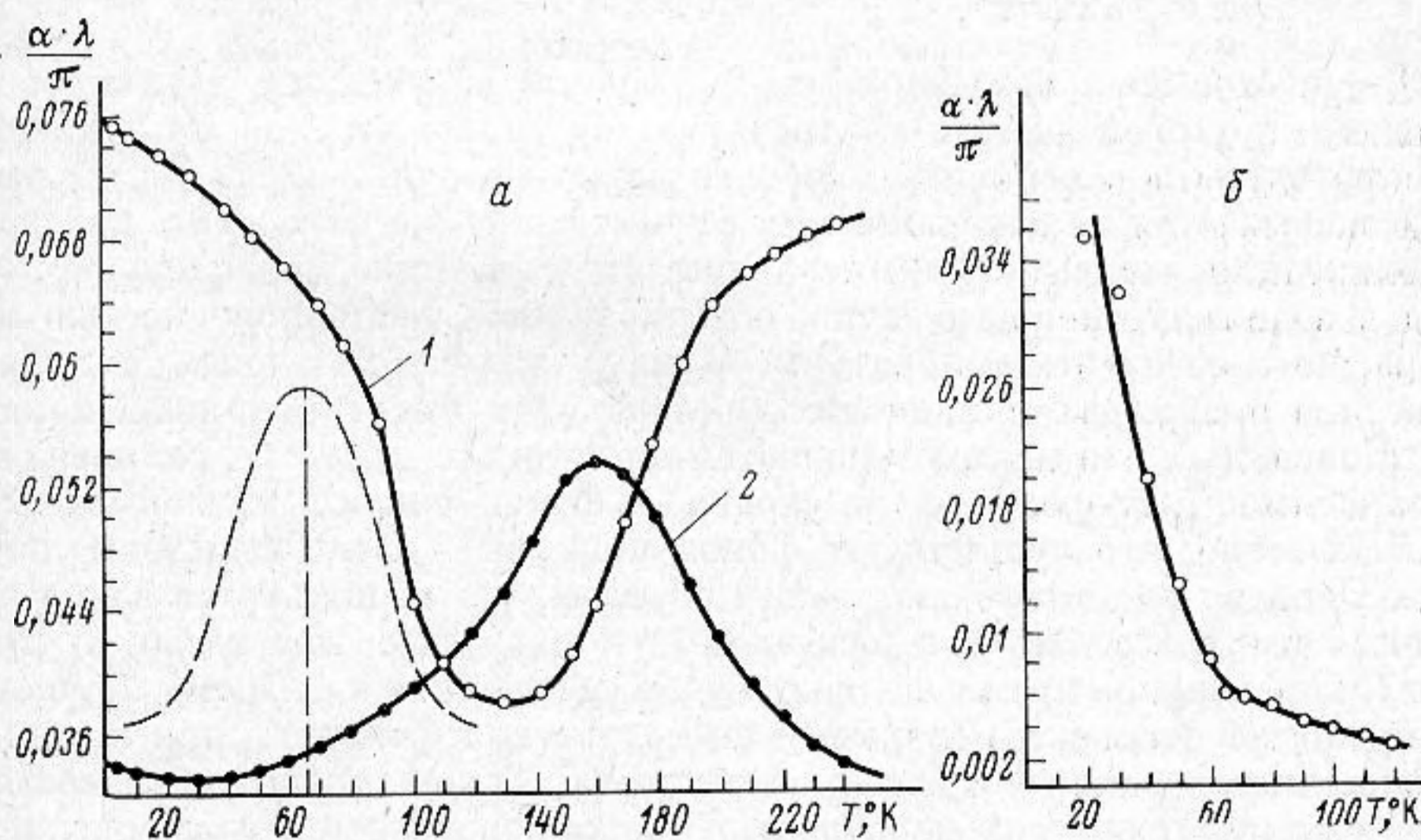
На температурной зависимости скорости C_l продольных ультразвуковых волн с частотой 5 Мгц наблюдается три таких температурных перехода. Наиболее высокотемпературный из них расположен при $T_1 = 180^\circ \text{K}$. Выше T_1 температурный коэффициент скорости звука равен $|\Delta C_l / \Delta T| = 5,8 \text{ м/сек} \cdot \text{град}$. С увеличением частоты рассматриваемый переход смещается в сторону более высоких температур. Например, на частоте 1 Мгц

Фиг. 3. Зависимость скорости C продольных (1) и сдвиговых (2) ультразвуковых волн от температуры T на частоте 5 Мгц

Фиг. 4. Зависимость безразмерного коэффициента поглощения $\alpha\lambda/\pi$ продольных (1) и сдвиговых (2) ультразвуковых волн от температуры T на частоте 5 Мгц. Пунктир на фиг. 4, а и кривая на фиг. 4, б — результат графического разложения кривой (1)



Фиг. 3



Фиг. 4

этот излом на графике $C_l = f(T)$ наблюдается при 165°K . Такое смещение указывает на релаксационный характер данного температурного перехода. Энергия активации соответствующего релаксационного процесса, рассчитанная из уравнения

$$\tau = \tau_0 e^{U/RT},$$

где τ — время релаксации, τ_0 — постоянная величина, U — энергия активации, T — абсолютная температура и R — универсальная газовая постоянная, оказалась равной $6,4 \text{ ккал/моль}$. Значение энергии активации и изменение величины $|\Delta C / \Delta T|$ при этом переходе указывают на то, что он связан с «размораживанием» подвижности нескольких метиленовых групп.

в алифатических фрагментах цепи ПАИ. Интересно, что при измерениях на поперечных волнах с частотой 5 Мгц данный переход наблюдается при 160° К . В то же время на температурной зависимости низкочастотной скорости сдвиговых волн [1] этот переход имеет место при 121° К . Все эти данные подтверждают, что исследуемый температурный переход является одним из проявлений γ -релаксации и связан с процессами, происходящими в аморфных областях.

Следующий температурный переход, обнаруженный на частоте 5 Мгц , появляется на графике $C_l=f(T)$ в виде излома при $T_2=123^\circ \text{ К}$. Этот переход релаксационного типа при измерениях на продольных волнах с частотой 1 Мгц наблюдался при 106° К , на сдвиговых волнах с частотой 5 Мгц — при 80° К . Энергия активации релаксационного процесса, соответствующая этому переходу, составляет $4,7 \text{ ккал/моль}$. Так же как и более высокотемпературный переход, он связан с «размораживанием» локальных видов молекулярного движения и отражает мультиплетность процесса γ -релаксации, механизм которого подробно обсуждался в работе [5].

Наибольший интерес представляет температурный переход, наблюдаемый на графике $C_l=f(T)$ при $T_3=T_n=30^\circ \text{ К}$. Ниже этой температуры в пределах погрешности эксперимента скорость продольных волн не зависит от температуры и частоты. Ранее было показано [6], что наличие ниже T_n плато на температурной зависимости скорости звука обусловлено тем, что в этой области «вымораживается» последний релаксационный процесс, вносящий существенный вклад в величину скорости ультразвука. Таким процессом является релаксация теплопроводности. Действительно, вклад в величину скорости звука, обусловленный теплопроводностью, можно представить в виде [2, 7]

$$D_1 \omega^2 \tau_c^2 / (1 + \omega^2 \tau_c^2),$$

где D_1 — постоянный коэффициент, τ_c — время релаксации теплопроводности, ω — круговая частота ультразвука. Очевидно, что при $\omega \tau_c \ll 1$ вклад теплопроводности в величину скорости звука невелик. При $\omega \tau_c \gg 1$ этот вклад оказывается не зависящим ни от частоты ω , ни от τ_c . Так как время релаксации зависит от температуры, то, очевидно, что при $\omega \tau_c \gg 1$ вклад в величину скорости звука, обусловленный теплопроводностью полимера, не зависит от температуры. В виду того что механизм теплопроводности в полимерах при низких температурах имеет фононный характер, то очевидно, что наличие низкотемпературного плато на температурной зависимости скорости звука связано с фонон-фононным взаимодействием. Известно, что существуют фонон-фононные взаимодействия двух типов. Одни из них протекают таким образом, что выполняется закон сохранения импульса. Это так называемые нормальные процессы (N -процессы), характерное время которых будем обозначать τ_N . Кроме нормальных процессов возможны и такие взаимодействия фононов, при которых не выполняется закон сохранения импульса. Такие процессы известны под названием процессов переброса. Теплопроводность полимеров при низких температурах обусловлена как раз наличием процессов переброса, которые приводят к конечному тепловому сопротивлению полимеров. Характерное время процессов переброса τ_U , как правило, намного больше τ_N . Явление, которое известно [7] как релаксация теплопроводности, обычно протекает в тех случаях, когда $\omega \tau_N \ll 1$, а $\omega \tau_U \gg 1$. В этих случаях при увеличении частоты ω или увеличении характерного времени U -процессов τ_U (что происходит при понижении температуры) обусловленный теплопроводностью вклад в скорость и коэффициент поглощения ультразвука изменяется, и при $\omega \tau_U \gg 1$ коэффициент поглощения падает, а вклад в величину скорости, обусловленный теплопроводностью, не зависит ни от частоты, ни от температуры. В наших экспериментах вместо изменения частоты в широких пределах изменялась температура. С понижением

температуры увеличивалось характерное время процессов переброса τ_v . Можно ожидать, что температурный переход, который фиксировался нами на графике $C=f(T)$ как T_n и представляет собой ту температуру, ниже которой надежно выполняется условие $\omega\tau_v \gg 1$. Таким образом, наличие низкотемпературного плато на графике $C=f(T)$ связано с «вымораживанием» релаксационного процесса, обусловленного теплопроводностью. Разумеется, при этом предполагается, что теплопроводность кристаллических полимеров при низких температурах обусловлена процессами переброса.

Естественно ожидать, что излому на графике $C=f(T)$ при $T=T_n$ должен соответствовать максимум на температурной зависимости параметра $\alpha\lambda/\pi$ (λ — длина волны звука). Между тем на температурной зависимости поглощения, приходящегося на длину волны (фиг. 4), вблизи $T=30^\circ\text{K}$ не наблюдается максимума поглощения, который должен быть обусловлен релаксацией теплопроводности [7]. Единственный максимум на графиках $\alpha\lambda/\pi=f(T)$, который наблюдается для продольных волн с частотой 1 Мгц при 185°K , а для сдвиговых волн с частотой 5 Мгц при 165°K , обусловлен подвижностью элементов основной цепи, состоящих из четырех или более метиленовых групп (γ -релаксация). При измерениях поглощения на продольных волнах с частотой 5 Мгц этот пик расположен, по-видимому, при $T>240^\circ\text{K}$. При температурах ниже 120°K коэффициент поглощения, измеренный на продольных волнах, возрастает с понижением температуры. Можно предположить, что возрастающая при $T\rightarrow 0^\circ\text{K}$ ветвь кривой $\alpha\lambda/\pi=f(T)$ является результатом наложения двух релаксационных процессов. Если графически выделить из этой ветви пик поглощения при $T=65^\circ\text{K}$ (пунктир на фиг. 4, а), то оказывается, что зависимость $\alpha\lambda/\pi=f(T)$ является результатом наложения двух различных механизмов, один из которых приводит к зависимости с максимумом $\alpha\lambda/\pi$ при $T=65^\circ\text{K}$, а второй — к монотонному возрастанию параметра $\alpha\lambda/\pi$ при $T\rightarrow 0^\circ\text{K}$ (фиг. 4, б). Так как обычно пик поглощения, соответствующий излому на температурной зависимости скорости ультразвука, располагается при температурах более высоких, чем температурный переход, фиксируемый на графике $C=f(T)$, то естественно ожидать, что выделенный нами графически пик $\alpha\lambda/\pi$ при $T=65^\circ\text{K}$ обусловлен релаксацией теплопроводности. В этом случае возникает вопрос о природе второго механизма, который приводит к поглощению, возрастающему при $T\rightarrow 0^\circ\text{K}$ (см. фиг. 4, б). Если описанный нами ниже механизм поглощения ультразвука в полимерах, обусловленный теплопроводностью, справедлив, то можно ожидать, что при $T<T_n$ основную роль в поглощении играют нормальные процессы. Однако вряд ли можно рассчитывать на то, что при сравнительно низких частотах, которые использовались в нашем эксперименте и в исследованном нами интервале температур, могут наблюдаться прямые процессы взаимодействия ультразвуковых фононов с тепловыми фононами полимеров, происходящие в соответствии с механизмом, предложенным в работе [8]. Скорее всего возрастание поглощения ультразвука при $T\rightarrow 0^\circ\text{K}$ обусловлено механизмом поглощения, предложенным впервые автором работы [9] и развитым позднее в ряде других работ [10].

Известно, что в равновесном состоянии для фононов справедлива функция распределения Планка. Наложение ультразвукового поля на полимер нарушает равновесие, но в результате столкновений между фононами, спустя некоторое время τ , опять наступает равновесное состояние, которое может быть описано функцией распределения Планка. Понятно, что такой процесс должен приводить к диссипации ультразвуковой энергии. Очевидно, что в этом случае $\omega\tau_N < 1$. Для случая низких температур в работе [9] получена формула, учитывающая затухание, обусловленное такого вида процессами в полимерах

$$(1) \quad \alpha = (E/1 - 2\sigma)^2 (\gamma/\rho C_V)^2 \frac{\chi_0 \theta^2}{\rho C^5 T} \omega^2,$$

где E — модуль Юнга, σ — коэффициент Пуассона, γ — параметр Грюнайзена, C_V — теплоемкость, θ — дебаевская температура, χ_0 — значение коэффициента теплопроводности χ при $T=\theta$. Имеющихся у нас экспериментальных данных недостаточно, чтобы сделать окончательный вывод о том, могут ли наши результаты полностью быть описаны формулой (1). Тем не менее, по-видимому, качественно формула (1) согласуется с нашими данными, так как она предсказывает возрастание поглощения с понижением температуры при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$.

На первый взгляд кажется, что зависимость $\alpha\lambda/\pi$ для сдвиговых волн с частотой 5 Мгц отличается от аналогичной зависимости для продольных волн. На самом деле это не так: известно, что пики поглощения, наблюдаемые на сдвиговых волнах, всегда располагаются при более низких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, А. Г. Чернова, Н. К. Пинаева. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в полиалканимиде. ВМС, 1976, 18Б, 1, 49—51.
2. И. И. Перепечко. Акустические методы исследования полимеров. М., «Химия», 1973.
3. Я. Г. Пономарев. Автоматический регулятор температуры для измерений в интервале $10\text{—}150^\circ \text{K}$. ПТЭ, 1966, 6, 218—220.
4. E. A. Friedman, A. J. Ritger, R. D. Andrews. Brillouin Scattering Near the Glass Transition of Polymethyl Methacrylate. J. Appl. Phys., 1969, 40, 11, 4243—4247.
5. Дж. Гоффман, Г. Вильямс, Е. Пассаглия. Анализ α -, β - и γ -релаксационных процессов в полихлортрифторэтилене и полиэтилене; диэлектрические и механические свойства. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах (составитель Р. Бойер, пер. с англ.). М., «Мир», 1968, 193—272.
6. И. И. Перепечко, П. Д. Голубь. Вязкоупругое поведение поликапроамида вблизи температуры жидкого гелия. ВМС, 1974, 16А, 2, 275—282.
7. В. Л. Гуревич, А. Л. Эфрос. Второй звук и поглощение обычного звука в диэлектриках. ЖЭТФ, 1966, 51, 6, 1693—1702.
8. L. Landau, G. Rumer. Über Schallabsorption in Festen körnern. Phys. Z. Sowjetunion, 1937, 11, 1, 18—25.
9. А. Ахизер. О поглощении звука в твердых телах. ЖЭТФ, 1938, 8, 12, 1318—1329.
10. T. O. Woodruff, H. Ehrenreich. Absorption of Sound in Insulators. Phys. Rev., 1961, 123, 5, 1553—1559.

Московский областной педагогический институт им. Н. К. Крупской

Поступила
27 октября 1976 г.